

Synthese und Reaktivität ausgewählter Aminoborane

Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard Karls Universität Tübingen
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Constanze Keck
aus Reutlingen

Tübingen
2023

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Eberhard Karls Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Qualifikation:

18.04.2023

Dekan:

Prof. Dr. Thilo Stehle

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Holger F. Bettinger

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Lars Wesemann

Danksagung

Mein größter Dank gilt Prof. Dr. Holger F. Bettinger für die Möglichkeit, diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen. Die vielen Ideen, Diskussionen und Inspirationen haben maßgeblich zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Prof. Dr. Lars Wesemann danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ich möchte mich auch bei allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe bedanken, die diese Zeit ebenfalls stark geprägt haben. Insbesondere danke ich Marvin für die vielen möglichen und unmöglichen Witze, die den Alltag herrlich aufgelockert haben, Divanshu für so manches wohlthuendes Gespräch und Ralf für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Danke auch an meine Praktikant*innen Nadja, Janis, Viola und Lars für die Unterstützung bei der Synthese der Edukte.

Weiterhin möchte ich mich bei Dr. Markus Kramer, Paul Schuler, Priska Kolb und Dominik Brzecki für das Aufnehmen unzähliger NMR-Spektren bedanken. Bei Claudia Krause, Dr. Peter Haiss, Dr. Dorothee Wistuba und Dr. Norbert Grzegorzek möchte ich mich für das Messen der Massenspektren und die GC-MS-Messungen bedanken. Mein weiterer Dank gilt Herrn Linden für die Messung der LIFDI-Spektren.

Für das Messen der Kristallstrukturen möchte ich mich bei Elke Niquet, Dr. Cäcilia Maichle-Mössmer, Patrick Schmidt und Dr. Markus Ströbele bedanken.

Zuletzt möchte ich meiner Familie, meinem Freund und meinen Freunden für die Unterstützung über all die Jahre hinweg danken. Ohne diesen Rückhalt wäre vieles nicht möglich gewesen.

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der Schemata	VII
Abbildungsverzeichnis	XIII
Tabellenverzeichnis	XXI
1 Einleitung und Motivation	1
1.1 Isoelektronischer Austausch	1
1.2 Zielsetzung	4
2 Untersuchungen zur Photolyse von Bis(trimethylsilyl)aminoborfluoren	5
2.1 Vorarbeiten	6
2.2 Einführung	8
2.3 Untersuchung der Lösemittelabhängigkeiten	18
2.4 Mechanismus der Desilylierung	24
2.5 Unabhängige Synthese und Belichtung von 9-Trimethylsilylamino-9-borfluoren	28
2.6 Umsetzung von 9-Chloro-9-borfluoren mit Natriumamid	35
2.7 Umsetzung von 9-Bis(trimethylsilyl)amino-9-borfluoren mit Caesiumfluorid	38
2.8 Synthese und Belichtung von N,N-Bis(trimethylsilyl)anilin	45
3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen	51
3.1 Einführung	52
3.1.1 Thermisches Verhalten verbrückter Norbornadienderivate	52
3.1.2 Photochemisches Verhalten verbrückter Norbornadienderivate	67
3.2 Synthese von 7-Trimethylsilyl-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien	73
3.2.1 Synthese von para-Tolylsulfonylacetylen	73
3.2.2 Synthese von 7- <i>tert</i> -Butoxycarbonyl-3-tosyl-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien	75

3.2.3	Synthese von 7- <i>tert</i> -Butoxycarbonyl-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien	79
3.2.4	Versuchte Synthese von 7- <i>tert</i> -Butoxycarbonyl-2,3-biphenyl-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien	88
3.2.5	Synthese von 7-Trimethylsilyl-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien	93
3.3	Umsatz von 7-Trimethylsilyl-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien mit 9-Chloro-9-borafluoren	99
3.4	Synthese von 9-Trimethylsilyl-1,4-dihydro-1,4-epiminonaphthalin	104
3.4.1	Synthese von <i>tert</i> -Butyl-1,4-Dihydro-1,4-epiminonaphthalin-9-carboxylat	105
3.4.2	Synthese von 9-Trimethylsilyl-1,4-dihydro-1,4-epiminonaphthalin	106
3.5	Umsatz von 9-Trimethylsilyl-1,4-dihydro-1,4-epiminonaphthalin mit 9-Chloro-9-borafluoren	108
3.6	Photochemie der dimeren naphthylverbrückten Aminoborane . .	116
3.7	Thermochemie der dimeren naphthylverbrückten Aminoborane .	119
3.8	Synthese von 7-Trimethylsilyl-dibenzo-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien	133
3.8.1	Synthese von N-Benzylisoindol	134
3.8.2	Synthese von 7-Benzyl-dibenzo-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien	135
3.8.3	Synthese von Dibenzo-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien . .	136
3.8.4	Synthese von 7-Trimethylsilyl-dibenzo-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien	140
3.9	Umsatz von 7-Trimethylsilyl-dibenzo-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien mit 9-Chloro-9-borafluoren	141
3.10	Photochemie des dimeren anthranylverbrückten Aminoborans . .	145
3.11	Thermochemie des dimeren anthranylverbrückten Aminoborans .	157
4	Untersuchungen zur Photolyse von Azidoborafluoren und Tetra-<i>tert</i>-butylazidoborafluoren	163
4.1	Einführung	164

4.2	Belichtung von Azidoborafluoren in Anwesenheit von Triisopropylsilylfluorid	172
4.2.1	Quantifizierung der Produkte	174
4.3	Synthese und Belichtung von Tetra- <i>tert</i> -butylazidoborafluoren	177
4.3.1	Synthese von Tetra- <i>tert</i> -butylazidoborafluoren	177
4.3.2	Belichtung von Tetra- <i>tert</i> -butylazidoborafluoren	184
5	Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse	191
6	Experimenteller Teil	195
6.1	Allgemeines und Analysegeräte	195
6.2	Quantenchemische Rechnungen	196
6.3	Synthesevorschriften	197
A	Kristallstrukturdaten	213
B	Spektrenanhang	217
B.1	NMR-Spektren	217
B.2	Massenspektren	255
B.3	GC-MS-Messungen	257
B.4	UV-Vis-Spektren	261
B.5	Kartesische Koordinaten	262
C	Literatur	276

Verzeichnis der Schemata

1	Kohlenwasserstoffe und ihre BN-Analoga.	1
2	Pyren und das synthetisierte BN-Analogon.	3
3	Hexabenzocoronon und das synthetisierte BN-Analogon.	3
4	Synthese und Belichtung von 1	6
5	Mechanismus der photochemischen Desilylierung resonanzstabilisierter Silane in Gegenwart von Iminiumionen.	8
6	Induzierung von intramolekularen Cyclisierungen durch eine vorausgehende Desilylierung.	9
7	Stabilisierung des Diradikals nach erfolgter Desilylierung durch einen 1,4-H-Shift oder den Abfang mit einem Dipolarophil X=Y.	10
8	Parallel ablaufende Mechanismen bei Desilylierungen, die zu intramolekularen Cyclisierungen führen.	11
9	Mechanismus der Desilylierung in Anwesenheit von Cyanoarenen und Phenanthren.	12
10	Mechanismus der photochemischen Desilylierung heteroatomhaltiger Silane in Gegenwart von Iminiumionen.	13
11	Desilylierungen an cyclischen Enonen.	15
12	Photochemische Erzeugung von Silylenen.	16
13	Belichtung von 1 in verschiedenen Lösemitteln.	21
14	Mechanismus der photochemischen Desilylierung von 1	26
15	Reaktion von 2 zu dessen Dimer und Trimer.	27
16	Reaktion eines Monochlorborans mit Hexamethyldisilazan unter verschiedenen Bedingungen.	28
17	Reaktion eines Dichlorborans mit Hexamethyldisilazan unter Borazinbildung.	29
18	Unabhängige Synthese von 3 ausgehend von 4 mit Hexamethyldisilazan.	30
19	Potentielle alternative Syntheseroute von 2 ausgehend von 4	35
20	Potentielle Alternative zur Desilylierung von 1	38
21	Überprüfung der Übertragbarkeit der Reaktivität auf Amine.	45
22	Synthese des bisilylierten Anilins 5	46

23	Mögliche Vorstufen für Dibenzo[c,e][1,2]azaborinin 6	51
24	Reaktion von Azabicycloheptadienderivaten mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	53
25	Die thermische Nitrenerzeugung wird durch die Abwesenheit eines Substituenten am Stickstoffatom unterdrückt.	54
26	Zugänge zu phthalimid- oder amidsubstituierten Nitrenen.	55
27	Abfang des Phthalimidnitrens mit verschiedenen ungesättigten Molekülen.	56
28	Freisetzung eines Nitrens aus einem Chrysenesystem.	57
29	Mit höherem Substitutionsgrad der Aminofunktion bildet sich das Nitren in einer thermischen Reaktion leichter. Kann sich jedoch kein aromatisches System ausbilden, wird kein Nitren emittiert.	58
30	Reaktion des benzanellierten Azabicycloheptadiens zu Naphthalin und Diimin mit anschließender Reduktion des Edukts durch Diimin.	59
31	Erzeugung von Anthracen und 9,10-Dihydroanthracen aus verbrückten Aminen.	60
32	Generierung eines schwefelsubstituierten Nitrens.	61
33	Abspaltung von Phosphanylidenen aus verbrückten Phosphanen und anschließende Oligomerisierung der Phosphanylidene.	62
34	Mögliche Pfade verbrückter Norbornadienderivate.	63
35	Generierung von Silylen aus benzanellierten Silabicycloheptadienderivaten.	63
36	Abfang von Silylen mit Dimethylanthracen.	64
37	Diels-Alder Reaktion zwischen 1,1-Dimethylsilacyclopentadien und einem Arin. Die resultierende Verbindung ist instabil und setzt spontan Silylen frei.	64
38	Beeinflussung der Silylengenerierung durch das Substitutionsmuster am Kohlenstoffgerüst.	65
39	Reaktion eines zweifach trifluormethylsubstituierten Dimethylsilabicycloheptadienderivat in Gegenwart von Cumol oder ohne Lösemittel.	66
40	Synthese eines Germylens.	67

41	Reaktionsverhalten von Norbornadienderivaten und heteroatom-substituierten Norbornadienderivaten.	68
42	Ringerweiterung des tosyl- und trifluormethylsubstituierten Quadricyclans in Abhängigkeit der Temperatur.	69
43	Das gezeigte Ammoniumion geht keine Ringerweiterung zum Azepin ein.	69
44	Die Bildung des Azepins läuft nur in geringen Anteilen ab. Hauptprodukt ist das Fulvenderivat.	70
45	Photochemische Umsetzung benzanellierter Norbornadienderivate.	71
46	Postulierter Mechanismus der Indenbildung bei der Belichtung benzanellierter Azanorbornadienderivate.	71
47	Benzanellierte Oxanorbornadienderivate reagieren photochemisch über das Quadricyclan zum Oxepin, bei triplettensensibilisierter Anregung bildet sich das 2+2 Cycloadditionsprodukt als Hauptprodukt.	72
48	Thermische Rückreaktion zum Oxanorbornadien oder Ausbildung eines anellierten Dreirings anstelle einer Ringerweiterung zum Oxepin.	72
49	Syntheseroute von 7 nach Altenbach <i>et. al.</i> und anschließende Funktionalisierung am Stickstoffatom nach Wang <i>et. al.</i>	73
50	Beschriebene Syntheserouten von 8	74
51	Synthese von 8	75
52	Diels-Alder-Reaktion eines Pyrrolderivats mit einem Alken oder Alkin zum Aufbau eines 7-Azabicyclohepta-2,5-diens oder 7-Azabicyclohept-2-ens.	76
53	Derivat von 7 in der Syntheseroute von Epibatidin.	76
54	Diels-Alder-Reaktion zwischen N-Boc-Pyrrol und 8 zur Synthese von 9	77
55	Mechanismus der Abspaltung einer Tosylgruppe mit Natriumamalgam.	79

56	Beobachtete Isomerisierungen bei der Abspaltung einer Tosylgruppe mit Natriumamalgam bei Aben <i>et. al.</i> und Hodgson <i>et. al.</i>	80
57	Synthese von 10 durch die Entschützung von 9 mit Magnesium in Methanol.	81
58	Synthese von 10 durch die Entschützung von 9 mit Natriumamalgam.	83
59	Potentielle Alternative für die Synthese eines Azabicycloheptadiensystems.	88
60	Reaktion eines Tetrazins mit einem Tolanderivat.	89
61	Reaktion von Tolan mit Cyclopentadienon und einem Phosphol.	89
62	Reaktion von Tolan mit einem Borol und anschließender Ringöffnung zum Borepin.	90
63	Mechanismus der Entschützung mit Trimethylsilyliodid und anschließende Methanolyse.	94
64	Funktionalisierung von 7 mit Trimethylsilyliodid.	94
65	Bildung von 11 aus 4 und 12	99
66	Syntheseroute von 13	104
67	Synthese von 14	105
68	Synthese von 13 ausgehend von 14	106
69	Geplante Umsetzung von 13 und 4 zu 15	108
70	Mögliche Dimere von 15	113
71	Möglicher Mechanismus der Bildung von 16 aus den Dimeren von 15	125
72	Bildung der exo- und endo-Produkte durch eine Diels-Alder-Reaktion von 14 und einem Boc-geschützten Isoindol.	126
73	Zugänge zu einem Boc-geschützten Isoindol.	127
74	Synthese eines Boc-geschützten Isoindols nach Warrener.	127
75	Abfang des Boc-geschützten Isoindols mit verschiedenen Dienophilen.	128

76	Übergangszustände bei der Reaktion eines geschützten Isoindols mit einem verbrückten Dienophil für die Bildung des endo- und des exo-Produkts.	129
77	Bildung von 17 aus 16 unter Einwirkung von Chlorwasserstoff. .	132
78	Syntheseroute von 18	134
79	Synthese von 19	135
80	Synthese von 20	136
81	Palladium-katalysierte Debenzylierung von tertiären Aminen. . .	136
82	Debenzylierung von aromatischen Aminen mit Bortribromid oder konzentrierter Schwefelsäure.	137
83	Potentieller Mechanismus der Debenzylierung von 20 mit NBS und AIBN über 21 zu 22	139
84	Silylierung von 22 zu 18	140
85	Reaktion von 18 mit 4 zu 23	141
86	Photochemische Spaltung von 23 in die Monomere und Rückreaktion bei Ruhenlassen der Lösung.	148
87	Mögliche photochemische Isomerisierung von 23	152
88	Thermisch oder photochemisch induzierte Reaktion von Azidoborfluoren 24 zu Dibenzoazaborinin 6	163
89	Isoelektronische Beziehung zwischen Iminoboranen und Alkinen. .	164
90	Syntheserouten für Iminoborane.	165
91	Stickstoffsubstituierte Azidoborane, die nach Stickstoffabspaltung sowohl Borylnitrene als auch Iminoborane bilden.	165
92	Sauerstoffsubstituierte Azidoborane, die nach Stickstoffabspaltung stabile Borylnitrene bilden.	166
93	Oligomere von Iminoboranen.	166
94	Beispiele für Abfangreaktionen von Iminoboranen.	167
95	Synthese und Reaktionsverhalten von 25 unter kryogenen Matrixisoliationsbedingungen.	168
96	Photochemische und thermische Synthese und Oligomerisierung von 6	169

97	Untersuchungen zur photochemischen Reaktivität von Azidoborafluoren 24	171
98	Synthese von Triisopropylsilylfluorid 26	172
99	Photolyse von Azidoborafluoren 24 in Anwesenheit von Triisopropylsilylfluorid.	173
100	Synthese von Azidoborafluoren 24	178
101	Mögliche Syntheserouten des <i>tert</i> -butylsubstituierten Azidoborafluorens 27	179
102	Synthese des <i>tert</i> -butyl-substituierten Azidoborafluorens 27	184
103	Belichtung des <i>tert</i> -butylsubstituierten Azidoborafluorens 27 in Anwesenheit von Triisopropylsilylfluorid und Triethylsilan.	185

Abbildungsverzeichnis

1	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR nach der Belichtung von 1 in reinem Dichlormethan (blau), 25% (rot), 10% (dunkelgrün), 5% (violett) und 1% (hellgrün) Dichlormethan.	19
2	^2D -NMR der Belichtung von 1 in CDCl_3	23
3	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR der Reaktion von 4 mit Hexamethyldisilazan in Dichlormethan (blau), Benzol (rot) und Hexan (grün).	31
4	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR des gebildeten Feststoffs.	33
5	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR von 3 (rot) und nach 2,5 stündiger Belichtung bei $\lambda = 254 \text{ nm}$ (blau).	34
6	Versuchter Umsatz von 4 mit Natriumamid in C_6D_6	36
7	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR der Umsetzung von 1 mit 1 Äquivalent CsF in CD_2Cl_2 , direkt nach der Zugabe (grün), nach 8 Tagen (rot) und nach 14 Tagen (blau).	40
8	^{19}F -NMR der Umsetzung von 1 mit 1 Äquivalent CsF in CD_2Cl_2 , direkt nach der Zugabe (grün), nach 8 Tagen (rot) und nach 14 Tagen (blau).	42
9	^1H -NMR der Umsetzung von 1 mit 1 Äquivalent CsF in CD_2Cl_2 , direkt nach der Zugabe (grün), nach 8 Tagen (rot) und nach 14 Tagen (blau).	43
10	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR der Belichtung von 1 bei $\lambda = 254 \text{ nm}$ in Anwesenheit von CsF in CD_2Cl_2 (blau), C_6D_6 (rot) und Chlorbenzol/ C_6D_6 (1:1) (grün).	44
11	Belichtung von 5 bei $\lambda = 254 \text{ nm}$ in CD_2Cl_2 , aliphatischer Bereich. Die Spektren wurden vor Beginn der Belichtung (blau), nach 20 Minuten (rot), nach 40 Minuten (grün) und nach 75 Minuten (violett) aufgenommen.	47
12	Belichtung von 5 bei $\lambda = 254 \text{ nm}$ in CD_2Cl_2 , aromatischer Bereich. Die Spektren wurden vor Beginn der Belichtung (blau), nach 20 Minuten (rot), nach 40 Minuten (grün) und nach 75 Minuten (violett) aufgenommen.	48

13	Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von 28 (blau), 5 (rot) und dem Endprodukt der Belichtung von 5 (grün) bei $\lambda = 254 \text{ nm}$	49
14	^1H -NMR-Spektrum von 10 in CD_2Cl_2 nach der Entschützung von 9 mit Magnesium in Methanol. Die Signale von para-Tolylsulfonylacetylen 8 sind mit einem Stern markiert.	82
15	^1H -NMR-Spektrum von 10 in CD_2Cl_2 nach der Entschützung von 9 mit Natriumamalgam. Rückstände von nicht vollständig entferntem Diethylether sind mit einem Stern markiert.	84
16	Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren von 10 in CD_2Cl_2 (15%, 20%, 50%) oder CDCl_3 (10%, 1eq) nach der Entschützung von 9 mit Natrium mit variierendem Anteil an Methanol im Lösemittelemisch. Aufgrund der leicht variierenden Zusammensetzungen und teilweise enthaltenen Verunreinigungen sind die Produktsignale leicht verschoben.	86
17	Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren von 10 in CD_2Cl_2 (Mg, Na/Hg) oder CDCl_3 (Na).	87
18	^1H -NMR-Spektrum der Reaktion von Tolan mit N-Boc-Pyrrol in CD_2Cl_2	91
19	^1H -NMR-Spektren der Reaktion von Tolan mit N-Boc-Pyrrol unter verschiedenen Bedingungen in der Mikrowelle in CD_2Cl_2	92
20	^1H -NMR-Spektrum von 12 in CDCl_3 . Die Signale von Dimethylethylamin sind mit einem Stern markiert.	96
21	^1H -NMR-Spektrum von 12 nach Destillation in CD_2Cl_2 . Die Signale von Triethylamin sind mit einem Stern markiert.	98
22	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von mit Dimethylethylamin verunreinigtem 12 mit 4 in CDCl_3	100
23	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von mit Triethylamin verunreinigtem 12 mit 4 in CDCl_3	102
24	Kristallstruktur von 13	107
25	Kristallstruktur von 13 , Seitenansicht.	107
26	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von 4 mit 13 in CD_2Cl_2	109

27	Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Reaktion von 4 mit 13 in CD_2Cl_2	110
28	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von 4 mit 13 in CD_2Cl_2 nach 24 Stunden.	111
29	Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Reaktion von 4 mit 13 in CD_2Cl_2 nach 24 Stunden.	112
30	Kristallstruktur des punktsymmetrischen Dimers von 15	114
31	Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum des fast reinen punktsymmetrischen Dimers von 15 in CD_2Cl_2	115
32	UV-Vis-Spektrum der beiden Dimere von 15 in Dichlormethan.	116
33	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des thermisch umgesetzten Dimers von 15 in Toluol- d_8	120
34	^1H -NMR-Spektrum des thermisch umgesetzten Dimers von 15 in CD_2Cl_2	121
35	Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum des thermisch umgesetzten Dimers von 15 in CD_2Cl_2	122
36	Kristallstruktur von 16	123
37	Kristallstruktur von 16 , Seitenansicht.	124
38	^1H -NMR-Spektrum von 17 in CD_2Cl_2	130
39	Kristallstruktur von 17	131
40	Kristallstruktur von 17 , Seitenansicht.	131
41	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 23 in CD_2Cl_2	142
42	Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von 23 in CD_2Cl_2	143
43	Kristallstruktur von 23	144
44	Kristallstruktur von 23 , Seitenansicht.	144
45	Messreihe der $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von 23 zu Beginn und anschließend direkt nach den Belichtungen und nach mehreren Tagen ohne Einwirkung von UV-Strahlung mit $\lambda = 280 - 400$ nm im Wechsel in CD_2Cl_2	146

46	Messreihe der ^1H -NMR-Spektren von 23 zu Beginn und anschließend direkt nach den Belichtungen und nach längerer Ruhezeit ohne Einwirkung von UV-Strahlung mit $\lambda = 280 - 400$ nm im Wechsel in CD_2Cl_2	147
47	^1H -NMR-Spektren von 23 zu Beginn, nach der Belichtung bei $\lambda = 254$ nm und nach längerer Ruhezeit ohne Einwirkung von UV-Strahlung in C_6D_6	149
48	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von 23 zu Beginn und nach der Belichtung bei $\lambda = 254$ nm in CD_2Cl_2	150
49	^1H -NMR-Spektren von 23 zu Beginn und nach der Belichtung bei $\lambda = 254$ nm in CD_2Cl_2	151
50	^1H -NMR-Spektren von 23 zu Beginn, nach der Belichtung bei $\lambda = 254$ nm, einer zweitägigen Ruhephase und einer Trocknung zur Entfernung flüchtiger Bestandteile in CD_2Cl_2	153
51	^1H -NMR-Spektrum der leichter in Pentan löslichen Verbindung in CD_2Cl_2	154
52	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der leichter in Pentan löslichen Verbindung in CD_2Cl_2	155
53	^1H -NMR-Spektrum der schwerer in Pentan löslichen Verbindung in CD_2Cl_2	156
54	^1H -NMR-Spektren des thermischen Umsatzes von 23 in Tol- $_{\text{s}}$	158
55	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des thermischen Umsatzes von 23 in Tol- $_{\text{s}}$	159
56	^1H -NMR-Spektrum des beendeten thermischen Umsatzes von 23 in CD_2Cl_2 . Die Signale von 23 sind mit einem Stern markiert.	160
57	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des beendeten thermischen Umsatzes von 23 in CD_2Cl_2	161
58	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 29 in CD_2Cl_2	173
59	^{19}F -NMR-Spektrum von 29 in CD_2Cl_2	174
60	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von 30 mit Bortrichlorid in Toluol, das NMR-Spektrum wurde in CD_2Cl_2 aufgenommen.	181
61	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von 31 mit Bortrichlorid in Pentan, das NMR-Spektrum wurde in CD_2Cl_2 aufgenommen.	182

62	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von 32 mit Trimethylsilylazid in CD_2Cl_2	183
63	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nach der Belichtung von 27 in Anwesenheit von Triisopropylsilylfluorid.	186
64	^{19}F -NMR-Spektrum nach der Belichtung von 27 in Anwesenheit von Triisopropylsilylfluorid.	187
65	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nach der Belichtung von 27 in Anwesenheit von Triethylsilan.	188
66	^1H -NMR (600 MHz, <i>n</i> -Hexan- d_{14}) von 3	218
67	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, <i>n</i> -Hexan- d_{14}) von 3	218
68	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (193 MHz, <i>n</i> -Hexan- d_{14}) von 3	219
69	^{29}Si -NMR (80 MHz, <i>n</i> -Hexan- d_{14}) von 3	220
70	^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6) von 4 mit einem Überschuss an NaNH_2	220
71	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, C_6D_6) von 4 mit einem Überschuss an NaNH_2	221
72	^1H -NMR (600 MHz, CD_2Cl_2) von 1 mit 1 eq CsF direkt nach der Zugabe (grün), nach 8 Tagen (rot) und nach 14 Tagen (blau).	221
73	^1H -NMR (600 MHz, CD_2Cl_2) von 1 mit 1 eq CsF direkt nach der Zugabe (grün), nach 8 Tagen (rot) und nach 14 Tagen (blau).	222
74	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (193 MHz, CD_2Cl_2) von 1 mit 1 eq CsF direkt nach der Zugabe (grün), nach 8 Tagen (rot) und nach 14 Tagen (blau).	222
75	^{19}F -NMR (565 MHz, CD_2Cl_2) von 1 mit 1 eq CsF direkt nach der Zugabe (grün), nach 8 Tagen (rot) und nach 14 Tagen (blau).	223
76	^{29}Si -NMR (119 MHz, CD_2Cl_2) von 1 mit 1 eq CsF direkt nach der Zugabe (grün), nach 8 Tagen (rot) und nach 14 Tagen (blau).	224
77	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (193 MHz, CD_2Cl_2) von 1 mit 5 eq CsF direkt nach der Zugabe (grün), nach 8 Tagen (rot) und nach 14 Tagen (blau).	224
78	^{19}F -NMR (565 MHz, CD_2Cl_2) von 1 mit 5 eq CsF direkt nach der Zugabe (grün), nach 8 Tagen (rot) und nach 14 Tagen (blau).	225
79	^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) von 5	226

80	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) von 5	226
81	^{29}Si -NMR (80 MHz, CD_2Cl_2) von 5	227
82	^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) von 8	227
83	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) von 8	228
84	^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) von 9	228
85	^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) von 10	229
86	^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) von 12	229
87	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, CDCl_3) der Reaktion von 12 mit 4 und überschüssigem Dimethylethylamin.	230
88	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, CDCl_3) der Reaktion von 12 mit 4 und überschüssigem Triethylamin.	230
89	^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) von 14	231
90	^1H -NMR (700 MHz, CD_2Cl_2) von 13	231
91	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (176 MHz, CD_2Cl_2) von 13	232
92	^{29}Si -NMR (119 MHz, CD_2Cl_2) von 13	232
93	^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) der Dimere von 15	233
94	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (176 MHz, CD_2Cl_2) der Dimere von 15	233
95	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, CD_2Cl_2) der Dimere von 15	234
96	^1H -NMR (700 MHz, CD_2Cl_2) des punktsymmetrischen Dimers von 15	234
97	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (176 MHz, CD_2Cl_2) des punktsymmetrischen Di- mers von 15	235
98	^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) von 15	235
99	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, CD_2Cl_2) von 15	236
100	^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) von 16	236
101	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, Tol- d_8) von 16	237
102	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, Tol- d_8) von 16	237
103	^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) von 17	238
104	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (176 MHz, CD_2Cl_2) von 17	238
105	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, CD_2Cl_2) von 17	239
106	^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) von 19	239
107	^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) von 20	240

108	^1H -NMR (600 MHz, CD_2Cl_2) von 22	240
109	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CD_2Cl_2) von 22	241
110	^1H -NMR (700 MHz, CD_2Cl_2) von 18	241
111	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CD_2Cl_2) von 18	242
112	^{29}Si -NMR (INEPT, 119 MHz, CD_2Cl_2) von 18	242
113	^1H -NMR (600 MHz, CD_2Cl_2) von 23	243
114	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CD_2Cl_2) von 23	243
115	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (193 MHz, CD_2Cl_2) von 23	244
116	^1H -NMR (600 MHz, CD_2Cl_2) der in Pentan leichter löslichen Verbindung nach der photochemischen Umsetzung von 23 bei $\lambda = 254$ nm und Ruhenlassen der Lösung.	244
117	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (193 MHz, CD_2Cl_2) der in Pentan leichter löslichen Verbindung nach der photochemischen Umsetzung von 23 bei $\lambda = 254$ nm und Ruhenlassen der Lösung.	245
118	^1H -NMR (600 MHz, CD_2Cl_2) der in Pentan schwerer löslichen Verbindung nach der photochemischen Umsetzung von 23 bei $\lambda = 254$ nm und Ruhenlassen der Lösung.	246
119	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CD_2Cl_2) der in Pentan schwerer löslichen Verbindung nach der photochemischen Umsetzung von 23 bei $\lambda = 254$ nm und Ruhenlassen der Lösung.	246
120	^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) von 26	247
121	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3) von 26	247
122	^{29}Si -NMR (INEPT, 80 MHz, CDCl_3) von 26	248
123	^{19}F -NMR (377 MHz, CDCl_3) von 26	248
124	^1H -NMR (600 MHz, CD_2Cl_2) von 29	249
125	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CD_2Cl_2) von 29	249
126	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (193 MHz, CD_2Cl_2) von 29	250
127	^{29}Si -NMR (INEPT, 119 MHz, CD_2Cl_2) von 29	250
128	^{19}F -NMR (565 MHz, CD_2Cl_2) von 29	251
129	^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6) von 30	251
130	^1H -NMR (700 MHz, CD_2Cl_2) von 32	252
131	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (176 MHz, CD_2Cl_2) von 32	252

132	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, CD_2Cl_2) von 32	253
133	^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) von 27	253
134	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (176 MHz, CD_2Cl_2) von 27	254
135	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, CD_2Cl_2) von 27	254
136	LIFDI-Messung von vollständig belichtetem 1	255
137	Abgleich des Isotopenmusters des Dimers von 2	256
138	GC-MS-Messung von 5	258
139	GC-MS-Messung von 5 nach Belichtung bei $\lambda = 254 \text{ nm}$	259
140	GC-MS-Messung von 5 nach Belichtung bei $\lambda = 254 \text{ nm}$	260
141	UV-Vis-Spektrum von 13 in Dichlormethan.	261
142	UV-Vis-Spektrum der Dimere von 15 in Dichlormethan.	261

Tabellenverzeichnis

1	Bindungsenthalpien der Hal-C-Bindung und Reduktionspotentiale der Halogenbenzole.	22
---	---	----

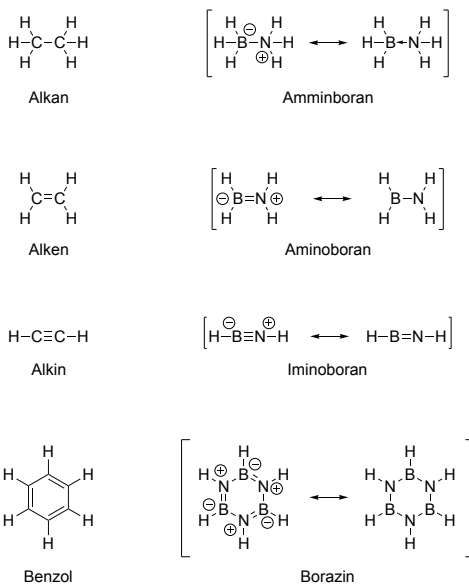
Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångstrom
ACN	Acetonitril
AIBN	Azobisisobutyronitril
Ar	Aryl
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
Bu	Butyl
CsF	Caesiumfluorid
CIDNP	chemically induced dynamic nuclear polarization
Da	Dalton
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMEA	Dimethylethylamin
EI	Elektronenionisation
ESR	Elektronenspinresonanz
Et	Ethyl
eq	Äquivalente
FVP	Flash-Vakuum-Pyrolyse
GC	Gaschromatographie
HOMO	highest occupied molecular orbital
iPr	iso-Propyl
KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazid
LIFDI	liquid injection field desorption ionisation
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie
<i>m/z</i>	Masse- zu Ladungsverhältnis
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NMR	magnetische Kernspinresonanz
OLED	organic light emitting diode
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
RT	Raumtemperatur, 25°C
SET	single electron transfer
TBSCl	<i>tert</i> -Butyldimethylsilylchlorid
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
Tol	Toluol
UV	Ultraviolett

1 Einleitung und Motivation

1.1 Isoelektronischer Austausch

Werden zwei benachbarte Kohlenstoffatome in einer Verbindung durch ein Bor- und ein Stickstoffatom ausgetauscht, bleibt die Summe der Elektronen im Molekül erhalten.^{1,2} Daher wird diese Substitution auch als isoelektronischer Austausch bezeichnet. Sowohl den Alkanen, als auch den Alkenen, den Alkinen und Benzol können isoelektronische BN-Analoga zugeordnet werden (Schema 1). Hierbei handelt es sich um Amminborane, Aminoborane, Iminoborane und Borazin.²⁻⁶



Schema 1. Kohlenwasserstoffe und ihre BN-Analoga.²⁻⁶

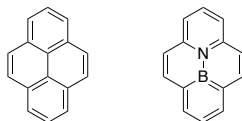
Kohlenstoff weist gemäß der Allred-Rochow-Skala eine Elektronegativität von 2,50 auf.⁷ Im Vergleich dazu ist Bor mit einer Elektronegativität von 2,01 elektropositiver, Stickstoff mit einer Elektronegativität von 3,07 elektronegativer.⁷ Daher besitzen die BN-Analoga im Gegensatz zu den Kohlenwasserstoffen ein Dipolmoment, welches Einfluss auf die intermolekularen Wechselwirkungen hat.^{1-4,8}

Bei Amminboranen gibt es im Gegensatz zu den anderen BN-Analoga nur eine σ -Komponente der Bindung,⁹ die anderen BN-Analoga weisen auch einen π -Rückbindungsanteil auf.¹⁰ Der σ -Anteil ist vom Boratom zum Stickstoffatom gerichtet, der π -Anteil vom Stickstoffatom zum Boratom.¹⁰ In der Summe ist das Stickstoffatom negativ, das Boratom positiv polarisiert, wobei das Dipolmoment in Amminboranen aufgrund der Abwesenheit der π -Rückbindung deutlich höher ist als in anderen BN-Analoga.^{2,10-12}

Kohlenwasserstoffe und ihre BN-Analoga sind sich strukturell sehr ähnlich.^{3,8} Die Bindungen zwischen Bor und Stickstoff sind nur etwas länger als die zwischen den analogen Kohlenstoffatomen.^{3,12} Dafür sind die Kraftkonstanten der Bindungen geringer als in Kohlenwasserstoffen.^{2-4,12} Der isoelektronische Austausch sorgt daher mit der daraus resultierenden polarisierten und schwächeren Bindung für eine höhere Reaktivität der BN-Analoga im Vergleich zu den jeweiligen Kohlenwasserstoffen.³⁻⁶ Beispielsweise weisen Iminborane eine deutlich höhere Tendenz zur spontanen Oligomerisierung auf als die entsprechenden Alkine.³ Ebenso ist Borazin deutlich reaktiver als Benzol.^{5,6}

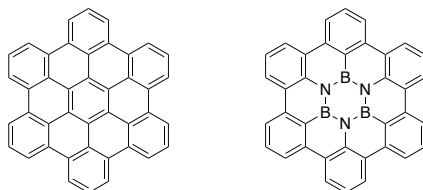
Der Einbau einer BN-Einheit in Kohlenwasserstoffe sorgt neben der Veränderung der chemischen Reaktivität noch für einen anderen Effekt. Durch die veränderte elektronische Situation wird die Lücke zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) verändert.^{1,2,11,13} Dadurch können die elektronischen Eigenschaften von Verbindungen gezielt verändert werden.

Bosdet *et. al.* gelang der Einbau einer BN-Einheit in Pyren (Schema 2).¹⁴ Die HOMO-LUMO-Lücke des BN-substituierten Pyrenderivats ist geringer als die des Stammsystems Pyren selbst.



Schema 2. Pyren und das synthetisierte BN-Analogon.¹⁴

Ein anderes Beispiel für die Modifizierbarkeit der HOMO-LUMO-Lücke ist Hexabenzocoronen. Krieg *et. al.* konnten erfolgreich den inneren Ring des Hexabenzocoronens durch BN-Einheiten substituieren (Schema 3).¹⁵ Untersuchungen an diesem BN-substituierten System zeigen, dass die HOMO-LUMO-Lücke des BN-Derivats größer ist als die des Hexabenzocoronens selbst.¹⁶



Schema 3. Hexabenzocoronen und das synthetisierte BN-Analogon.¹⁵

Die gezielte Anpassung der elektronischen Situation in Molekülen ist nicht nur aus einer theoretischen Perspektive heraus interessant, sondern bietet auch praktische Anwendungsmöglichkeiten. So können organische Verbindungen durch den isoelektronischen Austausch halbleitende Eigenschaften erhalten, die für eine Vielzahl elektronischer Bauteile, beispielsweise OLEDs oder organische Photovoltaik, nützlich sind.^{1,2,8,11,13}

1.2 Zielsetzung

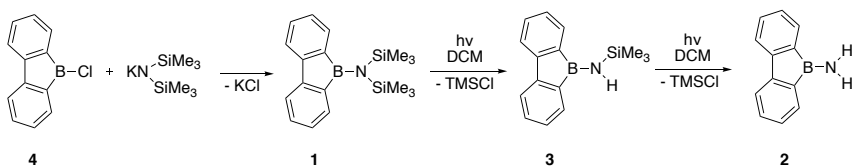
Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese verschiedener Aminoborane und deren Reaktionsverhalten. Im ersten Kapitel wird die Photochemie eines substituierten Aminoborafluorens näher untersucht. Dabei liegt der Fokus auf der Untersuchung des Mechanismus der beobachteten Photochemie. Das zweite Kapitel widmet sich der Synthese verbrückter Aminoborane. Die Verbrückung wird durch ein Kohlenstoffgerüst realisiert, das durch einen Bindungsbruch zum Stickstoffatom des Aminoborans ein aromatisches System freisetzen könnte. Fraglich ist hierbei, ob dieser Bruch photochemisch oder thermisch induziert werden kann. Die Belichtung von Azidoborafluorenen wird im dritten Kapitel beschrieben. Dabei werden sowohl Untersuchungen am Stammsystem des Azidoborafluorens durchgeführt als auch ein vierfach *tert*-butylsubstituiertes Derivat des Azidoborafluorens synthetisiert und erste photochemische Experimente durchgeführt.

2 Untersuchungen zur Photolyse von Bis(trimethylsilyl)aminoborafluoren

Die photochemisch induzierte Abspaltung von Trimethylsilylgruppen an einem Stickstoffatom konnte in vorausgehenden Experimenten belegt werden.¹⁷ Direkt vergleichbare Reaktionen sind nicht literaturbekannt und aus den durchgeführten Experimenten ergaben sich mehrere Fragen. Der Einfluss verschiedener Parameter auf die Reaktion, der zugrunde liegende Mechanismus als auch alternative Zugänge zu den gebildeten Verbindungen blieben unklar. Diese offenen Fragen sollen im folgenden Kapitel beantwortet werden.

2.1 Vorarbeiten

Die Synthese und Charakterisierung von 9-Bis(trimethylsilyl)amino-9-borafluoren **1** gelang in vorhergehenden Arbeiten durch die Umsetzung von 9-Chloro-9-borafluoren **4** mit Kaliumhexamethyldisilazid.¹⁷ Dort wurden bereits die Thermochemie als auch einige Aspekte der Photochemie von **1** untersucht. Während sich **1** thermisch zersetzt, konnte eine definierte Photochemie bei der Belichtung in Dichlormethan bei $\lambda = 254 \text{ nm}$ beobachtet werden (Schema 4).¹⁷ Im Verlauf der Belichtung spalten sich sukzessiv die Trimethylsilylgruppen ab. Es entsteht intermediär 9-Trimethylsilylamino-9-borafluoren **3**, das bei fortschreitender Belichtung zu 9-Amino-9-borafluoren **2** umgesetzt wird. Bei weiterer Belichtung bildet sich ein Oligomer von **2**, wobei unklar ist, ob es sich hierbei um das Dimer oder das Trimer handelt.



Schema 4. Synthese und Belichtung von **1**.¹⁷

Die Belichtung von **1** bei $\lambda = 280 - 400 \text{ nm}$ führt zum gleichen Produkt, wenngleich die Geschwindigkeit der Reaktion verlangsamt ist. Somit hat der eingestrahlte Wellenlängenbereich lediglich auf die Geschwindigkeit der ablaufenden Reaktion, jedoch nicht auf die Reaktion selbst einen Einfluss. Dahingegen hat das verwendete Lösemittel einen erheblichen Einfluss. Während die Reaktion in Dichlormethan abläuft, wird in Cyclohexan kein Umsatz trotz stark verlängerter Belichtungszeit beobachtet.

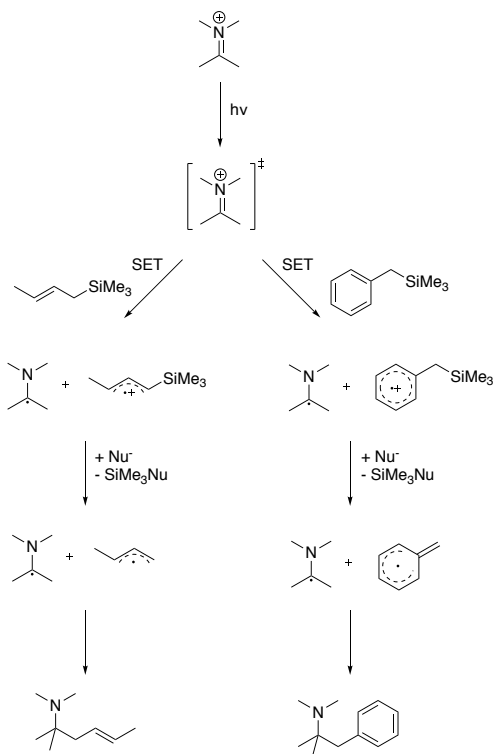
Als weiteres Produkt der Belichtung entsteht Trimethylsilylchlorid, was auf eine Beteiligung des Dichlormethans als einzige Chlorquelle in der Reaktion schließen lässt. Es wird ein radikalischer Mechanismus vermutet, bei dem zu Beginn

1 angeregt wird. Ein starkes Indiz hierfür ist die gleichbleibende Reaktivität unabhängig von der eingestrahnten Wellenlänge. Bei der Belichtung mit einer Niederdruckquecksilberdampfampe bei $\lambda = 254 \text{ nm}$ wäre aufgrund der zusätzlich emittierten Wellenlänge bei $\lambda = 187 \text{ nm}$ denkbar, dass zuerst Dichlormethan angeregt wird und die Reaktion initiiert. Allerdings ist die Intensität der Strahlung bei $\lambda = 187 \text{ nm}$ sehr gering und wird vom Quarzglas des verwendeten Röhrchens in Teilen absorbiert. Die verbleibende Intensität wird sehr wahrscheinlich zu gering sein, um die Reaktion zu initiieren. Außerdem ist bei der Belichtung im Wellenlängenbereich von $\lambda = 280 - 400 \text{ nm}$ eine Anregung des Lösemittels nicht möglich und kann daher als Initiation der Desilylierung ausgeschlossen werden.

Nach der Anregung von **1** wäre ein Bruch der Si-N-Bindung denkbar. Daraus würden sowohl ein formal am Stickstoffatom lokalisiertes als auch ein Trimethylsilylradikal entstehen. Im Falle des Cyclohexans müsste eine C-H-Bindung ($95.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)^{18,19} gebrochen und eine Si-H-Bindung ($90.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)¹⁹ aufgebaut werden. Die Energiebilanz hierfür ist mit $5.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ endotherm. Bei Dichlormethan stehen zwei verschiedene Bindungen zur Verfügung. Für den Bruch der C-H-Bindung ($99.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)^{18,19} und die anschließende Bildung der Si-H-Bindung ergibt sich eine noch stärker endotherme Energiebilanz von $8.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Anders verhält sich jedoch die Energiebilanz nach Bruch der C-Cl-Bindung ($81.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)¹⁸ und die darauf folgende Ausbildung der Si-Cl-Bindung ($113.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$).¹⁹ Hier ergibt sich eine exotherme Energiebilanz von $-32.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Unter Berücksichtigung dieser Energiebilanzen ist nachvollziehbar, warum sich **1** in Cyclohexan inert verhält und in Dichlormethan selektiv die C-Cl-Bindung gebrochen wird.

2.2 Einführung

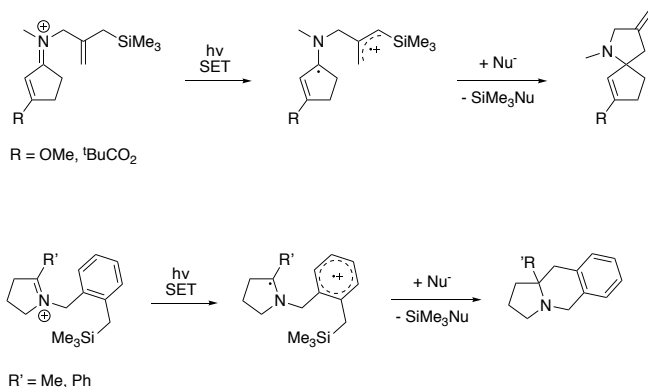
In der Literatur findet sich eine Vielzahl an Beispielen photochemischer Desilylierungen.²⁰ Eine etablierte Methode ist die photoinduzierte Desilylierung von Allyl- und Benzyltrimethylsilanen in Gegenwart von Iminiumionen in Acetonitril oder Methanol (Schema 5).²¹⁻²⁴



Schema 5. Mechanismus der photochemischen Desilylierung resonanzstabilisierter Silane in Gegenwart von Iminiumionen.^{21,24}

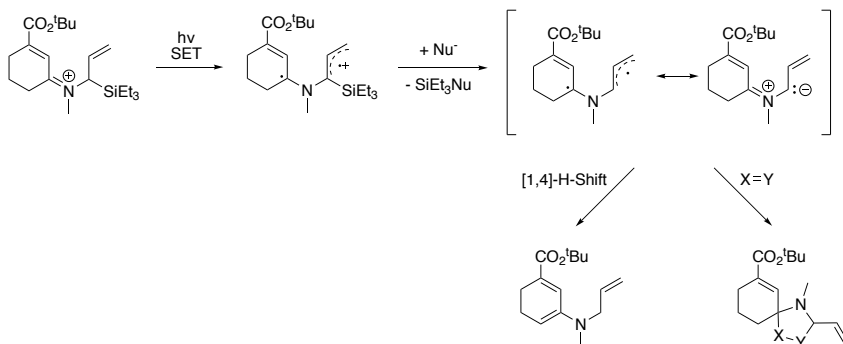
Die Reaktion wird durch einen Einelektronentransfer (single electron transfer, SET) initiiert, bei dem ein Elektron vom Silan auf das Iminiumion übertragen wird.²¹ Dabei wird häufig das Iminiumion zur Initiation der Reaktion photochemisch angeregt. Untersuchungen an Benzyltrimethylsilanen haben jedoch gezeigt, dass auch die Anregung dieser Komponente die Reaktion starten kann.²⁵ Durch den Angriff eines Nucleophils kann das so erzeugte Silylradikalkation desilyliert werden. Das entstehende Allyl- oder Benzylradikal reagiert mit dem radikalischen Iminiumion unter Bildung einer C-C-Bindung an der α -Position des Iminiumions ab.^{21,23-25} Die Allyl- oder Benzylfunktion sorgt für eine ausreichende Stabilisierung des entstehenden Radikals, ohne die die Reaktion nicht ablaufen kann.²⁶ Als Nucleophil agiert, sofern nicht ein spezielles Nucleophil zugegeben wird, das eingesetzte Lösemittel oder das Gegenion des Iminiumions, Perchlorat. Bei allen Optionen handelt es sich um eher schwache Nucleophile, was die geringe Barriere der Abspaltung des Silylkations unterstreicht.

Moleküle, die sowohl eine Iminiumfunktion als auch ein Allyl- oder Benzyltrimethylsilaneinheit aufweisen, können eine Vielzahl an Cyclisierungsreaktionen eingehen (Schema 6).²⁷⁻³⁴



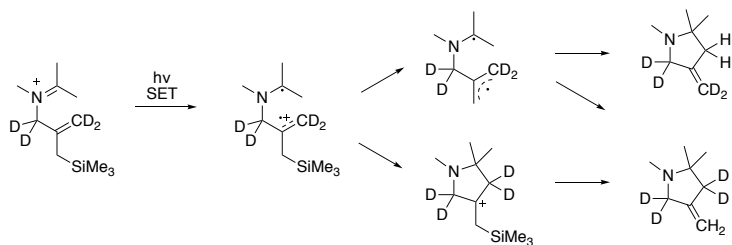
Schema 6. Induzierung von intramolekularen Cyclisierungen durch eine vorausgehende Desilylierung.^{27,33}

Ist eine Cyclisierung aufgrund der Molekülgeometrie nicht möglich oder erschwert, tritt ein [1,4]-H-Shift zur Stabilisierung des gebildeten Diradikals auf. Eine Reaktion des 1,3-Dipols mit einem Dipolarophil ist ebenfalls bekannt.²⁶ Die Stabilisierung über einen [1,4]-H-Shift führt auch in anderen Fällen zur Bildung von Nebenprodukten (Schema 7).²⁸



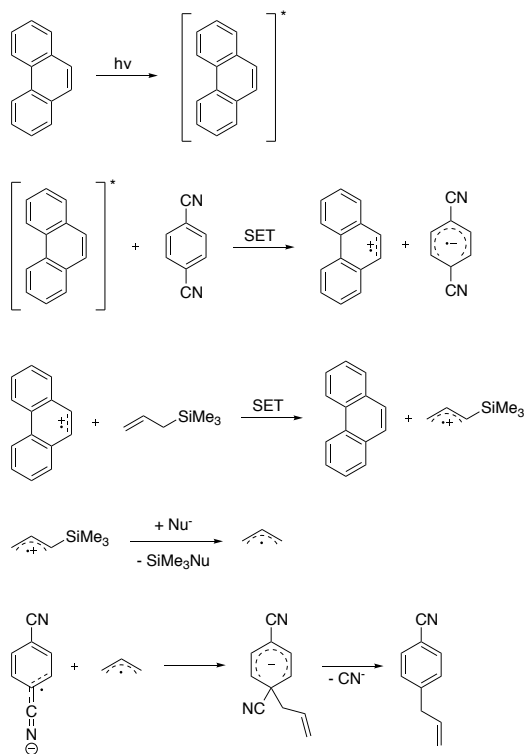
Schema 7. Stabilisierung des Diradikals nach erfolgter Desilylierung durch einen [1,4]-H-Shift oder den Abfang mit einem Dipolarophil $\text{X}=\text{Y}$.²⁶

Die tripletsensibilisierte Belichtung an diesen Systemen wurde ebenfalls untersucht.^{35,36} Mithilfe von Deuterierungsexperimenten wurde hierbei festgestellt, dass insbesondere bei intramolekularen Cyclisierungen zwei Mechanismen parallel ablaufen (Schema 8). Nach dem SET kann entweder direkt ein Ringschluss erfolgen und das Kation anschließend durch ein Nucleophil desilyliert werden, oder es findet zuerst eine nucleophilinduzierte Desilylierung statt, bei der ein Diradikal zurückbleibt, das im zweiten Schritt unter Ausbildung eines Ringschlusses rekombiniert.³⁶



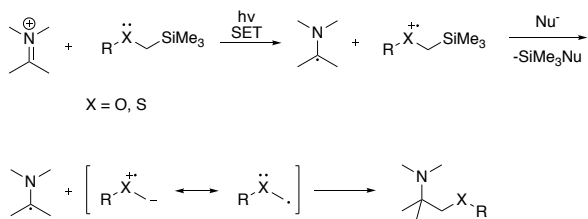
Schema 8. Parallel ablaufende Mechanismen bei Desilylierungen, die zu intramolekularen Cyclisierungen führen.³⁶

In anderen Arbeiten wurden Allyl- und Benzyltrimethylsilane mit verschiedenen Cyanoarenen umgesetzt.^{37,38} In diesen Reaktionen kommt es zur Substitution einer Cyanofunktion durch eine Allyl- oder Benzylgruppe. Durch die Anwesenheit von Phenanthren konnten die Ausbeuten erheblich verbessert werden (Schema 9).³⁸ In diesem Fall wird zunächst das Phenanthren selbst angeregt und es kommt zu einem SET vom angeregten Phenanthren auf das Cyanoaren. In einem zweiten Schritt findet ein weiterer SET vom Silan auf das Phenanthrenradikalkation statt. Unter Abspaltung eines Trimethylsilylkations entsteht das Allyl- oder Benzylradikal, welches mit dem Radikalanion des Cyanoarens rekombiniert und Cyanid abspaltet.³⁸ Analog reagieren 1,1-Dicyanoethene mit Benzyl- oder Allyltrimethylsilanen in Anwesenheit von Phenanthren, wobei hier im letzten Schritt eine Protonierung für den Ladungsausgleich sorgt und keine Cyanidfunktion abgespalten wird.³⁹



Schema 9. Mechanismus der Desilylierung in Anwesenheit von Cyanoarenen und Phenanthren.³⁸

Desilylierungen wurden nicht nur mit Benzyl- oder Allyltrimethylsilanen durchgeführt. Weitere Molekülgruppen, die erfolgreich photochemisch desilyliert werden können, sind Amine, Ether oder Thioether, die einen Substituenten der Form $-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ aufweisen.⁴⁰⁻⁴⁶ Als Gegenpart werden auch hier überwiegend Cyanoarene oder Iminiumionen eingesetzt, die als Elektronenakzeptor beim SET fungieren (Schema 10).



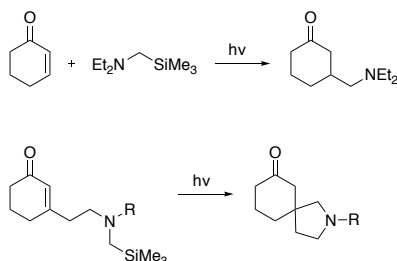
Schema 10. Mechanismus der photochemischen Desilylierung heteroatomhaltiger Silane in Gegenwart von Iminiumionen.⁴⁰

Mechanistisch verläuft die Desilylierung sehr ähnlich. Nach erfolgtem SET wird das Radikalkation durch ein Nucleophil desilyliert und das gebildete Radikal reagiert ab. Allerdings lässt sich bei diesen Reaktionen insgesamt eine höhere Tendenz zur Bildung von silylhaltigen Nebenprodukten beobachten.⁴⁶ Während Amine noch leicht desilyliert werden können, treten bei schwefelhaltigen und insbesondere bei sauerstoffhaltigen Verbindungen vermehrt Nebenprodukte auf, die die Trimethylsilylgruppe nach der Reaktion noch aufweisen. Der Anteil an auftretenden Nebenprodukten korreliert hierbei mit dem Oxidationspotential der Verbindungen, die desilyliert werden sollen. Bei einem zu hohen Oxidationspotential ist die Desilylierung energetisch nicht mehr der günstigste Pfad und stattdessen kommt es nach dem SET zur Protonierung des Radikalanions durch das Radikalkation, einer Rekombination der Radikale und infolgedessen zu silylierten Produkten.

Statt Cyanoarenen und Iminiumionen können auch Phthalimide und Thiophthalimide als Elektronenakzeptoren verwendet werden.^{47,48} Hier kommt es bei gelingender Desilylierung zum Angriff des entstehenden Radikals an einer Carbonylfunktion des Phthalimids, wodurch sich der korrespondierende Alkohol bildet. Es lässt sich erneut beobachten, dass bei zu hohem Oxidationspotential anstelle der Desilylierung eine Deprotonierung durch das Radikalanion stattfindet. So reagiert im Falle des Thiophthalimids nur ein silyliertes Amin, nicht aber silylierte Ether und Thioether, unter Desilylierung.⁴⁸ Wird das zu entschützensilane, das über eine CH₂-Gruppe an ein Heteroatom (N, O, S) gebunden ist,

über eine Alkylkette an das Stickstoffatom des Phthalimids gebunden, können durch die Desilylierung anellierte Ringsysteme und Makrocyclen aufgebaut werden.^{44,47,49–51} In weiteren Arbeiten an Phthalimidsystemen wurden zusätzlich Heteroatome in die Alkylketten, die das Phthalimid und die heteroatomgebundene Silylgruppe verbinden, eingebaut. Daraus können Makrozyklen aufgebaut werden, die sowohl Sauerstoffatome als auch Schwefelatome enthalten.⁵²

Eine weitere intensiv untersuchte Reaktion ist die Umsetzung von CH_2SiMe_3 -substituierten Aminen mit cyclischen Enonen (Schema 11).^{53,54} Das durch die Desilylierung gebildete Radikal greift ausschließlich am weicheren Kohlenstoff der Doppelbindung an, wodurch β -substituierte Ketone entstehen. Bei dieser Reaktion spielt das Lösemittel eine entscheidende Rolle. Während in Methanol die gewünschte Desilylierung abläuft, werden in Acetonitril ausschließlich silylierte Produkte erhalten. In Acetonitril findet nach erfolgtem SET ein Protonentransfer zwischen den Radikationen zum Ladungsausgleich statt und die gebildeten Radikale rekombinieren. Diese sehr ausgeprägte Lösemittelabhängigkeit lässt sich anhand der Polarität und dem damit verbundenen Einfluss auf die Radikationen erklären. Methanol ist ein polareres Lösemittel als Acetonitril, weswegen die Radikationen in Methanol als freie Ionen vorliegen. Das Radikalanion wird durch ein Nucleophil oder das Lösemittel desilyliert, das Radikal greift an der konjugierten Doppelbindung des Enons an und als Produkt wird das desilylierte Keton erhalten. In Acetonitril hingegen liegen die Radikationen als Kontaktionenpaar vor, was den Protonentransfer innerhalb des Ionenpaares gegenüber der Desilylierung durch ein externes Teilchen begünstigt. Gleichzeitig ist die Basizität des Radikalanions in Acetonitril stärker ausgeprägt, was für den Protonentransfermechanismus eine weitere Triebkraft ist und die Verschiebung der Reaktivität hin zu diesem ablaufenden Mechanismus unterstützt.⁵³ Durch die Anbindung der silylhaltigen Komponente an die β -Position des Enons konnten spirocyclische Verbindungen erhalten werden.⁵⁵



Schema 11. Desilylierungen an cyclischen Enonen.^{53–55}

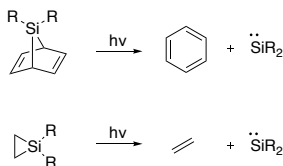
Arbeiten an offenkettigen Enonen, die die typische N-CH₂-SiMe₃-Gruppe enthalten, zeigen, dass auch hier Cyclisierungsreaktionen möglich sind.^{56,57} In diesem Fall ist es jedoch wichtig, mittels eines Sensibilisators wie Dicyanoanthracen den SET zu induzieren, da ansonsten lediglich eine Isomerisierung der Doppelbindung auftritt.⁵⁶

Beispiele zur photochemischen Spaltung der Si-C-Bindung finden sich auch an aromatischen Systemen, bei denen das Siliciumatom direkt an das aromatische System angebunden ist. So konnte photochemisch eine Trimethylsilylgruppe von Anthracen als auch von 1,3-Dimethoxybenzol abgespalten werden.^{58,59} In einer Ölemulsion gelang die photochemische Spaltung einer Si-C-Bindung in Tetraphenylsilan, das in Anwesenheit von Tetrachlorkohlenstoff zu Chlortriphenylsilan abreagiert.⁶⁰

Siliciumhaltige Norbornadiensysteme und Dreiringe sind photochemisch ebenfalls untersucht worden.^{61–70} Im Falle der teilweise anellierten und gegebenenfalls substituierten Norbornadiensysteme bildet das Siliciumatom die Brücke über den Sechsring. Photochemisch können die beiden Si-C-Bindungen gebrochen und Silylen freigesetzt werden. Zurück bleibt die aromatische Verbindung, bei der es sich je nach Anellierungsgrad um Benzol-, Naphthalin- oder Anthracenderivate handelt (Schema 12). Die Desilylierung eines einfach anellierten Norbornadiensystems wurde mittels chemisch induzierter dynamischer Kernpolarisations-NMR-Spektroskopie (chemically induced dynamic nuclear polarization, CIDNP) untersucht.⁶¹

Diese Methode wurde von Bargon *et. al.*^{71,72} und von Lawler und Ward^{73,74} im gleichen Jahr entdeckt. Bei der CIDNP-NMR-Spektroskopie werden sowohl Emissionen als auch verstärkte Absorptionen gemessen, die im Kontext von radikalischen Reaktionen auftreten. Weder bei ionischen noch bei konzertierten Reaktionen konnten Emissionen noch verstärkte Absorptionen beobachtet werden.⁷⁵ Durch den homolytischen Bindungsbruch werden elektronische Spinzustände in einem Verhältnis besetzt, das stark von der Boltzmann-Verteilung abweicht.⁷⁶ In Folge dieser Polarisierung treten Spin-Gitter-Relaxationen auf, bei denen auch die Kerne in direkter Umgebung des ungepaarten Elektrons Zustände besetzen, die erheblich von der Boltzmann-Verteilung divergieren. Durch eine Einstellung des Gleichgewichts gemäß der Boltzmann-Verteilung kommt es zu den beobachteten Emissionslinien und verstärkten Absorptionen im NMR-Spektrum.⁷⁵⁻⁸¹ Durch die CIDNP-NMR-Spektroskopie können daher Radikale indirekt beobachtet werden und im Vergleich zur ESR-Spektroskopie ist aufgrund der Signallage im NMR-Spektrum sehr leicht ersichtlich, welches Molekül einen radikalischen Mechanismus durchläuft.⁷⁵

Mithilfe der CIDNP-NMR-Spektroskopie konnten Kolesnikov *et. al.* nachweisen, dass zunächst eine Si-C-Bindung gebrochen wird und anschließend eine Spinnkehr in den Triplettzustand stattfindet. Aus dem Triplettzustand heraus spaltet sich Silylen ab und das formal zurückbleibende Diradikal stabilisiert sich unter Aromatisierung.⁶¹ Silirane können photochemisch ebenfalls Silylen absplalten, zurück bleibt in diesen Fällen ein Alken. Dabei wurde beobachtet, dass die Abwesenheit von Substituenten am Kohlenstoffgerüst des Silirans eine Freisetzung des Silylens unterbindet.⁶⁸



Schema 12. Photochemische Erzeugung von Silylenen.⁶¹⁻⁷⁰

Das einzige Beispiel für die photochemische Spaltung einer Bindung zwischen einem Siliciumatom und einem Heteroatom ist die Desilylierung eines Silylenolethers.⁸² In dieser Arbeit gelang es, selektiv den Silylenolether in Anwesenheit eines Silylethers im gleichen Molekül zu entschützen. Die Desilylierung von **1** ist das bisher einzige beschriebene Beispiel einer photochemischen Spaltung der Si-N-Bindung und wird im Folgenden näher beschrieben.⁸³

2.3 Untersuchung der Lösemittelabhängigkeiten

In den ersten Belichtungsexperimenten wurde bereits festgestellt, dass die Wahl des Lösemittels einen maßgeblichen Einfluss darauf hat, ob sich **1** unter UV-Strahlung umsetzt oder inert verhält. So konnte **1** in Dichlormethan erfolgreich desilyliert werden, in Cyclohexan konnte jedoch keine Reaktion beobachtet werden (siehe 2.1).

Die Bildung von Trimethylsilylchlorid legt nahe, dass die Chloratome des Dichlormethans einen entscheidenden Einfluss auf das Stattfinden der Reaktion haben. Diese Hypothese sollte zunächst durch eine Konzentrationsreihe überprüft werden. Dabei wurde der Volumenanteil an Dichlormethan konsequent erniedrigt, durch Cyclohexan substituiert und die Geschwindigkeit der Reaktion unter sonst konstant gehaltenen Parametern überprüft. Die Verwendung verschiedener chlorfreier und chlorhaltiger Lösemittel diene als weiterer Test dieser Hypothese (Schema 13). In einem dritten Schritt wurden die verschiedenen Halogenbenzole getestet, um einen potentiellen Einfluss der Kohlenstoff-Halogen-Bindung im Lösemittel auf die Reaktion zu untersuchen. Aufgrund ihrer koordinierenden Eigenschaften wurden sauerstoff- oder stickstoffhaltige Lösemittel von der Untersuchung ausgenommen.

Zunächst wurde **1** in reinem Dichlormethan vollständig belichtet. Danach wurde in verschiedenen Lösemittelverhältnissen der Volumenanteil an Dichlormethan zunehmend verringert und durch Cyclohexan ersetzt. Der Einfluss auf den Reaktionsfortschritt wurde bei gleicher eingesetzter Menge an **1** und gleicher Belichtungsdauer überprüft (Abb. 1).

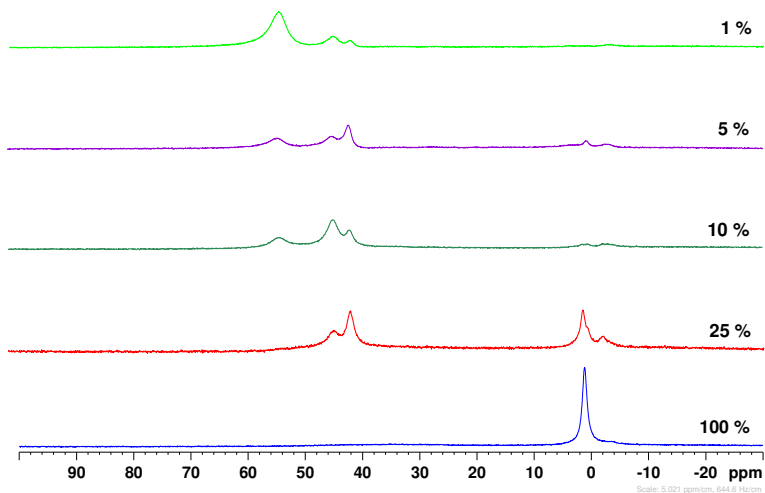


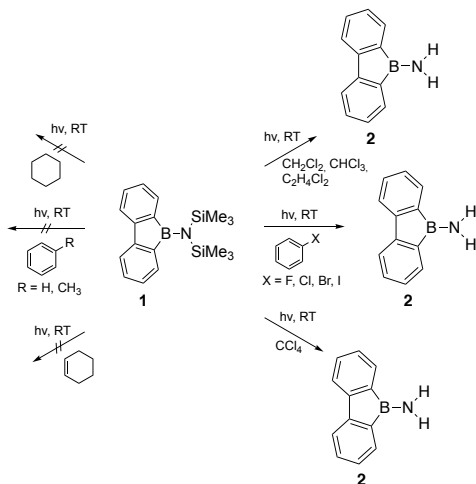
Abb. 1. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR nach der Belichtung von **1** in reinem Dichlormethan (blau), 25% (rot), 10% (dunkelgrün), 5% (violett) und 1% (hellgrün) Dichlormethan.

Die Messung mit einem Anteil von 5% Dichlormethan sticht etwas aus der Reihe heraus. Allerdings sind Abweichungen über die Summe vieler Belichtungen hinweg normal. Einerseits führt bei den verwendeten Mengen eine leichte Abweichung bei der Einwaage bereits zu verhältnismäßig starken Konzentrationsunterschieden, andererseits variiert die Glasstärke mancher J.-Young-Röhrchen. Trotz dieser Abweichung ist der klare Trend zu erkennen, dass mit sinkendem Anteil an Dichlormethan die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt. Erst bei einem Prozent Dichlormethan ist nahezu kein Ablauf der Reaktion mehr zu beobachten. Das Ablaufen der Reaktion scheint direkt mit der Wahrscheinlichkeit zu korrelieren, dass ein zuvor angeregtes Molekül **1** auf ein Teilchen Dichlormethan trifft. Mit sinkender Konzentration des Dichlormethans sinkt die Trefferwahrscheinlichkeit, sodass angeregte Moleküle von **1** die Energie wahrscheinlicher wieder auf ande-

rem Weg abgeben und keine Desilylierung stattfindet.

Mit den halogenfreien Lösemittel Benzol und Toluol wurden zwei aromatische Lösemittel getestet, wobei Toluol zusätzlich noch über eine Seitenkette verfügt, die weitere Reaktionsmöglichkeiten erlaubt. Zusätzlich wurde die Belichtung auch in Cyclohexen durchgeführt, da hier eine isolierte Doppelbindung vorliegt, die sowohl gegenüber Radikalen als auch Kationen reaktiv ist. Entsprechend der initialen Vermutung verhält sich **1** in allen drei Lösemitteln inert (Schema 13).

Die chlorhaltigen Lösemittel Chloroform, Dichlorethan und Tetrachlorkohlenstoff wurden in einem weiteren Schritt getestet (Schema 13). Besonders interessant ist in dieser Reihe Tetrachlorkohlenstoff, da in diesem Fall keine H-Atome im Lösemittel vorhanden sind, die nach dem Bruch der Si-N-Bindung das Stickstoffatom absättigen können. Da sowohl die Trimethylsilylgruppen als auch die Glaswand potentielle Wasserstoffquellen darstellen, besteht hier die Möglichkeit, dass unbekannte Reaktionen auftreten können. Die gemessenen ^{11}B -NMR-Spektren der Belichtungen in all diesen Lösemitteln zeigen den gleichen Verlauf wie in Dichlormethan. Es sind keine zusätzlichen Produkte zu sehen. Dadurch ist klar, dass das Lösemittel zwar eine mögliche Quelle für Wasserstoffatome ist, sicherlich aber nicht die einzige sein wird.



Schema 13. Belichtung von **1** in verschiedenen Lösemitteln.⁸³

Dann wurden die vier verschiedenen Halogenbenzole (F, Cl, Br, I) getestet. In einem ersten Versuch wurde **1** in reinem Brombenzol belichtet. Der Umsatz erfolgte dabei so schnell, dass in allen folgenden Versuchen eine Mischung aus gleichen Volumenanteilen Benzol und Halogenbenzol verwendet wurde. Die Desilylierung von **1** läuft in allen Halogenbenzolen ab (Schema 13). In den gemessenen ²⁹Si- als auch den ¹H-NMR Spektren sind die Signale der jeweiligen Trimethylsilylhalogenide sichtbar. Im Falle von Fluorbenzol kann zusätzlich im ¹⁹F-NMR ein Signal für Trimethylsilylfluorid beobachtet werden. Es treten dabei keine unerwarteten Signale in den gemessenen ¹¹B-NMR-Spektren auf, die auf weitere Produkte hindeuten würden. Daher scheint der Mechanismus unabhängig von den verwendeten Halogenatomen zu sein.

Die Reaktionsgeschwindigkeit zeigt dabei eine klare Abhängigkeit vom eingesetzten Halogenbenzol. Mit steigender Periode nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zu, sodass mit Iodbenzol bereits nach wenigen Minuten ein verhältnismäßig weit vorgeschrittener Umsatz zu beobachten ist. Wird hingegen Fluorbenzol eingesetzt, muss mehrere Stunden belichtet werden, um die Bildung von Tri-

methylsilylfluorid mittels NMR-Spektroskopie überhaupt nachweisen zu können.

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom eingesetzten Halogenbenzol korreliert sowohl mit der Stärke der Kohlenstoff-Halogen-Bindung der Halogenbenzole als auch mit deren Reduktionspotentialen (Tabelle 1).⁸⁴⁻⁸⁶

	Fluorbenzol	Chlorbenzol	Brombenzol	Iodbenzol
Bindungsenthalpie ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)	127.2	97.1	84	67
Reduktionspotential (V)	-2.97	-2.76	-2.43	-1.91

Tabelle 1. Bindungsenthalpien der Hal-C-Bindung und Reduktionspotentiale der Halogenbenzole.⁸⁴⁻⁸⁶

Der sehr langsame Ablauf der Reaktion in Fluorbenzol deutet auf die Grenze der energetischen Triebkraft der Desilylierung hin. Dadurch kann theoretisch anhand der Reduktionspotentiale oder Bindungsenthalpien anderer halogenierter Lösemittel abgeschätzt werden, ob und wie schnell der Umsatz während einer Belichtung ablaufen würde.

Die Ergebnisse der Belichtung in Tetrachlorkohlenstoff werfen die Frage auf, ob nach den Belichtungen in anderen Lösemitteln die Wasserstoffatome im Produkt tatsächlich vom jeweils eingesetzten Lösemittel stammen. Die Belichtung in einem deuterierten Lösemittel und anschließende Messung eines ^2D -NMR-Spektrums kann hierüber Aufschluss geben. Das Signal der am Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome nach vollständiger Belichtung liegt bei 4.29 ppm, weswegen sich Chloroform mit einer chemischen Verschiebung von 7.26 ppm als Lösemittel anbietet.

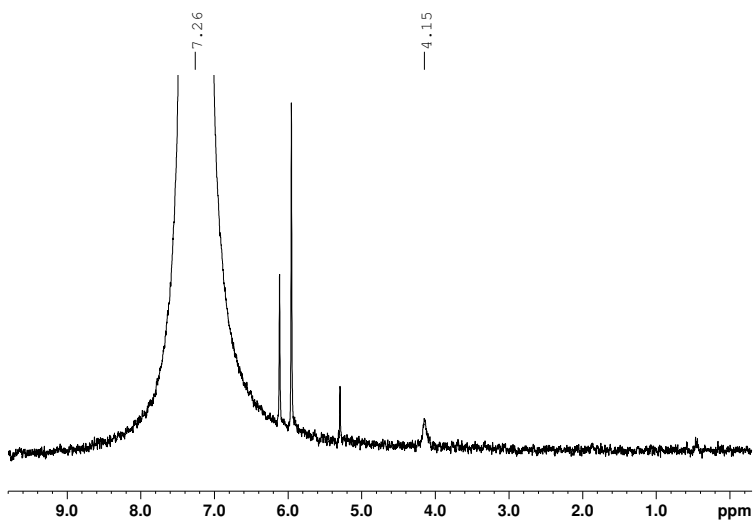


Abb. 2. $^2\text{D-NMR}$ der Belichtung von **1** in CDCl_3 .

Neben einem sehr intensiven Signal von deuteriertem Chloroform und anderen deuterierten chlorhaltigen Lösemitteln ist bei 4.15 ppm ein breites Singulett zu erkennen (Abb. 2). Sowohl die Lage als auch die Form des Signals ist in guter Übereinstimmung mit dem Signal im $^1\text{H-NMR}$. Das Lösemittel ist folglich eine potentielle Quelle der Wasserstoffatome, wenngleich auch nicht die einzige.

2.4 Mechanismus der Desilylierung

Durch die Belichtungsexperimente bei verschiedenen Wellenlängen ist eindeutig, dass der erste Schritt der Reaktion die Anregung des Edukts **1** sein muss. Ebenfalls klar ist, dass es zu einem Bruch der Si-N-Bindung in **1** als auch der C-X-Bindung (X=F, Cl, Br, I) im Lösemittel kommen muss und sich das zugehörige Trimethylsilylhalogenid bildet.

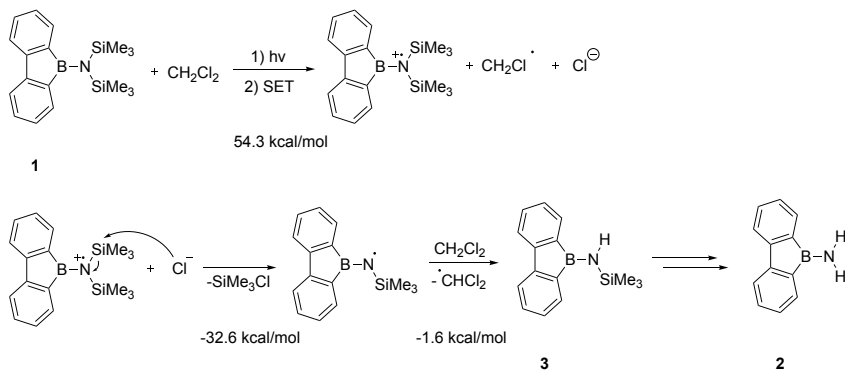
Würde die Anregung von **1** direkt einen homolytischen Bindungsbruch der Si-N-Bindung induzieren, wäre fraglich, warum die Desilylierung in Cyclohexan nicht abläuft. Selbst wenn die Energiebilanz der Abstraktion eines Wasserstoffatoms aus Cyclohexan endotherm ist, bieten sowohl nicht umgesetztes Edukt als auch die Glaswand potentielle Abstraktionsmöglichkeiten. Das Resultat der Belichtung in Tetrachlorkohlenstoff zeigt, dass dies nicht nur theoretische, sondern tatsächliche Optionen sind. Daher scheint das Lösemittel direkt nach der Anregung von **1** in den Mechanismus involviert zu sein.

Analog zu den in der Literatur beschriebenen photochemischen Desilylierungen wäre ein SET von **1** auf das Lösemittel denkbar. Daraus resultieren formal das Radikalkation von **1** und das Radikalanion des Lösemittels. Alkylhalogenide spalten das Halogenid konzertiert mit dem SET ab, sodass die Radikalanionen nicht beobachtbar sind.⁸⁷ Anders verhält es sich bei den Arylhalogeniden. Fluor-, Chlor- und Brombenzol unterliegen einem sequentiellen Mechanismus, bei dem zunächst das Radikalanion gebildet wird und dieses im zweiten Schritt dissoziiert.^{87,88} Iodbenzol ist ein Sonderfall, das in Abhängigkeit des Potentials des Elektronendonors zwischen beiden Mechanismen wechselt.⁸⁷⁻⁸⁹

Experimentelle Befunde zeigen, dass die gemessenen Dissoziationsgeschwindigkeiten der Radikalanionen chlorierter Biphenyle, Naphthaline und Anthracene langsamer sind als die der bromierten Spezies.⁹⁰ Im Falle von Naphthalin ist zusätzlich die Dissoziationskonstante des iodierten Radikalanions dokumentiert.⁹⁰ Entsprechend den Erwartungen dissoziiert das Radikalanion des 1-Iodnaphthalins noch schneller als das des 1-Bromnaphthalins.⁹⁰ Die Kombination dieser Ergebnisse ergibt ein stimmiges Bild mit dem zuvor beobachteten Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb der Halogenbenzole.

Gemäß den in der Literatur beschriebenen Reaktionen reichen bereits schwache Nucleophile aus, um die Si-C-Bindung in Radikalkationen zu brechen.^{21,24,37,40} Die Si-N-Bindung ist mit $76.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ⁹¹ eine schwache Bindung in **1** und kann durch das erzeugte Halogenid angegriffen werden. Das Ergebnis eines solchen Angriffs ist das beobachtete Trimethylsilylhalogenid und das einfach desilylierte Radikal von **1**. Das generierte Radikal kann durch die Abstraktion eines Wasserstoffatoms aus verschiedenen verfügbaren Quellen weiterreagieren und **3** bilden. Eine wiederholte Abfolge der eben beschriebenen Reaktionssequenz führt zur vollständigen Desilylierung und Bildung von **2**.

Der postulierte Mechanismus wurde quantenchemisch näher untersucht (Schema 14). Dazu wurden DFT-Rechnungen auf B3LYP-Niveau mit einem 6-311+G** Basissatz durchgeführt. Zur Simulation des Lösemittels wurde ein polarisierbares Kontinuumsmodell angewandt. Gemäß den durchgeführten Rechnungen beträgt die Energiebilanz für einen SET von **1** auf Dichlormethan mit einem konzertierten Zerfall von Dichlormethan in ein Chloridanion und ein Chlormethylradikal $54.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die experimentellen Befunde legen nahe, dass diese Barriere durch den Energieeintrag der photochemischen Anregung von **1** überwunden werden kann. Der anschließende heterolytische Bruch der Si-N-Bindung im Radikalkation ist ebenfalls endergon und benötigt $16.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Bildung von Trimethylsilylchlorid aus den Ionen hingegen ist mit $-48.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ stark exergon. Die Bilanz für diesen Zwischenschritt liegt bei $-32.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, wodurch insgesamt Energie freigesetzt wird. Die Abspaltung eines H-Atoms durch das stickstoffzentrierte Radikal aus Dichlormethan ist ebenfalls ein energieliefernder Prozess, bei dem weitere $-1.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ frei werden. Insgesamt liegt die Energiebilanz der Reaktion bei $20.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ und ist endergon.



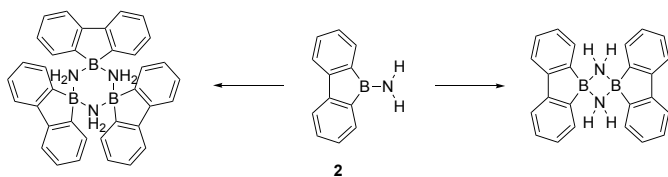
Schema 14. Mechanismus der photochemischen Desilylierung von **1**.⁸³

Bei weiterer Belichtung entsteht ein Oligomer, bei dem unklar ist, ob es sich um das Dimer oder das Trimer handelt (Schema 15). Die Berechnung der ^{11}B -chemischen Verschiebungen des Dimers und Trimers variieren nur geringfügig voneinander. Der berechnete Unterschied beträgt 1.9 ppm. Da die Signale im ^{11}B -NMR breit und die Rechnungen nicht exakt genug sind, kann hieraus keine Unterscheidung zwischen Dimer und Trimer erfolgen. Die Dimerisierung ist ein um $1.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ endothermer Prozess. Im Gegensatz dazu ist die Trimerisierung zwar exotherm um $-0.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, entropisch aber ungünstiger als die Dimerisierung. In der gesamten Betrachtung ist die Dimerisierung daher mit $15.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ zwar endergon, die Trimerisierung mit $27.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ jedoch deutlich stärker endergon.

Wird das Oligomer massenspektrometrisch untersucht, ist im EI-Spektrum das Monomer eindeutig nachweisbar. Neben dem Monomer sind keine weiteren Produkte detektierbar, die auf eine andere photochemisch induzierte Reaktion von **2** hindeuten würden. Dieser Befund deckt sich mit den erhaltenen NMR-Spektren, die zwar eine starke Veränderung der chemischen Verschiebung des Signals im ^{11}B -NMR zeigen, im ^1H -NMR und im ^{13}C -NMR aber nur geringfügige Änderungen der chemischen Verschiebung der Signale aufweisen.¹⁷ Aufgrund der leicht eintretenden Fragmentierung unter den vorherrschenden Beding-

ungen einer Elektronenionisation ist es plausibel, dass kein Oligomer eindeutig und in hoher Intensität detektiert werden kann. In Spuren wurde in niedrigauflösenden Massenspektren das Signal des Dimers beobachtet, wohingegen das Signal des Trimers nicht beobachtbar ist. Es konnte keine hochauflösende Messung durchgeführt werden, da dafür die Intensität des Signals zu gering war.

Die Untersuchung des Oligomers unter liquid injection field desorption/ionisation (LIFDI)-Bedingungen ist etwas aufschlussreicher. Dort kann neben dem Monomer **2** auch das Radikalkation des Dimers beobachtet werden. Die Intensität des Signals des Dimers ist dabei höher als die des Monomers **2**. Leider konnte auch hier keine hochauflösende Messung durchgeführt werden. Dennoch deuten die gemessenen Spektren stark auf die Existenz des Dimers hin.



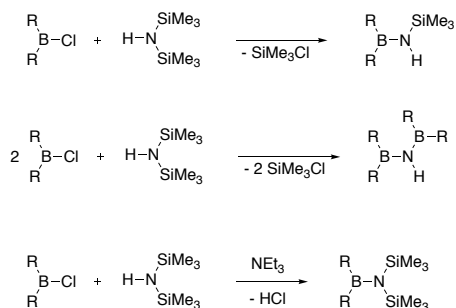
Schema 15. Reaktion von **2** zu dessen Dimer und Trimer.⁸³

Die Indizien deuten darauf hin, dass eine Dimerisierung wahrscheinlicher ist als eine Trimerisierung, auch wenn leider nach wie vor kein endgültiger Beweis für die Bildung des Dimers vorliegt.

2.5 Unabhängige Synthese und Belichtung von 9-Trimethylsilylamino-9-borfluoren

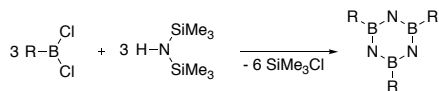
Bei der Belichtung erzeugtes **3** konnte nicht komplett aufgereinigt werden. Durch zu ähnliche Löslichkeiten und Flüchtigkeiten von **3** und **1** konnte weder durch Sublimation noch durch Extraktion eine vollständig reine Probe von **3** nach einer unvollständigen Desilylierung erhalten werden.¹⁷ Daher ist eine unabhängige Synthese von **3** hilfreich, um einen weiteren Nachweis für die Entstehung von **3** bei der Belichtung von **1** zu generieren.

Die Synthese von N-Trimethylsilylamino-boranen gelingt durch die äquimolare Umsetzung monochlorierter Borane mit Hexamethyldisilazan unter Abspaltung von Trimethylsilylchlorid.^{92–96} Werden zwei Äquivalente des monochlorierten Borans eingesetzt, können häufig beide Trimethylsilylgruppen des Azans substituiert werden.^{92,93,96} Im Falle sterisch besonders anspruchsvoller Substituenten des Borans kann diese zweite Substitution trotz entsprechender Molverhältnisse unterbunden werden.⁹⁵ Interessanterweise kann die Reaktivität durch die Anwesenheit einer Stickstoffbase wie Triethylamin vollkommen verändert werden. Statt einer Abspaltung von Trimethylsilylchlorid wurde die Bildung des bisilylierten Aminoborans unter HCl-Abspaltung beobachtet (Schema 16).⁹⁷



Schema 16. Reaktion eines Monochlorborans mit Hexamethyldisilazan unter verschiedenen Bedingungen.^{92–97}

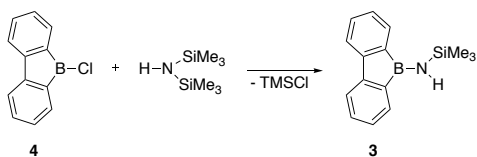
Werden stattdessen dichlorierte Borane eingesetzt, bilden sich substituierte Borazine (Schema 17).^{92,98-100}



Schema 17. Reaktion eines Dichlorborans mit Hexamethyldisilazan unter Borazinbildung.^{92,98-100}

Eine Ausnahme hiervon bildet ein phenoxysubstituiertes Dichlorboran, das mit Hexamethyldisilazan lediglich zum N-Trimethylsilylaminoboran reagiert, aber kein Borazin bildet.¹⁰¹ Im Falle des ethylsubstituierten Dichlorborans wurde neben dem erwarteten B,B',B''-Triethylborazin auch ein N-Trimethylsilyl-B,B',B''-Triethylborazin isoliert.⁹⁸ Bei der Umsetzung von Phenyldichlorboran und Hexamethyldisilazan bei tiefer Temperatur in Benzol wurde ausschließlich das B,B',B''-Triphenylborazin erhalten, in Toluol bei etwas höherer Temperatur entstand zusätzlich das monosilylierte Triphenylborazin in gleichen Anteilen.¹⁰⁰ Diese beiden Fälle als auch die zuvor beschriebene Veränderung der Reaktivität durch die Anwesenheit von Triethylamin zeigen, dass zwar die Abspaltung von Trimethylsilylchlorid bei der Reaktion von Chlorboranen mit Hexamethyldisilazan bevorzugt ist, die Abspaltung von HCl jedoch eine Konkurrenzreaktion ist, die durch leicht veränderte Bedingungen in signifikantem Ausmaß auftreten kann.

Die Umsetzung von **4** mit Hexamethyldisilazan wurde von Biswas durchgeführt, jedoch nicht genauer untersucht.¹⁰² Abgesehen von dem kristallographischen Nachweis des Dimers von **2** wurde keine Analytik der Reaktion durchgeführt. Der Mechanismus der Bildung des Dimers von **2** während dieser Reaktion ist unklar.



Schema 18. Unabhängige Synthese von **3** ausgehend von **4** mit Hexamethyldisilazan.

Die Synthese von **3** durch die Umsetzung von **4** mit Hexamethyldisilazan gelingt in Hexan (Schema 18). Die Edukte reagieren innerhalb einer Stunde bei Raumtemperatur unter Abspaltung von Trimethylsilylchlorid zum gewünschten Produkt. Die Reaktion weist eine starke Lösemittelsensitivität auf. Werden die Edukte in Dichlormethan oder Benzol zur Reaktion gebracht, sind im ^{11}B -NMR sowohl die Signale von **1** bei 53 ppm als auch von **2** bei 41 ppm deutlich zu erkennen (Abb. 3).

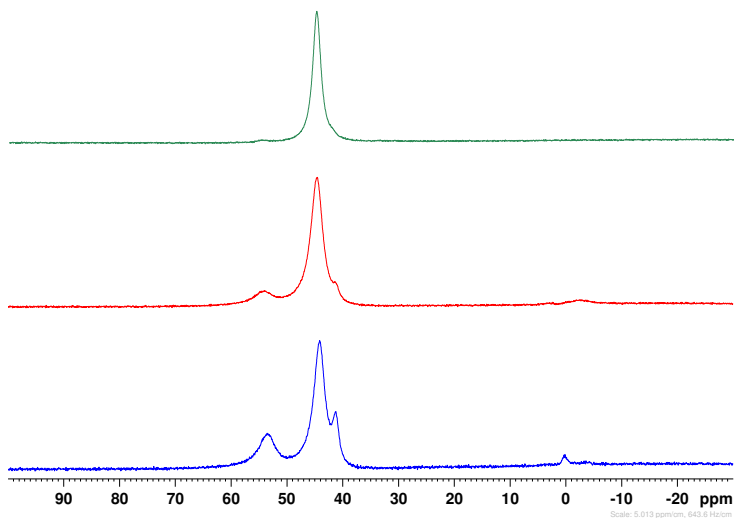


Abb. 3. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR der Reaktion von **4** mit Hexamethyldisilazan in Dichlormethan (blau), Benzol (rot) und Hexan (grün).

Die Bildung von **3** unter Abspaltung von Trimethylsilylchlorid als auch die Bildung von **1** unter Abspaltung von HCl sind in Einklang mit den zuvor beschriebenen vergleichbaren Reaktionen in der Literatur. Der dabei entstehende Chlorwasserstoff kann mit **3** unter Bildung von Trimethylsilylchlorid zu **2** abreagieren. Alternativ kann natürlich auch **1** mit HCl zu **3** reagieren, allerdings ist die Reaktion mit **3** der statistisch wahrscheinlichere Fall. Die Reaktion der intermediär entstehenden Salzsäure mit **1** und **3** scheint deutlich langsamer abzulaufen als die Reaktion des Hexamethyldisilazans mit **4**. Wurden die Proben nach 24 Stunden erneut gemessen, war das Signal von **2** bei 41 ppm etwas intensiver, während vor allem das Signal von **3** entsprechende Intensitätsverluste aufwies. Eine weitere Messung ein paar Tage später zeigte keine weitere Veränderung der Zusammensetzung, was auf ein vollständiges Abreagieren des Chlorwasserstoffs

hindeutet.

Die Menge des eingesetzten Silazans beeinflusst die Produktzusammensetzung dabei zunächst nicht. Werden zwei Äquivalente des Silazans verwendet, ergeben sich bei den Messungen eine Stunde nach Beginn der Reaktion die gleichen Produktzusammensetzungen in den jeweiligen Lösemitteln. Allerdings bleiben die Produktzusammensetzungen konstant, was auf einen Abfang des sonst noch frei vorliegenden HCl durch überschüssiges Silazan hindeutet. Interessanterweise konnte die Bildung von **2** trotz des Überschusses an Silazan nicht vollständig unterbunden werden. Auch der Versuch, durch die Zugabe anderer Stickstoffbasen wie Pyridin oder Dimethylethylamin die frei werdende Säure zu binden und damit die Bildung von **2** zu unterdrücken, scheitert. Die Stickstoffbasen weisen eine zu hohe Nucleophilie auf und koordinieren direkt an das Boratom von **4**. Das so stabilisierte **4** ist gegenüber Hexamethyldisilazan vollkommen inert.

Wird die Reaktion in Hexan in erhöhter Konzentration durchgeführt, bildet sich während der Reaktion ein farbloser Niederschlag. Der isolierte Feststoff löst sich leicht in Dichlormethan. Im ^{11}B -NMR ist **2** als Hauptprodukt bei 41.2 ppm zu sehen (Abb. 4). Ein weiteres Signal bei 0.2 ppm weist auf die Existenz einer vierfach koordinierten Borspezies hin.

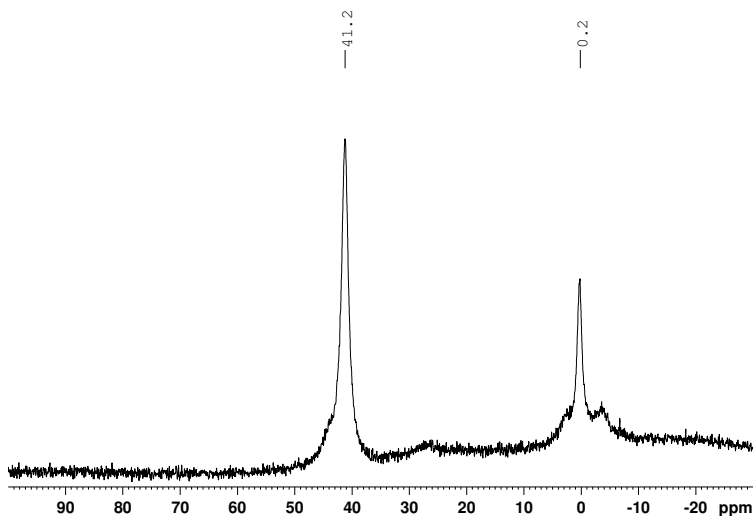


Abb. 4. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR des gebildeten Feststoffs.

Theoretisch könnte sich das Dimer von **2** bilden, zumal Biswas dieses Molekül aus dieser Reaktionsmischung nach langer Zeit isolieren konnte.¹⁰² Allerdings wird bereits bei der Belichtung von **1** aufgrund der existierenden Datenlage vermutet, dass sich als finales Produkt das Dimer von **2** bildet. Dieses finale Produkt weist eine ^{11}B -chemische Verschiebung von 1.1 ppm auf. Die gemessenen Verschiebungen beider Verbindungen weichen mit 0.9 ppm zu stark voneinander ab, als dass es sich um die gleiche Verbindung handeln könnte. Das monomere **2** ist in Lösung stabil und dimerisiert nicht spontan. Eine photochemisch angelegte Dimerisierung erscheint daher plausibler als eine spontane Dimerisierung bei Raumtemperatur. Ebenfalls im Widerspruch stehen die erhebliche Menge der vierfach koordinierten Borspezies im erhaltenen Feststoff zu dem einzelnen Einkristall, den Biswas nach mehreren Wochen aus der Reaktionsmischung iso-

lierte.¹⁰² In der Summe erscheint es naheliegender, dass das Dimer bei der Photolyse von **1** erhalten wird, auch wenn bisher kein endgültiger Nachweis erbracht werden konnte. Letztlich wurde die Struktur der aufgetretenen vierfach koordinierten Borspezies nicht bestimmt, da die Verbindung nicht von dem in größeren Anteilen vorliegenden **2** abgetrennt werden konnte.

Unabhängig synthetisiertes **3** sollte sich bei der Belichtung bei $\lambda = 254 \text{ nm}$ genauso verhalten wie während der Belichtung generiertes **3**. In einem letzten Schritt wurde daher eine Hexanlösung des Produkts nach der Synthese mit Dichlormethan gemischt und bei $\lambda = 254 \text{ nm}$ belichtet. Die Belichtung verläuft analog zur Belichtung von in situ generiertem **3**, es bilden sich die erwarteten Signale im ^{11}B -NMR (Abb. 5).

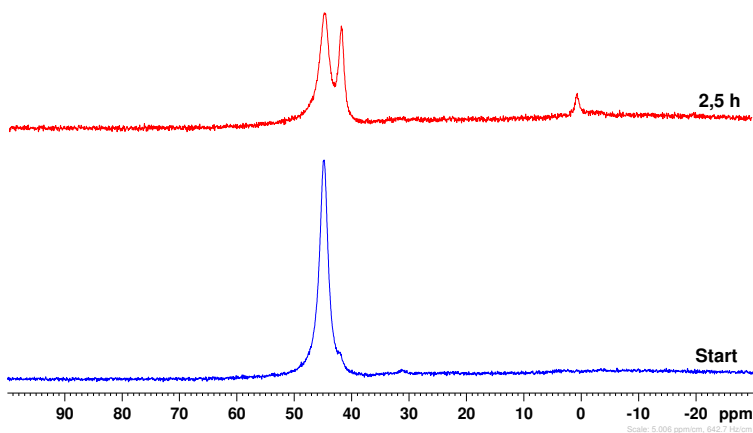


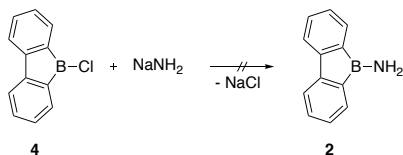
Abb. 5. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **3** (rot) und nach 2,5 stündiger Belichtung bei $\lambda = 254 \text{ nm}$ (blau).

2.6 Umsetzung von 9-Chloro-9-borfluoren mit Natriumamid

Analog zur unabhängigen Synthese von **3** sollte auch eine unabhängige Synthese von **2** ausgehend von **4** getestet werden. Dies würde einen Spektrenvergleich ermöglichen und einen weiteren Nachweis für die Entstehung von **2** bei der Belichtung von **1** erbringen.

Zur Substitution eines Chlor- oder Bromatoms durch eine Aminofunktion am Boratom organischer Verbindungen finden sich in der Literatur zwei verschiedene Syntheserouten. Das Edukt wird, häufig bei tiefer Temperatur, gelöst und direkt mit flüssigem oder gasförmigem Ammoniak oder dem gewünschten Amin versetzt.^{103–110} Alternativ kann das Amin zuerst durch eine starke Base wie *n*-Butyllithium deprotoniert und somit in ein starkes Nucleophil überführt werden, das im Folgenden das Halogenatom am Bor substituiert.^{107,110,111} Deprotonierte Amine sind selbst ebenfalls starke Basen, sodass hierbei Eliminierungen als Nebenreaktionen auftreten können.¹¹²

Aufgrund der hohen Hydrolyseempfindlichkeit von **4** in Kombination mit den eher geringen Stoffmengen erscheint die Aminierung durch Ammoniak nicht praktikabel. Zudem kann bei **4** keine Eliminierung als Nebenreaktion auftreten, weswegen **4** direkt mit Natriumamid umgesetzt werden soll (Schema 19).



Schema 19. Potentielle alternative Syntheseroute von **2** ausgehend von **4**.

Da das Boratom in **4** sehr Lewis-acid ist, können keine koordinierenden Lösemittel, die ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom enthalten, verwendet werden. Chlorierte Lösemittel sind ebenfalls ungeeignet, da sie mit einer starken Base unter Carbenbildung reagieren. Entsprechend können neben den aliphatischen

nur noch aromatische Lösemittel verwendet werden. Von diesen beiden Optionen erscheinen die aromatischen Lösemittel geeigneter, da sich Salze in ihnen besser lösen lassen. Für die durchgeführten Experimente wurde daher auf deuteriertes Benzol zurückgegriffen.

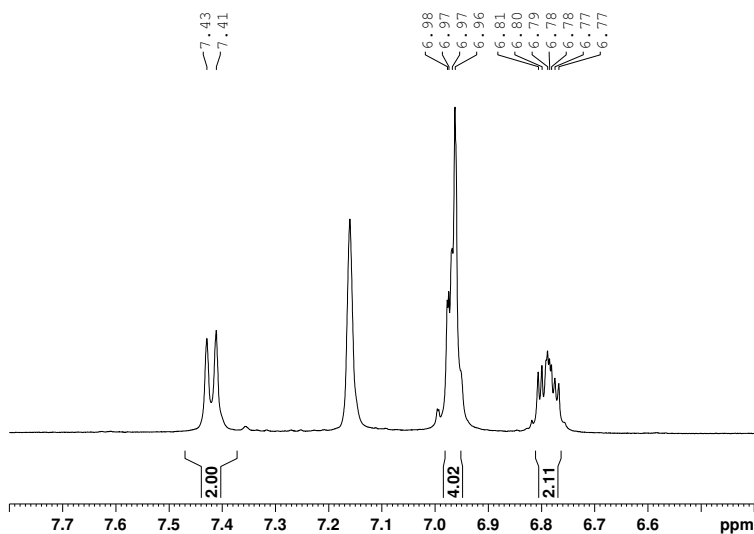


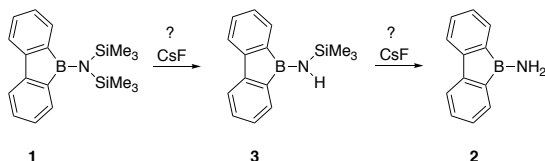
Abb. 6. Versuchter Umsatz von **4** mit Natriumamid in C_6D_6 .

Die Löslichkeit von Natriumamid in Benzol ist gering. Für ein erfolgreiches Ablaufen der Reaktion wäre daher zu erwarten, dass an der Phasengrenze eine Entfärbung der gelben Lösung von **4** zu beobachten ist und die Reaktion langsam voranschreitet. Nach 24 Stunden ist das Gemisch unverändert gelb gefärbt und zeigt keine Aufhellung. Sowohl im ^{11}B - als auch im 1H -NMR-Spektrum sind keine neuen Signale detektierbar (Abb. 6). Mehrstündiges Erhitzen auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ bringt keine Verbesserung. Während im 1H -NMR keine Veränderungen beobachtbar

sind, entstehen im ^{11}B -NMR mehrere Signale geringer Intensität. Allerdings liegen diese Signale nicht bei der erwarteten Verschiebung von **2** bei $\delta = 41\text{ppm}$ und deuten auf eine undefinierte thermische Zersetzung von **4** hin. Die Löslichkeit des Natriumamids scheint zu gering zu sein, um einen messbaren Ablauf der Reaktion zu ermöglichen.

2.7 Umsetzung von 9-Bis(trimethylsilyl)amino-9-borafluoren mit Caesiumfluorid

Die fluoridinduzierte Desilylierung organischer Verbindungen ist seit den Siebzigerjahren eine etablierte Methode und wurde in vielfältigen Reaktionen eingesetzt.¹¹³ Es ist fraglich, ob **1** ebenfalls durch Fluoridionen desilyliert werden kann (Schema 20). Daher sollte im Folgenden die Reaktivität von **1** gegenüber Fluoridionen untersucht werden.



Schema 20. Potentielle Alternative zur Desilylierung von **1**.

Die Entschützung von Silylenolethern,^{114,115} die Erzeugung resonanzstabilisierter Allylanionen¹¹⁶ oder Acetatanionen^{117–119} aus α -silylierten Vorstufen als auch die Erzeugung verschiedener Ylide^{120–123} sind gut untersuchte Anwendungen dieser Reaktivität. Synthetisch ebenso bedeutsam ist die fluoridinduzierte Eliminierung, die bei Anwesenheit einer geeigneten Abgangsgruppe in α - oder β -Position auftritt. Durch α -Eliminierungen können Carbene erzeugt werden,^{124,125} während β -Eliminierungen zur Ausbildung einer π -Bindung und somit zu Alkenen oder Alkinen führen.^{126–129}

Besonders hervorzuheben ist die fluoridinduzierte Synthese von Arinen aus ortho-Silylaryltriflaten.¹³⁰ Diese milde Methode hat maßgeblich dazu beigetragen, dass Arine als reaktive Zwischenstufe in organischen Synthesen nutzbar und viele Verbindungen, insbesondere Naturstoffe, leichter darstellbar wurden.¹³¹ Während sich zahlreiche Beispiele für die Spaltung der Si-C-Bindung finden lassen, gibt es nur wenige Beispiele für eine fluoridinduzierte Spaltung einer Si-N-Bindung.¹³² In den beschriebenen Fällen werden Tetraalkylammoniumfluoride

eingesetzt, die vollständige Desilylierung eines arylsubstituierten Bis(trimethylsilyl)amins gelingt in kurzer Zeit in sehr guten Ausbeuten.¹³³

Alkylammoniumfluoride weisen häufig noch geringe Spuren von Feuchtigkeit auf, die die Desilylierungsversuche von **1** empfindlich stören können. Im Gegensatz dazu kann Caesiumfluorid einfach vollständig getrocknet werden, fällt aber in der Löslichkeit hinter den Alkylammoniumfluoriden zurück. Die höchste Löslichkeit von Caesiumfluorid wird in Acetonitril erreicht, das jedoch an das Lewis-acide Boratom von **1** koordiniert und daher die Reaktion behindern würde.¹³⁴ Die sinnvollste Option erscheint unter diesen Voraussetzungen die Verwendung von Caesiumfluorid in einem polaren nicht-koordinierenden Lösemittel. Die verringerte Löslichkeit wird durch eine längere Reaktionszeit kompensiert und Nebenreaktionen werden so vermieden.

Die folgenden Versuche wurden, sofern nicht anders erwähnt, in deuteriertem Dichlormethan durchgeführt. Dazu wurde **1** in verschiedenen Ansätzen mit einem, zwei, drei und fünf Äquivalenten Caesiumfluorid umgesetzt. Beim Umsatz mit einem Äquivalent kann **1** nicht vollständig desilyliert werden. Sollte die Aktivierungsenergie der ersten Desilylierung niedriger sein als die der zweiten, sollte sich primär **3** bilden und **1** nahezu vollständig umgesetzt werden. Der Anteil an **2** würde dem von nicht umgesetzten **1** entsprechen. Bei einer niedrigeren Barriere für die zweite Desilylierung wäre ein nur geringfügig niedrigerer Anteil an **2** im Verhältnis zu **3** zu erwarten, dafür würde etwa die Hälfte des Edukts nicht umgesetzt werden. Sollten beide Barrieren ähnlich hoch sein, führt eine statistische Verteilung zu **3** als Hauptprodukt, wobei sowohl **1** als auch **2** in ähnlichen Anteilen vorliegen würden.

Sobald zwei oder mehr Äquivalente eingesetzt werden, ist ein vollständiger Umsatz zu **2** zu erwarten, wobei aufgrund der geringen Löslichkeit nicht zwingend eine steigende Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten ist.

Entgegen der Erwartungen konnten unabhängig von den eingesetzten Äquivalenten an Caesiumfluorid weder die monosilylierte Verbindung **3** bei 44 ppm noch das vollständige desilylierte **2** bei 41 ppm beobachtet werden (Abb. 7). Stattdessen entstehen Verbindungen, die im ¹¹B-NMR zunächst ein Signal bei 9 ppm und im weiteren Verlauf bei 3 ppm erzeugen. Ein weiteres Signal bei -10 ppm

ist nach zwei Wochen ebenfalls zu erkennen. Alle Signale deuten auf vierfach koordinierte Borspezies hin. Theoretisch wäre es möglich, dass Fluoridanionen an die desilylierten Produkte koordinieren. In diesem Fall müsste bereits zu Beginn Trimethylsilylfluorid im ^1H -NMR-Spektrum und im ^{19}F -NMR-Spektrum nachweisbar sein. Fraglich wäre dann aber, weshalb drei neue Signale im ^{11}B -NMR zu beobachten sind, da nach einer vollständigen Desilylierung keine weitere Reaktion ablaufen sollte. Eine spontane Oligomerisierung des desilylierten Produkts tritt bereits ohne koordinierende Anionen nicht ein und ist durch eine potentielle Koordination noch weniger erwartbar.

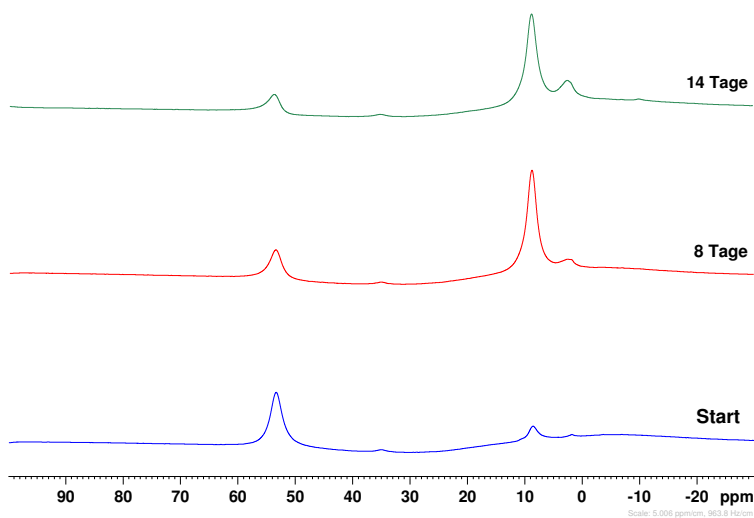


Abb. 7. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR der Umsetzung von **1** mit 1 Äquivalent CsF in CD_2Cl_2 , direkt nach der Zugabe (grün), nach 8 Tagen (rot) und nach 14 Tagen (blau).

Trimethylsilylfluorid erzeugt im ^{19}F -NMR ein Multiplett bei -157.8 ppm.¹³⁵ In den gemessenen ^{19}F -NMR-Spektren ist nach 8 Tagen neben mehreren anderen Signalen höherer Intensität ein kleines Signal in diesem Bereich sichtbar (Abb 8). Zu diesem Zeitpunkt ist das Signal bei 9 ppm im ^{11}B -NMR bereits das intensivste Signal. Während sich bei der nächsten Messung wenig im ^{11}B -NMR verändert, nimmt die Intensität des Signals, dem Trimethylsilylfluorid im ^{19}F -NMR zugeordnet wird, stark zu. In Anbetracht der nicht kongruenten Signalintensitätsveränderungen kann das Signal bei 9 ppm im ^{11}B -NMR nicht zu einer monosilylierten, durch Fluoridkoordination vierfach koordinierten Borspezies passen. Denkbar wäre, dass das Signal bei 9 ppm im ^{11}B -NMR dem fluoridkoordinierten Edukt und das Signal bei 3 ppm im ^{11}B -NMR einer monosilylierten fluoridkoordinierten Verbindung zuzuordnen wäre. Hierfür sollte eine entsprechender Verlauf der Abnahme des Signals der TMS-Gruppen im ^1H -NMR beobachtbar sein.

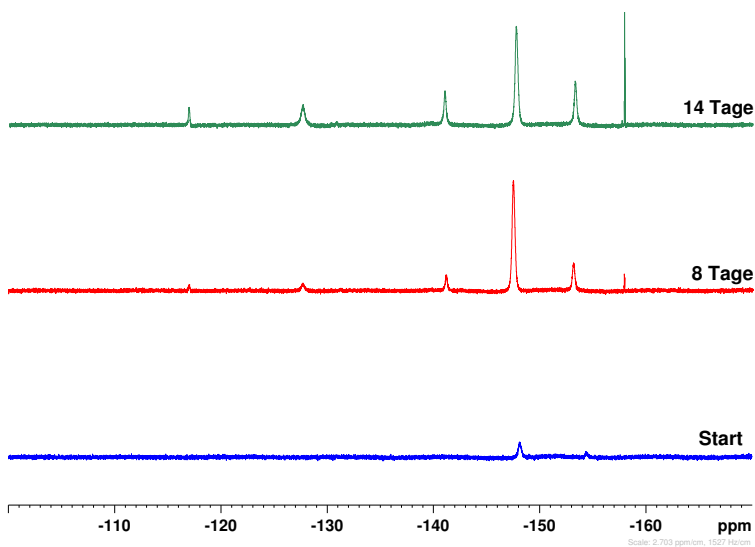


Abb. 8. ^{19}F -NMR der Umsetzung von **1** mit 1 Äquivalent CsF in CD_2Cl_2 , direkt nach der Zugabe (grün), nach 8 Tagen (rot) und nach 14 Tagen (blau).

In den gemessenen ^1H -NMR-Spektren ist nach 8 Tagen eine starke Abnahme des Signals der TMS-Gruppen bei 0.34 ppm zu sehen (Abb. 9). Allerdings ist kein neues Signal vergleichbarer Intensität beobachtbar. Zu diesem Zeitpunkt ist im ^{19}F -NMR keine entsprechend ausgeprägte Bildung von Trimethylsilylfluorid zu sehen. Die Abnahme des Signals der TMS-Gruppen im ^1H -NMR ist nicht kongruent zur Bildung von Trimethylsilylfluorid und widerlegt die Hypothese, dass es sich bei dem Signal bei 9 ppm im ^{11}B -NMR um das bisilylierte fluoridkoordinierte Edukt handeln könnte. In diesem Fall dürfte das Signal der TMS-Gruppen höchstens eine Verschiebung im ^1H -NMR, jedoch keine Intensitätsverluste, erfahren. Die Umsetzung von **1** mit zwei, drei oder fünf Äquivalenten Caesiumfluorid lieferte keine anderen Ergebnisse. In diesen Fällen war die Reaktionsgeschwindigkeit etwas schneller, die im Verlauf entstandenen Signale jedoch identisch.

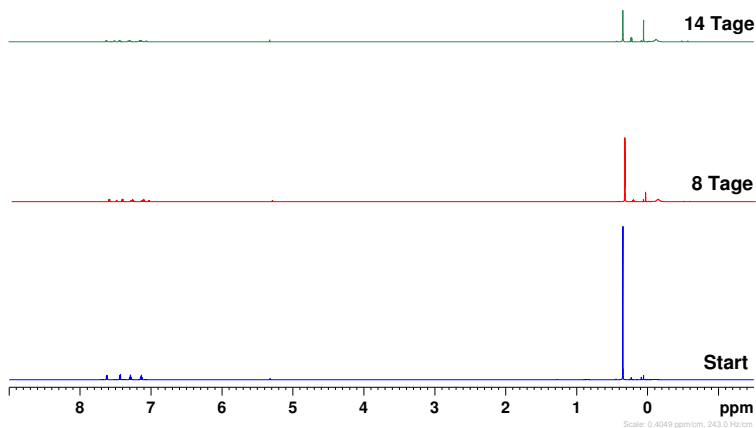


Abb. 9. ^1H -NMR der Umsetzung von **1** mit 1 Äquivalent CsF in CD_2Cl_2 , direkt nach der Zugabe (grün), nach 8 Tagen (rot) und nach 14 Tagen (blau).

Die Umsetzung von **1** mit Caesiumfluorid verläuft entgegen der Erwartungen nicht glatt zu **2**. Stattdessen deuten die gemessenen NMR-Spektren auf eine komplexe Reaktionsmischung hin, bei der die einzelnen Produkte abgesehen von Trimethylsilylfluorid nicht identifiziert werden konnten. Die Bildung von Trimethylsilylfluorid verläuft im Verhältnis zum Abbau des Edukts zeitlich verzögert, weshalb eine der Belichtung vergleichbare Desilylierung offenbar nicht stattfindet.

Zuletzt wurde geprüft, ob die Anwesenheit von Caesiumfluorid die Belichtung beeinflusst. Einerseits sprechen die geringe Löslichkeit und der langsame Verlauf der Reaktion von **1** mit Caesiumfluorid gegen eine Beeinflussung, andererseits können photochemisch angeregte Teilchen mit den gelösten Teilen des Caesiumfluorid potentiell auf unerwartete Weise reagieren. Dafür wurde **1** in verschie-

denen Ansätzen in deuteriertem Dichlormethan, deuteriertem Benzol und einer 1:1-Mischung aus Chlorbenzol und deuteriertem Benzol gelöst und mit Caesiumfluorid versetzt. Die Proben wurden für 20 Minuten bei $\lambda = 254 \text{ nm}$ belichtet. Im Anschluss wurden NMR-Spektren der Proben gemessen.

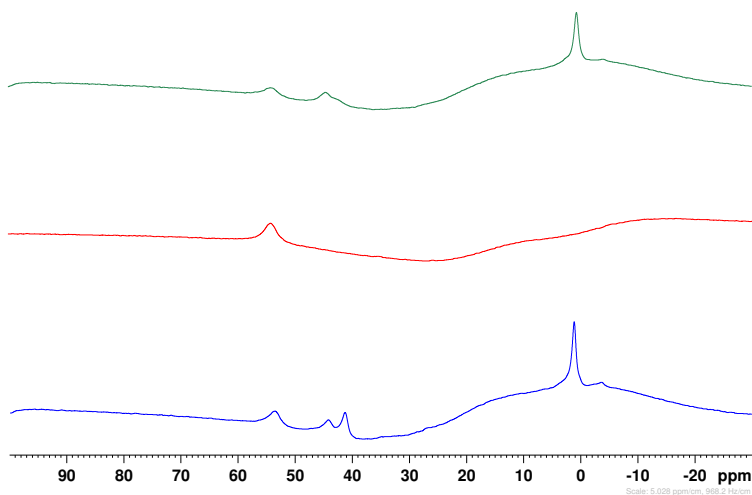


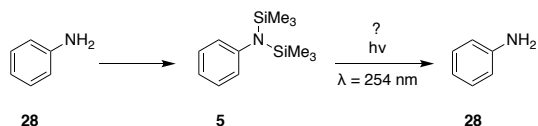
Abb. 10. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR der Belichtung von **1** bei $\lambda = 254 \text{ nm}$ in Anwesenheit von CsF in CD_2Cl_2 (blau), C_6D_6 (rot) und Chlorbenzol/ C_6D_6 (1:1) (grün).

Die Anwesenheit von Caesiumfluorid beeinträchtigt den Ablauf der Belichtung von **1** nicht (Abb. 10). Analog zu salzfreien Lösungen läuft die Reaktion in chlorierten Lösemitteln ab, während in reinem Benzol keine Umsetzung beobachtbar ist. Es bleibt unklar, ob die unveränderte Reaktivität trotz der Anwesenheit von Caesiumfluorid an dessen geringer Löslichkeit oder an dessen Inertheit innerhalb des photochemischen Prozesses liegt.

2.8 Synthese und Belichtung von N,N-Bis(trimethylsilyl)anilin

In einem letzten Schritt sollte die Übertragbarkeit der beobachteten Reaktivität auf aromatische Amine überprüft werden. Dadurch sollte eine Beeinflussung der Reaktivität durch das Boratom der BN-Einheit ausgeschlossen werden.

Hierzu wurde das einfachste aromatische Amin, Anilin **28**, silyliert und anschließend bei $\lambda=254$ nm belichtet (Schema 21). Sollte die Reaktivität unabhängig vom Boratom der BN-Einheit sein, müssten bei der Belichtung die Bildung von Trimethylsilylchlorid und **28** zu beobachten sein.

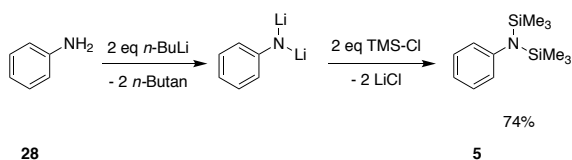


Schema 21. Überprüfung der Übertragbarkeit der Reaktivität auf Amine.⁸³

Die Synthese des N,N-Bis(trimethylsilyl)anilins **5** ist in der Literatur bereits durch verschiedene Routen beschrieben.^{136–139} Wannagat *et. al.*¹³⁷ setzten **28** dafür zunächst mit *in situ* generiertem Phenyllithium zu Dilithioanilin um. Im nächsten Schritt erfolgte die Zugabe von Trimethylsilylchlorid. Die 1964 von Abel *et. al.* beschriebene Synthese¹³⁶ verwendet Ethylmagnesiumbromid zur Deprotonierung des Anilins, bevor **5** durch die Zugabe von Trimethylsilylchlorid generiert wird. Eine schrittweise Silylierung führten Pennington *et. al.*¹⁴⁰ durch. Hierfür wurde zunächst ein Äquivalent *n*-Butyllithium, gefolgt von einem Äquivalent Trimethylsilylchlorid zugegeben und diese Prozedur nochmals wiederholt. Einen grundlegend anderen Ansatz wählten Lis *et. al.*,¹³⁹ die Brombenzol mit Natriumhexamethyldisilazid umsetzten. Bei dieser Synthesemethode entsteht jedoch neben dem gewünschten Produkt **5** noch N,2-Bis(trimethylsilyl)anilin, das durch einen 1,3-Shift einer TMS-Gruppe gebildet wird.^{141,142} Unter Verwendung eines Nickelkatalysators gelang es Martinez *et. al.*,¹³⁸ **5** und eine Reihe an Derivaten auf der durch Lis *et. al.*¹³⁹ etablierten Syntheseroute in sehr guten Ausbeuten

und ohne die Bildung von Nebenprodukten zu synthetisieren.

Für die Synthese von **5** wird in der vorliegenden Arbeit analog zu Pennington *et. al.*¹⁴⁰ *n*-Butyllithium als Deprotonierungsreagenz verwendet. Im Gegensatz zu Pennington *et. al.* werden bei $T = -78\text{ }^{\circ}\text{C}$ direkt zwei Äquivalente *n*-Butyllithium zugegeben und beide Protonen der Aminfunktion deprotoniert. Das *in situ* generierte Dilithioanilin wird mit zwei Äquivalenten Trimethylsilylchlorid zu **5** umgesetzt und kann in guter Ausbeute erhalten werden (Schema. 22).



Schema 22. Synthese des bisilylierten Anilins **5**.⁸³

Die Belichtungen von **5** wurden erneut in deuteriertem Dichlormethan durchgeführt. Während der Belichtung bei $\lambda = 254\text{ nm}$ färbte sich die zunächst farblose Lösung orange und es bildete sich ein dunkler Feststoff. NMR-spektroskopisch konnte eine Abnahme der Signalintensitäten von **5** beobachtet werden. Gleichzeitig entstand eine neue aromatische Verbindung und Trimethylsilylchlorid, das durch sein charakteristisches Singulett bei $\delta = 0.43\text{ ppm}$ im Protonenspektrum eindeutig identifizierbar ist (Abb. 11). In ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren waren ebenfalls die Signale für Trimethylsilylchlorid detektierbar. Die neu gebildete aromatische Verbindung weist die gleichen Signalmuster, zwei Triplets und ein Dublett, auf wie das Edukt. Auch das Verhältnis der Signalintensitäten ist identisch zu **5**, was darauf hindeutet, dass auch hier die Reaktion ausschließlich an der Aminfunktion stattfindet (Abb. 12). Da die Reaktion zur besseren Verfolgung in deuteriertem Dichlormethan durchgeführt wurde, befinden sich an der Aminfunktion teilweise Deuteriumatome. Dadurch ist das Signal der Protonen der Aminfunktion in seiner Intensität verringert.

Im Gegensatz zur Belichtung von **1** konnte keine Bildung einer monosilylierten

Verbindung beobachtet werden. Hierfür wären die Bildung eines neuen Signals einer einzelnen TMS-Gruppe im aliphatischen Bereich als auch ein weiterer Signalsatz einer aromatischen Verbindung bestehend aus zwei Triplets und einem Dublett zu Beginn der Belichtung zu erwarten, wobei diese Signale im Verlauf der Belichtung analog zur Belichtung von **1** wieder verschwinden müssten und lediglich die Signale des vollständig desilylierten Produkts erhalten werden sollten.

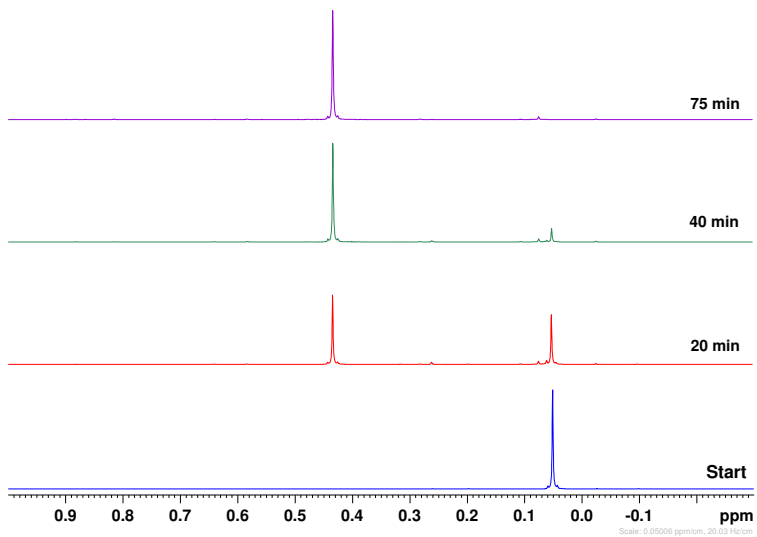


Abb. 11. Belichtung von **5** bei $\lambda = 254 \text{ nm}$ in CD₂Cl₂, aliphatischer Bereich. Die Spektren wurden vor Beginn der Belichtung (blau), nach 20 Minuten (rot), nach 40 Minuten (grün) und nach 75 Minuten (violett) aufgenommen.

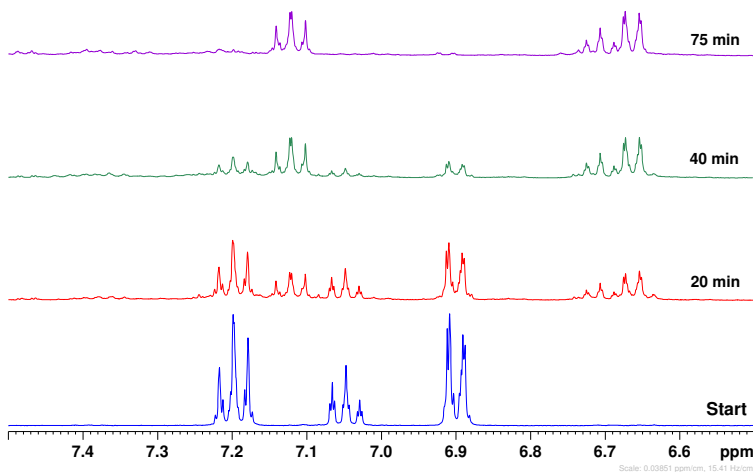


Abb. 12. Belichtung von **5** bei $\lambda = 254 \text{ nm}$ in CD_2Cl_2 , aromatischer Bereich. Die Spektren wurden vor Beginn der Belichtung (blau), nach 20 Minuten (rot), nach 40 Minuten (grün) und nach 75 Minuten (violett) aufgenommen.

Das vollständig desilylierte Produkt der Reaktion sollte Anilin **28** sein. Durch einen Vergleich der ¹H-NMR-Spektren fällt auf, dass die Signale von separat gemessenem **28** zwar in ihrer Struktur identisch, jedoch bei tieferem Feld zu beobachten sind. Die Tieffeldverschiebung beträgt für alle drei Signale etwa $\Delta \delta = 0.1 \text{ ppm}$. Dies ist dahingehend nicht verwunderlich, als dass durch die Anwesenheit des Trimethylsilylchlorids als auch durch die Orangefärbung der Lösung und die Bildung eines Feststoffs, die auf Nebenreaktionen während der Belichtung hindeuten, eine Beeinflussung der Signallage erwartbar ist. Dennoch kann durch einen direkten Spektrenvergleich noch nicht eindeutig die Bildung von Anilin nachgewiesen werden (Abb. 13).

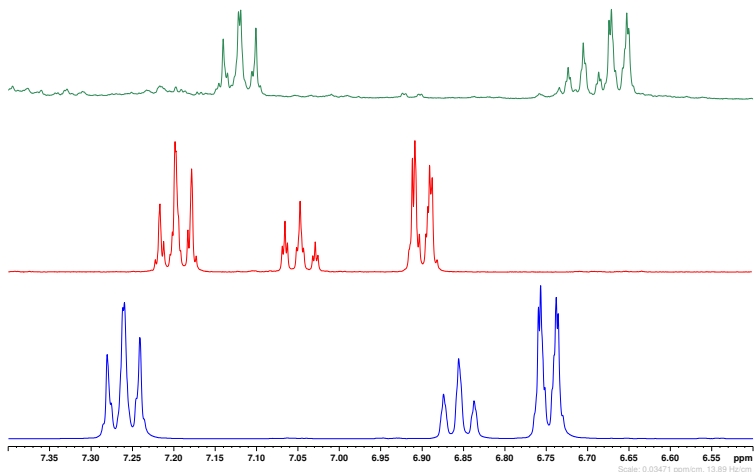


Abb. 13. Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von **28** (blau), **5** (rot) und dem Endprodukt der Belichtung von **5** (grün) bei $\lambda = 254 \text{ nm}$.

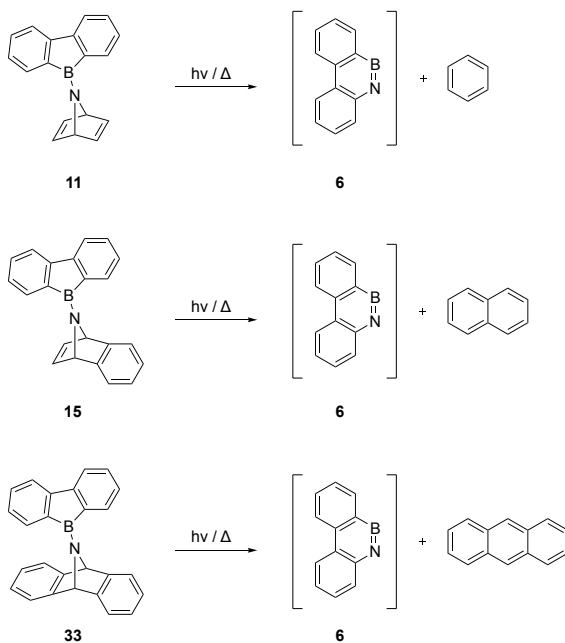
Daher wurden im folgenden GC-MS-Messungen zu Beginn und im Verlauf der Belichtung durchgeführt. Mithilfe dieser Messungen konnten zu Beginn der Belichtung **5** und im Verlauf auch durch einen Abgleich mit der Datenbank **28** nachgewiesen werden. Ein monosilyliertes Anilinderivat ist auch mit dieser Methode nicht detektierbar. Im Gegensatz zur Belichtung von **1** scheint die Desilylierung der zweiten TMS-Gruppe bei **5** deutlich schneller zu erfolgen, wodurch diese Zwischenstufe nicht nachweisbar ist.

Zwar kann das monosilylierte Intermediat nicht nachgewiesen werden, allerdings kann **5** mittels NMR-Spektroskopie und GC-MS-Messungen und **28** mittels GC-MS-Messungen eindeutig identifiziert werden. Außerdem ist analog zur Belichtung von **1** die Bildung von Trimethylsilylchlorid nachweisbar. Somit kann gezeigt werden, dass die Reaktivität nicht durch das Boratom der BN-Einheit

in **1** beeinflusst wird und die beobachtete Reaktivität bei einer Belichtung bei $\lambda = 254 \text{ nm}$ auf aromatische Amine übertragbar ist. Eine Übertragung auf aliphatische Amine wurde nicht untersucht. Der zugrundeliegende Mechanismus deutet aber darauf hin, dass die photochemische Anregung in einem halogenierten Lösemittel mit einer geeigneten Wellenlänge zur Abspaltung der TMS-Gruppen führen sollte.

3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen

Die drei Aminoborane **11**, **15** und **33** könnten potentielle Vorstufen für das hochreaktive Dibenzo[*c,e*][1,2]azaborinin **6** sein.



Schema 23. Mögliche Vorstufen für Dibenzo[*c,e*][1,2]azaborinin **6**.

Durch einen thermisch oder photochemisch induzierten konzertierten Bruch der C-N-Bindungen könnten eine aromatische Verbindung als auch formal ein Borylnitren entstehen, wobei sich das Borylnitren direkt zum ringerweiterten **6** umlagert.¹⁴³ Im folgenden Kapitel wird sowohl die Synthese als auch, soweit untersucht, die Photo- und Thermochemie von **11**, **15** und **33** beschrieben.

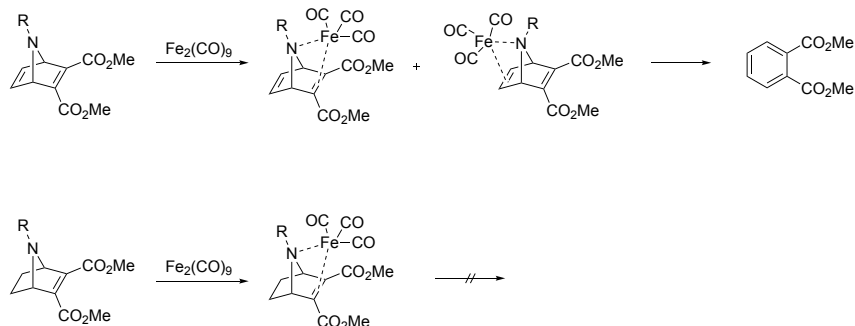
3.1 Einführung

3.1.1 Thermisches Verhalten verbrückter Norbornadienderivate

Die thermische Freisetzung eines Nitrens aus verbrückten Azabicyclo[2.2.1]-heptadienderivaten unter Ausbildung aromatischer Systeme ist durch viele verschiedene Beispiele belegt.^{144–158}

Eine Methode der Freisetzung aromatischer Systeme aus substituierten Azabicyclo[2.2.1]heptadienderivaten ist die Umsetzung mit Dieisennonacarbonyl $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (Schema 24).^{153–155} Dabei bildet sich ein Komplex, bei dem Eisen an das Stickstoffatom und an eine Doppelbindung des Azabicyclosystems koordiniert und damit die Bindungen zwischen den beiden Kohlenstoffatomen und dem Stickstoffatom schwächt. Durch Erhitzung auf 60 °C in THF wird das aromatische System freigesetzt. Das formal entstehende Nitren wird durch den Eisenkomplex direkt gebunden, sodass in Anwesenheit von Abfangreagenzien keine Abfangprodukte nachgewiesen werden können. Diese Methode kann auch für benzanellierte Systeme erfolgreich verwendet werden. Experimente, bei denen jedoch ein Azabicyclo[2.2.1]heptenderivat auf diese Weise umgesetzt werden soll, scheiterten.¹⁵⁴ Aufgrund der fehlenden Möglichkeit der Aromatisierung des Kohlenstoffgerüsts fehlt die Triebkraft der Reaktion. Es kann keine Spaltung der C-N-Bindungen beobachtet werden.^{153–155,158}

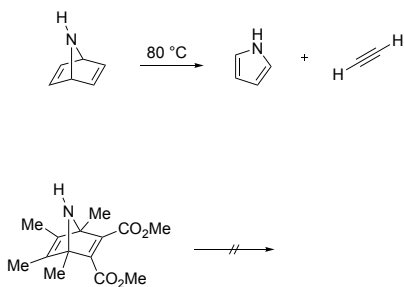
3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen



Schema 24. Reaktion von Azabicyclo[2.2.1]heptadienderivaten mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.^{153–155,158}

Soll das Nitren bei der Freisetzung des aromatischen Systems abgefangen werden können, muss auf die Verwendung von Metallkomplexen verzichtet werden. In diesem Fall werden Systeme verwendet, in denen das Stickstoffatom an ein donierendes Heteroatom, häufig ein weiteres Stickstoffatom, gebunden ist.^{144–152,156,157} Ist dies nicht der Fall, kann keine Nitrenbildung beobachtet werden. Sowohl Altenbach *et. al.*¹⁵⁹ als auch Schultz *et. al.*¹⁴⁵ haben versucht, aus Azabicyclo[2.2.1]heptadien oder einem am Stickstoffatom unsubstituierten Azabicyclo[2.2.1]heptadienderivat thermisch Nitren freizusetzen. In beiden Fällen kann keine Nitrenbildung beobachtet werden, im Falle des Azabicyclo[2.2.1]heptadiens wird lediglich die Retro-Diels-Alder Reaktion zu Pyrrol und Acetylen beobachtet (Schema 25).

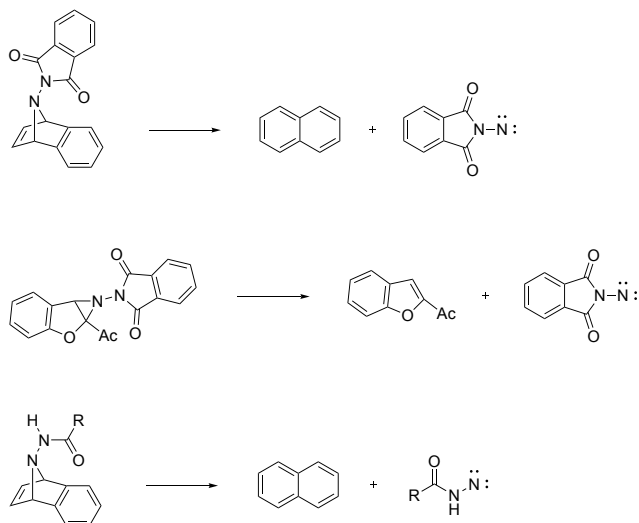
3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen



Schema 25. Die thermische Nitrenerzeugung wird durch die Abwesenheit eines Substituenten am Stickstoffatom unterdrückt.^{145,159}

Eine Phthalimidsubstitution am Stickstoffatom wird in mehreren Beispielen eingesetzt, um eine thermische Nitrenfreisetzung zu ermöglichen (Schema 26). So werden sowohl aus einem benzanellierten Azabicyclo[2.2.1]heptadien als auch aus einem Aziridinobenzofuran in siedendem Benzol erfolgreich phthalimidsubstituierte Nitrene erzeugt.^{147,150–152} Eine leichte Abwandlung ist die einfache Amidsubstitution am Stickstoffatom des benzanellierten Azabicyclo[2.2.1]heptadiens (Schema 26).¹⁴⁷

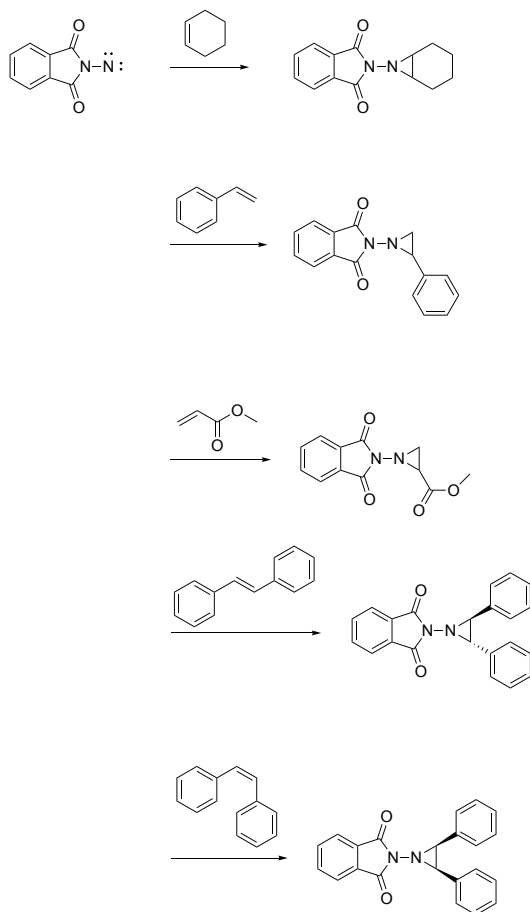
3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen



Schema 26. Zugänge zu phthalimid- oder amidsubstituierten Nitrenen.^{147,150,151}

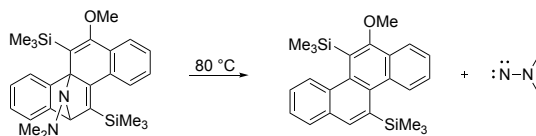
In allen Fällen kann das gebildete Nitren durch den Abfang mit einer ungesättigten Verbindung wie Cyclohexen, Styrol oder Acrylsäuremethylester nachgewiesen werden.^{147,150–152} Insbesondere der stereospezifische Abfang mit *cis*- oder *trans*-Stilben ist ein sicheres Indiz für die intermediäre Existenz von Nitren.¹⁵¹ Im Falle einer ionischen reaktiven Zwischenstufe wäre mit einer Isomerisierung an der Doppelbindung zu rechnen, da dann keine konzertierte Reaktion stattfinden würde (Schema 27).¹⁵¹

3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen



Schema 27. Abgang des Phthalimidnitrens mit verschiedenen ungesättigten Molekülen.^{147,150-152}

Die Freisetzung eines Dimethylaminonitrens gelang Duan *et. al.* aus einem Chrysensystem (Schema 28).¹⁵⁶ Dhakal *et. al.* erzeugten Dimethylaminonitren aus einem sehr ähnlichen, jedoch nicht vollständig aromatisierten Ringsystem.¹⁵⁷

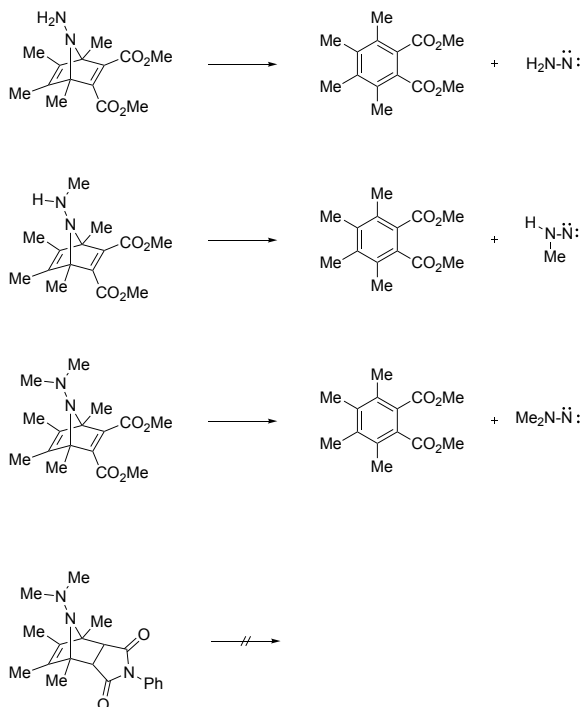


Schema 28. Freisetzung eines Nitrens aus einem Chrysenystem.¹⁵⁶

Eine Vielzahl verschiedener Aminonitrene lassen sich aus substituierten Azabicyclo[2.2.1]heptadienderivaten erzeugen.^{145,146,148} Dabei wurde der Einfluss des Aminosubstituenten auf die Nitrenerzeugung untersucht. Ausgehend von zwei Wasserstoffatomen wurden diese sukzessive durch Methylgruppen ersetzt.¹⁴⁵ Dabei wurde beobachtet, dass sich das Nitren mit zunehmender Methylierung am Aminosubstituenten leichter bildet (Schema 29).

Aus einem Azabicyclo[2.2.1]heptenderivat hingegen konnte keine Nitrenbildung beobachtet werden. Da kein aromatisches System durch die Nitrengenerierung freigesetzt werden würde, fehlt die Triebkraft der Reaktion.¹⁴⁵ Dies deckt sich mit der zuvor beschriebenen Beobachtung von Sun *et. al.*¹⁵⁴

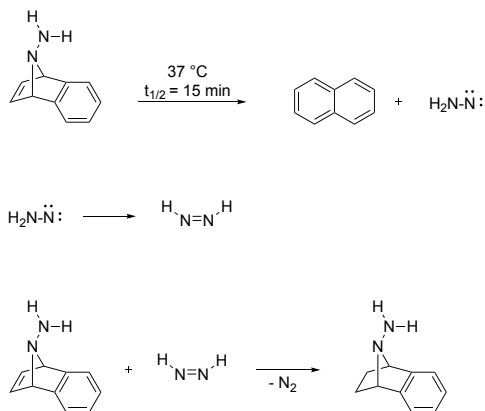
3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen



Schema 29. Mit höherem Substitutionsgrad der Aminofunktion bildet sich das Nitren in einer thermischen Reaktion leichter. Kann sich jedoch kein aromatisches System ausbilden, wird kein Nitren emittiert.¹⁴⁵

Das unsubstituierte Aminonitren lässt sich auch aus einem monobenzanellierten Aminoazabicyclo[2.2.1]heptadien erzeugen (Schema 30).¹⁴⁴ Diese Verbindung ist so labil, dass sie bei 37 °C innerhalb von 15 Minuten bereits zu 50% zerfallen ist und dabei Naphthalin und Aminonitren, das sich zu Diimin umlagert, freisetzt. Das freie Diimin reduziert dabei die isolierte Doppelbindung in noch nicht zerfallenem Aminoazabicyclo[2.2.1]heptadien, sodass die reduzierte Spezies aufgrund der höheren Stabilität anschließend isoliert werden kann.¹⁴⁴

3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen

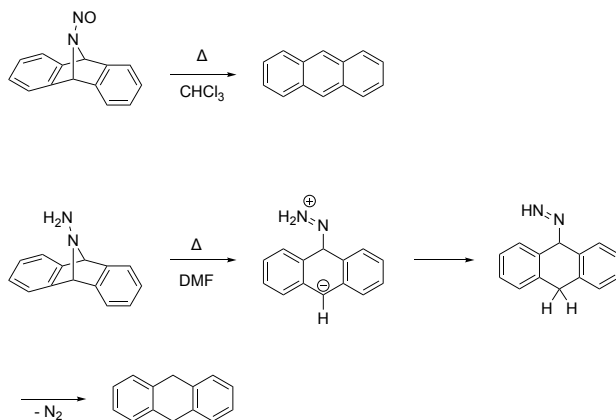


Schema 30. Reaktion des benzanellierten Azabicyclo[2.2.1]heptadiens zu Naphthalin und Diimin mit anschließender Reduktion des Edukts durch Diimin.¹⁴⁴

Neben Azabicyclo[2.2.1]heptadienen und monobezanellierten Systemen wurde auch ein dibezanelliertes System beschrieben, aus dem heraus die Bildung von Anthracen dokumentiert wurde (Schema 31).¹⁴⁴ Das dibezanellierte Nitrosoazabicyclo[2.2.1]heptadien bildet in siedendem Chloroform Anthracen, wobei in diesem Fall nitrose Gase anstatt eines definierten Nitrens gebildet werden.

Im Falle des dibezanellierten Aminoazabicyclo[2.2.1]heptadiens wird unter Abspaltung von Stickstoff Dihydroanthracen gewonnen, auch hier scheint sich kein Nitren zu bilden. Stattdessen bricht nur eine der beiden C-N-Bindungen und es bildet sich ein Hydrazinderivat, das unter Freisetzung von Stickstoff 9,10-Dihydroanthracen erzeugt.¹⁴⁴

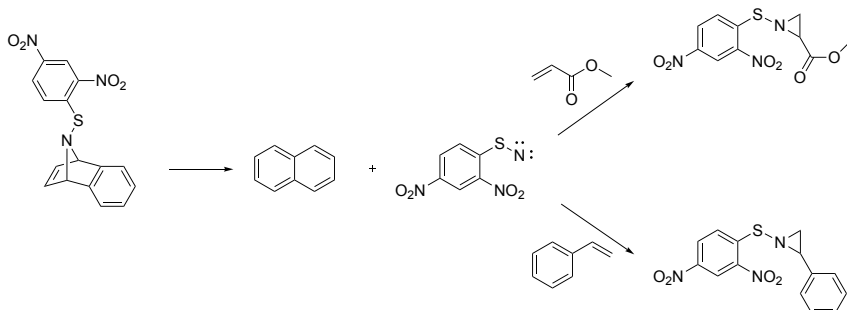
3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen



Schema 31. Erzeugung von Anthracen und 9,10-Dihydroanthracen aus verbrückten Aminen.¹⁴⁴

Eine Möglichkeit, ein nicht stickstoff-substituiertes Nitren aus einem benzanelierten Azabicyclo[2.2.1]system zu erzeugen, haben Atkinson *et. al.* beschrieben (Schema 32).¹⁴⁹ Hierbei wird an das Stickstoffatom ein Arensulphenylsubstituent gebunden, sodass sich thermisch ein Arensulphenylnitren bildet, das durch Styrol oder Acrylsäuremethylester abgefangen werden kann.

3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen



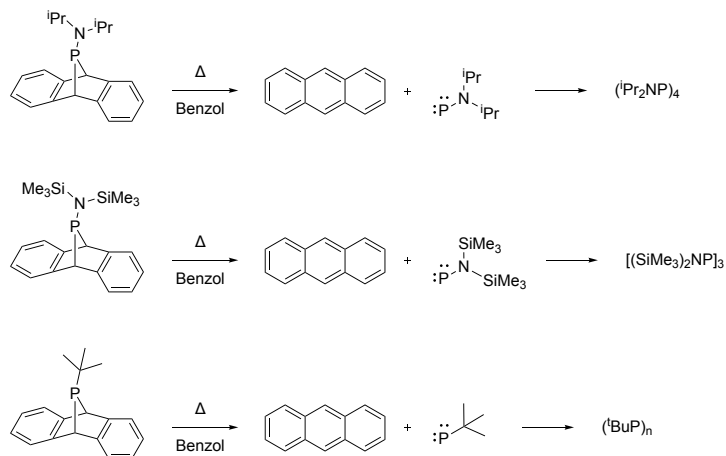
Schema 32. Generierung eines schwefelsubstituierten Nitrens.¹⁴⁹

In allen beschriebenen Reaktionen befinden sich am Stickstoff elektronenschiebende Reste. Durch die erhöhte Elektronendichte wird das Nitren stabilisiert und kann dadurch thermisch erzeugt werden.¹⁵¹ Gleichzeitig weisen alle Systeme 1,4-Dienstrukturen auf, sodass durch die Abspaltung eines Nitrens ein aromatisches System ausgebildet werden kann. Beide Faktoren scheinen zwingend notwendig für eine erfolgreich ablaufende Reaktion zu sein.

Die Freisetzung reaktiver Intermediate aus verbrückten Systemen unter Erzeugung aromatischer Systeme ist dabei nicht auf stickstoffverbrückte Systeme limitiert.

Velian *et. al.* haben beispielsweise aus dibenzanellierten Phosphabicyclo[2.2.1]-heptadienderivaten Anthracen und cyclische Phosphane erzeugt (Schema 33).¹⁶⁰ Die cyclischen Phosphane entstehen dabei durch den Selbstabgang der gebildeten Phosphanylidene. Analog zu den zuvor beschriebenen Reaktionen, bei denen Nitrene freigesetzt werden, ist auch das Phosphoratom mit einem elektronendonierenden Substituenten, einer *tert*-Butylgruppe oder einem Stickstoffatom mit zwei Alkyl- oder Silylresten stabilisiert.

3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen

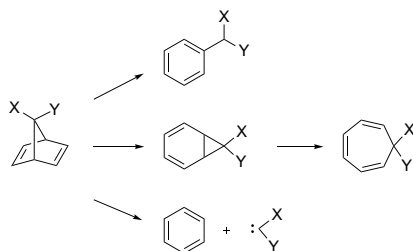


Schema 33. Abspaltung von Phosphanylidenen aus verbrückten Phosphanen und anschließende Oligomerisierung der Phosphanylidene.¹⁶⁰

Neben Atomen der fünften Hauptgruppe können auch Atome der vierten Hauptgruppe eine Verbrückung bilden, die sich thermisch unter Bildung der entsprechenden reaktiven Spezies und des Arens brechen lässt.^{161–168}

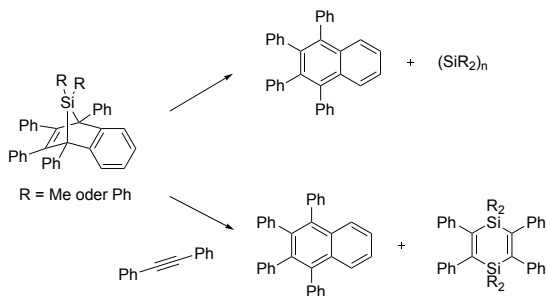
Norbornadiensysteme können Carbene generieren. Die Erzeugung eines Carbens ist dabei allerdings nur ein möglicher Pfad. Alternativ kann sich die Verbrückung einseitig öffnen und ein substituiertes Benzolderivat erzeugen. Eine weitere Option ist eine Umlagerung zu einem verbrückten Dreiring, der sich aufgrund der hohen Ringspannung zum Siebenring öffnet (Schema 34). Welche Reaktion bei einer thermischen Umsetzung erfolgt, ist hierbei stark von den Substituenten am verbrückten Kohlenstoffatom abhängig.¹⁶¹

3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen



Schema 34. Mögliche Pfade verbrückter Norbornadienderivate.¹⁶¹

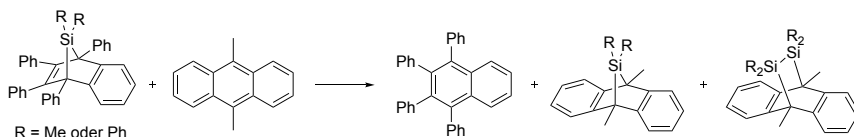
Silylene lassen sich auf diese Art ebenfalls erzeugen. Gilman *et. al.* setzten dafür das am verbrückten Ring mit vier Phenylresten substituierte benzenellierte Silabicyclo[2.2.1]heptadienderivat bei 300 °C um (Schema 35).^{162,163} Dabei bilden sich das zugehörige Aren und ein Polymer, das durch eine Kettenbildung der erzeugten Silylene entsteht. In Anwesenheit von Tolan entsteht ein siliciumhaltiger Sechsring, der auf den Abfang des Silylens durch das Acetylderivat hinweist.^{162,163}



Schema 35. Generierung von Silylen aus benzenellierten Silabicyclo[2.2.1]-heptadienderivaten.^{162,163}

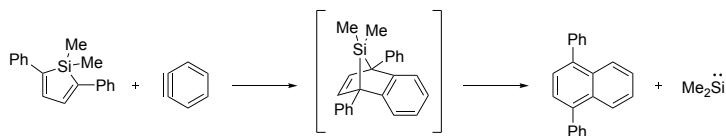
3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen

Diese Vorstufe nutzten auch Sekiguchi *et. al.*, um den Abfang mit 9,10-Dimethylantracen zu untersuchen (Schema 36).¹⁶⁷ Dabei bilden sich in höherer Ausbeute das einfach silylierte Dibenzo-7-silabicyclo[2.2.1]heptadien und in niedrigerer Ausbeute das Dibenzo-7,8-disilabicyclo[2.2.2]octadien. Letzteres entsteht durch eine Dimerisierung von zwei Silylenen und anschließender Diels-Alder Reaktion mit Dimethylantracen.¹⁶⁷



Schema 36. Abfang von Silylen mit Dimethylantracen.¹⁶⁷

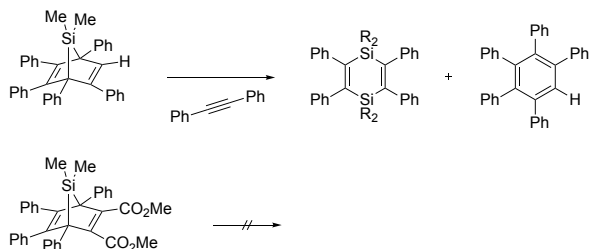
Der Versuch, das nur an den Brückenköpfen mit Phenylresten substituierte benzanellierte Silabicyclo[2.2.1]heptadienderivat darzustellen und zu isolieren, misslang.¹⁶⁵ Maruca *et. al.* vermuten, dass sich diese Verbindung bildet, doch aufgrund mangelnder Stabilität direkt Silylen freigesetzt wird. Es kann nur das 1,4-substituierte Naphthalin isoliert werden (Schema 37).



Schema 37. Diels-Alder Reaktion zwischen 1,1-Dimethylsilacyclopentadien und einem Arin. Die resultierende Verbindung ist instabil und setzt spontan Silylen frei.¹⁶⁵

Werden nur monocyclische Silabicycloheptadienderivate eingesetzt, ist die Substitution am Kohlenstoffgerüst maßgeblich entscheidend für den erfolgreichen

Ablauf der Reaktion (Schema 38).¹⁶³ Zwei Carboxyfunktionen an einer der Doppelbindungen hemmen die Freisetzung des Silylens, ein Phenylsubstituent hingegen ermöglicht sie.



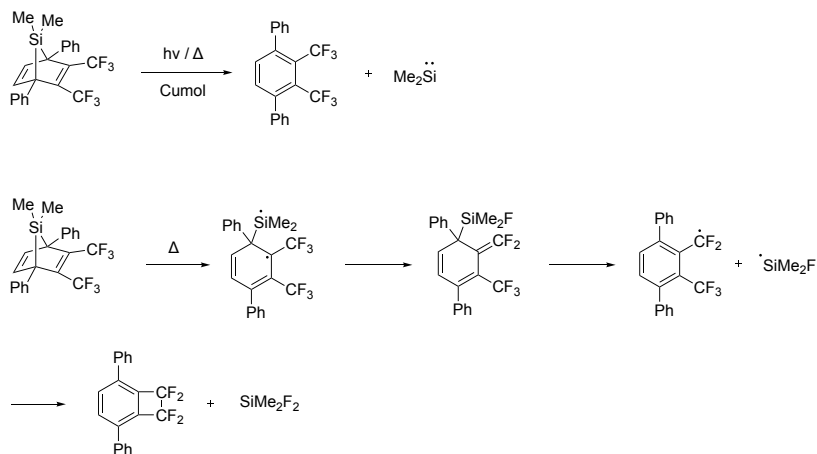
Schema 38. Beeinflussung der Silylengenerierung durch das Substitutionsmuster am Kohlenstoffgerüst.¹⁶³

Appler *et. al.* haben den Mechanismus der Silylengenerierung näher untersucht.¹⁶⁶ Sie stellten fest, dass Phenylsubstituenten an den Brückenköpfen die Silylenerzeugung begünstigen. Diese Ringsysteme wirken bei der Delokalisierung der Elektronendichte im Übergangszustand unterstützend und erleichtern somit einen Bindungsbruch. Sie konnten keine Geschwindigkeitsunterschiede in verschiedenen Lösemitteln feststellen, was auf einen unpolaren Übergangszustand schließen lässt. Damit verknüpft konnten sie auch kein biradikalisches Intermediat bei der Abspaltung nachweisen. Weder in ESR-Messungen noch mittels CIDNP-NMR-Spektroskopie konnten radikalische Strukturen detektiert werden.

Wird ein zweifach trifluormethylsubstituiertes Dimethylsilabicyclo[2.2.1]heptadienderivat photochemisch oder thermisch in siedendem Cumol umgesetzt, reagiert es gemäß den Erwartungen zu Dimethylsilylen und dem zugehörigen Benzolderivat.¹⁶⁴ Die Erhitzung der Substanz auf 175 °C ohne Lösemittel hingegen liefert kein Silylen, sondern lediglich den Bruch einer C-Si-Bindung, sodass sich ein Biradikal bildet, das sich zunächst durch eine Verschiebung eines Fluoratoms hin zum Siliciumradikal stabilisiert. Anschließend spaltet sich unter Aromatisierung des Ringsystems ein Fluordimethylsilylradikal ab. Nach Abstraktion eines

3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen

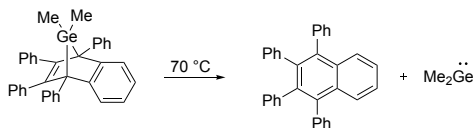
weiteren Fluoratoms durch das Fluordimethylsilylradikal bilden sich Difluordimethylsilan und das Benzocyclobutenderivat (Schema 39).¹⁶⁴



Schema 39. Reaktion eines zweifach trifluormethylsubstituierten Dimethylsila-bicyclo[2.2.1]heptadienderivat in Gegenwart von Cumol oder ohne Lösemittel.¹⁶⁴

Diese Reaktion steht in einem klaren Gegensatz zu allen bisher beschriebenen Reaktionen, insbesondere zu dem von Gilman *et. al.*^{162,163} beschriebenen Umsatz ihrer Silylenvorstufe ohne Lösemittel. Gilman *et. al.* konnten eine Freisetzung von Silylen anhand der Bildung eines Polymers der Struktur $[R_2Si]_n$ auch in Abwesenheit von Lösemittel nachweisen. Andererseits ist das Substitutionsmuster mit Trifluormethylgruppen bei Barton *et. al.*¹⁶⁴ unter den beschriebenen Reaktionen einzigartig. Die stark elektronenziehenden Substituenten unterdrücken möglicherweise die Freisetzung des Silylens in Abwesenheit von Lösemittel.

Neben Silylenen und Carbenen können auch Germylene auf diese Weise erzeugt werden. Ausgehend vom am verbrückten Ring mit vier Phenylresten substituierten benzanellierten Germabicyclo[2.2.1]heptadienderivat kann Germylen bei Temperaturen ab 70 °C generiert werden.^{168–170}

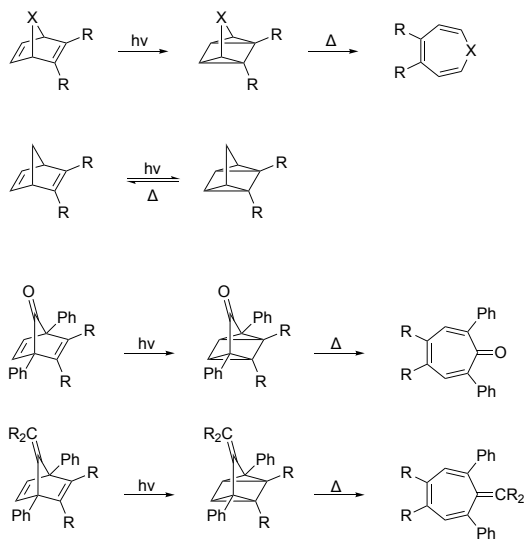


Schema 40. Synthese eines Germylens.^{168–170}

3.1.2 Photochemisches Verhalten verbrückter Norbornadienderivate

Photochemisch reagieren sowohl Norbornadienderivate als auch mit Heteroatomen verbrückte Norbornadienderivate unter Isomerisierung zu Quadricyclanen.^{171–182} Quadricyclane, die keine Heteroatome enthalten, können thermisch in der Regel wieder zu Norbornadienen zurück reagieren.^{173,177,182} Erst durch eine Phenylsubstitution an den beiden Brückenkopf-Atomen und eine Doppelbindung zu einem Sauerstoffatom oder einem Kohlenstoffatom am verbrückenden C-Atom lässt sich eine thermische Isomerisierung zum Tropiliden erreichen.¹⁸² Bei den sauerstoff- oder stickstoffverbrückten Quadricyclanen tritt im nächsten Schritt häufig eine Isomerisierung zu Oxepinen oder Azepinen auf, wobei die Quadricyclane dabei häufig nicht isolierbar und nur bei tiefer Temperatur detektierbar sind (Schema 41).^{172,179–182}

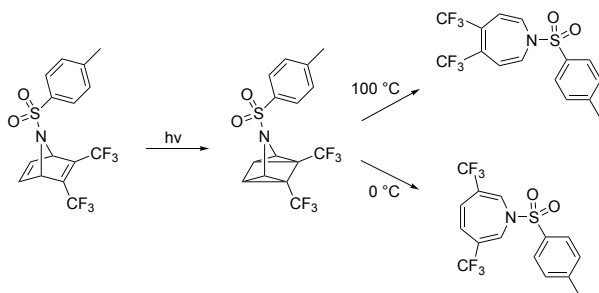
3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen



Schema 41. Reaktionsverhalten von Norbornadienderivaten und heteroatomsubstituierten Norbornadienderivaten.^{171–182}

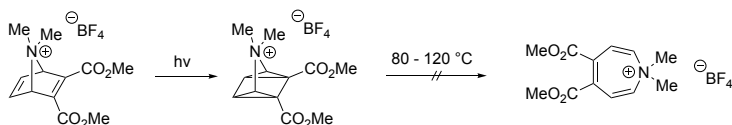
Im Falle von Azabicyclo[2.2.1]heptadienen kann das Quadricyclan durch elektronenziehende Reste am Stickstoffatom kinetisch stabilisiert werden. Die Folgereaktion der Azaquadricyclane zu Azepinen kann alternativ durch tiefe Temperaturen im Bereich von ca. -30 bis -40 °C unterdrückt werden. Auch eine Trifluormethylsubstitution an den Positionen 2 und 3 stabilisieren das Quadricyclan.¹⁸² In diesem Fall ist bemerkenswert, dass das am Stickstoffatom mit einer Tosylgruppe substituierte Derivat in Abhängigkeit der Temperatur verschiedene Azepinomere bildet. Bei 0 °C befinden sich die Trifluormethylgruppen an den Positionen 3 und 6, bei 100 °C an den Positionen 4 und 5 (Schema 42).¹⁸²

3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen



Schema 42. Ringerweiterung des tosyl- und trifluormethylsubstituierten Quadricyclans in Abhängigkeit der Temperatur.¹⁸²

Im Falle eines ionischen Ammoniumtetrafluorborats findet zwar eine photochemische Isomerisierung zum Quadricyclan statt, die thermische Isomerisierung zum Azepin läuft aber selbst bei Erhitzung auf 80 bis 120 °C nicht ab (Schema 43). Stattdessen entsteht ein nicht näher untersuchtes Polymer.¹⁸²

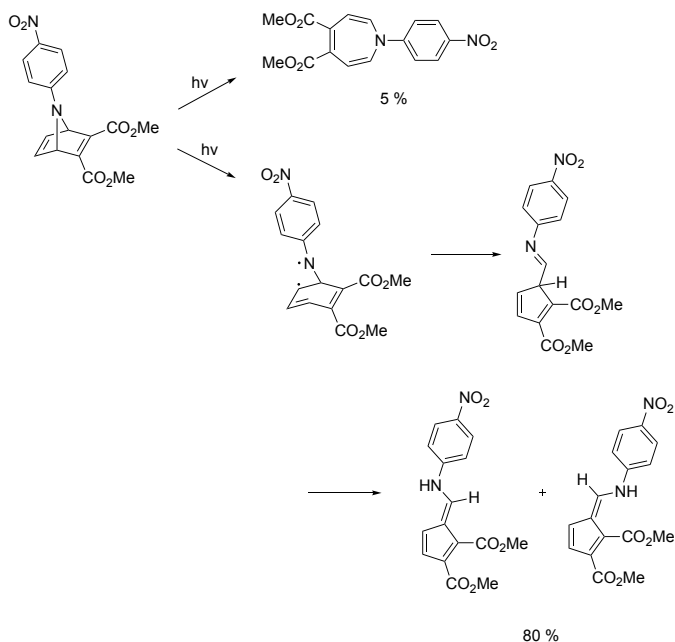


Schema 43. Das gezeigte Ammoniumion geht keine Ringerweiterung zum Azepin ein.¹⁸²

Eine weitere Ausnahme stellt das nitrophenylsubstituierte Azanorbornadienderivat dar.¹⁸² Die Ausbeute des Azepins nach photochemischer Umsetzung ist mit 5% sehr gering. Als Hauptprodukt kann dafür das Isomerengemisch eines Aminofulvens in 80% Ausbeute isoliert werden (Schema 44). Die Ursache hierfür liegt in dem durch die Belichtung induzierten Bruch einer der beiden C-N-Bindungen. Das entstehende Biradikal stabilisiert sich durch eine Ringkontraktion zum Fünfring gefolgt von einer Isomerisierung zum Enamin. In Kontrollexperimenten

3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen

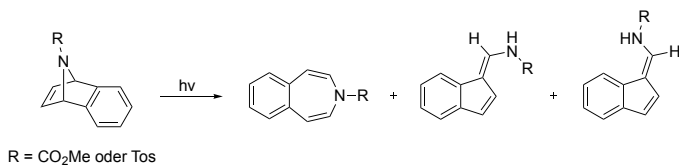
wurde nachgewiesen, dass sich das Aminofulven weder thermisch noch photochemisch aus dem Azepin erzeugen lässt. Eine thermische oder photochemische Bildung des Aminofulvens aus dem Azepin kann daher sicher ausgeschlossen werden.¹⁸²



Schema 44. Die Bildung des Azepins läuft nur in geringen Anteilen ab. Hauptprodukt ist das Fulvenderivat.¹⁸²

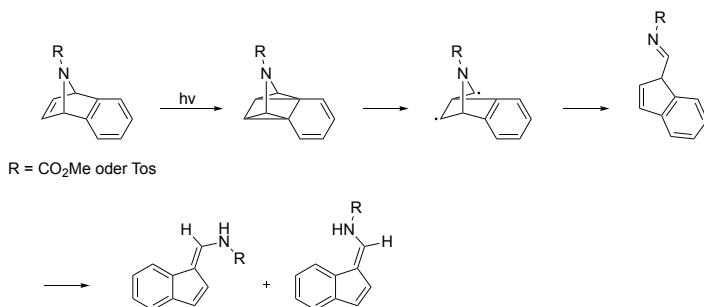
Die Reaktionssequenz vom Azanorbornadienderivat über ein Quadricyclan hin zum Azepin tritt auch bei der Belichtung benzenellierter Systeme auf. Dabei entsteht in sehr geringen Anteilen ein Indenderivat, das bei triplettensensibilisierter Anregung das Hauptprodukt darstellt (Schema 45).¹⁷⁹

3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen



Schema 45. Photochemische Umsetzung benzanellierter Norbornadienderivate.¹⁷⁹

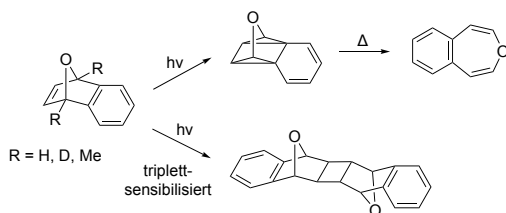
Der Mechanismus zur Bildung der Indenderivate scheint durch Bruch zweier Bindungen des Quadricyclans initiiert zu werden.¹⁷⁹ Unter Ausbildung eines Biradikals entsteht im anellierten Ring ein aromatisches System und stellt sehr wahrscheinlich die Triebkraft der Reaktion dar. Unter Ringöffnung bildet sich ein Imin, das zum Enamin umlagert (Schema 46).¹⁷⁹



Schema 46. Postulierter Mechanismus der Indenbildung bei der Belichtung benzanellierter Azanorbornadienderivate.¹⁷⁹

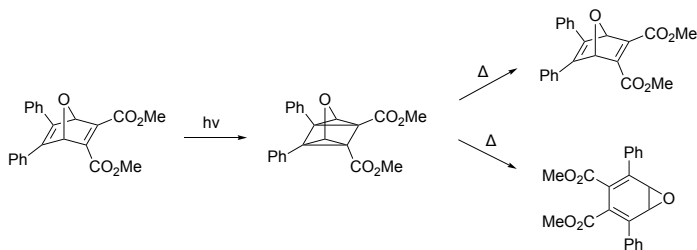
Sauerstoffverbrückte, benzanellierte Oxabicyclo[2.2.1]heptadienderivate reagieren bei direkter Belichtung ebenfalls gemäß der erwarteten Sequenz zum Quadricyclan und anschließend zum Oxepin.^{174,175,179} Eine triplettensensibilisierte Belichtung erzeugt jedoch das Produkt einer [2+2]-Cycloaddition (Schema 47).¹⁷⁴

3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen



Schema 47. Benzaniellierte Oxanorbornadienderivate reagieren photochemisch über das Quadricyclan zum Oxepin, bei triplettensensibilisierter Anregung bildet sich das [2+2]Cycloadditionsprodukt als Hauptprodukt.^{174,175,179}

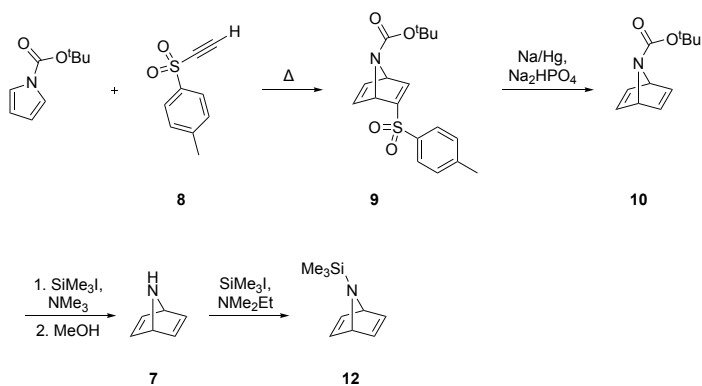
Eine weitere Besonderheit stellt ein diphenyldicarboxylsubstituiertes sauerstoffverbrücktes Quadricyclan dar.¹⁸² Dieses Derivat lagert sich thermisch nicht zum Oxepin um, sondern bildet primär wieder das Norbornadienderivat. Als Nebenprodukt ist 7-Oxabicyclo[4.1.0]hepta-2,4-dien detektierbar.¹⁸²



Schema 48. Thermische Rückreaktion zum Oxanorbornadien oder Ausbildung eines anellierten Dreirings anstelle einer Ringerweiterung zum Oxepin.¹⁸²

3.2 Synthese von 7-Trimethylsilyl-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien

Die Synthese des unsubstituierten 7-Azanorborens **7** gelang erstmals 1982.¹⁵⁹ Altenbach *et. al.* bauen das Grundgerüst, das substituierte Azabicyclo[2.2.1]heptadienderivat **9**, durch eine Diels-Alder-Reaktion aus einem Boc-geschützten Pyrrol und einem sulfonierten Acetylen auf. Danach wird zunächst die Sulfonylgruppe abgespalten und anschließend die Aminfunktion entschützt. Die Einführung einer Trimethylsilylgruppe am Stickstoffatom wurde später von Wang *et. al.* beschrieben.¹⁸³ Dafür wird **7** mit Trimethylsilyliodid umgesetzt (Schema 49).



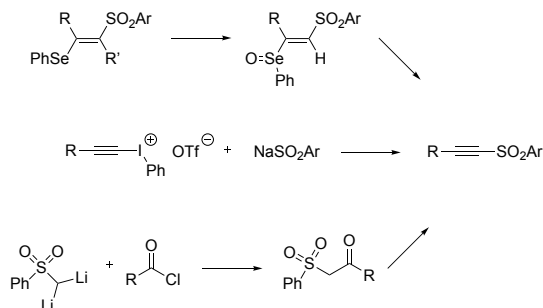
Schema 49. Syntheseroute von **7** nach Altenbach *et. al.*¹⁵⁹ und anschließende Funktionalisierung am Stickstoffatom nach Wang *et. al.*¹⁸³

3.2.1 Synthese von *para*-Tolylsulfonylacetylen

Das von Altenbach *et. al.* verwendete *para*-Tolylsulfonylacetylen **8** muss zunächst synthetisiert werden. Aufgrund ihrer hohen synthetischen Nützlichkeit als Dienophil in Diels-Alder-Reaktionen und En-Reaktionen, als Michael-Akzeptor in Additionsreaktionen und zum Aufbau von Ringsystemen sind mögliche Zugänge zu sulfonierten Acetylenen gut beschrieben.^{184–187}

3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen

Eine Darstellungsmöglichkeit ist die Addition von Arylselenosulfonaten an Alkine, gefolgt von einer Oxidation des Selen und einer anschließenden Eliminierung des arylsubstituierten Selenoxids.¹⁸⁸ Zurück bleibt das nun sulfonierte Alkin. Auf diese Weise lässt sich **8** nicht direkt herstellen. Allerdings kann das über diese Route erhaltene trimethylsilylgeschützte Alkin durch die Aufarbeitung im leicht basischen wässrigen Milieu entschützt und **8** freigesetzt werden.¹⁸⁸ Ein anderer möglicher Zugang zu **8** ist die Sulfonierung von alkylierten Iodoniumtriflaten.¹⁸⁹ Alternativ kann ein dilithiiertes Methylphenylsulfon mit einem Säurechlorid zu einem β -Ketosulfon umgesetzt werden. Im nächsten Schritt wird das β -Ketosulfon phosphoryliert und durch anschließende Eliminierung mit einer starken Base **8** gebildet (Schema 50).^{190–192}

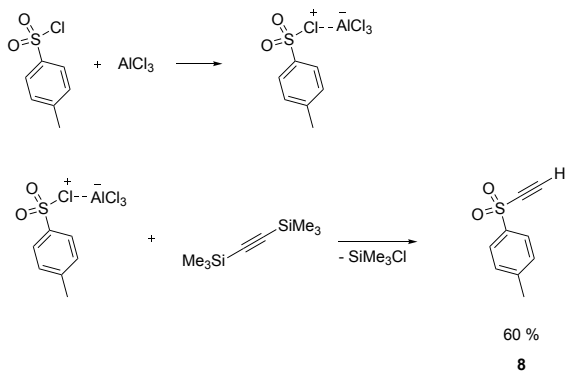


Schema 50. Beschriebene Syntheserouten von **8** und Derivaten.^{188–192}

Die vierte beschriebene Route zu **8** erfolgt über die Sulfonierung von Bis(trimethylsilyl)acetylen mit Tosylchlorid (Schema 51). Das Tosylchlorid wird dafür zunächst mit Aluminiumchlorid aktiviert, um die Reaktivität gegenüber Bis(trimethylsilyl)acetylen zu erhöhen.^{187,193} Das zunächst noch trimethylsilylgeschützte sulfonierte Alkin kann entweder durch den Umsatz mit Natriumfluorid¹⁹³ oder analog zur oben beschriebenen Methode durch die wässrige Aufarbeitung im basischen Milieu¹⁸⁷ entschützt werden. Eine vereinfachte Entschützung gelang Chen *et. al.* durch die Behandlung mit Kieselgel.¹⁹⁴ Da das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt werden muss, können die Aufreini-

3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen

gung und die Entschützung in einem Schritt kombiniert und die Synthese von **8** entsprechend vereinfacht werden. Die durchgeführte Synthese von **8** orientiert sich daher an der Vorschrift von Chen *et. al.* und **8** kann in guten Ausbeuten und hoher Reinheit erhalten werden.



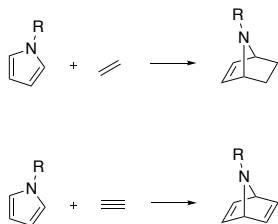
Schema 51. Synthese von **8**.¹⁹⁴

3.2.2 Synthese von

7-*tert*-Butoxycarbonyl-3-tosyl-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien

Eine gängige Methode zum Aufbau von 7-Azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dienen und 7-Azabicyclo[2.2.1]hept-2-enen ist die Diels-Alder-Reaktion zwischen Pyrrol oder Pyrrolderivaten und einem Alkin oder Alken (Schema 52).¹⁵³

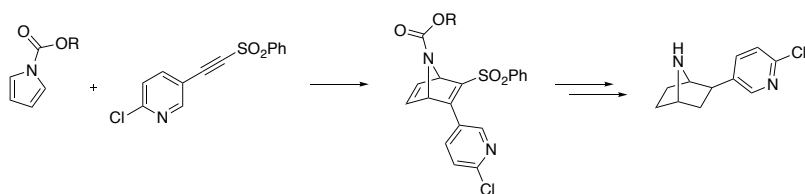
3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen



Schema 52. Diels-Alder-Reaktion eines Pyrrolderivats mit einem Alken oder Alkin zum Aufbau eines 7-Azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diens oder 7-Azabi-cyclo[2.2.1]hept-2-ens.¹⁵³

Typischerweise werden die Edukte ohne Zugabe eines Lösemittels für 24 Stunden bei 85 °C erhitzt. Dabei wird eines der beiden Edukte im leichten Überschuss eingesetzt.^{186,195–203}

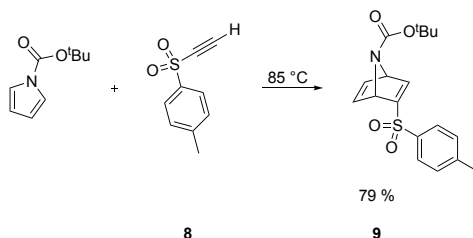
Mit der Entdeckung von Epibatidin, das aus der Haut eines giftigen Baumsteigerfrosches isoliert wurde, wurde erstmals ein 7-Azabicyclo[2.2.1]heptangerüst in einem Naturstoff entdeckt.²⁰⁴ Eine mögliche Syntheseroute dieses Naturstoffs führt über ein chlorpyridylsubstituiertes Derivat von **9**, das ebenfalls durch eine Diels-Alder-Reaktion zwischen einem geschützten Pyrrolderivat und dem chlorpyridylsubstituierten Tolylsulfonylacetylen hergestellt wurde (Schema 53).^{191,205}



Schema 53. Derivat von **7** in der Syntheseroute von Epibatidin.^{191,205}

In den durchgeführten Experimenten zur Synthese von **9** wurden N-Boc-Pyrrol und **8** vorgelegt und ohne Zugabe eines Lösemittels für 24 Stunden auf 85 °C

erhitzt (Schema 54). Dabei wurden verschiedene stöchiometrische Verhältnisse getestet. Zunächst wurden 2 Äquivalente von **8** auf ein Äquivalent N-Boc-Pyrrol eingesetzt. In weiteren Versuchen wurde das Verhältnis umgekehrt oder ein Stoffmengenverhältnis von 1:1 verwendet. Die Variation der Stöchiometrie hat weder einen Einfluss auf die erhaltenen Ausbeuten noch auf die Reinheit des Rohprodukts.



Schema 54. Diels-Alder-Reaktion zwischen N-Boc-Pyrrol und **8** zur Synthese von **9**.¹⁵⁹

Die Aufreinigung von **9** gestaltete sich schwierig. Das Rohprodukt wird als zähe, dunkelbraune Masse erhalten, die als Feststoff schwer handhabbar ist. Eine säulenchromatographische Aufreinigung verbessert zwar die Reinheit, führt aber nicht zu einem vollständig reinen Produkt. Weiterhin ist die Ausbeute mit 14 % sehr niedrig, was auf eine Zersetzung der Substanz während des Trennvorgangs hindeutet. Daher wird eine Filtration über Celite getestet, da hier die Kontaktzeit der Substanz mit dem Filtermaterial deutlich verkürzt werden kann. Diese Filtration hat jedoch keinen Effekt auf die Reinheit und das Rohprodukt wird unverändert zurückgewonnen.

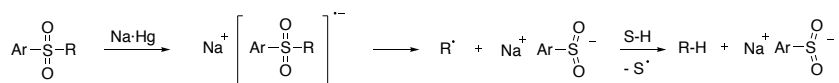
Sowohl **9** als auch die enthaltenen Verunreinigungen lösen sich in einer Vielzahl an Lösemitteln. Dadurch gelingt auch durch Waschen mit chlorierten, aromatischen oder polaren Lösemitteln keine Aufreinigung des Rohprodukts. Polarprotische Lösemittel sind aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit von **9** ungeeignet,²⁰² aliphatische Lösemittel lösen weder **9** noch die enthaltenen Verunreinigungen.

Eine Aufreinigung durch Sublimation ist ebenfalls nicht möglich. Bei 55 °C lässt sich überschüssiges **8** am Ölpumpenvakuum aus dem Reaktionsgemisch heraussublimieren. Allerdings sublimiert **8** bei dieser Temperatur so langsam, dass eine Erhöhung der Temperatur notwendig ist, um eine praktikable Abtrennung von **8** innerhalb von wenigen Tagen zu ermöglichen. Ab 85 °C beginnt **9** ebenfalls zu sublimieren, sodass eine Abtrennung von **8** über einen ausreichend kurzen Zeitraum nicht möglich ist. Theoretisch wäre es möglich, über mehrere Tage hinweg **8** langsam aus dem Gemisch sublimieren zu lassen. In diesem Fall bleiben jedoch andere Verunreinigungen mit **9** im Rückstand zurück, sodass anschließend auch noch **9** sublimiert werden müsste. Diese Sublimation würde sich wahrscheinlich auch über mehrere Tage hinweg ziehen, da eine Erhöhung der Temperatur nicht unbegrenzt möglich ist. Es besteht die Gefahr einer einsetzenden Retro-Diels-Alder Reaktion, da bei Temperaturen oberhalb von 140 °C bereits eine Retro-Diels-Alder Reaktion eines vergleichbaren Systems beobachtet wurde.²⁰³ Dabei bilden sich irreversibel ein tosylsubstituiertes Pyrrol und das korrespondierende Acetylen. Das dabei entstehende Acetylen ist nicht mehr aktiviert und reagiert daher mit dem tosylsubstituierten Pyrrol nicht erneut in einer Diels-Alder Reaktion zu einem Azabicyclo[2.2.1]heptadien-System. Da eine Aufreinigung mittels Sublimation zwei mehrtägige Sublimationen implizieren würde, wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt.

Zuletzt wurde eine Aufreinigung durch Umkristallisation getestet. Aufgrund einer potentiellen Retro-Diels-Alder Reaktion können keine Lösemittel verwendet werden, deren Siedepunkt höher als 100 °C liegt. Weiterhin darf sich das nach der Reaktion erhaltene Rohprodukt nicht zu gut in der Kälte lösen. Durch die Aufreinigungsversuche durch Waschen ist bereits bekannt, dass sich das Rohprodukt in vielen polaren Lösemitteln lösen lässt. Die Umkristallisation aus Ether führt zwar nicht zu einer perfekten Reinheit, allerdings fällt das zuvor als zähe Masse vorliegende Rohprodukt als kristalliner Feststoff aus, der sehr viel leichter handhabbar ist.

3.2.3 Synthese von 7-*tert*-Butoxycarbonyl-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien

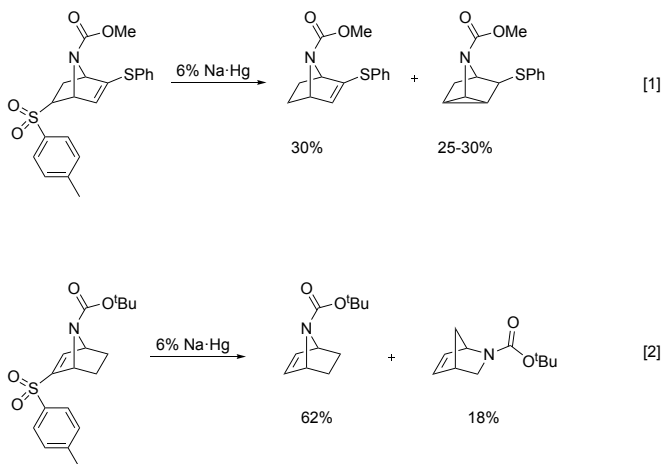
Für die Abspaltung einer Tosylgruppe sind mehrere Methoden in der Literatur etabliert.^{206–208} Häufig wird für die Entschützung Natriumamalgam verwendet.^{198,199,209–214} Natrium agiert als Elektronendonator und reduziert das sulfonierte Edukt zum Radikalanion, welches daraufhin die Tosylgruppe abspaltet. Das verbleibende Radikal abstrahiert ein Wasserstoffatom, das beispielsweise aus dem Lösemittel stammt (Schema 55).²⁰⁷



Schema 55. Mechanismus der Abspaltung einer Tosylgruppe mit Natriumamalgam.²⁰⁷

Die Abspaltung der Tosylgruppe unter Verwendung von Natriumamalgam an teilweise einfach oder doppelt ungesättigten 7-Azabicyclo-[2.2.1]heptansystemen verläuft in einigen Fällen reibungslos und in guten Ausbeuten.^{159,195,197,200} In anderen Fällen werden bei Entschützungen an einfach oder doppelt ungesättigten 7-Azabicyclo-[2.2.1]heptansystemen als auch bei anderen Systemen Ausbeuten von teilweise deutlich unter 50% als auch eine während der Entschützung parallel ablaufende Reduktion einer Doppelbindung beobachtet.^{186,191,205,215–220} Isomerisierungen des 7-Azabicyclo-[2.2.1]heptangerüsts konnten teilweise ebenfalls nachgewiesen werden (Schema 56)^{216,218} und im Falle von Morena-Vargas *et. al.* wurde eine benachbarte Azidfunktion zum Amin reduziert.²⁰²

3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen

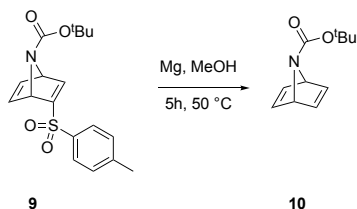


Schema 56. Beobachtete Isomerisierungen bei der Abspaltung einer Tosylgruppe mit Natriumamalgame bei Aben *et. al.* [1]²¹⁶ und Hodgson *et. al.* [2].²¹⁸

Eine weitere häufig genutzte Methode ist die Entschützung mit Magnesium in Methanol.^{221–224} Für diese Art der Entschützung finden sich sowohl Beispiele für die Abspaltung der Tosylgruppe von einem Kohlenstoffatom als auch für die Abspaltung von einem Stickstoff- oder Sauerstoffatom.²⁰⁶ In einigen Fällen wird zusätzlich eine katalytische Menge Quecksilber(II)chlorid zugesetzt.^{225–231}

Wird das Reaktionsgemisch während der Reaktion mit Ultraschall behandelt, kann dadurch die Reaktionszeit reduziert und die Ausbeute verbessert werden.^{232,233} Allerdings kann auch hier eine parallel ablaufende Reduktion einer Doppelbindung im Molekül auftreten.²³⁴

Wegen der Toxizität von Quecksilber wurde zuerst eine Entschützung von **9** mit Magnesium in Methanol getestet (Schema 57). Diese milde Methode birgt die Gefahr einer parallel ablaufenden Methanolyse von **9**. Da **9** in die aktive Mischung aus Methanol und Magnesium zugegeben wird, besteht die Möglichkeit, dass die Entschützung schneller abläuft als die Methanolyse und der Anteil zersetzten Produkts gering ausfällt. Gleichzeitig ist eine geringere Ausbeute akzeptabel, wenn dafür auf die Verwendung von Quecksilber verzichtet werden kann.



Schema 57. Synthese von **10** durch die Entschützung von **9** mit Magnesium in Methanol.²²¹

Für diese Reaktion wurde das erste Drittel aktivierter Magnesiumspäne in Methanol vorgelegt, auf 50 °C erhitzt und anschließend das Edukt **9** zugegeben. Im Verlauf der Reaktionszeit wurden die beiden weiteren Portionen Magnesiumspäne zugegeben, sodass insgesamt 40 Äquivalente Magnesium eingesetzt werden.

Eine vollständige Aufreinigung des Boc-geschützten Azabicycloheptadiens **10** gelang nach dieser Reaktion nicht und die erhaltenen Ausbeuten von **10** waren gering. Nach einer säulenchromatographischen Aufreinigung des Rohprodukts waren in den gemessenen ¹H-NMR-Spektren von **10** in allen Fällen Signale von **8** in unterschiedlicher Intensität beobachtbar (Abb. 14).

3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen

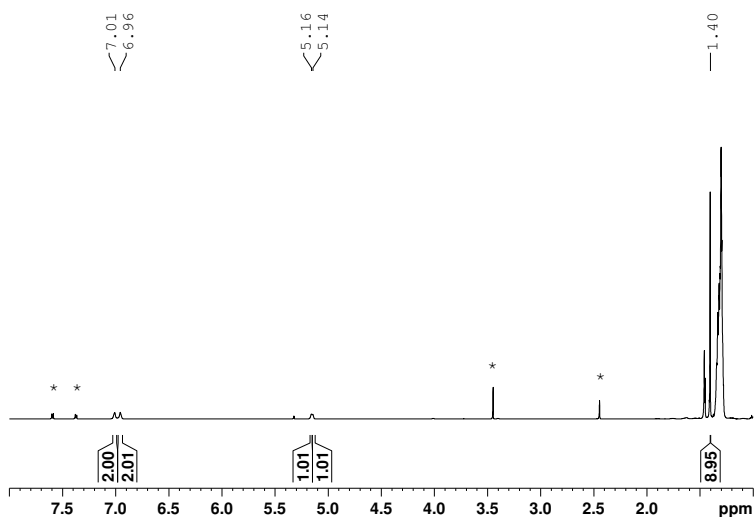
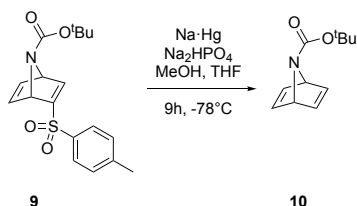


Abb. 14. ^1H -NMR-Spektrum von **10** in CD_2Cl_2 nach der Entschützung von **9** mit Magnesium in Methanol. Die Signale von para-Tolylsulfonylacetylen **8** sind mit einem Stern markiert.

Zwar wurde in einigen Fällen der durchgeführten Entschützung mit Magnesium nicht aufgereinigtes **9** verwendet, was durchaus in geringen Mengen nicht umgesetztes oder leicht im Überschuss vorhandenes **8** enthalten kann. Doch auch in den Fällen, in denen aufgereinigtes **9** ohne Spuren von **8** eingesetzt wurde, war **8** nach der Entschützung von **9** durch Magnesium in Methanol beobachtbar. Dabei fällt auf, dass der Anteil an **8** in den NMR-Spektren der Reaktionen besonders hoch ist, in denen nicht aufgereinigtes **9** eingesetzt wurde. Somit ist davon auszugehen, dass unabhängig von der Anwesenheit von **8** zu Beginn der Reaktion während der Reaktion selbst oder während der Aufreinigung eine Retro-Diels-Alder-Reaktion stattfindet. Die Retro-Diels-Alder-Reaktion von **9** ist erst bei Temperaturen oberhalb von $140\text{ }^\circ\text{C}$ zu erwarten, weswegen eine Temperatur von

50 °C unkritisch erscheint.²⁰³ Durch eine wiederholte säulenchromatographische Aufreinigung kann zwar keine signifikant verbesserte Reinheit erzielt werden, allerdings weisen die unveränderten Verhältnisse der Signalintensitäten von **10** und **8** darauf hin, dass während der Aufreinigung keine weitere Zersetzung stattfindet. Daher ist anzunehmen, dass die Retro-Diels-Alder-Reaktion durch die Bedingungen der Entschützung mit Magnesium begünstigt wird und parallel abläuft, weswegen diese Methode nicht weiter verfolgt wurde.

Altenbach *et. al.*¹⁵⁹ als auch Wang *et. al.*¹⁸³ nutzen für die Abspaltung der Tosylgruppe in **9** Quecksilberamalgam, sodass nach den Experimenten mit Magnesium in Methanol diese Variante getestet wurde.



Schema 58. Synthese von **10** durch die Entschützung von **9** mit Natriumamalgam.^{159,183}

Hierfür wurde eine Mischung aus gleichen Volumenanteilen Methanol und THF auf -78 °C gekühlt und mit wasserfreiem Dinatriumhydrogenphosphat gepuffert. Anschließend wurden **9** als auch vier Äquivalente Natriumamalgam zugegeben (Schema 58).

3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen

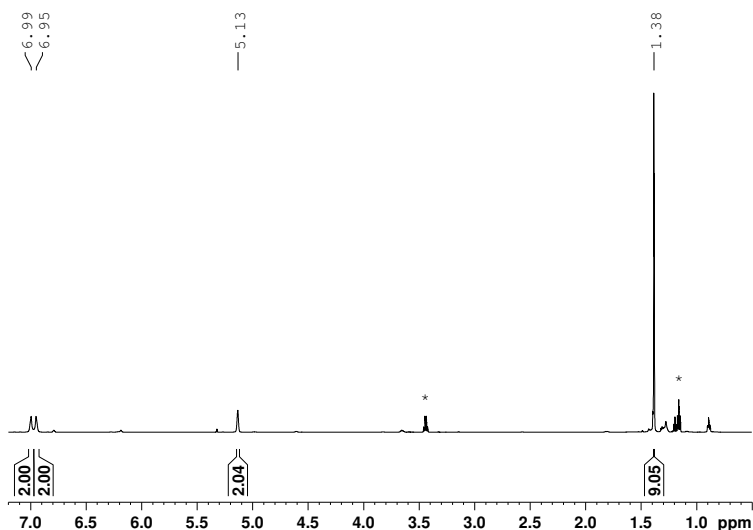


Abb. 15. ¹H-NMR-Spektrum von **10** in CD₂Cl₂ nach der Entschützung von **9** mit Natriumamalgam.^{159,183} Rückstände von nicht vollständig entferntem Diethylether sind mit einem Stern markiert.

Das Produkt **10** wurde bei dieser Form der Entschützung in vergleichbar niedrigen Ausbeuten, aber in besserer Reinheit erhalten. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung waren in den gemessenen NMR-Spektren keine Signale von **8** beobachtbar, was auf das Nichtablaufen der Retro-Diels-Alder-Reaktion unter diesen Bedingungen schließen lässt (Abb. 15). Da auch in diesem Fall Methanol verwendet wurde, besteht nach wie vor die Gefahr einer Methanolyse. Dies ist ein möglicher Grund für die niedrigen Ausbeuten, allerdings können auch wie in verschiedenen Literaturstellen beschrieben, Reduktionen der Doppelbindungen in **9** oder **10** als auch Isomerisierungen parallel ablaufen und zu niedrigen Ausbeuten führen.^{191,205,216–219}

Zunächst wurde getestet, ob auf das Quecksilber verzichtet werden kann und

die Abspaltung der Tosylgruppe in **9** auch bei Verwendung von reinem Natriummetall erfolgt. Einerseits ist dadurch in der Reaktionsmischung eine höhere Kontaktfläche zwischen dem Edukt und Natrium vorhanden, wodurch die Reaktion sehr viel schneller ablaufen kann. Durch das Kühlen auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird die Geschwindigkeit der Reaktion aber gedrosselt, sodass eine zu heftige Reaktion mit lokal zu hoher Wärmeentwicklung vermieden wird.

In einem ersten Versuch bei einem Lösemittelgemisch aus Methanol und THF in gleichen Volumenanteilen war die Ausbeute sehr niedrig und das Produkt trotz säulenchromatographischer Aufreinigung stark verunreinigt. Vermutlich reagiert Natrium unter den herrschenden Bedingungen zu schnell mit Methanol unter Bildung von Natriummethanolat, weswegen nicht die gewünschte Entschützung stattfindet. Deswegen wurde in den folgenden Experimenten der Anteil an Methanol im Lösemittelgemisch konsequent erniedrigt und die erhaltene Reinheit und Ausbeute von **10** überprüft (Abb. 16).

3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen

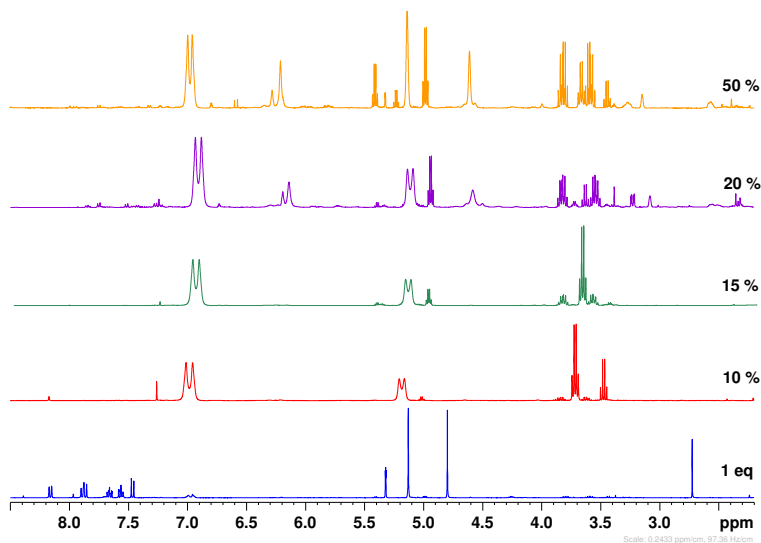


Abb. 16. Ausschnitt aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **10** in CD_2Cl_2 (15%, 20%, 50%) oder CDCl_3 (10%, 1eq) nach der Entschützung von **9** mit Natrium mit variierendem Anteil an Methanol im Lösemittelgemisch. Aufgrund der leicht variierenden Zusammensetzungen und teilweise enthaltenen Verunreinigungen sind die Produktsignale leicht verschoben.

Die besten Reinheiten wurden für einen Anteil von 10% und 15% Methanol im Lösemittelgemisch enthalten. Im Falle von einem Äquivalent Methanol wird kaum gewünschtes Produkt gebildet. Dies deutet auf die Notwendigkeit von Methanol trotz aller Sorge einer parallel ablaufenden Methanolyse während der Reaktion hin. Gleichzeitig ist eine zu hohe Menge an Methanol schädlich, da dann vermehrt Nebenprodukte auftreten, die sich nur schwer oder gar nicht abtrennen lassen. Selbst in den Fällen einer sauberer ablaufenden Reaktion mit 10% oder 15% Methanol im Lösemittelgemisch sind die Ausbeuten mit 11% oder 13% nach wie vor extrem niedrig.

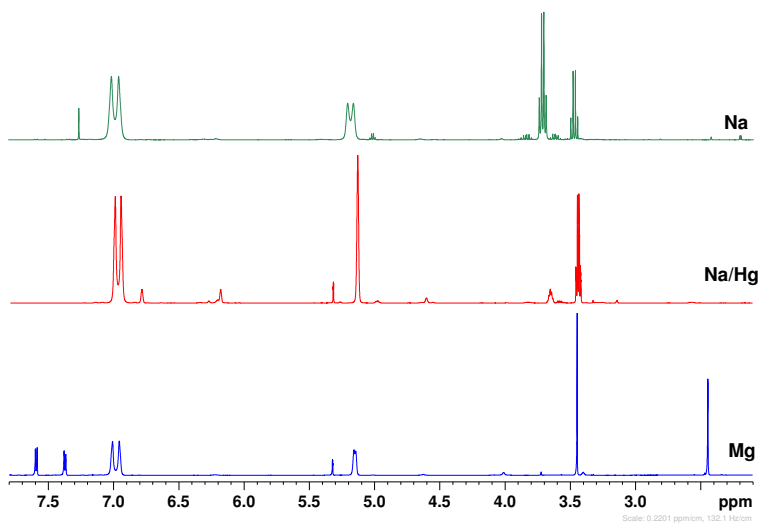


Abb. 17. Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren von **10** in CD_2Cl_2 (Mg, Na/Hg) oder CDCl_3 (Na).

Die Entschützung mit Magnesium in Methanol lieferte die schlechteste Reinheit von **10**. Hierbei läuft vermutlich parallel eine Retro-Diels-Alder-Reaktion ab, die zur Bildung von **8** führt.

Die Abspaltung der Tosylgruppe mittels Natriumamalgam oder mittels Natrium macht bezüglich der erhaltenen Reinheit des Produkts **10** keinen erheblichen Unterschied, allerdings erfordert die Entschützung mit Natrium einen geringeren Anteil von Methanol im Lösemittelgemisch (Abb.17). Die Verwendung von reinem Natrium ist in der Durchführung deutlich angenehmer, da kein toxisches Quecksilber abgetrennt und entsorgt werden muss.

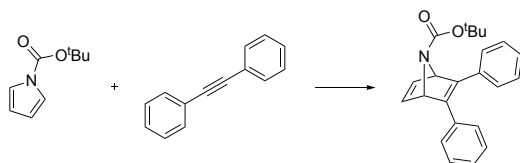
Allen drei Methoden gemein ist eine sehr niedrige Ausbeute von unter 15%. In den durchgeführten Experimenten konnte kein Weg zur Verbesserung der Ausbeute gefunden werden. Ein Problem hierbei ist die Verwendung des für die

3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen

Reaktion unabdingbaren Methanols, das gleichzeitig **9** oder **10** zersetzen kann als auch potentiell nebenher ablaufende Reduktionen der Doppelbindungen oder andere Isomerisierungen. Es konnte kein eindeutiges weiteres Produkt der Reaktion isoliert werden, um diese Vermutungen zu untermauern. Allerdings sind derartige Nebenreaktionen und damit verbundene geringe Ausbeuten dieser Reaktion literaturbekannt und erscheinen plausibel.^{191,205,216–219}

3.2.4 Versuchte Synthese von 7-*tert*-Butoxycarbonyl-2,3-biphenyl-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien

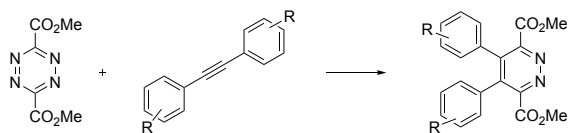
Nachdem die vollständige Aufreinigung von **9** nicht gelang und die Synthese von **10** nur sehr geringe Ausbeuten lieferte, wurde eine Diels-Alder-Reaktion zwischen N-Boc-Pyrrol und Tolan versucht (Schema 59). In diesem Fall würde in einem Schritt das Azabicyclo[2.2.1]heptadien-System aufgebaut und es müsste keine Tosyl-Schutzgruppe abgespalten werden. Das Zielmolekül wäre außerdem unempfindlich gegenüber einer Hydrolyse und sollte daher leicht aufzureinigen sein.



Schema 59. Potentielle Alternative für die Synthese eines Azabicyclo[2.2.1]-heptadiensystems.

Es gibt einige Beispiele an erfolgreich verlaufenden Diels-Alder-Reaktionen mit teilweise substituierten Tolanen in der Literatur. In der Synthese mehrerer Naturstoffe wurden an den Arylresten substituierte Tolanderivate mit Tetrazinen in siedendem Toluol umgesetzt.^{235–238} Unter Abspaltung von Stickstoff bilden sich dabei die entsprechenden Diazine (Schema 60).

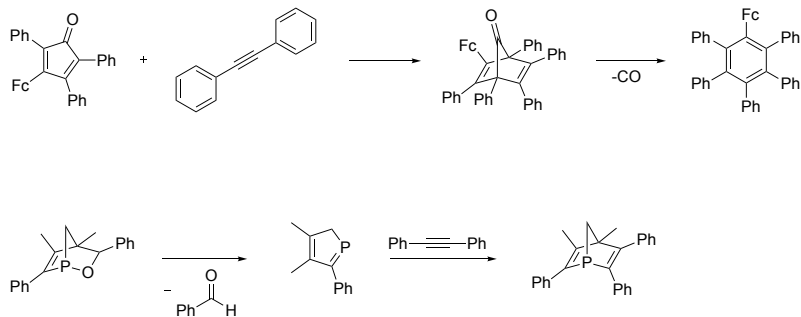
3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen



Schema 60. Reaktion eines Tetrazins mit einem Tolanderivat.^{235–238}

Allerdings wurden auch Fälle beobachtet, in denen Tetrazine nicht mit Tolan reagierten.²³⁹ Insgesamt ist die Reaktivität von Tolanen gegenüber Tetrazinen stark von den Substituenten an den Arylresten abhängig und unsubstituiertes Tolan zeigt eine deutlich niedrigere Reaktivität als substituierte Tolanderivate.²⁴⁰

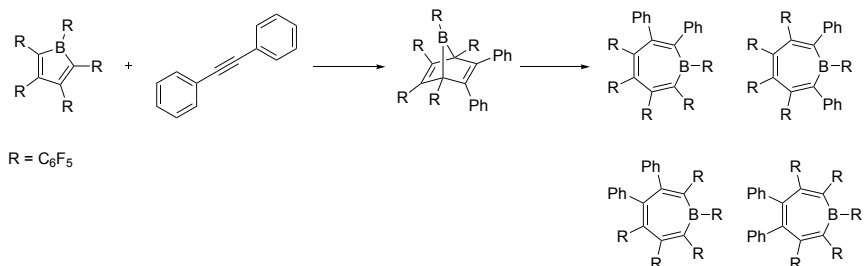
Unsubstituiertes Tolan reagiert oftmals nur unter harschen Bedingungen in Diels-Alder-Reaktionen. Häufig sind dafür Temperaturen von 200–300 °C erforderlich. Bei hohen Temperaturen gelang die Diels-Alder-Reaktion mit einem Cyclopentadienonderivat²⁴¹ und einem Phosphol (Schema 61).²⁴²



Schema 61. Reaktion von Tolan mit Cyclopentadienon und einem Phosphol.^{241,242}

Die Reaktion von Tolan mit einem Borol liefert unter anderem ein Borepin, was sich aus dem Diels-Alder-Produkt von Borol und Tolan durch eine sigmatrope Umlagerung und eine anschließende electrocyclische Ringöffnung bildet (Schema 62).²⁴³

3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen



Schema 62. Reaktion von Tolan mit einem Borol und anschließender Ringöffnung zum Borepin.²⁴³

Für die Diels-Alder-Reaktion zwischen Tolan und N-Boc-Pyrrol muss der Siedepunkt des Pyrrolderivats bei 91 °C berücksichtigt werden. Daher kann in offenen Systemen nicht höher als ca. 80 °C geheizt werden, damit das Boc-geschützte Pyrrol nicht ausgetrieben wird. Insbesondere bei längeren Reaktionszeiten sollte dies berücksichtigt werden, damit nach einiger Zeit nicht nur reines Tolan erhitzt wird.

Aufgrund der geringeren Reaktivität des Tolans in Diels-Alder-Reaktionen wurde eine äquimolare Mischung aus Tolan und N-Boc-Pyrrol für 8 Tage auf 80 °C erhitzt und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht.

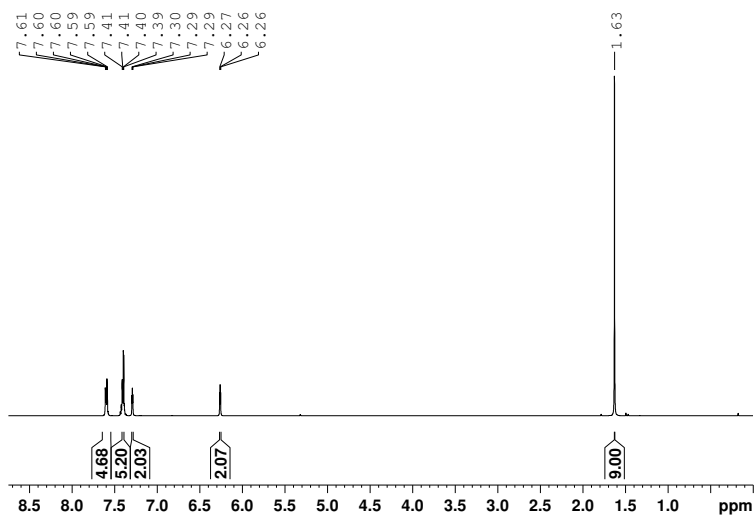


Abb. 18. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktion von Tolan mit N-Boc-Pyrrol in CD_2Cl_2 .

Im gemessenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind beide Edukte zu sehen, aber kein Produkt der Reaktion (Abb. 18). In einem offenen System kann nicht höher geheizt werden, weswegen ein geschlossenes System für die nächsten Versuche verwendet wurde. Gleichzeitig besteht bei zu hoher Temperatur die Gefahr einer Retro-Diels-Alder-Reaktion, weswegen Temperaturen oberhalb von $140\text{ }^\circ\text{C}$ vermieden werden sollten. Um die Reaktion trotz der Einschränkung des Temperaturbereichs zu ermöglichen, wird die Durchführung in einem Mikrowellenofen getestet.

3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen

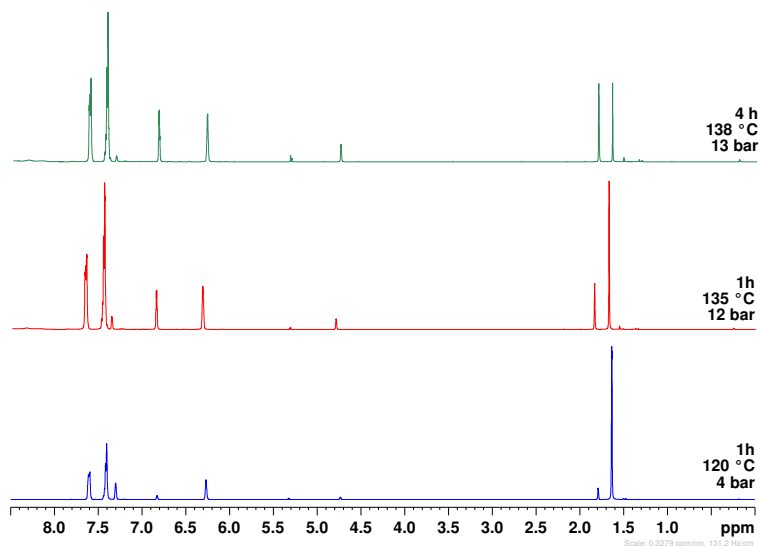


Abb. 19. ^1H -NMR-Spektren der Reaktion von Tolan mit N-Boc-Pyrrol unter verschiedenen Bedingungen in der Mikrowelle in CD_2Cl_2 .

Während der Reaktion in der Mikrowelle baut sich mit zunehmender Temperatur Druck auf. Über drei Versuche hinweg wurde sowohl die Temperatur erhöht als auch die Reaktionszeit verlängert. In den gemessenen NMR-Spektren der Reaktionen sind neue Signale, die keinem der Edukte zuzuordnen sind, sichtbar (Abb. 19). Dabei fällt auf, dass diese neu entstandenen Signale umso intensiver sind, je extremer die angewandten Bedingungen sind. Dennoch reagiert unter den angelegten Bedingungen, die mit einer Temperatur von 138 °C und einem Druck von 13 bar sehr harsch sind, nach vier Stunden nur ein Anteil der Edukte. Ein vollständiger Umsatz der Edukte würde wahrscheinlich mindestens 10 Stunden Reaktionszeit unter diesen Bedingungen benötigen.

Nach dem dritten Versuch wurde eine Aufreinigung des Reaktionsgemisches versucht. Da bereits zuvor die Koelution des überschüssigen Acetylderivats

mit dem Produkt ein erhebliches Problem dargestellt hat und das Rohprodukt flüssig vorliegt, wurde eine Destillation versucht. Bei der Destillation konnten lediglich die Edukte erhalten werden. Das Produkt der Reaktion scheint thermisch labil zu sein und gemäß einer Retro-Diels-Alder-Reaktion zu zerfallen.

Diese Reaktion ist kein einfacher Umweg in der Synthese eines Azabicyclo[2.2.1]-heptadien-Derivats. Daher wurde nicht weiter an dieser Reaktion optimiert, sondern der zuvor eingeschlagene Weg über **9** und **10** weitergeführt.

3.2.5 Synthese von 7-Trimethylsilyl-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien

Die letzten beiden Schritte in der Synthese des trimethylsilylsubstituierten 7-Azanorbornadiens **12**, die Entschützung und Funktionalisierung am Stickstoffatom, wurden ohne intermediäre Isolierung des freienamins **7** durchgeführt.

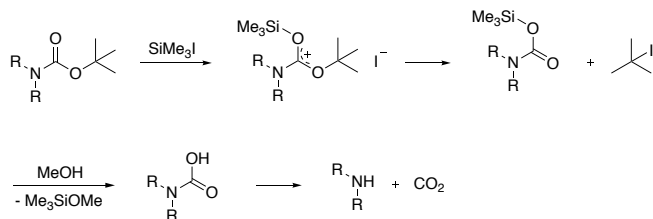
Die Abspaltung der Boc-Gruppe wurde in diesem Fall durch den Umsatz mit Trimethylsilyliodid und anschließende Methanolyse erreicht.^{159,183} Eine gängige Methode zur Abspaltung einer Boc-Schutzgruppe ist die Umsetzung mit einer Säure, oft wird hierfür Salzsäure eingesetzt.²⁴⁴ Dabei treten jedoch häufig Nebenreaktionen durch das intermediär gebildete *tert*-Butylkation auf.²⁴⁵ Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass das 7-Azanorbornadiensystem anfällig für säurekatalysierte Umlagerungen ist, weswegen ein neutrales oder leicht basisches Milieu geeigneter erscheint.

Die Entschützung mittels Trimethylsilyliodid ist eine sehr milde Methode, die eine Vielzahl anderer funktioneller Gruppen in Molekülen toleriert.²⁴⁶ Daher findet diese Entschützung in vielen Synthesen, insbesondere in der Naturstoffchemie, Verwendung.^{247–254}

Nach der Zugabe von Trimethylsilyliodid bildet sich durch die Anlagerung der TMS-Gruppe an die Ketofunktion des Esters ein resonanzstabilisiertes Carbokation.^{246,255} Im Falle von Carbamaten ist die Bildung dieses vorgelagerten Gleichgewichts begünstigt, da das Stickstoffatom durch sein freies Elektronenpaar an der Delokalisierung der positiven Ladung beteiligt ist und das Carbokation zusätzlich stabilisiert. Über einen S_N1 -Mechanismus spaltet sich das *tert*-Butylkation ab, das sofort durch Iodid abgefangen wird und *tert*-Butyliodid

3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen

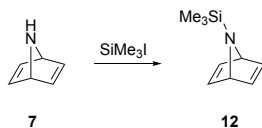
bildet. Der gebildete Silylester wird durch die Zugabe von Methanol gespalten. Die entstehende Carbonsäure spaltet spontan Kohlendioxid ab und setzt so das Amin frei (Schema 63).^{245,246,255}



Schema 63. Mechanismus der Entschützung mit Trimethylsilyliodid und anschließende Methanolyse.^{245,246,255,256}

In einer Versuchsreihe wurden verschiedene Lösemittel für diese Reaktion getestet. Die besten Ergebnisse wurden bei der Verwendung von Acetonitril oder Dichlormethan erhalten.²⁵⁶ Das während der Reaktion entstehende *tert*-Butyliodid kann potentiell Iodwasserstoff abspalten.²⁵⁶ Durch die Zugabe einer Stickstoffbase kann die Säure jedoch problemlos abgefangen werden und der pH-Wert im neutralen oder leicht basischen Bereich gehalten werden.^{159,183}

Die anschließende Funktionalisierung von **7** wird ebenfalls durch die Behandlung mit Trimethylsilyliodid erreicht (Schema 64).¹⁸³



Schema 64. Funktionalisierung von **7** mit Trimethylsilyliodid.¹⁸³

Sehr oft werden Silylierungen von Aminen durch eine Deprotonierung mit einer starken Base wie beispielsweise *n*-BuLi und anschließender Reaktion des gebilde-

ten Amids mit Chlortrimethylsilan durchgeführt. Diese Methode wurde in dieser Arbeit für die Synthese des bisilylierten Anilins (Kapitel 2.8) erfolgreich genutzt.

In manchen Fällen können Amine auch ohne den Zwischenschritt des Amids silyliert werden. Dafür wird das Amin in der Regel mit Chlortrimethylsilan umgesetzt und es bildet sich das gewünschte silylierte Amin.^{257–259} Die Silylierung mit Trimethylsilyliodid hingegen wird sehr selten genutzt.²⁶⁰ Dies liegt vermutlich an der deutlich gesteigerten Hydrolyseempfindlichkeit des Trimethylsilyliodids im Vergleich zu Chlortrimethylsilan, die zu einer unangenehmeren Handhabung führt als auch das Arbeiten unter Luftausschluss erforderlich macht.

Bei der Substitutionsreaktion wird Iodwasserstoff gebildet, der analog zur Entschützung im vorhergehenden Schritt durch eine Stickstoffbase abgefangen werden kann. Dadurch können die gleichen Reagenzien und das gleiche Milieu wie zuvor verwendet werden, was eine direkt auf die Entschützung folgende Umsetzung des freien Amins **7** zu **12** begünstigt.

Die Synthese von **12** gelingt, wobei die Durchführung leicht modifiziert wird. Während Altenbach *et. al.*¹⁵⁹ und Wang *et. al.*¹⁸³ **10** mit Trimethylsilyliodid für drei Stunden auf 60 °C erwärmen, um den Silylester zu erzeugen und anschließend die Methanolyse in siedendem Dichlormethan für zehn Minuten durchführen, wurden diese Schritte in der vorliegenden Arbeit bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Reaktion wurde NMR-spektroskopisch verfolgt und bereits nach wenigen Minuten war ein vollständiger Umsatz zum Silylester von **7** und anschließend eine vollständige Bildung von **7** zu beobachten. Die folgende Silylierung mit Trimethylsilyliodid zu **12** wurde erneut entgegen der Vorschrift von Wang *et. al.*¹⁸³ nicht in siedendem Ether über 24 Stunden hinweg, sondern bei Raumtemperatur durchgeführt. Auch hier war nach wenigen Minuten eine vollständige Reaktion NMR-spektroskopisch beobachtbar.

Um ein leicht basisches Milieu während der Reaktion zu gewährleisten und Nebenreaktionen durch Iodwasserstoff zu unterbinden, wird eine Stickstoffbase zugesetzt. Hierfür werden entweder Triethylamin oder Dimethylethylamin verwendet. Der pK_S -Wert von Triethylamin liegt bei 10,76 und der Siedepunkt bei 89 °C. Mit einem pK_S -Wert von 10,16 ist Dimethylethylamin nur geringfügig weniger basisch, dafür siedet dieses Amin bereits bei 37 °C. Beide Amine sind

3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen

basisch genug, um Iodwasserstoff abzufangen und gleichzeitig so schwach basisch, dass sie weder das Edukt noch das Produkt der Reaktion angreifen.

In den ersten Versuchen wurde Triethylamin als Base eingesetzt. Nach der Synthese von **12** wurden zunächst alle flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt. Nach 30 Minuten und einem Druck von $p=1$ mbar war Triethylamin noch sehr deutlich im gemessenen NMR-Spektrum sichtbar, die Signalintensitäten von **12** waren jedoch stark eingebrochen, was auf die hohe Flüchtigkeit von **12** hindeutet.

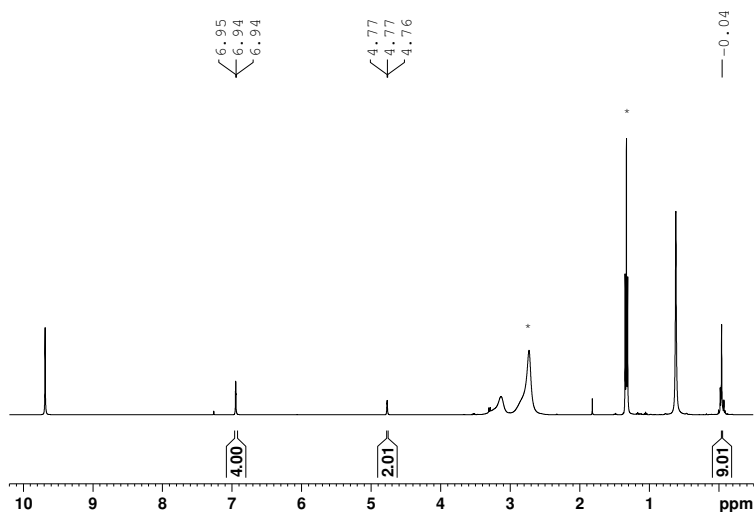


Abb. 20. ^1H -NMR-Spektrum von **12** in CDCl_3 . Die Signale von Dimethylethylamin sind mit einem Stern markiert.

Im nächsten Versuch wurde Dimethylethylamin als Base verwendet. Da diese Base einen etwa 50°C niedrigeren Siedepunkt hat, besteht die Möglichkeit,

dass sie flüchtig genug ist, um unter einem schwachen Vakuum von **12** abgetrennt zu werden. Nach der Synthese wird das Rohprodukt eingeengt, jedoch nicht vollständig getrocknet. Dadurch verbleibt das Produkt im Reaktionsgefäß, allerdings lässt sich auf diese Art auch die deutlich flüchtigere Base Dimethylethylamin nicht vollständig abtrennen (Abb. 20).

Im nächsten Schritt wurde eine Destillation zur Aufreinigung von **12** getestet. Der Siedepunkt von **12** ist nicht bekannt, aber aufgrund der hohen Flüchtigkeit von **12** und der misslungenen Abtrennung von Dimethylethylamin zuvor scheint er näher an Dimethylethylamin als an Trimethylamin zu liegen. Deswegen wurde für die Synthese in diesem Fall erneut Triethylamin eingesetzt, um bei der Destillation zwei Verbindungen mit möglichst großen Siedepunktsdifferenzen zu haben, die sich folglich leichter trennen lassen sollten.

3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen

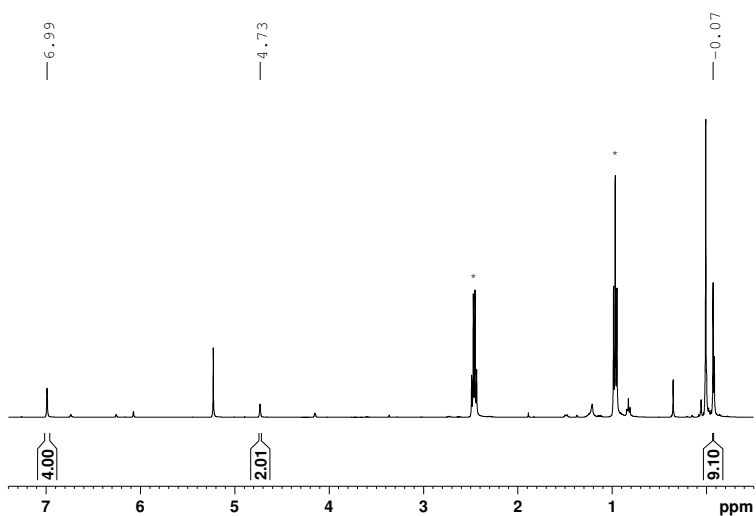
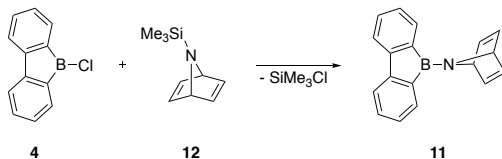


Abb. 21. ¹H-NMR-Spektrum von **12** nach Destillation in CD₂Cl₂. Die Signale von Triethylamin sind mit einem Stern markiert.

Die Destillation führte zwar zu einer leicht verbesserten Reinheit, eine vollständige Abtrennung von Triethylamin gelang jedoch nicht (Abb. 21). Eine Destillation mit einer größeren Vigreux-Kolonne könnte hier Abhilfe schaffen. Allerdings erfordert dies auch entsprechende Substanzmengen, die durch die geringen Ausbeuten bei der Entschützung der Tosylschutzgruppe nur mit erheblichem Aufwand zugänglich sind.

3.3 Umsatz von 7-Trimethylsilyl-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien mit 9-Chloro-9-borafluoren

Trotz der mangelnden Reinheit und damit einhergehend zu erwartenden Nebenreaktionen soll **12** mit 9-Chloro-9-borafluoren **4** umgesetzt werden (Schema 65). Selbst wenn das gewünschte Zielmolekül **11** nicht isoliert werden kann oder bei der Aufreinigung Probleme auftreten sollten, kann dadurch getestet, ob die Reaktion prinzipiell funktioniert. Bei einem erfolgreichem Verlauf der Reaktion entsteht Trimethylsilylchlorid, das insbesondere im ^{29}Si -NMR gut nachweisbar ist. Diese Reaktion gleicht der Synthese von **3** in Kapitel 2.5, bei der ebenfalls das monochlorierte Boran **4** und ein TMS-geschütztes Amin zur Reaktion gebracht und unter Abspaltung von Trimethylsilylchlorid das gewünschte Zielmolekül gebildet haben.



Schema 65. Bildung von **11** aus **4** und **12**.

Im ersten Ansatz wurde mit Dimethylethylamin verunreinigtes **12** mit **4** bei Raumtemperatur umgesetzt und die Reaktion NMR-spektroskopisch verfolgt (Abb. 22).

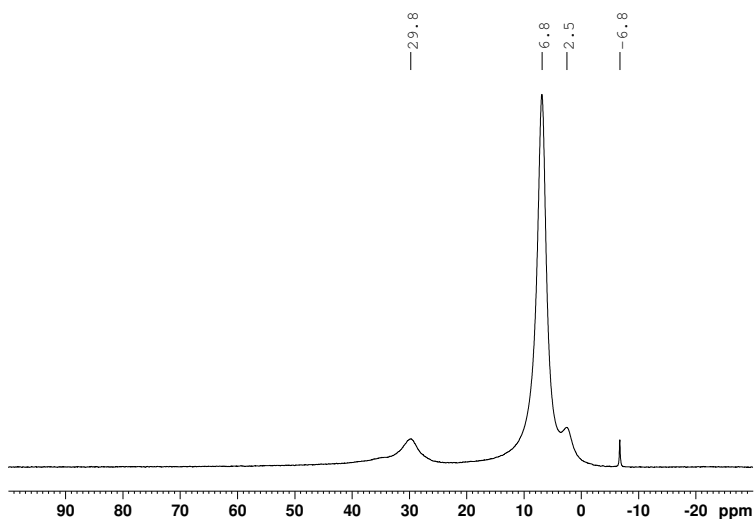


Abb. 22. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von mit Dimethylethylamin verunreinigtem **12** mit **4** in CDCl_3 .

Bereits nach wenigen Minuten war im ^{11}B -NMR kein **4** bei etwa 63 ppm mehr detektierbar, was auf eine sehr rasch ablaufende Reaktion hinweist. Das anschließend gemessene ^{29}Si -NMR-Spektrum wies ein Signal bei 31 ppm auf, was charakteristisch für Trimethylsilylchlorid ist. Daher ist anzunehmen, dass mindestens ein Teil des zugegebenen **4** mit **12** unter Bildung von **11** reagiert hat. Für **11** wäre eine Verschiebung im Bereich von 30-40 ppm zu erwarten. Es kann jedoch nur ein sehr kleines Signal bei 29.8 ppm im ^{11}B -NMR beobachtet werden. Gleichzeitig ist durch den Überschuss an Dimethylethylamin eine Koordination der freien Base an das dreifach koordinierte Boratom möglich. Die Verschiebung einer solchen Verbindung wäre im Bereich von 0-10 ppm zu erwarten und in diesem Bereich sind zwei Signale sichtbar. Da die Menge an eingesetztem **12** durch die Verunreinigung nicht exakt bestimmbar ist, wurde ein Überschuss an

4 in der Reaktion eingesetzt. Es ist sehr gut möglich, dass sich das Addukt zwischen **4** und der freien Base gebildet haben. Diese Verbindung wäre ebenfalls im Bereich von 0-10 ppm zu erwarten. Da die Anteile der beiden möglichen Koordinationsprodukte nicht näher bekannt sind, kann keine Signalzuordnung anhand der Signalintensität versucht werden. Eine Isolierung von **11** ist unter diesen Umständen leider nicht möglich, da Koordinierungen von Basen an Lewis-acide Boratome irreversibel sind. Für die folgenden Schritte wäre jedoch das unkoordinierte **11** nötig, damit nicht in jeder Folgereaktion ein Äquivalent des Dimethylethylamins präsent ist und zur Quelle unerwünschter Nebenreaktionen wird.

In einem zweiten Ansatz wurde mit Triethylamin verunreinigtes **12** mit **4** umgesetzt. Erneut wurde ein Überschuss an **4** eingesetzt, da auch in diesem Fall die genaue Menge an **12** nicht bekannt war. Da die beiden Amine eine ähnliche Basizität aufweisen, ist ein vergleichbarer Ablauf der Reaktion zu erwarten.

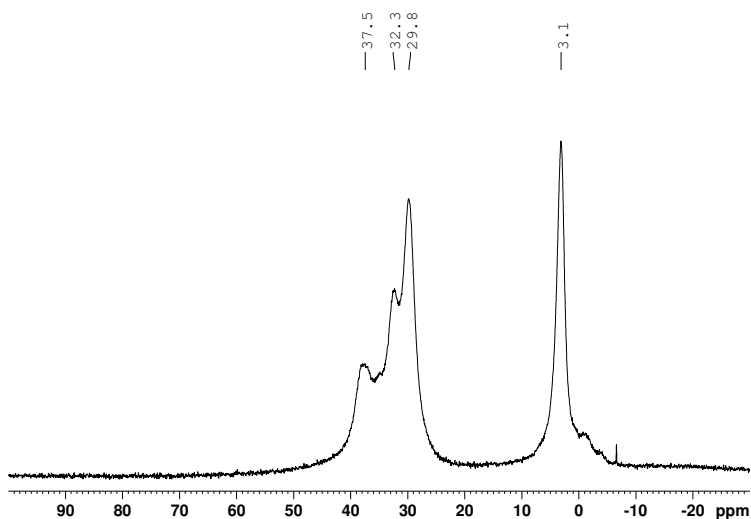


Abb. 23. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von mit Triethylamin verunreinigtem **12** mit **4** in CDCl_3 .

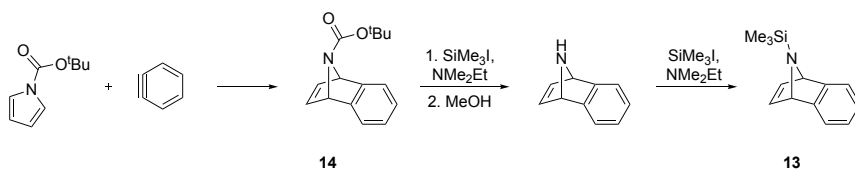
Im ^{29}Si -NMR-Spektrum ist erneut ein Signal bei 31 ppm sichtbar, was auch hier auf den Ablauf der gewünschten Reaktion hindeutet. Wider Erwarten sieht aber das gemessene ^{11}B -NMR vollkommen anders aus (Abb.23). Das Signal bei 29.8 ppm ist erneut zu sehen, dieses Mal jedoch mit sehr hoher Intensität. Ebenfalls sind noch zwei weitere Signale im Bereich zwischen 30 - 40 ppm beobachtbar. Dafür ist nur ein Signal bei 3.1 ppm sichtbar, auch wenn dieses Signal die höchste Intensität hat. Möglicherweise ist die Koordinationsfähigkeit des Triethylamins etwas geringer, da es aufgrund der drei Ethylgruppen sterisch etwas anspruchsvoller ist. Dadurch könnte eine Koordinierung an **11** bereits gehemmt sein, da das verbrückte Amin vermutlich orthogonal zur Borafluorenebene steht und ebenfalls sterisch anspruchsvoll ist. Dies könnte das Signal bei 29.8 ppm in deutlich höherer Intensität als beim vorhergehenden Experiment erklären. Da das Chloratom

in **4** sterisch wahrscheinlich weniger anspruchsvoll als der Aminrest in **11** ist, ist eine Koordinierung von Triethylamin an **4** wahrscheinlich noch möglich. Dieses Koordinationsprodukt könnte das Signal bei 3.1 ppm im ^{11}B -NMR verursachen. Die eigentliche Intensität des Signals bei 32.3 ppm ist unklar, da es eine hohe Überlappung mit dem Signal bei 29.8 ppm aufweist. Welche möglichen anderen Produkte zu den Signalen bei 32.3 ppm und 37.5 ppm gehören, ist unklar. Eine Aufreinigung wurde nicht versucht.

3.4 Synthese von 9-Trimethylsilyl-1,4-dihydro-1,4-epiminonaphthalin

Die Synthese von **12** unterliegt an mehreren Stellen Problemen, die sich nicht ohne größeren Aufwand lösen ließen. Bedingt durch die mangelnde Reinheit von **12** verläuft der Umsatz mit **4** nicht glatt und im ^{11}B -NMR-Spektrum sind mehrere Signale zu sehen.

Das gewünschte Aminoboran soll letztlich thermisch oder photochemisch unter Abspaltung und Aromatisierung des Kohlenstoffgerüsts das dibenzanellierte Azaborinin freisetzen. Ob hierbei Benzol oder ein anderes aromatisches System erzeugt wird, ist nebensächlich. Deswegen soll das benzanellierte Derivat von **12** synthetisiert werden. Durch die Benzanellierung in **13** werden die Molmassen höher und es können π - π -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Systemen stattfinden, weswegen die Flüchtigkeit der Verbindungen innerhalb dieser Route reduziert sein sollte. Sollten hierbei Feststoffe statt Öle entstehen, würde dies die Aufreinigungen vereinfachen.



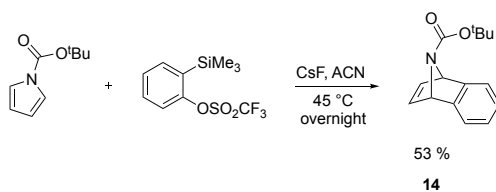
Schema 66. Syntheseroute von **13**.

Durch eine Diels-Alder-Reaktion zwischen einem Boc-geschützten Pyrrol und einem Arin kann das verbrückte Grundgerüst aufgebaut werden. Anschließend muss das Stickstoffatom zunächst entschützt und danach funktionalisiert werden (Schema 66). Die Reaktionen am Stickstoffatom sind bereits bekannt und haben bei der Syntheseroute von **12** gut funktioniert. Daher ist zu erwarten, dass sich diese Reaktionen auf das benzanellierte System übertragen lassen.

3.4.1 Synthese von *tert*-Butyl-1,4-Dihydro-1,4-epiminonaphthalin-9-carboxylat

Die Diels-Alder-Reaktion zwischen einem Boc-geschützten Pyrrol und einem oftmals substituierten Arin ist in der Literatur vielfach beschrieben. In den meisten Fällen wird gemäß der von Kobayashi *et. al.* entwickelten Methode¹³⁰ ein ortho-Silylaryltriflat fluoridinduziert zum Arin umgesetzt.^{261–267} Sehr oft wird dafür Caesiumfluorid verwendet, seltener kommen auch andere Fluoridquellen wie Kaliumfluorid oder Tetrabutylammoniumfluorid zum Einsatz.^{263–265} Eine ungewöhnliche Route zur Erzeugung des Arins wählten Huang *et. al.* über die Umsetzung eines substituierten ortho-Silylaryltriflats mit Kaliumhexamethyldisilazid²⁶⁸ und Ikawa *et. al.* über die aufwendige Umsetzung einer 2-Hydroxyphenolboronsäure.²⁶⁹

Bei der Darstellung des Arins durch den Umsatz von ortho-Trimethylsilyltriflat mit Caesiumfluorid wurde einheitlich auf Acetonitril als Lösemittel zurückgegriffen, da sich Caesiumfluorid in diesem Lösemittel zwar nicht gut, aber besser als in anderen Lösemitteln löst.¹³⁴ Die bei der Reaktion herrschenden Temperaturen und Stöchiometrien variieren innerhalb der verschiedenen Literaturstellen. So wurden manchen Reaktionen bei Raumtemperatur durchgeführt, andere bei bis zu 80 °C. Teilweise wurde mit Stöchiometrien im Verhältnis 1:1, teilweise mit dreifachem Überschuss des Boc-Pyrrols gearbeitet.^{261,262,266,267}



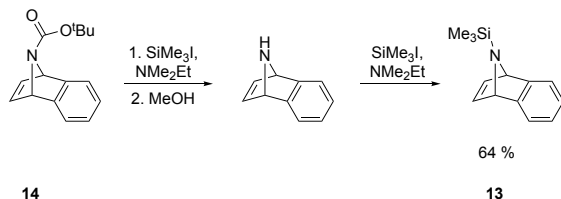
Schema 67. Synthese von **14**.^{130,134}

In den durchgeführten Experimenten wurde das Arin fluoridinduziert bei 45 °C aus ortho-Trimethylsilylaryltriflat erzeugt. Als Fluoridquelle diente Caesiumfluorid.

rid, als Lösemittel wurde Acetonitril verwendet (Schema 67). Das gewünschte *tert*-Butyl-1,4-Dihydro-1,4-epiminonaphthalin-9-carboxylat **14** wurde in guter Reinheit erhalten.

3.4.2 Synthese von 9-Trimethylsilyl-1,4-dihydro-1,4-epiminonaphthalin

Analog zu dem in Kapitel 3.2.5 beschriebenen Vorgehen wurde auch **14** mit Trimethylsilyliodid und Methanol über den Silylester zum freien Amin umgesetzt und anschließend mit Trimethylsilyliodid am Stickstoffatom silyliert (Schema 68). Das silylierte Produkt **13** ist im Gegensatz zu **12** ein Feststoff, der sich leicht aufreinigen lässt. Entsprechend wurde **13** in guter Reinheit erhalten.



Schema 68. Synthese von **13** ausgehend von **14**.

Die Kristallstruktur von **13** konnte ebenfalls bestimmt werden (Abb. 24 und Abb. 25). Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C 2/c$. Im verbrückten Ring sind die C-C-N-Winkel interessant. Der Winkel zwischen dem Stickstoffatom und den C-Atomen hin zum anellierten Benzolring ist mit $100,9^\circ$ geringfügig weiter als der Winkel zwischen dem Stickstoffatom und den außenständigen C-Atomen. Dieser beträgt $99,1^\circ$. Entsprechend ist die Stickstoff-Verbrückung nicht exakt symmetrisch über dem Ring angeordnet, sondern leicht weg vom anellierten Ring geneigt. Dies ist vor allem in der Seitenansicht (Abb. 25) erkennbar. Das Siliciumatom hingegen ist stark zum anellierten Ring geneigt und die Methylgruppen sind symmetrisch über dem verbrückten Kohlenstoffgerüst angeordnet.

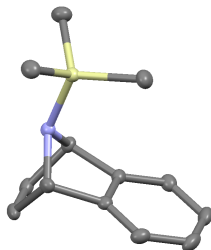


Abb. 24. Kristallstruktur von **13**.

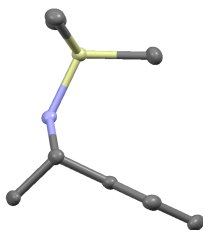
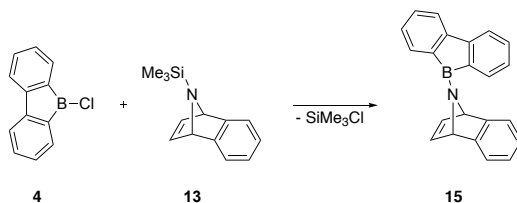


Abb. 25. Kristallstruktur von **13**, Seitenansicht.

3.5 Umsatz von 9-Trimethylsilyl-1,4-dihydro-1,4-epiminonaphthalin mit 9-Chloro-9-borafluoren

Nach der erfolgreichen Synthese von **13** wurde erneut analog zu den Kapiteln 2.5 und 3.3 die Reaktion mit **4** untersucht. Bei der Umsetzung von **12** mit **4** war Trimethylsilylchlorid detektierbar, weswegen die Reaktion prinzipiell zu funktionieren scheint. Durch die Verunreinigungen in **12** konnten Nebenprodukte nicht vermieden werden. Da sich **13** vollständig aufreinigen ließ, sollte die Umsetzung mit **4** in diesem Fall besser verlaufen und idealerweise nur das Aminboran **15** und Trimethylsilylchlorid bilden (Schema 69).



Schema 69. Geplante Umsetzung von **13** und **4** zu **15**.

Die beiden Edukte **4** und **13** wurden bei Raumtemperatur im Verhältnis 1:1 zur Reaktion gebracht und NMR-spektroskopisch untersucht. Nach wenigen Minuten entfärbte sich die anfangs gelbe Lösung, was auf einen Verbrauch von **4** hindeutet.

Im ¹¹B-NMR sind zwei Signale zu sehen (Abb. 26). Das Signal bei 32.0 ppm liegt im erwarteten Bereich und könnte zum gewünschten Produkt **15** passen. Das Signal bei 3.8 ppm liegt in einem Bereich, in dem vierfach koordinierte Spezies beobachtet werden können. Das Signal bei etwa 63 ppm ist zum Zeitpunkt der Messung noch nicht umgesetztes **4**.

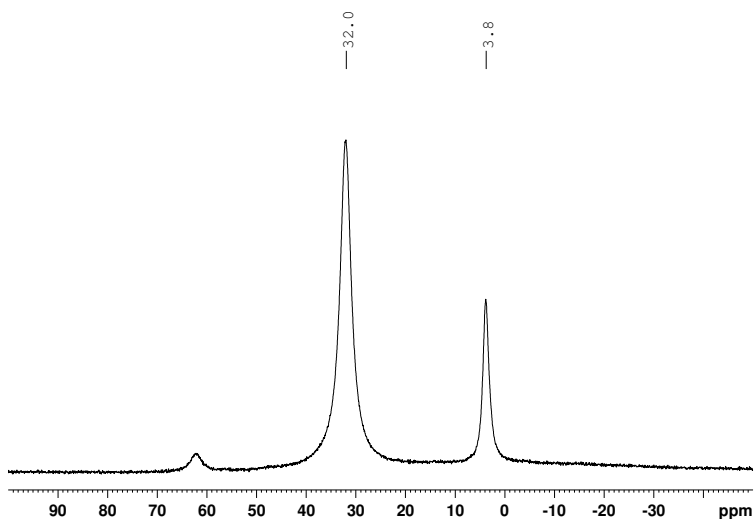


Abb. 26. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von **4** mit **13** in CD_2Cl_2 .

Auch das zugehörige Protonen-NMR stützt die These, dass es sich bei dem Signal bei 32.0 ppm um das gewünschte Aminoboran **15** handelt (Abb. 27). Sowohl die Signale der Borfluoreinheit als auch des verbrückten Amins sind leicht identifizierbar. Im aliphatischen Bereich ist zudem ein Singulett mit der charakteristischen Verschiebung von 0.43 ppm zu sehen, das auf die Anwesenheit von Trimethylsilylchlorid hindeutet. Ein gemessenes ^{29}Si -NMR-Spektrum bestätigt diese Vermutung.

3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen

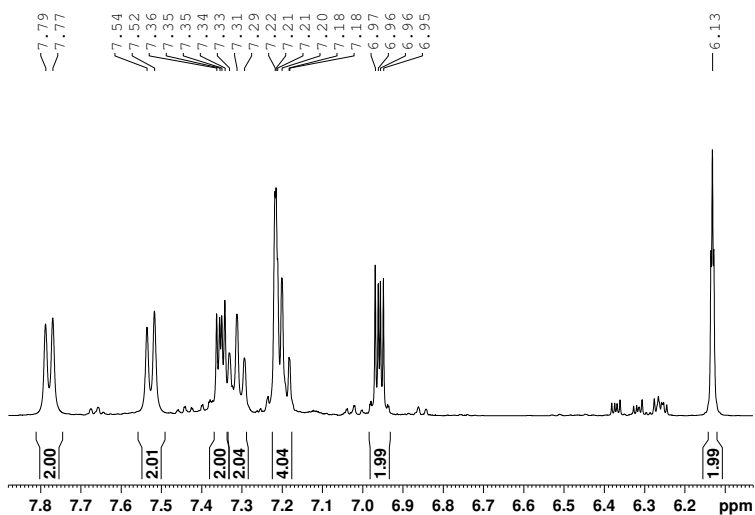


Abb. 27. Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktion von **4** mit **13** in CD_2Cl_2 .

Wird die Probe 24 Stunden später erneut gemessen, ergeben sich stark veränderte Spektren. Im $^{11}\text{B-NMR}$ ist zu diesem Zeitpunkt nur noch das Signal bei 3.8 ppm sichtbar. Das restliche Chloroborfluoren ist vollständig verbraucht und auch das Signal bei 32.0 ppm ist fast vollständig verschwunden (Abb. 28).

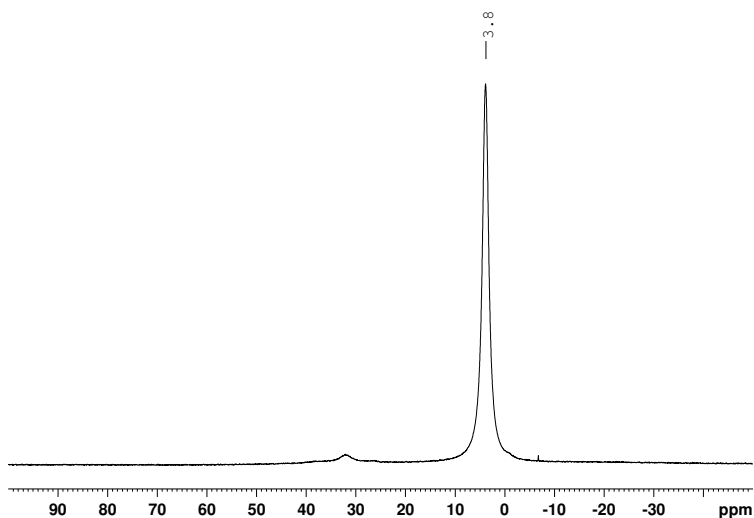


Abb. 28. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von **4** mit **13** in CD_2Cl_2 nach 24 Stunden.

Im ^1H -NMR ist auffällig, dass nicht nur die zuvor gut sichtbaren Signale in ihrer Intensität deutlich eingebrochen sind, sondern gleichzeitig die Signale, die zuvor nur leicht sichtbar waren, jetzt in ihrer Intensität stark zugenommen haben (Abb. 29). Bei genauer Betrachtung fällt auf, dass insgesamt 24 Signale zu sehen sind, die teilweise übereinander liegen und sich auf insgesamt zwei Aminseinheiten gleicher Intensität und drei Borafluoreinheiten aufteilen. Bei den Signalen, die sich den Borafluoreinheiten zuordnen lassen, ergeben die Integrale über die entsprechenden Signale, dass ein Signalsatz die doppelte Anzahl an Protonen umfasst. Insgesamt ergeben sich daraus vier Amineinheiten und vier Borafluoreinheiten, wobei vermutlich symmetriebedingt zwei Amineinheiten jeweils isochron zueinander sind und bei den Borafluoreinheiten nur zwei isochron zueinander sind, die anderen beiden Borafluoreinheiten jedoch nicht.

3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen

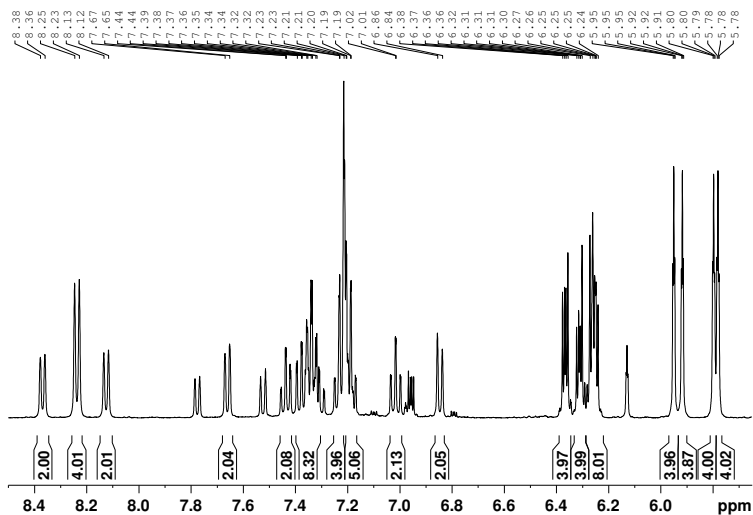
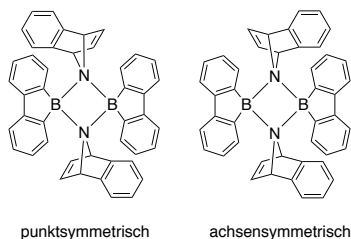


Abb. 29. Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Reaktion von **4** mit **13** in CD_2Cl_2 nach 24 Stunden.

Eine mögliche Erklärung für die beobachteten Signale wäre eine Dimerisierung von **15** unter Ausbildung eines B-N-B-N-Vierrings. Die vorgeschlagene Dimerisierung wird auch durch das ^{11}B -NMR gestützt, in dem nur noch ein Signal bei 3.8 ppm sichtbar ist. Die Signallage deutet auf ein vierfach koordiniertes Boratom hin, was durch eine Dimerisierung unter Ausbildung eines B-N-B-N-Vierrings erhalten wird.

Dabei können sich zwei verschiedene Dimere bilden. Einerseits können sich die Amineinheiten punktsymmetrisch anordnen, sodass die benzanellierten Ringe in die jeweils gegensätzliche Richtung zeigen. Andererseits können sich die Amineinheiten auch so anordnen, dass die beiden benzanellierten Ringe in die gleiche

Richtung zeigen und eine Spiegelebene durch die Borafluoreneinheiten verläuft (Schema 70).



Schema 70. Mögliche Dimere von **15**.

Während in der ersten Variante sowohl die Protonen der Borafluoreneinheit als auch die Protonen der Amineinheit durch eine Punktspiegelung ineinander überführt werden können, können in der zweiten Variante durch die Spiegelung an der Ebene nur die Protonen der Amineinheit ineinander überführt werden, nicht aber die Protonen der Borafluoreneinheit. Dadurch ergeben sich bei Anwesenheit beider möglichen Dimere in gleichen Anteilen zwei Protonensätze für die Amineinheiten im Verhältnis 1:1 und drei Protonensätze für die Borafluoreneinheiten im Verhältnis 2:1:1. Diese Verhältnisse entsprechen genau den in den gemessenen Spektren beobachteten Signalverhältnissen.

Das punktsymmetrische Dimer hat durch die höhere Symmetrie ein niedrigeres Dipolmoment und bildet leichter Kristalle als das achsensymmetrische Dimer. Dadurch konnte die Kristallstruktur des punktsymmetrischen Dimers bestimmt werden (Abb. 30). Dieses Dimer kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pbca$.

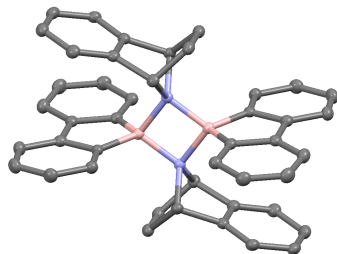


Abb. 30. Kristallstruktur des punktsymmetrischen Dimers von **15**.

Der Torsionswinkel in der B-N-B-N-Ebene beträgt $0,0(1)^\circ$, die Innenwinkel liegen bei $89,7(7)^\circ$ für den N-B-N-Winkel und $90,2(5)^\circ$ für den B-N-B-Winkel. Die Bindungslängen der B-N-Bindungen sind mit $1,609(2) \text{ \AA}$ und $1,632(2) \text{ \AA}$ jedoch nicht gleich lang. Die B-N-Bindung hin zu der Borafluoreneinheit, zu der der benzanellierte Ring zeigt, ist dabei länger. Der Vierring weist damit eine nahezu vollständig rechteckige Struktur auf. Die leicht längere B-N-Bindung auf der Seite hin zum benzanellierten Ring sorgt für einen etwas größeren Abstand zwischen der Borafluoreneinheit und dem aromatischen Ring im Amingerüst. Dadurch werden repulsive Wechselwirkungen zwischen den Elektronendichten der Ringsysteme verringert. Die Borafluoreneinheiten erfahren durch die Dimerisierung keine Verzerrung, sondern bleiben in ihrer planaren Struktur erhalten. Auch die Geometrie des Amingerüsts bleibt erhalten und weist keine signifikanten Veränderungen im Vergleich zur Geometrie in **13** auf.

Durch das Auflösen eines Kristalls können NMR-Spektren erhalten werden, in denen fast ausschließlich das punktsymmetrische Dimer von **15** vorliegt (Abb. 31). Durch Anhaftungen des achsensymmetrischen Dimers auf der Oberfläche des Kristalls sind die Signale dieses Dimers in sehr geringer Intensität ebenfalls sichtbar. Dadurch ist eine eindeutige Zuordnung der Signale zu den beiden verschiedenen Dimeren möglich.

3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an
verbrückten Aminoboranen

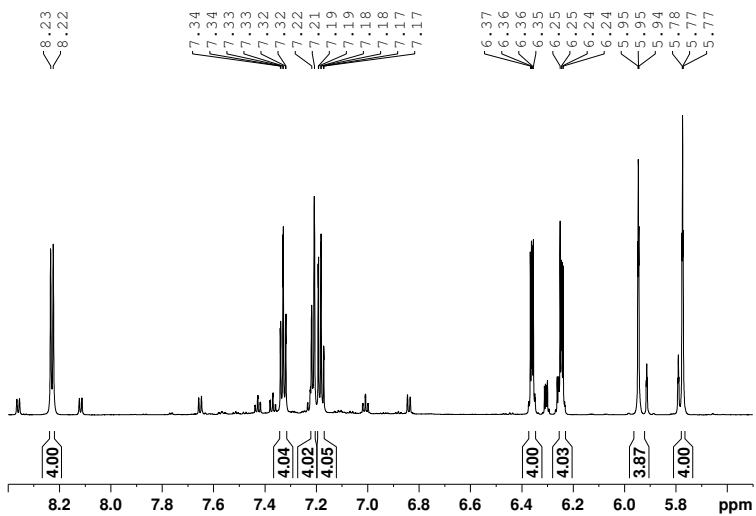


Abb. 31. Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des fast reinen
punktsymmetrischen Dimers von **15** in CD_2Cl_2 .

3.6 Photochemie der dimeren naphthylverbrückten Aminoborane

Zunächst wurde die Photochemie der beiden Dimere von **15** untersucht. Dafür wurde ein UV-Vis-Spektrum der Dimere gemessen, um geeignete Wellenlängenbereiche für die Belichtung zu identifizieren (Abb. 32). Sowohl die Belichtung bei $\lambda = 254$ nm als auch im Bereich von $\lambda = 280$ -400 nm erscheinen geeignete Optionen für diese Verbindungen. Es wird erwartet, dass bei einer erfolgreichen Belichtung die C-N-Bindungen brechen und Naphthalin als auch das dibenzanellierte Azaborinin freigesetzt werden. Das Azaborininderivat ist unter den gewählten Bedingungen sehr kurzlebig und sollte in Ermangelung eines Abfangreagenzes ein Oligomer bilden. Hierbei wäre in Analogie zur photochemischen Umsetzung von Azidoborfluoren das Trimer zu erwarten, das bei etwa 36 ppm im ^{11}B -NMR zu detektieren ist.²⁷⁰

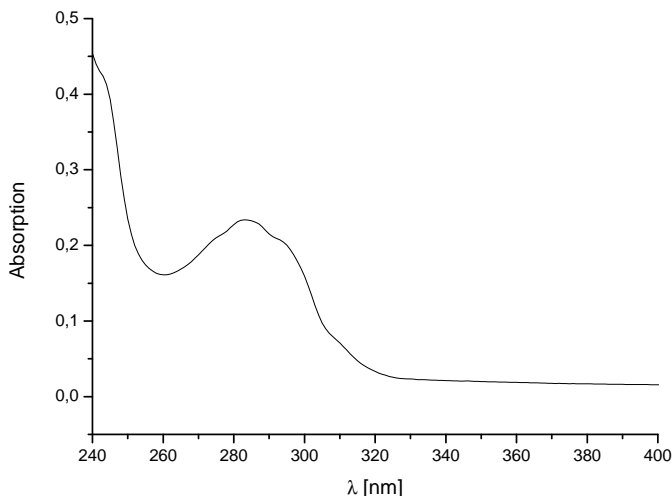


Abb. 32. UV-Vis-Spektrum der beiden Dimere von **15** in Dichlormethan.

In einem ersten Versuch wurde das vollständig dimerisierte **15** mit einer Niederdruck-Quecksilberlampe bei $\lambda = 254$ nm sowohl in deuteriertem Dichlormethan als auch deuteriertem Benzol belichtet. Während Benzol unter diesen Bedingungen vollständig inert ist, kann Dichlormethan, wie bereits in Kapitel 2 beschrieben, durch seine Redox-Aktivität photochemische Reaktionen ermöglichen. Die parallele Belichtung in diesen beiden Lösemitteln kann potentielle Unterschiede im Verlauf der Belichtung aufzeigen und direkte Schlüsse auf die Rolle und die benötigten Eigenschaften des Lösemittels zulassen. Die Verwendung deuterierter Lösemittel erlaubt direkte NMR-spektroskopische Verfolgungen der Reaktionen.

Bereits nach 140 Minuten Belichtungsdauer ist ein starker Rückgang der Signalintensitäten im ^1H -NMR-Spektrum beobachtbar. Signale einer neuen, definierten Verbindung waren nicht beobachtbar und das Signal-Rausch-Verhältnis verschlechterte sich durch die photochemische Zersetzung der Dimere. Im ^{11}B -NMR-Spektrum sind neue Signale zu sehen, die jedoch nur von geringer Intensität sind und nicht im erwarteten Bereich zwischen 30 und 40 ppm liegen.

Der Wechsel zum Wellenlängenbereich $\lambda = 280\text{-}400$ nm verändert den Verlauf der Belichtung. Während nach 17 Stunden im ^{11}B -NMR praktisch keine Veränderung zu sehen ist, können im ^1H -NMR neben einer geringen Verschlechterung des Signal-Rausch-Verhältnisses Verschiebungen der Signalintensitäten beobachtet werden. Die Signale der Dimere nehmen leicht ab, während die Signalintensitäten des in sehr geringen Mengen vorhandenen Monomers zunehmen. Die beobachtete Dimerspaltung ist jedoch von so geringer Ausprägung, dass sie im ^{11}B -NMR nicht erkennbar ist.

Im nächsten Schritt wurde eine Belichtung während der Synthese des Monomers versucht. Die Hürde, zunächst das Dimer spalten zu müssen, entfällt hierbei. Möglicherweise lässt sich dann die gewünschte Photochemie herbeiführen, da sich das Monomer eventuell anders gegenüber dem eingestrahlenen Licht verhält und tatsächlich unter Freisetzung des dibenzanellierten Azaborinins Naphthalin abspaltet. Bei diesem Experiment wurde bei $\lambda = 254$ nm belichtet. Der längerwellige Bereich von $\lambda = 280\text{-}400$ nm hat einen geringeren Energieeintrag und nach einer siebzehnständigen Belichtung mit diesem Wellenlängenbereich wurde nur ein sehr kleiner Anteil der vorliegenden Dimere in die Monomere gespalten.

Da die Reaktion zwischen **4** und **13** jedoch innerhalb von etwa 30 Minuten abläuft und dabei bereits die Dimerisierung einsetzt, scheint die Verwendung der Lichtquelle mit $\lambda = 254$ nm geeigneter. Hier wurde nach 140 Minuten bereits eine Zersetzung beobachtet.

Daher wurde **4** in einem Reaktionsgefäß aus Quarzglas vorgelegt und gelöstes **13** zugetropft. Mit Beginn des Zutropfens wurde bei $\lambda = 254$ nm belichtet und die Belichtung nach insgesamt 90 Minuten beendet. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktion zeigt im ^{11}B -NMR die bereits bekannten Signale des Monomers und des Dimers. Weder im ^{11}B -NMR noch im ^1H -NMR sind neue Signale zu sehen, die auf die Entstehung von Naphthalin oder des Trimers von Azaborinin hindeuten. Es sind auch sonst keine Signale sichtbar, die auf die Bildung neuer unbekannter Produkte hindeuten.

Weder die Dimere von **15** noch das monomere **15** spalten photochemisch Naphthalin ab. Die Belichtung bei $\lambda = 254$ nm führt zur Zersetzung von **15**, die Belichtung bei $\lambda = 280\text{-}400$ nm führt bei langer Belichtungsdauer in geringen Mengen zur Spaltung des B-N-Vierrings und setzt die Monomere frei.

3.7 Thermochemie der dimeren naphthylverbrückten Aminoborane

Photochemisch konnte die Abspaltung von Naphthalin nicht induziert werden, daher wurde es auf thermischem Weg versucht. Erst bei sehr hohen Temperaturen über 120 °C ließ sich nach mehreren Tagen eine Veränderung in den gemessenen Spektren beobachten. Während der Reaktion bildete sich zudem in einigen Fällen ein farbloser Feststoff, der nur sehr schwer löslich ist. Insgesamt ist die thermische Umsetzung von einer geringen Reproduzierbarkeit geprägt. Manche Ansätze reagierten innerhalb weniger Tage oder Wochen vollständig, andere Ansätze stagnierten zu einem beliebigen Zeitpunkt und setzen sich auch nach mehrwöchiger Erhitzung nicht weiter um.

Nach vollständigem Umsatz der Dimere von **15** ist im ^{11}B -NMR ein sehr breites Signal bei 35.9 ppm zu sehen (Abb. 33). Dieses Signal liegt in einem Bereich, in dem das Trimer des Azaborininderivats zu erwarten ist. Allerdings sind im ^1H -NMR weder Naphthalin noch Signale, die zum trimeren Azaborininderivat passen würden, erkennbar. Die Dimere von **15** reagieren thermisch, wenngleich nicht in der erwarteten Art und Weise.

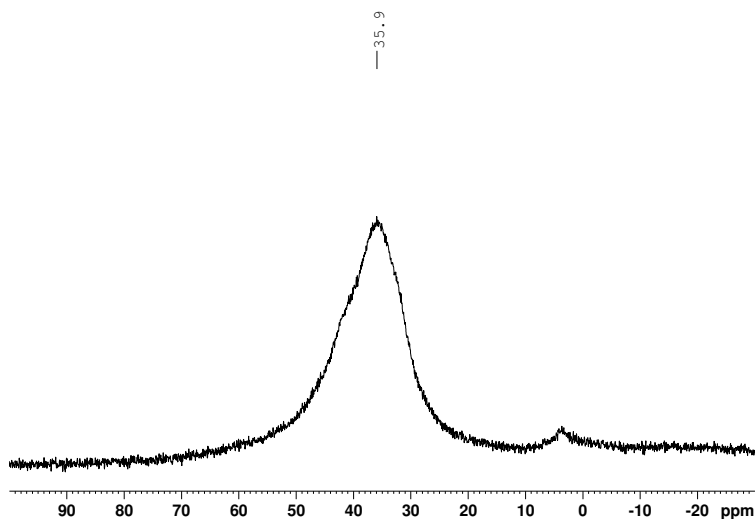


Abb. 33. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des thermisch umgesetzten Dimers von **15** in Toluol- d_8 .

Im ^1H -NMR sind neue Signale entstanden, die auf eine definierte Verbindung schließen lassen (Abb. 34 und 35). Sowohl ein Signalsatz der Borafluoreneinheit als auch ein fast vollständiger Signalsatz des Amingerüsts sind erkennbar. Das Signal der olefinischen Protonen ist nicht erkennbar, dafür ist ein Signal bei 2.16 ppm zu sehen, das zuvor nicht vorhanden war. Bei Betrachtung der Integrale fällt auf, dass die beiden Integrale bei 2.16 ppm als auch bei 5.82 ppm keine gerade Protonenanzahl ergeben. Durch den erhöhten Untergrund im aromatischen Bereich umfassen die Integrale in diesem Bereich eine zu große Fläche. Die beiden Signale außerhalb des aromatischen Bereichs weisen keine erhöhte Basislinie auf und umfassen eine entsprechend kleinere Fläche. Daher sollten die beiden Integrale im Verhältnis zu den restlichen Signalen einen höheren Wert aufweisen, als sie es tatsächlich tun. Auffällig ist weiterhin, dass diese beiden Signale

3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen

exakt um einen Faktor zwei verschieden sind. Daher ist anzunehmen, dass das Signal bei 2.16 ppm wahrscheinlich für zwei Protonen, das Signal bei 5.82 ppm wahrscheinlich vier Protonen steht.

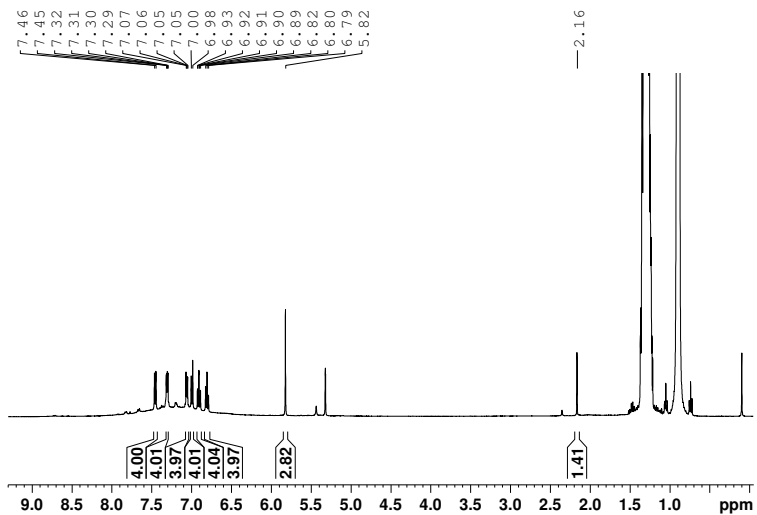


Abb. 34. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des thermisch umgesetzten Dimers von **15** in CD_2Cl_2 .

3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen

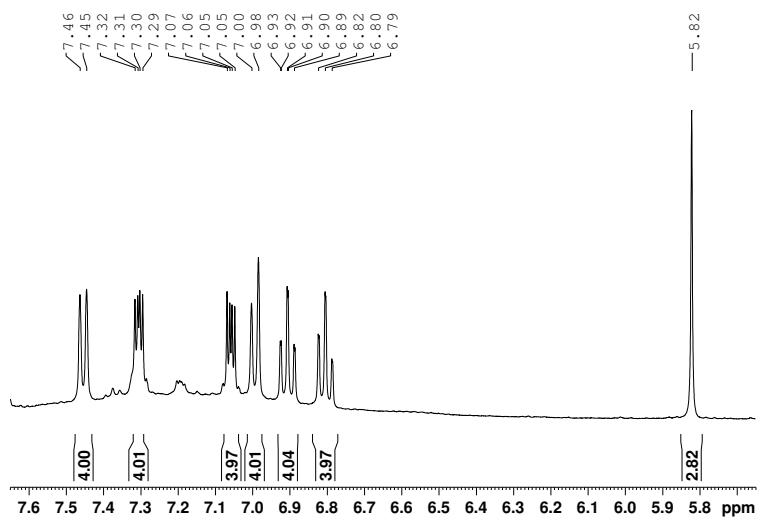


Abb. 35. Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des thermisch umgesetzten Dimers von **15** in CD_2Cl_2 .

Eine vollständige Strukturaufklärung gelingt durch eine Kristallstrukturanalyse. Das thermische Produkt **16** der Dimere von **15** kristallisiert in der Raumgruppe $P21/n$ (Abb. 36 und 37). Bei der Kristallisation aus Toluol ist ein Lösemittelmolekül ebenfalls in die Kristallstruktur eingebaut, das aus Gründen der Übersicht hier jedoch nicht dargestellt ist. Bei der thermischen Umsetzung hat sich ein Tetracengerüst gebildet, wobei die beiden mittleren Ringe durch ein Stickstoffatom verbrückt sind, an dem jeweils eine Borafluoreneinheit gebunden ist. Im Vergleich zur Struktur der Dimere fehlen **16** zwei Kohlenstoffatome als auch zwei Wasserstoffatome, was auf eine Abspaltung von Acetylen hindeutet.

Besonders in der Seitenansicht ist gut zu erkennen, dass sich die beiden Borafluoreneinheiten nicht in einer Linie mit der C-N-Bindung befinden, sondern unterschiedlich stark ausgelenkt sind. Der Torsionswinkel zwischen der C_{Amin} -

N-B-Ebene und der N-B-C_{Fluoren}-Ebene beträgt $2,6(2)^\circ$ für die weniger stark ausgelenkte Borafluoreneinheit und $7,4(7)^\circ$ für die stärker ausgelenkte Borafluoreneinheit. Der Abstand der beiden Boratome beträgt $3,274 \text{ \AA}$, der Abstand der beiden Stickstoffatome $2,877 \text{ \AA}$. Die van der Waals Radien dieser Atome liegen bei $1,92 \text{ \AA}$ für Bor und $1,55 \text{ \AA}$ für Stickstoff.²⁷¹ Eine noch geringerer Abstand zwischen den beiden Bor- und Stickstoffatomen ist aufgrund des Platzbedarfs der Atome nicht möglich. Dadurch ist die Auslenkung und die damit verbundene Symmetrieminderung sterisch unabdingbar. Die Länge der B-N-Bindung mit $1,389 \text{ \AA}$ deutet auf eine Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Stickstoff mit einem vakanten Elektronenorbital am Boratom hin. Die im festen Zustand starre Auslenkung der Borafluoreneinheiten scheint jedoch ein Spezifikum in der Kristallstruktur zu sein. Durch die Auslenkungen können die beide Borafluoreneinheiten durch keine Symmetrieeoperation ineinander überführt werden und sollten daher im $^1\text{H-NMR}$ durch verschiedene Signale unterscheidbar sein. Da im $^1\text{H-NMR}$ jedoch nur ein Signalsatz für die Borafluoreneinheit zu sehen ist, muss **16** im gelösten Zustand entweder über eine höhere Symmetrie verfügen oder die Borafluoreneinheiten können dynamisch die Ausrichtung der Auslenkung variieren, wodurch sie im NMR wiederum ununterscheidbar wären.

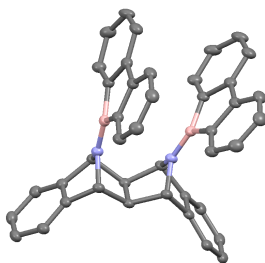


Abb. 36. Kristallstruktur von **16**.

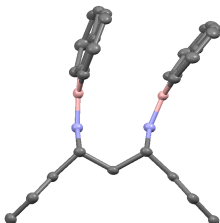
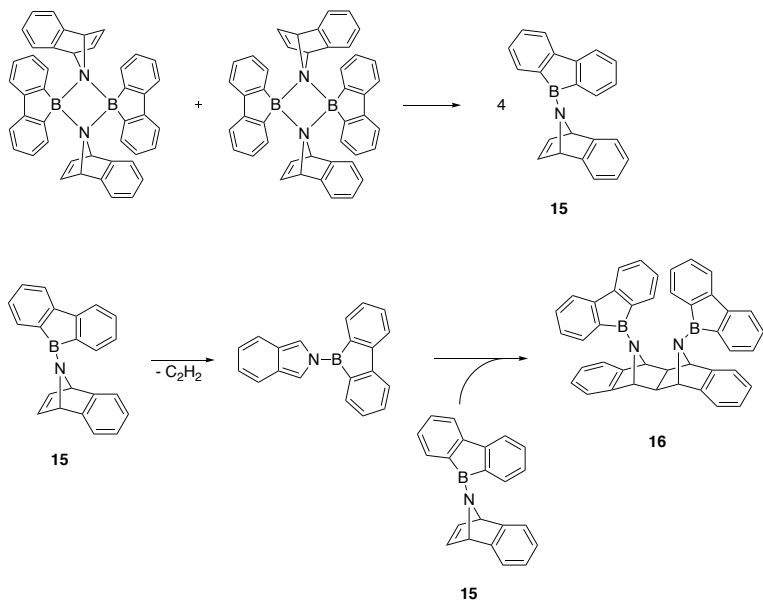


Abb. 37. Kristallstruktur von **16**, Seitenansicht.

Die Bildung von **16** könnte potentiell über folgenden Mechanismus ablaufen: Zunächst findet eine Spaltung des Dimers in die Monomere statt. Im nächsten Schritt spaltet sich Acetylen ab und es entsteht ein Isoindolderivat, das in einer Diels-Alder-Reaktion unter Bildung von **16** mit dem zweiten Monomer abreagiert (Schema 71).

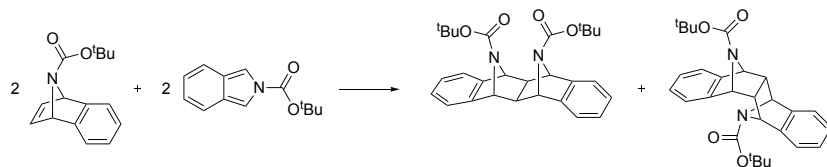
3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an
verbrückten Aminoboranen



Schema 71. Möglicher Mechanismus der Bildung von **16** aus den Dimeren von **15**.

Ähnliche Reaktionen zwischen Isoindolderivaten und verbrückten Aminen unter der Ausbildung von Tetracengerüsten, die mittig doppelt verbrückt sind, sind bekannt. Sasaki *et. al.* haben **14** mit einem Boc-geschützten Isoindol umgesetzt und dabei sowohl das endo- als auch das exo-Produkt erhalten (Schema 72).^{272,273}

3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen

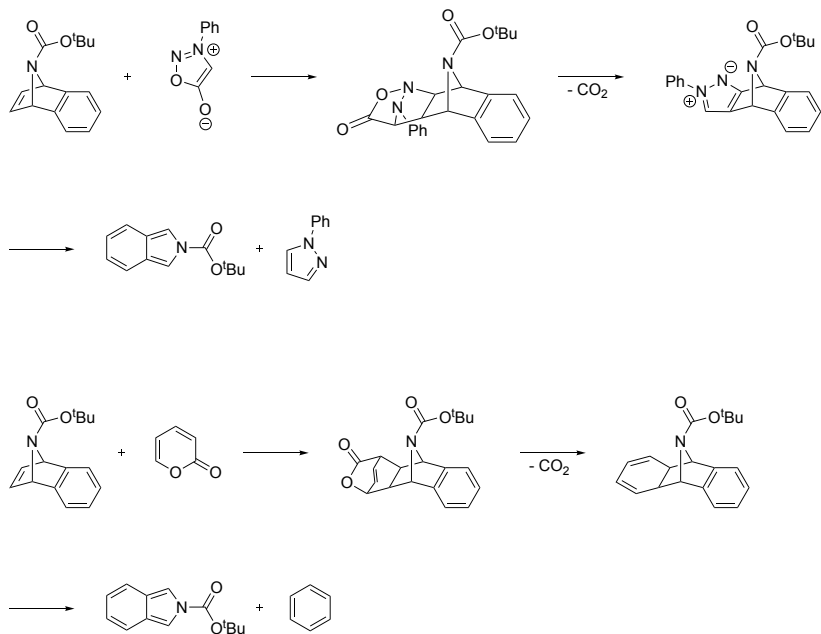


Schema 72. Bildung der exo- und endo-Produkte durch eine Diels-Alder-Reaktion von **14** und einem Boc-geschützten Isoindol.^{272,273}

Die Ausbeute des endo-Produkts ist in diesen Fällen circa fünfmal höher als die des exo-Produkts. Die Unterscheidung dieser beiden Produkte gelingt leicht, da erstens die Boc-Gruppen im endo-Produkt zwei Signale für je neun Protonen im ¹H-NMR erzeugen, während im exo-Produkt nur ein Signal für 18 Protonen sichtbar ist.²⁷² Außerdem koppeln die Protonen zwischen den Brückenköpfen im Falle des exo-Produkts nicht mit den Protonen an den Brückenköpfen, da hier ein Diederwinkel zu den vicinal benachbarten Protonen von etwa 90° vorliegt. Bei solch einem Winkel ist die Kopplungskonstante einer vicinale Kopplung null und damit ist keine Kopplung sichtbar. Im Falle des endo-Produktes ist der Diederwinkel der Protonen zwischen den Brückenköpfen und an den Brückenköpfen verändert und eine vicinale Kopplung wird sichtbar.^{272,274}

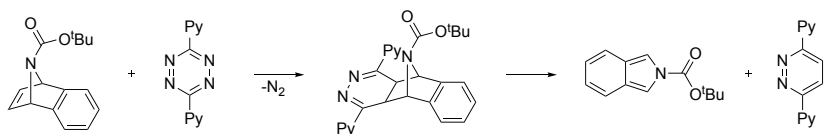
Die Synthese des Isoindols konnte auf verschiedene Arten bewerkstelligt werden (Schema 73). Eine Methode ist der Umsatz von **14** mit N-Phenylsydnon in siedendem Toluol. Das gebildete Addukt spaltet im nächsten Schritt CO₂ ab und bildet in einer Retro-[3+2]-Cycloaddition das Isoindolderivat und das phenylsubstituierte Pyrazolderivat.²⁷³ Alternativ kann **14** auch mit α-Pyron in siedendem Toluol umgesetzt werden. Der Mechanismus der Isoindolbildung ist hier ähnlich. Zunächst reagieren die Edukte in einer Diels-Alder-Reaktion, das Addukt spaltet CO₂ ab und durch eine Retro-Diels-Alder-Reaktion werden Benzol und das Boc-substituierte Isoindol freigesetzt.²⁷²

3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen



Schema 73. Zugänge zu einem Boc-geschützten Isoindol. ^{272,273}

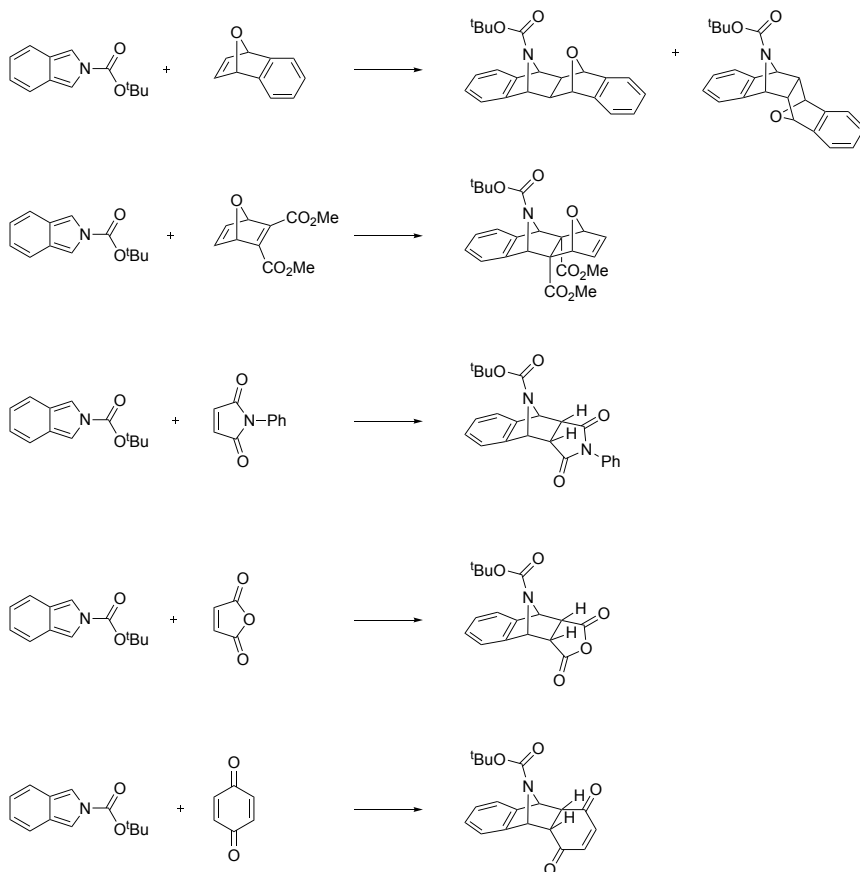
Für weitere Untersuchungen der Reaktivität des Boc-substituierten Isoindols wurde eine dritte Methode zur Erzeugung herangezogen (Schema 74). ²⁷⁵ Dafür wird **14** in einer Diels-Alder-Reaktion mit einem Tetrazinderivat unter Abspaltung von Stickstoff umgesetzt. Durch eine Retro-Diels-Alder-Reaktion wird das Diazin abgespalten und das Boc-geschützte Isoindol erzeugt. ^{272,275}



Schema 74. Synthese eines Boc-geschützten Isoindols nach Warrenner. ²⁷⁵

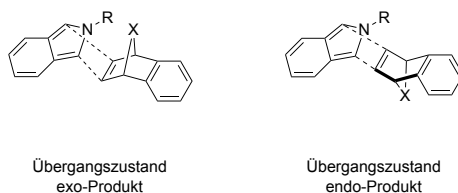
3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen

Das auf diese Art leicht zugängliche Isoindolderivat wurde mit verschiedenen Dienophilen umgesetzt. Auffällig ist hierbei, dass sich kein einheitliches Bild hinsichtlich der gebildeten exo- und endo-Produkte ergibt (Schema 75).



Schema 75. Abgang des Boc-geschützten Isoindols mit verschiedenen Dienophilen.²⁷²

Einerseits reagiert das Boc-geschützte Isoindol mit den monocyclischen Verbindungen und **14** ausschließlich zu endo-Produkten, andererseits bilden sich mit 7-Oxabenzonorbornadien und dem substituierten 7-Oxabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien überwiegend beziehungsweise vermutlich ausschließlich die exo-Produkte. Die Bildung der endo-Produkte lässt sich durch eine geringere sterische Abstoßung im Übergangszustand der Diels-Alder-Reaktion erklären.²⁷² Wieso sich dennoch auch exo-Produkte bilden, bleibt unklar.



Schema 76. Übergangszustände bei der Reaktion eines geschützten Isoindols mit einem verbrückten Dienophil für die Bildung des endo- und des exo-Produkts.²⁷²

In Anbetracht der literaturbekannten Verbindungen ist es umso erstaunlicher, dass nur das exo-Produkt von **16** beobachtet werden kann. Weder im festen noch im gelösten Zustand gibt es Hinweise auf die Existenz eines endo-Isomers. Die Abwesenheit einer Kopplung der Protonen zwischen den Brückenköpfen mit Protonen an den Brückenköpfen als auch die nur einmal auftretenden Signale der Borafluoreneinheit sprechen gegen die Anwesenheit eines weiteren Isomers. Der postulierte Mechanismus scheint anhand der bereits beschriebenen Reaktionen und der photochemisch beobachteten Dimerspaltung plausibel.

Der farblose Feststoff **17**, der in einigen der durchgeführten Experimente aus der Reaktionslösung ausgefallen ist, wird ebenfalls analysiert. Die Löslichkeit von **17** ist in allen getesteten Lösemitteln sehr gering. Es sind sowohl die Signale der Borafluoreneinheit als auch des Amingerüsts im ¹H-NMR zu sehen, allerdings ist das Verhältnis verändert (Abb. 38). Statt in einem Verhältnis von 1:1 liegen die Signale in einem Intensitätsverhältnis von 1:2 vor, **17** weist auf zwei Amineinheiten nur eine Borafluoreneinheit auf. Ebenfalls auffällig ist ein sehr breites Signal

3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen

bei 8.17 ppm im $^1\text{H-NMR}$, das aufgrund der Signalbreite auf an ein Heteroatom gebundene Protonen hindeutet.

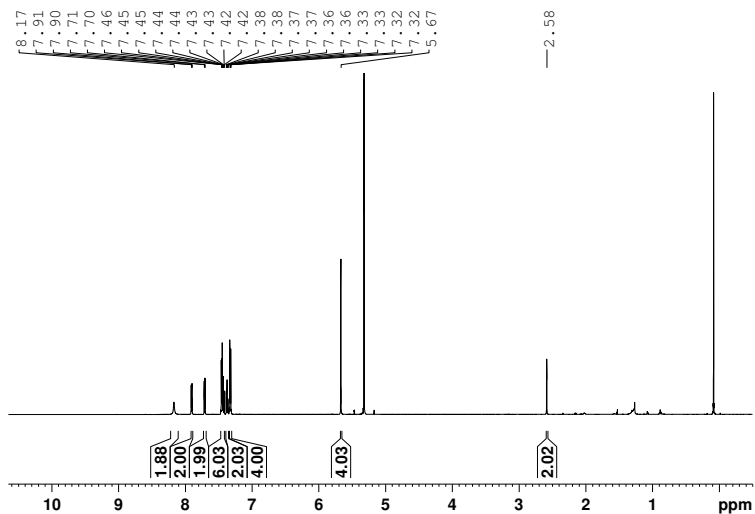


Abb. 38. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **17** in CD_2Cl_2 .

Die Verschiebung im $^{11}\text{B-NMR}$ ist mit -0.3 ppm stark hochfeldverschoben und liegt im Bereich einer vierfach koordinierten Borspezies. Die finale Strukturaufklärung gelingt erneut durch eine Kristallstrukturanalyse. Das zweite thermisch gebildete Produkt **17** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{C2}/c$ (Abb. 39 und 40).

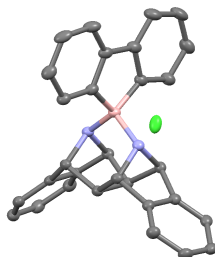


Abb. 39. Kristallstruktur von **17**.

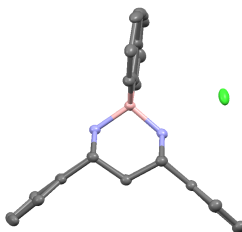


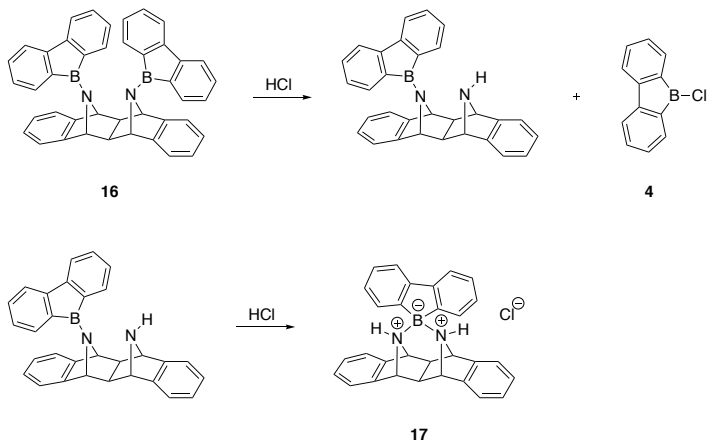
Abb. 40. Kristallstruktur von **17**, Seitenansicht.

Es handelt sich um ein ionisches Amminboran, wobei beide Stickstoffatome positiv und das Boratom negativ geladen sind. Die Ladungsneutralität wird durch ein Chloridion gewährleistet. Die Symmetrie in **17** ist sehr hoch und im Gegensatz zu **16** ist die Borafluoreneinheit nicht ausgelenkt. Der C-C-C-Winkel zwischen den Brückenköpfen ist in **17** etwa vier Grad kleiner als in **16** und der Abstand der beiden Stickstoffatome liegt bei nur 2,527 Å. Dieser Abstand ist nochmals geringer als in **16**. Die Molekülgeometrie erzwingt die Nähe der Stickstoffatome, sonst müssten die B-N-Bindungen länger ausfallen. Diese sind in **17** sind mit 1.594(2) Å deutlich länger als in **16**. Die höhere Bindungslänge deutet auf eine Einfachbindung hin, was bei einer vierfach koordinierten Borspezies zu erwarten ist.

Die Bildung von **17** lässt sich durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf **16**

3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen

erklären (Schema 77). Hierfür werden zwei Äquivalente der Säure benötigt. Das erste Äquivalent bricht eine der beiden B-N-Bindungen in **16** und hinterlässt ein protoniertes Amin, welches an das dreifach koordinierte Boratom der anderen B-N-Bindung koordiniert. Das zweite Säureäquivalent protoniert am zweiten Stickstoffatom, das Chloridion gleicht die Ladung aus.



Schema 77. Bildung von **17** aus **16** unter Einwirkung von Chlorwasserstoff.

Die Anwesenheit von Chlorwasserstoff lässt sich durch in der Vorbereitung nicht vollständig entferntes Trimethylsilylchlorid erklären. Wurden die Dimere von **15** nicht ausreichend lang am Vakuum getrocknet, können Rückstände von Trimethylsilylchlorid im Feststoff verblieben sein. In siedendem Toluol können diese Restbestände mit dem Lösemittel unter Silylierung des Toluols Chlorwasserstoff bilden und damit **17** aus **16** erzeugen. Dadurch lässt sich auch erklären, warum sich das fest vorliegende **17** nicht in allen Ansätzen gebildet hat. In Ansätzen ohne **17** war kein Trimethylsilylchlorid mehr vorhanden oder die Menge so gering, dass sich **17** nicht bilden konnte oder die Mengen an **17** so gering waren, dass sie nicht nachgewiesen werden konnten.

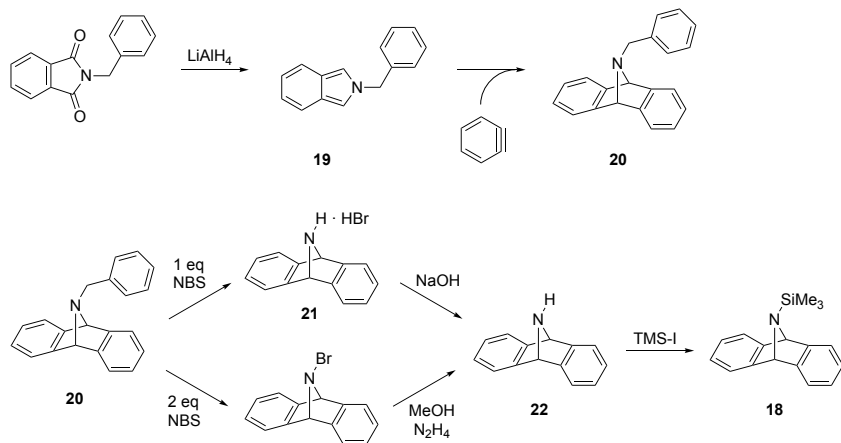
3.8 Synthese von

7-Trimethylsilyl-dibenzo-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien

In einem letzten Schritt wird die Synthese des dibenzanellierten silylierten Azabicyclo[2.2.1]heptadiens **18** durchgeführt. Das nach dem Umsatz mit **4** resultierende Aminoboran kann thermisch im Gegensatz zu den Dimeren von **15** keine Retro-Diels-Alder-Reaktion eingehen. In diesem Fall müsste sich ein Arin abspalten, was energetisch sehr ungünstig wäre und entsprechend unwahrscheinlich erscheint. Da dieser Reaktionspfad durch die weitere Benzanellierung verhindert sein sollte, besteht die Option, dass tatsächlich die Freisetzung von Anthracen und die Bildung des dibenzanellierten Azaborinins thermisch oder vielleicht auch photochemisch induziert werden kann.

Die Synthese von **18** ist nicht literaturbekannt, wohl aber die Synthese von Dibenzo-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien **22**, dem freien Amin.^{144,276,277} In allen beschriebenen Fällen wird die gleiche Syntheseroute verwendet (Schema 78). Ausgehend von N-Benzylphthalimid wird durch eine Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid N-Benzylisindol erzeugt. Durch eine Diels-Alder-Reaktion mit einem Arin wird das dibenzanellierte Azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-Gerüst aufgebaut und die Benzylschutzgruppe durch den Umsatz mit N-Bromsuccinimid (NBS) entfernt. Hierbei gibt es zwei Möglichkeiten. Entweder wird ein Äquivalent NBS eingesetzt und das Hydrobromid gebildet, das nach der Behandlung mit Natronlauge **22** freisetzt. Alternativ können auch zwei Äquivalente NBS eingesetzt werden, was zur Bildung des bromierten Amins führt, das mit Methanol und Hydrazin zu **22** umgesetzt wird. Die anschließende Silylierung von **22** wird analog zu den bereits durchgeführten Silylierungen der beiden anderen verbrückten Amine mit Trimethylsilyliodid durchgeführt.

3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen



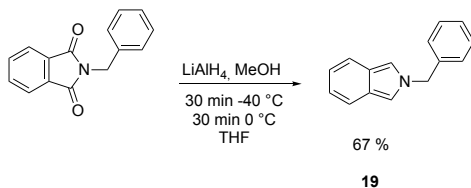
Schema 78. Syntheseroute von 18.^{144,276,277}

3.8.1 Synthese von N-Benzylisoindol

Die in der Literatur beschriebenen Reduktionen von N-Benzylphthalimid zu N-Benzylisoindol **19** wurden ausschließlich mit Lithiumaluminiumhydrid in einer Mischung aus Methanol und THF durchgeführt (Schema 79).^{144,277–280} Dabei werden auf ein Äquivalent Lithiumaluminiumhydrid zwei Äquivalente Methanol eingesetzt. Ein Äquivalent Lithiumaluminiumhydrid verfügt über vier hydridische Wasserstoffatome, woraus sich ein Verhältnis der hydridischen Wasserstoffatome zur eingesetzten Menge an Methanol von 2:1 ergibt. Das anwesende Methanol kann das Reduktionspotential des Lithiumaluminiumhydrids herabsetzen, da sich unter Bildung von Wasserstoff die etwas weniger reaktiven Lithiumaluminiummethoxyhydride bilden. Dabei können sich theoretisch sowohl das Monomethoxytrihydrid, das Dimethoxydihydrid als auch das Trimethoxymonohydrid bilden. Das Tetramethoxyaluminat ist in THF nicht löslich und würde als farbloser Feststoff ausfallen. Da dies nicht beobachtet werden konnte, scheint der Anteil dieser Spezies verschwindend gering zu sein. Vermutlich liegen alle drei möglichen Spezies in einem dynamischen Gleichgewicht

3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen

vor, wobei statistisch das Dimethoxydihydrid den größten Anteil ausmachen sollte.^{281–283}



Schema 79. Synthese von **19**.^{144,277–280}

Die Durchführung der Reaktion erforderte hinsichtlich der zeitlichen Komponente sehr präzises Arbeiten. Wurde die Reaktion zu spät abgebrochen, wurde das eingesetzte N-Benzylphthalimid über die Stufe von **19** hinaus zum Isoindolin reduziert. Bei einem pünktlichen Abbruch der Reaktion konnte **19** in guten Ausbeuten und guter Reinheit erhalten werden. Da **19** jedoch nur begrenzt haltbar ist und sich bereits nach wenigen Tagen zersetzt, wurde auf eine Optimierung der Aufreinigung verzichtet. Die enthaltenen Verunreinigungen ließen sich nach dem nächsten Syntheseschritt problemlos entfernen, weswegen sie auch langfristig kein Problem in der Syntheseroute zu **18** darstellen. Entsprechend wurde **19** idealerweise direkt am Folgetag weiter umgesetzt, damit der Anteil an potentiellen Zersetzungsprodukten möglichst gering blieb.

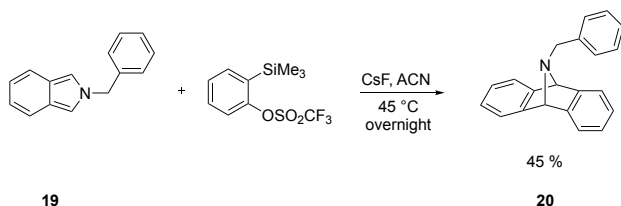
3.8.2 Synthese von 7-Benzyl-dibenzo-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien

Die nächste Stufe in der Syntheseroute zu **18** ist eine Diels-Alder-Reaktion von **19** mit einem Arin zum Aufbau des Anthracengerüsts. In der Literatur wird das Arin nach Wittig^{284,285} aus ortho-Bromfluorbenzol erzeugt, das in einer Grignard-Reaktion zunächst ortho-Fluorphenylmagnesiumbromid bildet, welches unter Ausbildung des Arins Magnesiumbromid und Fluorid abspaltet.^{144,277}

In den durchgeführten Experimenten wurde die in Kapitel 3.4.1 bereits erfolgreich genutzte Methode der fluoridinduzierten Arinerzeugung aus einem ortho-

3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen

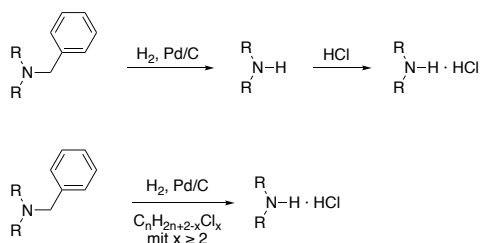
Silylaryltriflat angewandt (Schema 80).¹³⁰ Die Reaktion gelang auch mit dieser Art der Arinerzeugung und lieferte 7-Benzylidibenzo-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien **20** in akzeptablen Ausbeuten und guter Reinheit.



Schema 80. Synthese von **20**.^{130,144,277}

3.8.3 Synthese von Dibenzo-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien

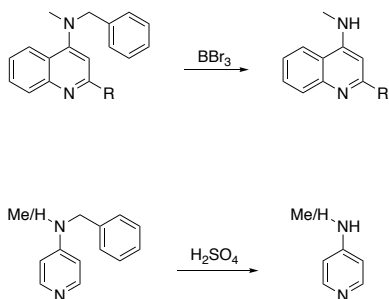
Die Abspaltung einer Benzylgruppe erfolgt in der Regel durch eine Hydrogenolyse unter Palladiumkatalyse.^{244,286–289} Das freie Amin kann durch die Zugabe von Chlorwasserstoff als Hydrochlorid gefällt werden, was insbesondere bei flüchtigen Aminen hilfreich sein kann.^{290,291} Die Bildung des Hydrochlorids ohne die Verwendung der freien Säure gelingt bei säurelabilen Substanzen durch die Zugabe von chlorierten Alkanen während der palladiumkatalysierten Entschützung (Schema 81).^{291,292}



Schema 81. Palladium-katalysierte Debenzylierung von tertiären Aminen.^{244,290–292}

3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen

In aromatischen stickstoffhaltigen Heterocyclen kann eine Benzylgruppe von einer Aminofunktion durch den Einsatz von Bortribromid oder konzentrierter Schwefelsäure entfernt werden. In beiden Fällen muss sich die Aminfunktion in ortho- oder para-Position zum Stickstoffatom des Heterocyclus befinden, damit eine erfolgreiche Entschützung beobachtet werden kann (Schema 82).^{293,294}



Schema 82. Debenzylierung von aromatischen Aminen mit Bortribromid oder konzentrierter Schwefelsäure.^{293,294}

Eine ungewöhnliche Methode zur Abspaltung einer Benzylgruppe ist die Entschützung mittels NBS, die unter Verwendung von einem Äquivalent NBS das Hydrobromid des freienamins, unter Verwendung von zwei Äquivalenten NBS das bromierte Amin erzeugt.^{144,295} In einem weiteren Schritt kann aus der jeweiligen Substanz das freie Amin erzeugt werden. Das Hydrobromid wird durch die Zugabe von Natriumhydroxid in das freie Amin überführt, das bromierte Amin durch die Umsetzung mit Hydrazin (vgl. Schema 78).¹⁴⁴

Die hydrogenolytische Abspaltung der Benzylgruppe in **20** gelang bereits Carpino *et. al.* nicht, weswegen diese Methode nicht getestet wurde.¹⁴⁴ Die Entschützung mit Bortribromid oder konzentrierter Schwefelsäure ist nicht möglich, da kein weiteres Stickstoffatom in **20** vorhanden ist. Insbesondere die Umsetzung mit konzentrierter Schwefelsäure könnte Isomerisierungen des Ringsystems induzieren und scheint daher besonders ungünstig. Bei der Entschützung mit NBS wurde die Variante mit einem Äquivalent NBS gewählt, da hierbei auf die

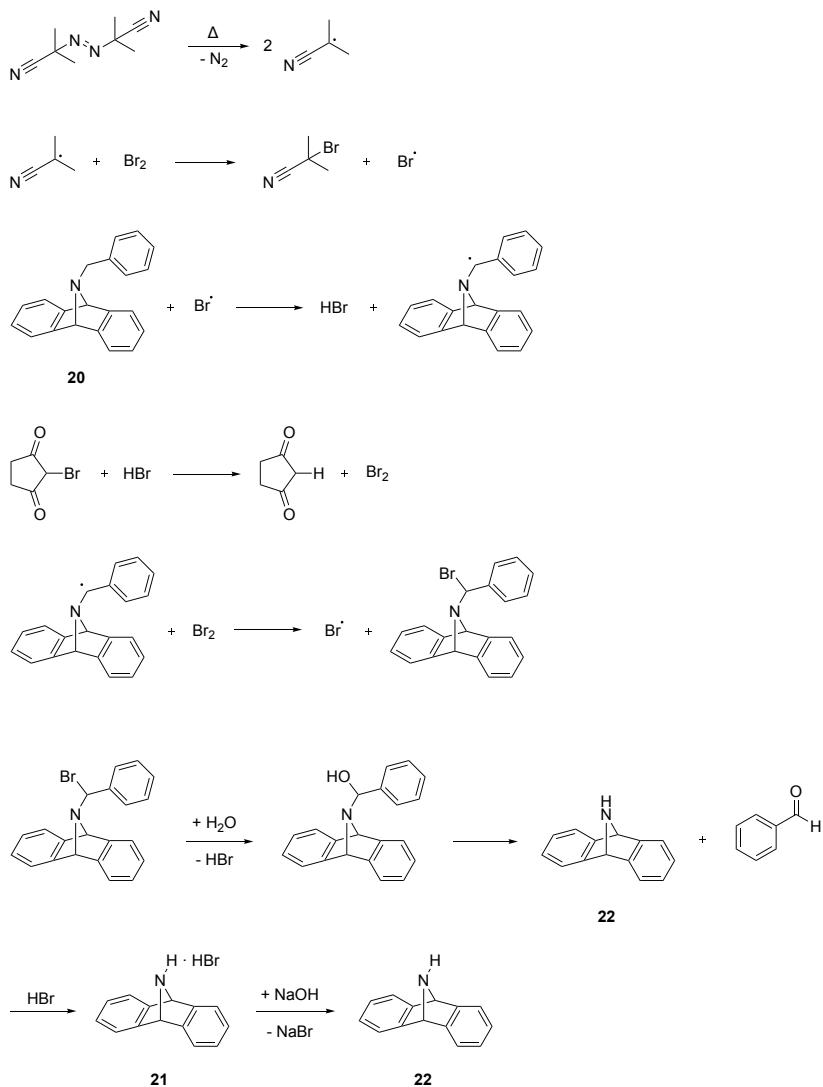
Verwendung des giftigen Hydrazins verzichtet werden konnte.

Die Umsetzung von **20** mit NBS zum Hydrobromid **21** in einer Mischung aus Dioxan und Wasser bei Raumtemperatur über zwei Tage lieferte nach der Umkristallisation aus Ethanol einen sehr feinen farblosen Feststoff in geringer Ausbeute. Als Nebenprodukt konnte Succinimid im $^1\text{H-NMR}$ detektiert werden.

Dieser feine Feststoff lässt sich nur schwer vollständig von der überstehenden Lösung abtrennen. Dadurch kann **21** nur unter Verlusten aufgereinigt werden. Um diese Verluste zu vermeiden, wurde die Freisetzung des Amins **22** mit Natriumhydroxid direkt im Anschluss der Reaktion mit NBS ohne intermediäre Aufarbeitung durchgeführt. Im Gegensatz zu **21** lässt sich **22** problemlos vollständig aufreinigen.

Damit NBS als Bromquelle fungieren kann, muss es mit Bromwasserstoff unter Bildung von Brom zu Succinimid reagieren. Die Quelle des Bromwasserstoff in dieser Reaktion könnte in dem als Verunreinigung in NBS typischerweise enthaltenen Brom liegen, das photochemisch homolytisch gespalten wird und ein Wasserstoffatom, wahrscheinlich ein benzylisches Wasserstoffatom in **20** abstrahiert. Für die Initiation der Homolyse des Broms reicht bereits Tageslicht aus. Das benzyliche Radikal kann ein Bromatom aus dem gebildeten Brom abstrahieren und es würde ein neues Bromradikal entstehen, was die Kette fortführen könnte. Durch das anwesende Wasser könnte es zu einer Substitutionsreaktion an der benzylichen Position kommen, wodurch ein Halbaminale und Bromwasserstoff entstehen würden. Halbaminale sind unter leicht sauren Bedingungen instabil. Es könnte zur Abspaltung von Benzaldehyd und der Freisetzung des freien Amins **22** kommen, das durch den anwesenden Bromwasserstoff abgefangen werden und **21** bilden würde. Sollte dieser vorgeschlagene Mechanismus stimmen, wäre der skizzierte Start der Radikalkette durch die lichtinduzierte Homolyse des in geringen Anteilen vorhandenen Broms ein Aspekt, der die geringe Ausbeute erklären könnte. Daher wird in weiteren Versuchen der Radikalstarter Azobisisobutyronitril (AIBN) zugegeben und die Reaktionslösung auf $35\text{ }^\circ\text{C}$ zur Aktivierung des AIBN erwärmt (Schema 83). Durch diese beiden Optimierungen konnte **22** in Ausbeuten bis zu 60% erhalten werden.

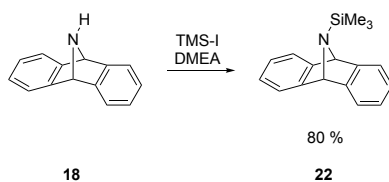
3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen



Schema 83. Potentieller Mechanismus der Debenzylierung von **20** mit NBS und AIBN über **21** zu **22**.¹⁴⁴

3.8.4 Synthese von 7-Trimethylsilyl-dibenzo-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien

Im Gegensatz zu den vorhergehenden Routen liegt bereits das freie Amin vor, sodass direkt die Silylierung von **22** zu **18** erfolgen kann. Analog zu den Silylierungen in den Kapiteln 3.2.5 und 3.4.2 wird **22** mit Trimethylsilyliodid in Anwesenheit von Dimethylethylamin zu **18** umgesetzt. Die Umsetzung erfolgte glatt und lieferte in guten Ausbeuten und guter Reinheit das gewünschte Produkt (Schema 84).

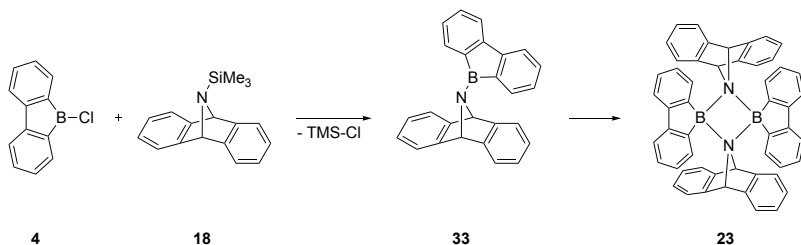


Schema 84. Silylierung von **22** zu **18**.¹⁸³

3.9 Umsatz von

7-Trimethylsilyl-dibenzo-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien mit 9-Chloro-9-borafluoren

Das synthetisierte TMS-geschützte Amin **18** wurde analog zu den beiden vorherigen silylierten Aminen mit **4** umgesetzt. Analog zur Reaktion von **13** mit **4** könnte auch bei dieser Reaktion eine Dimerisierung eintreten (Schema 85).



Schema 85. Reaktion von **18** mit **4** zu **23**.

Der nahezu unverzerrte BN-Vierring in der Kristallstruktur des punktsymmetrischen Dimers von **15** deutet darauf hin, dass der anellierte Benzolring im Amingerüst problemlos Platz innerhalb der Dimerstruktur im festen Zustand zu haben scheint. Beide Dimere von **15** scheinen auch im gelösten Zustand gemäß den zugehörigen Spektren hochsymmetrisch zu sein, weswegen auch hier kein Indiz vorliegt, dass im Falle der Reaktion von **18** mit **4** eine Dimerisierung aus sterischen Gründen nicht möglich sein sollte. Entsprechend wäre es eher verwunderlich, wenn sich bei der Reaktion von **18** mit **4** kein Dimer bilden würde.

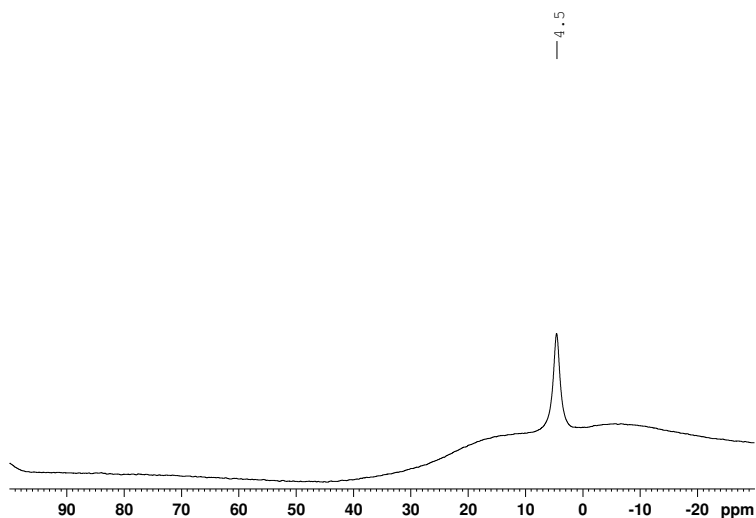


Abb. 41. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **23** in CD_2Cl_2 .

Entsprechend den Erwartungen reagieren **18** und **4** unter Abspaltung von Trimethylsilylchlorid zum Aminoboran, das spontan zu **23** dimerisiert (Abb. 41). Die chemische Verschiebung von **23** im ^{11}B -NMR weicht um 0.7 ppm von der Verschiebung der Dimere von **15** ab. In Anbetracht der Peakbreite der Signale ist diese Differenz vernachlässigbar gering. Die elektronische Situation der Boratome in **23** scheint daher sehr ähnlich zu der Situation in den Dimeren von **15** zu sein.

Anders als bei der Dimerisierung von **15** kann sich nur ein Dimer bilden, da **18** C_{2v} -symmetrisch ist und damit eine höhere Symmetrie als das C_s -symmetrische **13** aufweist. Im Vergleich zu den Dimeren von **15** ergibt sich dadurch ein sehr übersichtliches ^1H -NMR-Spektrum des Dimers (Abb. 42). Sowohl die Signale der Borafluoreneinheit als auch des Amingerüsts sind gut erkennbar. Die Lage der

3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen

Signale im $^1\text{H-NMR}$ ist wie auch im $^{11}\text{B-NMR}$ sehr ähnlich zu den Signallagen der Dimere von **15**.

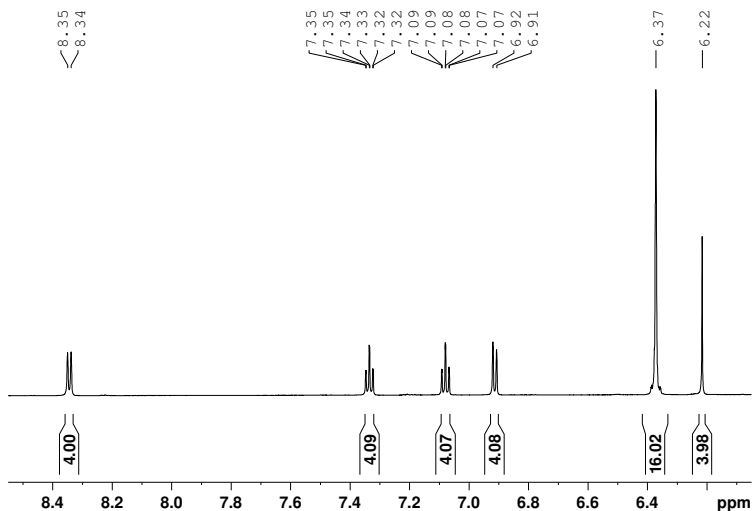


Abb. 42. Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **23** in CD_2Cl_2 .

Wie bereits das punktsymmetrische Dimer von **15** kristallisiert **23** innerhalb kurzer Zeit aus. Das Dimer **23** kokristallisiert mit Dichlormethan triklin in der Raumgruppe P-1 (Abb. 43 und Abb. 44). Der BN-Vierring ähnelt in seiner Geometrie dem des punktsymmetrischen Dimers von **15**. Die Innenwinkel des Vierrings betragen $90,1(1)^\circ$ und die Bindungslängen der B-N-Bindung betragen $1,612(2) \text{ \AA}$ und $1,630(3) \text{ \AA}$. Damit ist die kürzere B-N-Bindung hier minimal länger als im Dimer von **15**, die längere B-N-Bindung dafür minimal kürzer. Insgesamt ist die Struktur von **23** im Festkörper von sehr hoher Symmetrie gekennzeichnet.

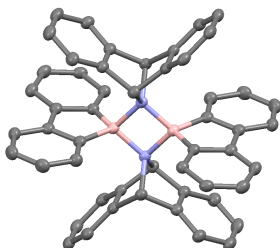


Abb. 43. Kristallstruktur von **23**.

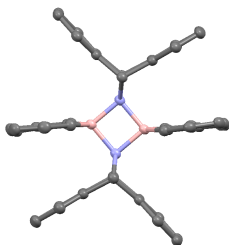


Abb. 44. Kristallstruktur von **23**, Seitenansicht.

3.10 Photochemie des dimeren anthranylverbrückten Aminoborans

Das Verhalten von **23** sollte auf eine mögliche Abspaltung von Anthracen unter Einwirkung von UV-Licht untersucht werden. Dazu wurden die Lösungen von **23** in deuteriertem Benzol und deuteriertem Dichlormethan bei $\lambda = 254$ nm und bei $\lambda = 280 - 400$ nm in einem NMR-Röhrchen aus Quarzglas mit J.-Young-Verschluss belichtet. Die Wahl der Lösemittel begründete sich auch hier in der Inertheit von Benzol und der potentiellen Aktivität von Dichlormethan bei den vorliegenden Bedingungen. Die Löslichkeit von **23** in Benzol ist sehr gering. Daher wurde mit sehr verdünnten Lösungen gearbeitet, weswegen primär ^1H -NMR-Spektren zur Analyse der Reaktivität herangezogen wurden. In Dichlormethan ist die Löslichkeit von **23** deutlich besser, weswegen auch ^{11}B -NMR-Spektren ausgewertet werden konnten.

Die Belichtung von **23** in Dichlormethan bei $\lambda = 280 - 400$ nm erzeugte im ^{11}B -NMR ein Signal bei 38.8 ppm auf Kosten des Signals von **23** bei 4.5 ppm. Nach einigen Tagen verschwand das neu gebildete Signal bei 33.8 ppm wieder und das Signal von **23** bei 4.5 ppm nahm in seiner Intensität wieder zu. Eine erneute Belichtung führte wieder zur Abnahme der Signalintensität von **23** und zur Bildung des bereits zuvor beobachteten Signals, ruhte die Lösung ohne Einwirkung von UV-Strahlung, bildete sich **23** wieder zurück. Dieser Prozess konnte mehrfach wiederholt werden (Abb. 45).

3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen

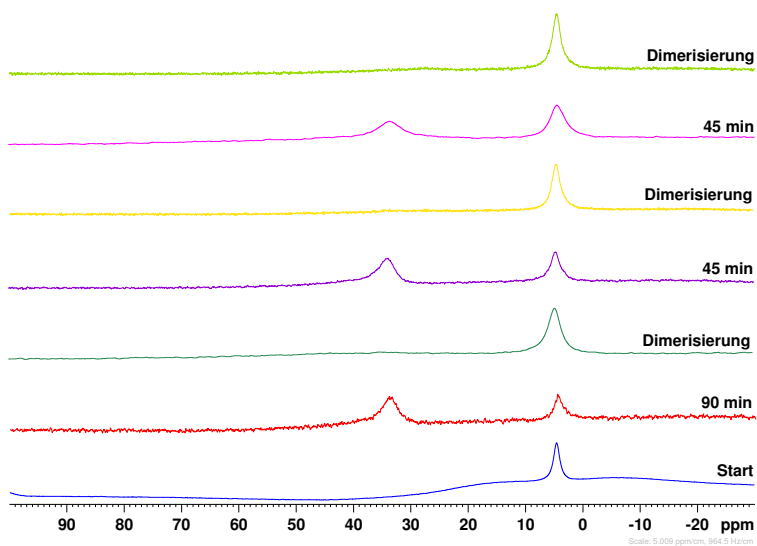


Abb. 45. Messreihe der $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **23** zu Beginn und anschließend direkt nach den Belichtungen und nach mehreren Tagen ohne Einwirkung von UV-Strahlung mit $\lambda = 280 - 400 \text{ nm}$ im Wechsel in CD_2Cl_2 .

Im ^1H -NMR konnte der gleiche Prozess verfolgt werden. Die Belichtung der Lösung führte zu einbrechenden Signalintensitäten der Signale von **23**, dafür entstanden Signale, die zu einer Borfluoreneinheit als auch eines Amingerüsts zuzuordnen sind. Nach einer Ruhezeit der Lösung verschwanden die neu entstandenen Signale nahezu vollständig und die Signale von **23** erreichten wieder ihre Ausgangsintensität (Abb. 46).

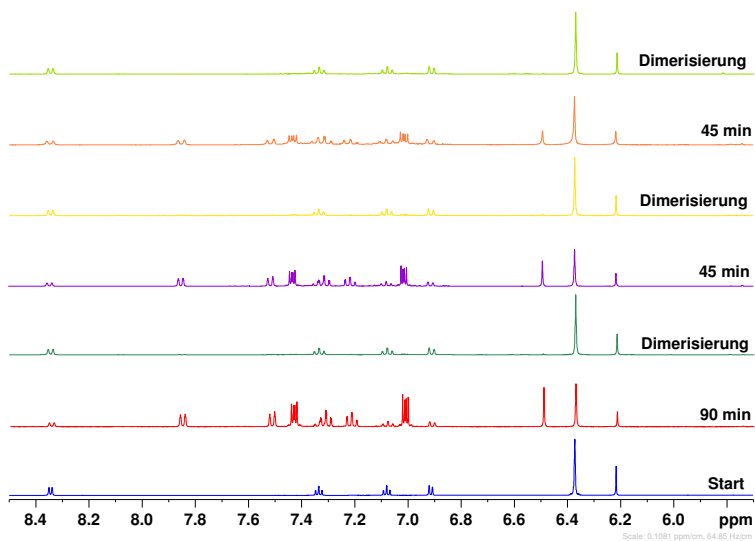
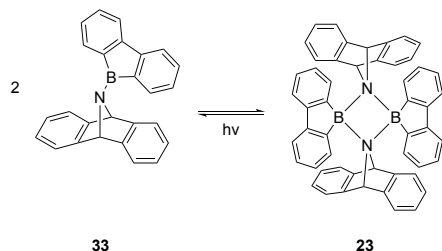


Abb. 46. Messreihe der ¹H-NMR-Spektren von **23** zu Beginn und anschließend direkt nach den Belichtungen und nach längerer Ruhezeit ohne Einwirkung von UV-Strahlung mit $\lambda = 280 - 400$ nm im Wechsel in CD₂Cl₂.

Sowohl die Lage des bei der Belichtung neu gebildeten Signals bei 33.8 ppm im ¹¹B-NMR als auch die Signale im ¹H-NMR können zum Monomer von **23** passen. Die Rückbildung von **23** als auch die Möglichkeit der wiederholten Spaltung von **23** in die neu entstandene Spezies sind starke Indizien für eine Spaltung des Dimers in die beiden Monomere (Schema 86).



Schema 86. Photochemische Spaltung von **23** in die Monomere und Rückreaktion bei Ruhenlassen der Lösung.

Mit fortschreitender Anzahl an Belichtungsetappen waren zunehmend mehr Verunreinigungen im $^1\text{H-NMR}$ zu beobachten. Auch wenn die Intensität der Verunreinigungen und deren Zunahme nur sehr gering ist, können sie bei genauem Betrachten der Spektren beobachtet werden. Neben der Spaltung des Dimers scheint sich **23** photochemisch in sehr geringem Maße zu zersetzen.

Wurde die Belichtung in Benzol durchgeführt, trat sowohl bei der Belichtung mit $\lambda = 254 \text{ nm}$ als auch im Wellenlängenbereich von $\lambda = 280 - 400 \text{ nm}$ erneut eine Spaltung des Dimers in die Monomere ein. Wurde bei $\lambda = 254 \text{ nm}$ belichtet, konnte bereits aufgrund des höheren Energieeintrags bei einer verkürzten Belichtungsdauer ein Großteil des vorhandenen **23** in die Monomere gespalten werden (Abb. 47).

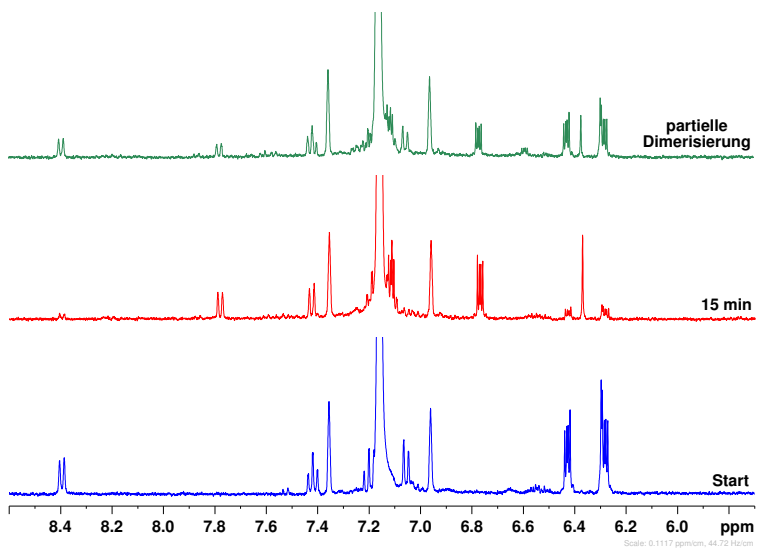


Abb. 47. ^1H -NMR-Spektren von **23** zu Beginn, nach der Belichtung bei $\lambda = 254$ nm und nach längerer Ruhezeit ohne Einwirkung von UV-Strahlung in C_6D_6 .

In Benzol sind nicht alle Signale der Borafluoreneinheit zu erkennen. Die beiden Triplets liegen mit hoher Wahrscheinlichkeit unter dem Lösemittelsignal, eines der beiden Triplets ist am linken Rand des Lösemittelsignals teilweise sichtbar.

Anders verhielt es sich bei einer Belichtung von **23** in Dichlormethan bei $\lambda = 254$ nm. Hier ließ sich keine Spaltung des Dimers in die Monomere beobachten. Innerhalb weniger Minuten setzte sich **23** photochemisch vollständig um. Im ^{11}B -NMR entstand ein neues Signal bei 3.1 ppm, was darauf hindeutet, dass der BN-Vierring erhalten bleibt. Eine weitere Belichtung führte zur Zersetzung des neu gebildeten Produkts und es bildeten sich mehrere Signale geringer Intensität (Abb. 48).

3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen

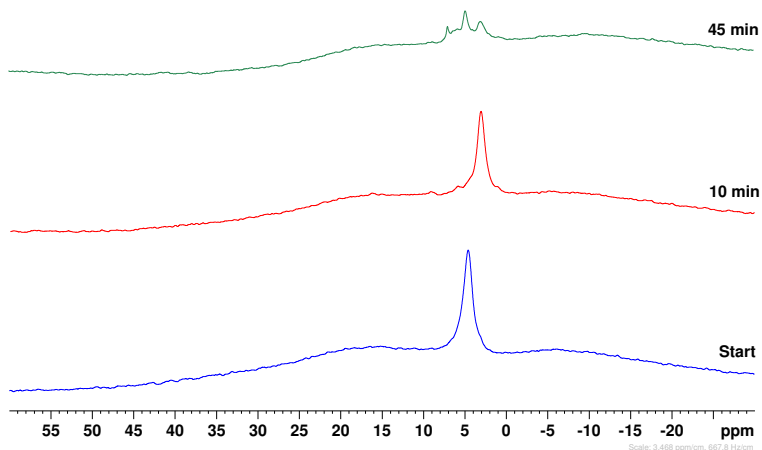


Abb. 48. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **23** zu Beginn und nach der Belichtung bei $\lambda = 254 \text{ nm}$ in CD_2Cl_2 .

Das ^1H -NMR zeigt einen dazu passenden Verlauf. Nach zehn Minuten ist die Bildung neuer definierter Signale zu sehen, die nach weiterer Belichtungszeit wieder verschwinden. Die nach zehn Minuten entstandenen Signale zeigen eine Borafluoreneinheit als auch zwei AA'BB'-Spinsysteme. Zudem ist ein Singulett bei ca. 5.7 ppm entstanden.

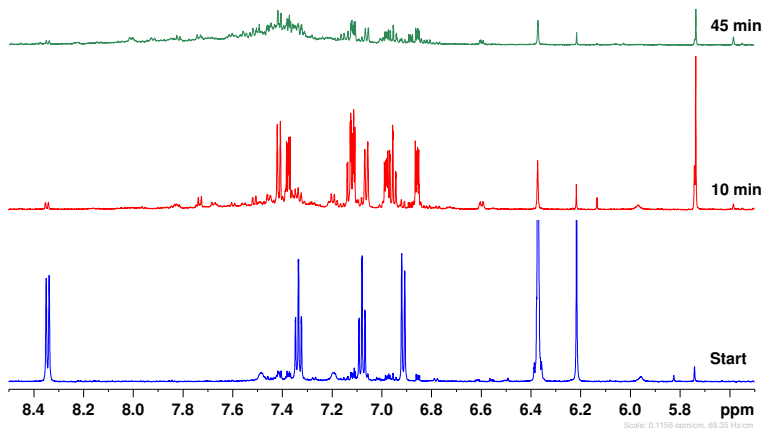
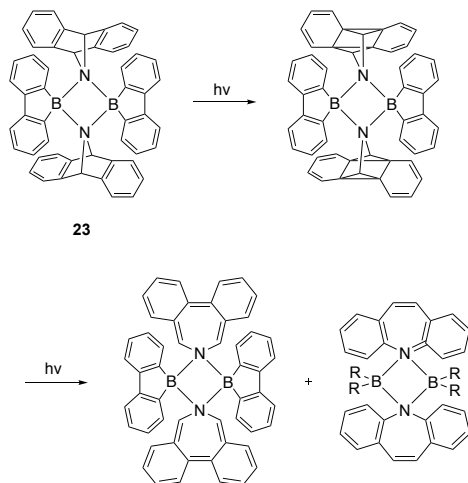


Abb. 49. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **23** zu Beginn und nach der Belichtung bei $\lambda = 254$ nm in CD_2Cl_2 .

Da anhand der Spektren die Vermutung naheliegt, dass sowohl der BN-Vierring, die Borafluoreneinheiten als auch die AA'BB'-Spinsysteme des Amingerüsts während der zehnmütigen Belichtung erhalten geblieben sind, könnte eine photochemisch induzierte Isomerisierung des verbrückten Ringsystems stattgefunden haben. Dadurch könnte die Symmetrie innerhalb des Amingerüsts aufgehoben sein, weswegen die beiden benzanellierten Ringsysteme nun zwei Signalsätze im $^1\text{H-NMR}$ erzeugen statt wie zuvor nur einen.

Eine sehr naheliegende Möglichkeit der Isomerisierung ist die intermediäre Bildung eines Quadricyclans mit anschließender Umlagerung zum Azepin (Schema 87).^{179,180,182} Wenn die benzanellierten Ringe der Amineinheiten bei der Ringerweiterung zum Azepin an verschiedenen Stellen innerhalb des Siebenrings landen, ergeben sich dadurch auch unterschiedliche Signallagen für die

AA'BB'-Spinsysteme. So könnten nach der Ringerweiterung die Ringe an den C-Atomen der Position 2 und 3 als auch an den Positionen 6 und 7 gebunden sind oder an den Positionen 3 und 4 als auch 5 und 6.



Schema 87. Mögliche photochemische Isomerisierung von **23**.

Dieses Szenario wirft allerdings drei Fragen auf. Einerseits ist unklar, wieso diese Isomerisierung nicht auch in Benzol ablaufen sollte, nachdem die in der Literatur beschriebenen Isomerisierungen keine Lösemittelabhängigkeit gezeigt haben.¹⁸² Weiterhin ist der Mechanismus der Azepinbildung unklar, da diese Umlagerung anders ablaufen müsste als bei den in der Literatur beschriebenen Systemen.¹⁸² Drittens ist die resultierende Verbindung instabil, obwohl die in der Literatur beschriebenen Produkte stabile Azepinderivate sind.^{179,180,182} Diese drei Unstimmigkeiten sprechen gegen eine mögliche Isomerisierung über ein Quadricyclan hin zum Azepin.

Der Versuch, die photochemische Umsetzung von **23** nach zehn Minuten Belichtungszeit aufzuklären scheiterte an der Instabilität der neu entstandenen Verbindung. Bereits nach zwei Tagen ergab eine erneute Messung des $^1\text{H-NMR}$ -

3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen

Spektrums ein vollkommen anderes Bild und die zuvor gut erkennbaren Signale sind in der Intensität deutlich eingebrochen oder teilweise vollständig verschwunden (Abb. 50).

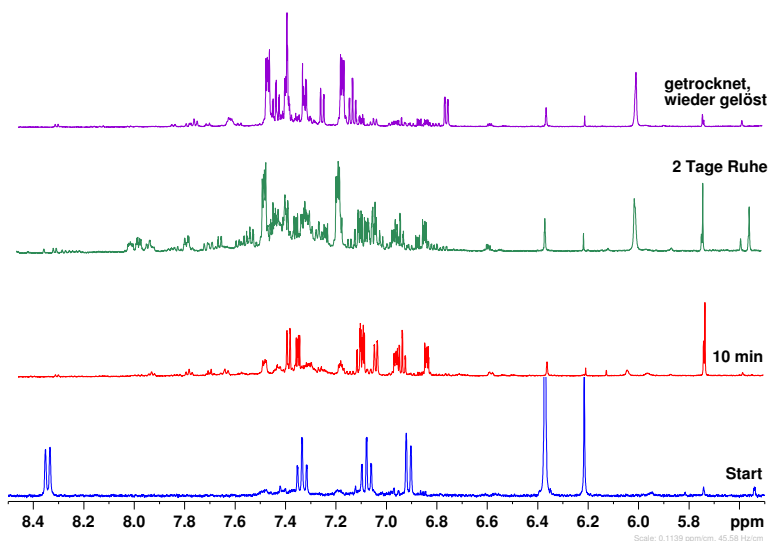


Abb. 50. ^1H -NMR-Spektren von **23** zu Beginn, nach der Belichtung bei $\lambda = 254$ nm, einer zweitägigen Ruhephase und einer Trocknung zur Entfernung flüchtiger Bestandteile in CD_2Cl_2 .

Durch eine Trocknung der Lösung wurden flüchtige Bestandteile entfernt und die neu gebildeten Signale sind dadurch besser erkennbar. Die Signale der Borfluoreneinheit als auch des Aminsystems sind nach wie vor zu sehen, allerdings sind sie in ihrer Signallage verschoben. Bei dem Versuch einer Aufreinigung durch Waschen des getrockneten Rückstands mit Pentan wurde der Rückstand in zwei verschiedene Verbindungen aufgetrennt. Beide Verbindungen lösen sich in Pentan, wobei sich eine Verbindung deutlich leichter löst. Wird der Rückstand daher mit wenig Pentan extrahiert, ist eine gute Auftrennung der beiden Substanzen

3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen

möglich.

Die leichter in Pentan lösliche Verbindung enthält eine Borafluoreinheit. Zudem sind vermutlich acht weitere Protonen zu sehen, die aber nicht das typische AA'BB'-Spinsystem des Amingerüsts aufweisen (Abb. 51). Die Anzahl der Protonen kann eventuell auch kleiner sein, da aufgrund des leicht erhöhten Untergrundes und den noch vorhandenen Verunreinigungen die Integralwerte zu hoch ausfallen können.

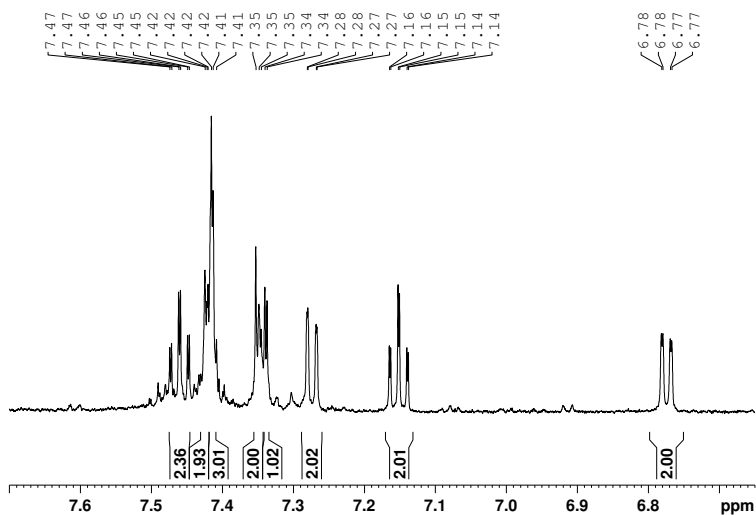


Abb. 51. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der leichter in Pentan löslichen Verbindung in CD_2Cl_2 .

Das $^{11}\text{B-NMR}$ zeigt ein Signal bei 30.0 ppm (Abb. 52). Die hier vorliegende Verbindung ist vermutlich ein Aminoboran, wobei unklar ist, wie das Amin substituiert ist. Aufgrund der Signallage scheint es sich um einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest zu handeln, dessen genaue Struktur aber unbekannt ist.

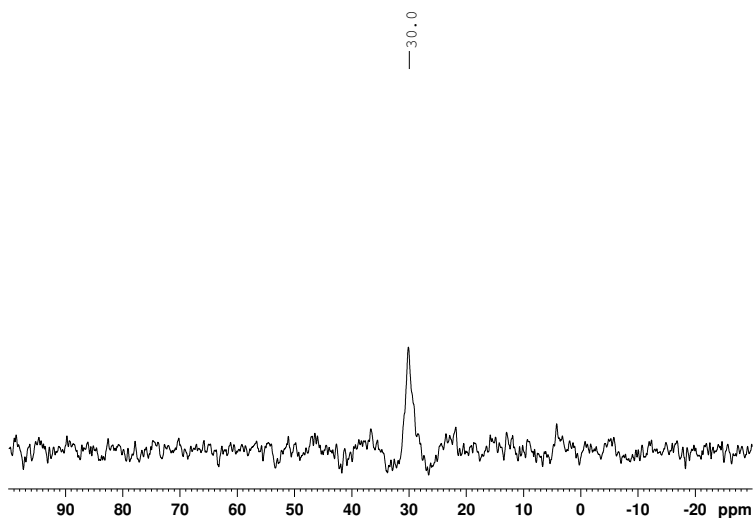


Abb. 52. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der leichter in Pentan löslichen Verbindung in CD_2Cl_2 .

Der in Pentan nur sehr schwer lösliche Rückstand enthält kein Boratom und zeigt im ^1H -NMR ein $\text{AA}'\text{BB}'$ -Spinsystem. Zudem ist ein scharfes Singulett bei 6.00 ppm und ein breites Singulett bei 10.95 ppm zu sehen (Abb. 53). Das breite Singulett bei 10.95 ppm liegt in einem Bereich, in dem Protonen eines Iminiumions resonieren.²⁹⁶ Die Protonen eines Iminiumions zeigen häufig eine Abhängigkeit der Signallage vom Gegenion. Dabei führt Chlorid als Gegenion zu ausgeprägten Tieffeldverschiebungen.²⁹⁶ Da die Belichtung in Dichlormethan stattgefunden hat und eine Beteiligung des Lösemittels sehr wahrscheinlich ist, ist die Bildung eines Iminiumions mit Chlorid als Gegenion durchaus realistisch.

3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen

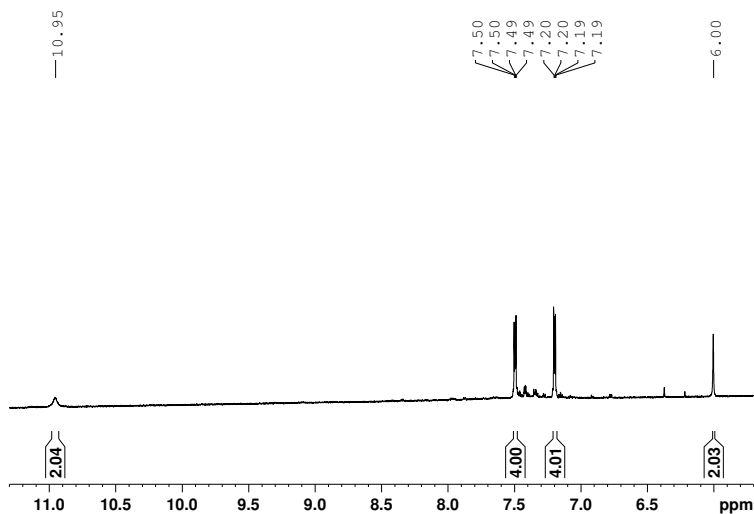


Abb. 53. ^1H -NMR-Spektrum der schwerer in Pentan löslichen Verbindung in CD_2Cl_2 .

Die beiden aufgetrennten Verbindungen sind temporär stabil. Nach wenigen Wochen war bereits ein signifikanter Einbruch der Signalintensitäten zu beobachten. Die mangelnde Stabilität aller Verbindungen, die durch die photochemische Umsetzung von **23** bei $\lambda = 254$ nm direkt als auch durch weitere spontane Umsetzung entstanden sind, erschwert die Aufklärung der ablaufenden Prozesse erheblich. Daher ist es nicht gelungen, die final erhaltenen Produkte zu identifizieren oder den Weg dorthin näher zu analysieren. Unklar ist auch, welchen konkreten Einfluss das Lösemittel hat, da in Dichlormethan ein fundamental anderes Verhalten auftritt als in Benzol.

3.11 Thermochemie des dimeren anthranylverbrückten Aminoborans

In einem letzten Schritt wurde die Thermochemie von **23** untersucht. Dafür wurde **23** in einem NMR-Röhrchen mit J.-Young-Verschluss in Toluol gelöst, zunächst auf 70 °C erhitzt und am nächsten Tag NMR-spektroskopisch untersucht. Da nur minimale Veränderungen beobachtet werden konnten, wurde die Temperatur auf 90 °C erhöht und die Probe am darauffolgenden Tag untersucht. Die bereits beobachteten geringfügigen Veränderungen in den gemessenen Spektren traten danach etwas deutlicher zu Tage. Ebenfalls auffällig war, dass die Signale von **23** in ihrer Intensität zugenommen hatten. Die Löslichkeit von **23** ist generell gering, erhöht sich jedoch mit der Temperatur. Durch den geringen Umsatz wurde weniger von **23** verbraucht als sich zusätzlich durch die erhöhte Temperatur gelöst hat, weswegen insgesamt mehr von **23** in Lösung vorlag. Daher ist eine erhöhte Signalintensität plausibel.

3 Synthese und thermische als auch photochemische Untersuchung an verbrückten Aminoboranen

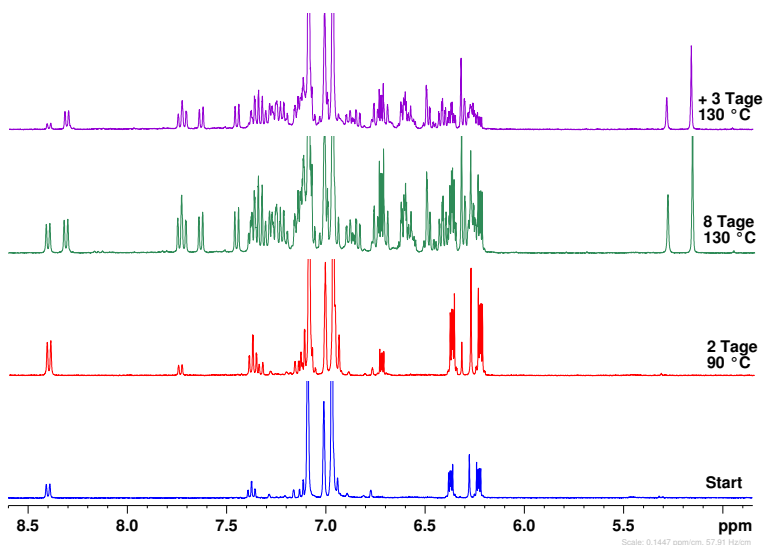


Abb. 54. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des thermischen Umsatzes von **23** in $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$.

Im $^{11}\text{B-NMR}$ deutet sich ein Signal bei etwa 34 ppm an und im $^1\text{H-NMR}$ sind kleine Signale sichtbar, die zu einer Borafluoreneinheit und zu einem Amingerüst passen (Abb. 54 und Abb. 55). Die Erhitzung auf 110 °C steigerte die Geschwindigkeit der vermutlich eintretenden Dimerspaltung. Ab einer Erhitzung auf 130 °C veränderte sich die Reaktivität. Im $^{11}\text{B-NMR}$ ist davon wenig zu sehen, doch im $^1\text{H-NMR}$ hat sich nach mehreren Tagen bei 130 °C eine Vielzahl neuer Signale gebildet. Nach drei weiteren Tagen bei 130 °C begann jedoch bereits eine Zersetzung und die Intensitäten der neu entstandenen Signale brachen ein. Zu diesem Zeitpunkt war **23** noch nicht vollständig umgesetzt.

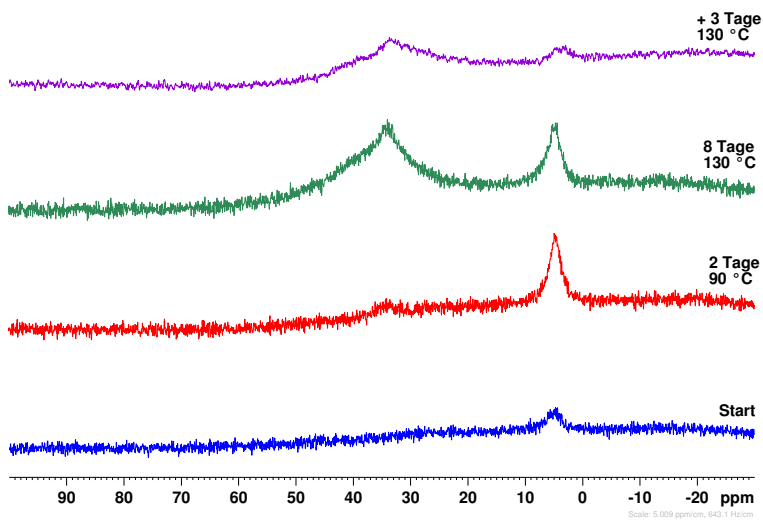


Abb. 55. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des thermischen Umsatzes von **23** in Tol- δ .

Die thermische Umsetzung wurde zu diesem Zeitpunkt abgebrochen. Nach dem Entfernen flüchtiger Bestandteile und dem Wechsel auf Dichlormethan wurde die Probe erneut NMR-spektroskopisch untersucht. In Dichlormethan stört das Restprotonensignal des Lösemittels nicht und es kann eine bessere Auftrennung der einzelnen Signale erhalten werden (Abb. 56).

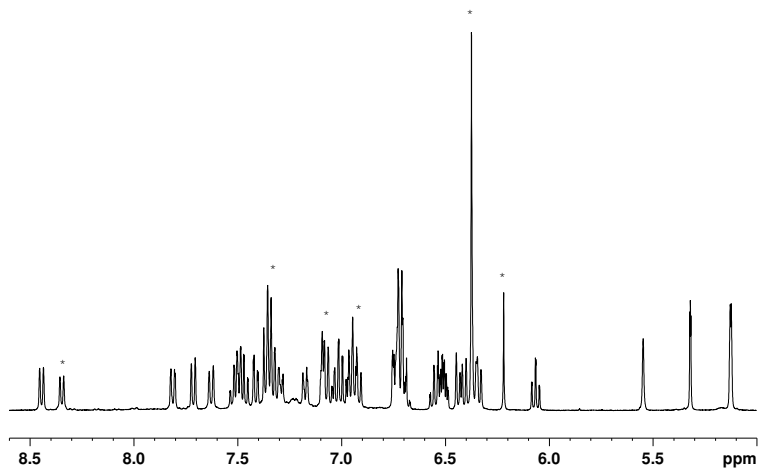


Abb. 56. ^1H -NMR-Spektrum des beendeten thermischen Umsatzes von **23** in CD_2Cl_2 . Die Signale von **23** sind mit einem Stern markiert.

Das erhaltene Spektrum ist deutlich übersichtlicher als die Messung in Toluol. Die Anzahl der Signale lässt vermuten, dass bei der thermischen Umsetzung nicht eine definierte Verbindung entstanden ist, sondern dass sich **23** auf verschiedenen Pfaden umgesetzt hat. Das gewünschte Anthracen ist nicht zu erkennen, dafür sind die Signale von **23** selbst noch klar identifizierbar.

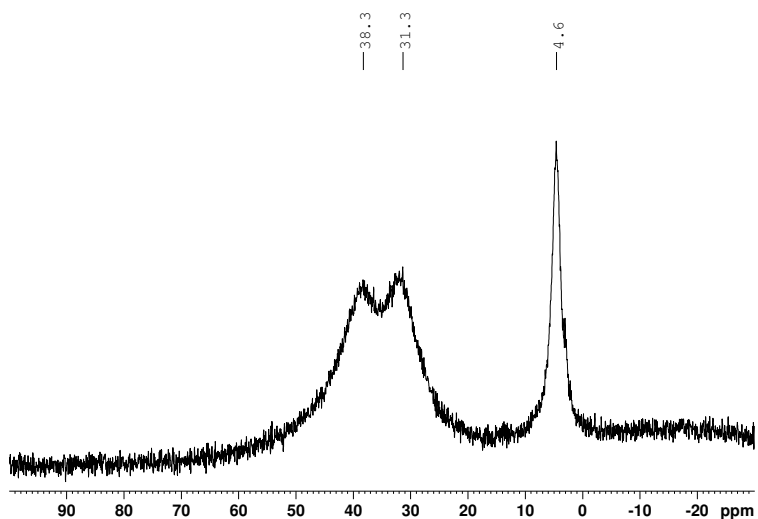


Abb. 57. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des beendeten thermischen Umsatzes von **23** in CD_2Cl_2 .

Das zugehörige ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt neben nicht umgesetztem **23** noch zwei breite Signale bei 31.3 und 38.3 ppm. Eine Auftrennung der verschiedenen Substanzen gelang nicht.

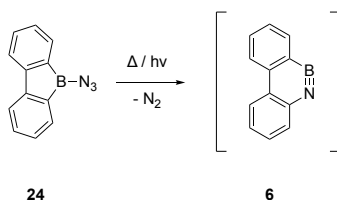
In einem weiteren Experiment wurde **23** auf 95 °C erhitzt. Sobald sich in einer gut detektierbaren Menge die im vorigen Experiment zu Beginn gebildeten Signale gebildet hatten, wurde die Reaktion beendet und die Lösung ruhen gelassen. Nach wenigen Tagen waren die neu gebildeten Signale verschwunden. Durch erneute Erhitzung ließen sich die Signale wieder erzeugen. Daher scheint die These, dass es sich erneut um eine Spaltung des Dimers in die Monomere handelt, korrekt zu sein.

Bei der thermischen Umsetzung von **23** konnte erneut eine Spaltung in die Monomere beobachtet werden. Bei Temperaturen oberhalb von 130 °C setzte sich

23 zu anderen Spezies um. Dabei war der Umsatz jedoch im Verhältnis zu bei diesen Temperaturen eintretenden Zersetzungen der neuen Spezies langsam, sodass bereits ein Teil der neu entstandenen Spezies wieder degradiert war, bevor sich **23** vollständig umgesetzt hatte. Eine Auftrennung der verschiedenen Spezies in Anwesenheit von **23** konnte nicht erreicht werden, weswegen die gebildeten Verbindungen nicht identifiziert werden konnten.

4 Untersuchungen zur Photolyse von Azidoborafluoren und Tetra-*tert*-butylazidoborafluoren

Azidoborafluoren **24** reagiert sowohl thermisch als auch photochemisch unter Abspaltung von Stickstoff und einer damit einhergehenden Umlagerung zu Dibenzo[*c,e*][1,2]azaborinin **6**. (Schema 88).^{270,297–299}



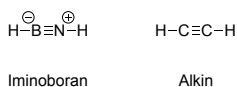
Schema 88. Thermisch oder photochemisch induzierte Reaktion von Azidoborafluoren **24** zu Dibenzo[*c,e*][1,2]azaborinin **6**.^{270,297–299}

Der Abfang von **6** mit verschiedenen siliciumhaltigen Reagenzien wurde von Hahn bereits ausführlich untersucht.²⁷⁰ Im folgenden Kapitel werden weitere Untersuchungen an diesem System beschrieben.

Die Wahl der Abfangreagenzien ist aufgrund der hohen Reaktivität von **24** stark limitiert, weswegen ein tetra-*tert*-butylsubstituiertes Derivat synthetisiert werden soll, um die vorhandenen Limitationen überwinden zu können. Die Synthese und erste Belichtungsexperimente an diesem Derivat sind ebenfalls Teil des Kapitels.

4.1 Einführung

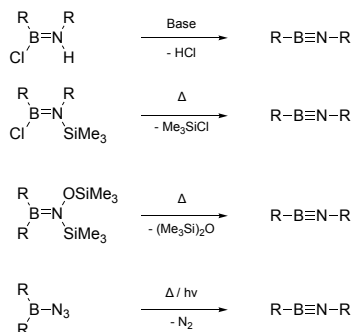
Verbindungen, die eine B-N-Dreifachbindung aufweisen, sind der Stoffklasse der Iminoborane zuzuordnen (Schema 89).^{3,4,300} Iminoborane sind isoelektronisch zu Alkinen und weisen sehr ähnliche strukturelle und physikalische Eigenschaften auf.^{3,4} Bedingt durch die schwächere und gleichzeitig polarisierte B-N-Bindung unterscheiden sich die chemischen Eigenschaften erheblich.³⁻⁵



Schema 89. Isoelektronische Beziehung zwischen Iminoboranen und Alkinen.^{3,4,300}

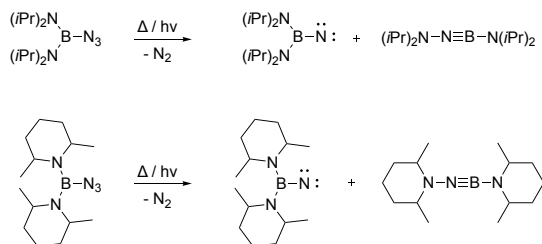
Für die Synthese von Iminoboranen sind vier verschiedene Routen bekannt (Schema 90).^{3,300} Durch die Eliminierung von beispielsweise Chlorwasserstoff in einem Aminoboran lässt sich das entsprechende Iminoboran erzeugen.^{3,300} Als Base wird bevorzugt eine starke, sterisch gehinderte Base eingesetzt. Besonders Alkalimetallamide haben sich hierbei bewährt.³⁰⁰ Eine weitere Möglichkeit ist die thermische Eliminierung eines Trimethylsilylhalogenids aus dem zugehörigen Aminoboran unter Vakuum.^{3,300-303} Dafür werden in der Regel Temperaturen von mindestens 500 °C benötigt.³⁰¹⁻³⁰³ Die dritte Route, die zu Iminoboranen führt, ist die thermische Eliminierung von Hexamethyldisiloxan aus den entsprechend substituierten Aminoboranen.^{3,304,305} Eine letzte Möglichkeit ist die thermisch oder photochemisch induzierte Abspaltung von Stickstoff aus Azidoboranen. Mit der Abspaltung lagert sich das formal entstehende Borylnitren in den meisten Fällen direkt zum Iminoboran um.^{3,143,297,298,304}

4 Untersuchungen zur Photolyse von Azidoborfluoren und
Tetra-*tert*-butylazidoborfluoren



Schema 90. Syntheserouten für Iminoborane.^{3,143,297,298,300–305}

Durch donierende Substituenten am Boratom kann die Umlagerung mindestens in Teilen verhindert und das Borylnitren stabilisiert werden.^{306–313} Eine Möglichkeit, die die Umlagerung zum Borylnitren teilweise unterbindet, ist die doppelte Aminosubstitution am Boratom.³⁰⁶ Wird aus zweifach aminosubstituierten Azidoboranen thermisch Stickstoff eliminiert, können sowohl Abfangprodukte beobachtet werden, die auf das Borylnitren als auch auf das Iminoboran zurückzuführen sind (Schema 91).

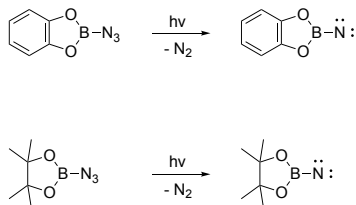


Schema 91. Stickstoffsubstituierte Azidoborane, die nach Stickstoffabspaltung sowohl Borylnitrene als auch Iminoborane bilden.³⁰⁶

Eine doppelte Sauerstoffsstitution durch beispielsweise ein Pinacol- oder Catecholsystem am Boratom führt zur vollständigen Stabilisierung des Borylni-

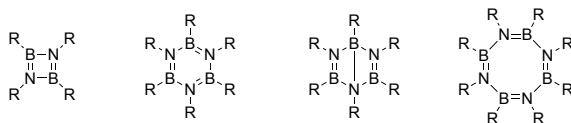
4 Untersuchungen zur Photolyse von Azidoborafluoren und Tetra-*tert*-butylazidoborafluoren

trens. Bei den durchgeführten Matrixisolationsexperimenten wird keine Ringerweiterung zum Iminoboran beobachtet (Schema 92).^{307,308,310–313}



Schema 92. Sauerstoffsubstituierte Azidoborane, die nach Stickstoffabspaltung stabile Borylnitrene bilden.^{307,308,310–313}

Iminoborane sind metastabil gegenüber einer Oligomerisierung oder Polymerisierung.³ Durch tiefe Temperaturen, hohe Verdünnungen oder sperrige Substituenten kann die Oligomerisierung oder Polymerisierung zeitlich herausgezögert oder vollständig unterbunden werden.^{3,4} In Abhängigkeit der Substituenten am Bor- und Stickstoffatom entstehen bei der Oligomerisierung Dimere, Trimere, Dewar-Formen der Trimere oder Tetramere (Schema 93).^{3,4,301–303,305}

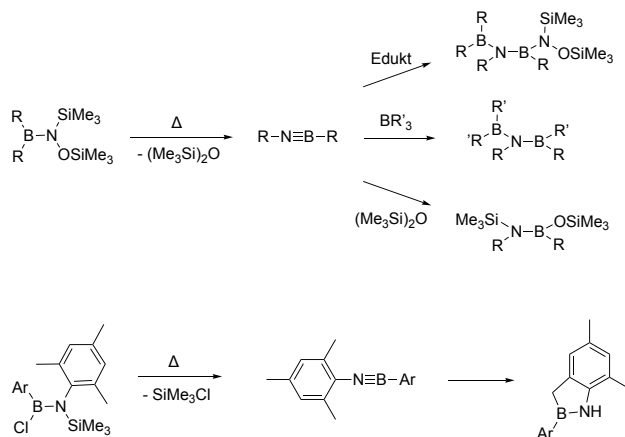


Schema 93. Oligomere von Iminoboranen.^{3,4,301–303,305}

Einige Tetramere lassen sich thermisch in Dimere umwandeln.³¹⁴ Diese Dimere können durch die Zugabe von monomeren Iminoboranen wiederum zu Borazinen umgesetzt werden. Durch die Zugabe von monomeren Iminoboranen, deren Reste sich von den Resten des Dimers unterscheiden, können gemischt substituierte Borazine erzeugt werden.³¹⁴ Zudem können viele Dimere und Trimere bei

Temperaturen oberhalb von 500 °C in die monomeren Iminoborane gespalten werden.³¹⁴

Wenn Iminoborane nicht durch Oligomerisierung oder Polymerisierung mit sich selbst abreagieren, können sie auch durch noch nicht umgesetzte Edukte abgefangen werden.^{3,304} Weiterhin wurden auch Abfangreaktionen mit Reaktionsprodukten wie Hexamethyldisiloxan beobachtet.^{3,304} In seltenen Fällen ist auch ein intramolekularer Abfang durch den Einschub in beispielsweise eine C-H-Bindung möglich.³⁰¹ Es können auch gezielt Abfangreagenzien zugegeben werden, um die entsprechenden Produkte zu erhalten (Schema 94).^{301,304,305}



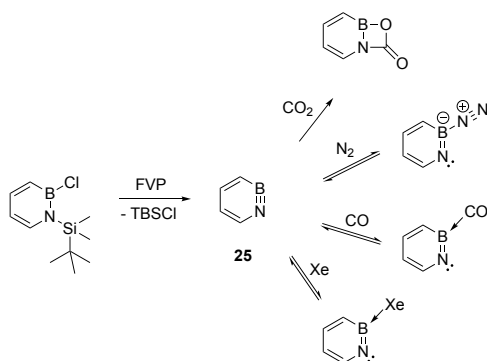
Schema 94. Beispiele für Abfangreaktionen von Iminoboranen.^{3,301,304,305}

Iminoborane können auch in cyclischer Form vorliegen. Münster *et. al.* haben verschiedene cyclische Iminoborane hergestellt und die Abfangchemie dieser Verbindungen näher untersucht.³⁰⁴ Die beobachteten Reaktionen gleichen denen der offenkettigen Iminoborane.

Ein besonderes cyclisches Iminoborane stellt das 1,2-Azaborinin **25** dar. Hierbei handelt es sich um das zum ortho-Benzin isoelektronische BN-Analogon. Der erstmalige Nachweis von **25** gelang Edel *et. al.* durch Matrixisolationsspek-

4 Untersuchungen zur Photolyse von Azidoborafluoren und Tetra-*tert*-butylazidoborafluoren

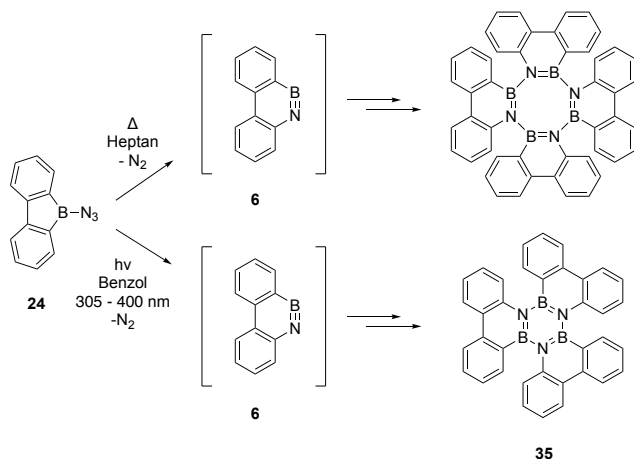
troskopie unter kryogenen Bedingungen (Schema 95).³¹⁵ Durch eine Flashvakuumpyrolyse der Vorstufe kann **25** erzeugt und in der Matrix spektroskopisch untersucht werden. Die Reaktivität von **25** ist außerordentlich hoch. Selbst unter kryogenen Bedingungen bindet **25** bereits reversibel Stickstoff und irreversibel Kohlendioxid.³¹⁵ Auch Xenon und Kohlenmonoxid werden unter diesen Bedingungen reversibel von **25** gebunden.³¹⁶



Schema 95. Synthese und Reaktionsverhalten von **25** unter kryogenen Matrixisoliationsbedingungen.^{315,316}

Für Untersuchungen des Systems in Lösung wird auf das benzanellierte Dibenzo[c,e][1,2]azaborin **6** zurückgegriffen. Quantenchemische Rechnungen zeigen, dass die Benzanellierung die für die Reaktivität relevanten Grenzorbitale kaum beeinflusst.²⁹⁷ Daher kann **6** als gutes Modellsystem für **25** in Lösung genutzt werden.

Sowohl bei der thermischen als auch bei der photochemischen Umsetzung von **24** bildet sich **6** (Schema 96).^{143,270,298,299} Wird **6** thermisch aus **24** erzeugt, kann nur das Tetramer von **6**, nicht jedoch das Trimer nachgewiesen werden.¹⁴³ Diese Beobachtung steht in Kontrast zur Belichtung von **24**. Hierbei ist das Hauptprodukt das Trimer von **6**.^{270,298}



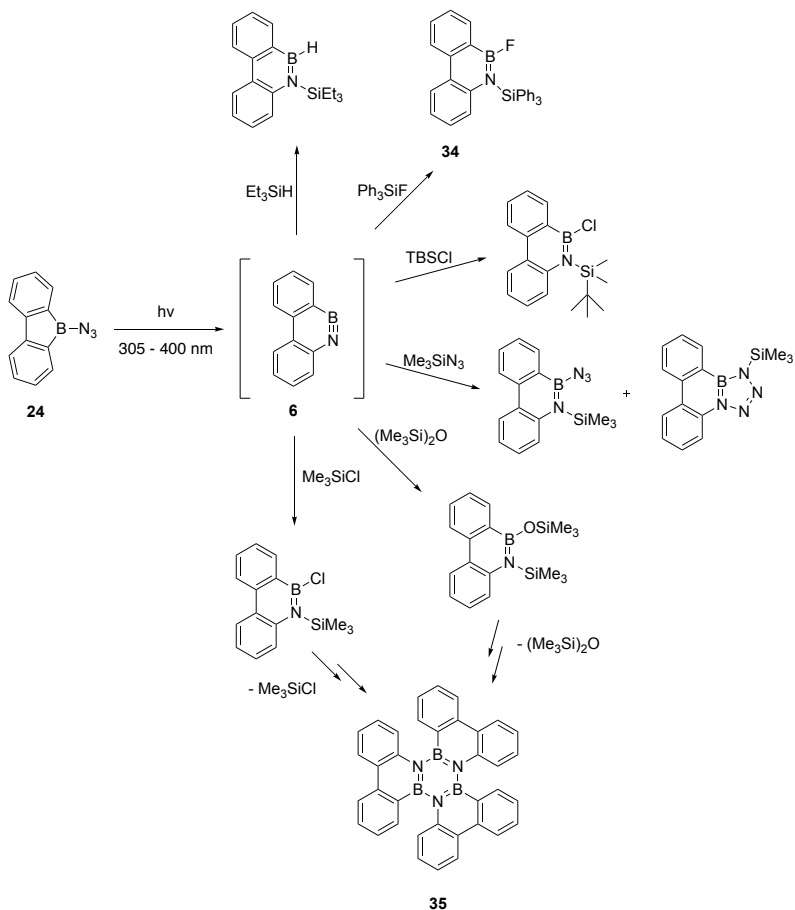
Schema 96. Photochemische und thermische Synthese und Oligomerisierung von **6**.^{143,270,298,299}

Der Abfang von **6** mit verschiedenen siliciumhaltigen Reagenzien nach dessen photochemischer Erzeugung wurde von Hahn ausführlich untersucht (Schema 97).²⁷⁰ Aus dem Abfang mit Triethylsilan, *tert*-Butyldimethylsilylchlorid und Triphenylsilylfluorid entstehen stabile Produkte, die in unterschiedlich guter Reinheit isoliert werden können. Der Abfang mit Trimethylsilylchlorid und Hexamethyldisiloxan liefert nur temporär stabile Produkte. Diese Produkte spalten das jeweilige Abfangreagenz innerhalb weniger Tage wieder ab und es bildet sich das Trimer von **6**. Aus dem Abfang mit Trimethylsilylazid resultieren sowohl das Produkt eines Einschubs in die Si-N-Bindung als auch das Produkt einer Cycloaddition.

Bemerkenswert ist der Einschub von **6** in die Si-F-Bindung von Triphenylsilylfluorid. Der Bruch einer Si-F-Bindung ist aufgrund der hohen Bindungsstärke von Si-F-Bindungen nur schwer möglich. Bei Betrachtung der Silicium-Halogen-Bindung in den Trimethylsilylhalogeniden wird die Fluorophilie des Siliciums deutlich. Mit steigender Periode nimmt die Si-X-Bindungsstärke ab. Die Si-F-Bindung ist mit $158 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ sehr stark, die Si-Cl-Bindung ist

mit $117 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ bereits um $41 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ schwächer. Die Abnahme in der Bindungsstärke ist mit fortschreitender Periode weniger stark, die Si-Br-Bindungsstärke beträgt $102 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ die Si-I-Bindungsstärke liegt bei $82 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.³¹⁷ Der erfolgreiche Einschub von **6** in die Si-F-Bindung zeugt von der hohen Reaktivität dieses Teilchens.

4 Untersuchungen zur Photolyse von Azidoborfluoren und
Tetra-*tert*-butylazidoborfluoren



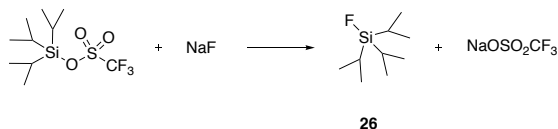
Schema 97. Untersuchungen zur photochemischen Reaktivität von Azidoborfluoren **24**.^{270,298}

4.2 Belichtung von Azidoborafluoren in Anwesenheit von Triisopropylsilylfluorid

Das Abfangprodukt **34** nach dem Einschub von **6** in die Si-F-Bindung von Triphenylsilylfluorid lässt sich durch Sublimation nur unzureichend aufreinigen. Andere Aufreinigungsmethoden blieben wegen der Hydrolyseempfindlichkeit von **34** und zu ähnlichen Löslichkeiten von **34** und den enthaltenen Verunreinigungen ebenfalls erfolglos.²⁷⁰

Um einerseits den Einschub von **6** in die Si-F-Bindung zu verifizieren und andererseits ein weiteres Abfangprodukt zu erzeugen, was sich besser aufreinigen lässt, wurde **6** durch ein weiteres Alkylsilylfluorid abgefangen. Die Wahl fiel dabei auf Triisopropylsilylfluorid **26**, da diese Verbindung einerseits synthetisch einfach zugänglich ist und andererseits durch die Isopropylgruppen die Flüchtigkeit des Abfangproduktes verbessert sein sollte. Eine erhöhte Flüchtigkeit des Abfangproduktes sollte bei der Aufreinigung durch Sublimation weniger harsche Bedingungen erfordern und somit eine bessere Reinheit des Abfangproduktes ermöglichen.

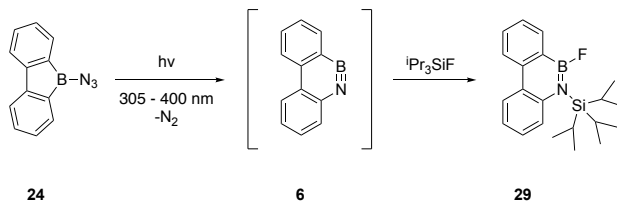
Die Synthese von **26** gelang durch den Umsatz von Triisopropylsilyltriflat mit Natriumfluorid und **26** konnte in sehr guter Ausbeute und Reinheit erhalten werden (Schema 98).³¹⁸



Schema 98. Synthese von Triisopropylsilylfluorid **26**.³¹⁸

Die Belichtung von **24** in Anwesenheit von **26** erzeugte das erwartete Abfangprodukt **29** durch den Einschub von **6** in die Si-F-Bindung von **26** (Schema 99).²⁹⁸ Im Gegensatz zu **34** ließ sich **29** durch Sublimation gut aufreinigen.

4 Untersuchungen zur Photolyse von Azidoborfluoren und
Tetra-*tert*-butylazidoborfluoren



Schema 99. Photolyse von Azidoborfluoren **24** in Anwesenheit von Triisopropylsilylfluorid.²⁹⁸

— 32.3

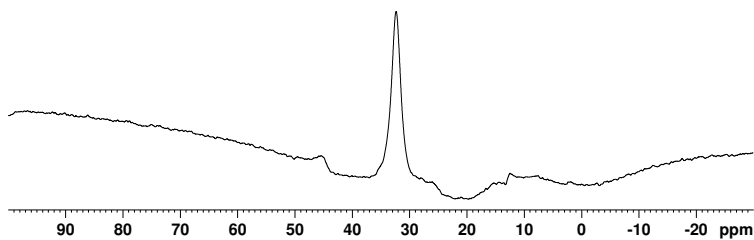


Abb. 58. ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum von **29** in CD₂Cl₂.²⁹⁸

Das ¹¹B-NMR zeigt für **29** ein Signal bei 32.3 ppm (Abb. 58).²⁹⁸ Im Vergleich zu **34**, das bei 32.6 ppm im ¹¹B-NMR resoniert, ist die Abweichung sehr gering.²⁷⁰

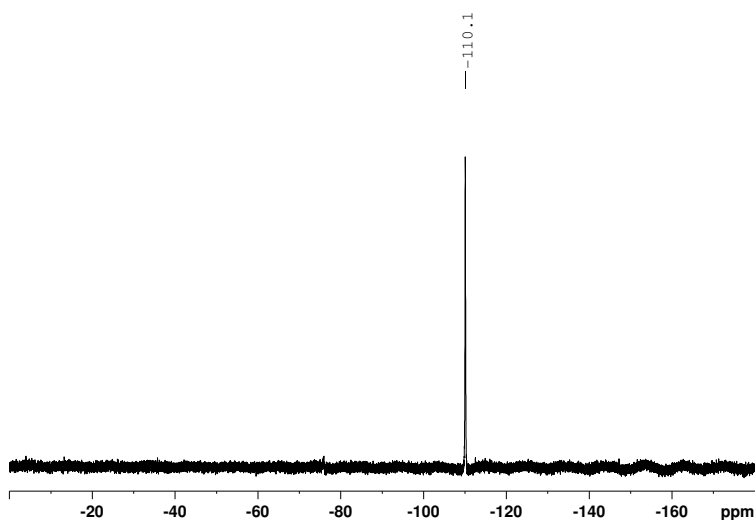


Abb. 59. ^{19}F -NMR-Spektrum von **29** in CD_2Cl_2 .²⁹⁸

Im ^{19}F -NMR ist ein Signal bei -110.1 ppm zu sehen (Abb. 59).²⁹⁸ Das beobachtete Singulett ist etwas breiter, was auf eine Bindung an ein Boratom hindeutet. Boratome weisen ein Quadrupolmoment auf, weswegen Signale von Atomen, die an ein Boratom gebunden sind, in aller Regel verbreitert sind. Die ^{19}F -Verschiebung von **34** beträgt -101.9 ppm.²⁷⁰ Damit weisen die Verschiebungen der beiden Abfangprodukte eine Differenz von 8.2 ppm auf und liegen nah beieinander.

4.2.1 Quantifizierung der Produkte

Neben dem gewünschten **29** konnte wie auch bei den anderen Abfangexperimenten von **24** das Trimer von **6** beobachtet werden.^{270,298} Der Anteil des Trimers

35 war dabei deutlich höher als der Anteil des gewünschten Abfangproduktes, wobei bisher keine Quantifizierungen der Produkte der Belichtung durchgeführt wurden.

Die Produkte der Abfangreaktion mit **26** sollten im nächsten Schritt quantifiziert werden. Die Ausbeute von **29** wurde aufgrund der geringen Menge NMR-spektroskopisch bestimmt.²⁹⁸ Nach erfolgter Belichtung wurde eine definierte Menge Fluorbenzol zugegeben. Fluorbenzol liefert im ¹⁹F-NMR ein Signal bei -113.1 ppm und liegt damit einerseits sehr nahe am Signal von **29**, ist aber andererseits ausreichend weit entfernt, damit die Signale basisliniengetreunt sind.

Für die Quantifizierungsmessungen wurde die d1 Zeit auf 70 Sekunden eingestellt. Dadurch wurde sichergestellt, dass alle ¹⁹F-Kerne nach der Anregung relaxierten und keine Sättigung eintrat. Dies ermöglichte, dass aus den integrierten Signalen das Verhältnis der Fluoratome zueinander abgeleitet und **29** quantifiziert werden konnte.

Insgesamt wurden sieben Proben belichtet, mit einer definierten Menge Fluorbenzol versetzt und anschließend gemessen. Beide Moleküle weisen je ein Fluoratom auf, weshalb das Integralverhältnis der Signale direkt dem stöchiometrischen Verhältnis der beiden Substanzen entspricht. Die Stoffmenge des Fluorbenzols war bekannt, wodurch die Stoffmenge und entsprechend die Ausbeute von **29** bestimmt werden konnte. Aus den gemessenen Spektren ergab sich für **29** eine Ausbeute von im Mittel 13%.²⁹⁸

Die Proben wurden danach vereinigt und getrocknet. Durch Waschen mit Pentan und Aceton konnten sowohl **29** als auch enthaltene Verunreinigungen entfernt werden. Zurück blieb das aufgereinigte **35**, dessen Ausbeute nach vollständiger Trocknung bestimmt werden konnte, hier ergaben sich 73%.²⁹⁸ Insgesamt werden also 86% des eingesetzten Azidoborfluorens **24** als Abfangprodukt oder als Trimer von **6** erhalten.

Im Zuge dieser Analyse kommt die Frage auf, wie hoch die Ausbeute von **35** ist, wenn **24** in reinem Benzol, ohne die Anwesenheit von Abfangreagenzien, belichtet wird. Daher wurden auch hier mehrere Proben von **24** in Benzol belichtet und vereinigt. Nach der identischen Aufreinigung konnte eine Ausbeute von **35** von 92% erhalten werden.²⁹⁸ Damit liegt die Ausbeute nach der Belichtung ohne

Abfangreagenz etwas höher als nach der Belichtung mit Abfangreagenz. Allerdings ist eine Abweichung um 6% relativ gering und kann durch statistische Schwankungen bedingt sein.

4.3 Synthese und Belichtung von Tetra-*tert*-butylazidoborafluoren

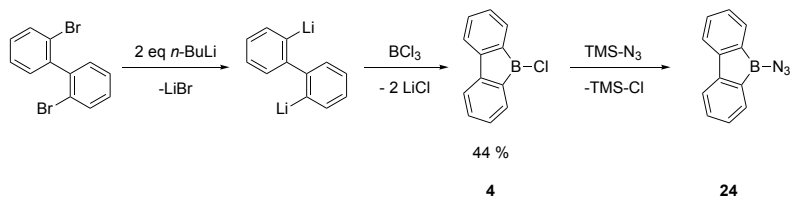
Die Auswahl an möglichen Abfangreagenzien bei der Belichtung von **24** ist stark limitiert, da das Boratom in **24** sehr Lewis-acide ist.¹⁰² Viele interessante Abfangreagenzien koordinieren daher bereits vor der Umsetzung zu **6** an das Boratom in **24**. Gleichzeitig ist **24** in Lösung nur wenige Tage haltbar und kann nicht getrocknet werden, da bei der Trocknung ein großer Teil von **24** trimerisiert.³¹⁹ Wird das Trimer von **24** erneut gelöst, bleibt die trimere Struktur überwiegend erhalten und nur ein geringer Anteil löst sich in monomerer Form. Ein weiteres Problem ist, dass sich bei der photochemischen Umsetzung von **24** als Hauptprodukt das Trimer von **6** bildet und nur ein geringer Anteil von **6** mit dem eingesetzten Abfangreagenz abreagiert.²⁹⁸

Durch die Einführung von vier *tert*-Butylgruppen an den Positionen 1, 3, 6 und 8 der Fluoreneinheit könnten diese Probleme teilweise, wenn nicht sogar vollständig behoben werden. Die *tert*-Butylgruppen im substituierten Azidoborafluoren **27** erschweren durch ihren sterischen Anspruch die Zugänglichkeit des Boratoms, weswegen eine Koordination möglicher Abfangreagenzien vor einer Umsetzung zum substituierten BN-Arin **6** verhindert werden sollte. Eine Trimerisierung von **27** sollte ebenfalls verhindert werden, wodurch die Aufreinigung und Lagerung von **27** im Vergleich zu **24** erheblich erleichtert sein sollte. Zusätzlich ist auch die Trimerisierung des *tert*-butylsubstituierten **6** erschwert und verbessert somit wahrscheinlich die Ausbeute des Abfangproduktes auf Kosten des Trimers nach einer Belichtung.

4.3.1 Synthese von Tetra-*tert*-butylazidoborafluoren

Die Synthese des Stammsystems 9-Azido-9-borafluoren **24** erfolgt ausgehend von 2,2'-Dibrombiphenyl über einen Halogen-Metallaustausch zu 2,2'-Dilithio-biphenyl, welches direkt mit Bortrichlorid zu 9-Chloro-9-borafluoren **4** umgesetzt wird. Im letzten Schritt wird **4** mit Trimethylsilylazid zur Reaktion gebracht und bildet **24** (Schema 100).³¹⁹

4 Untersuchungen zur Photolyse von Azidoborafluoren und Tetra-*tert*-butylazidoborafluoren

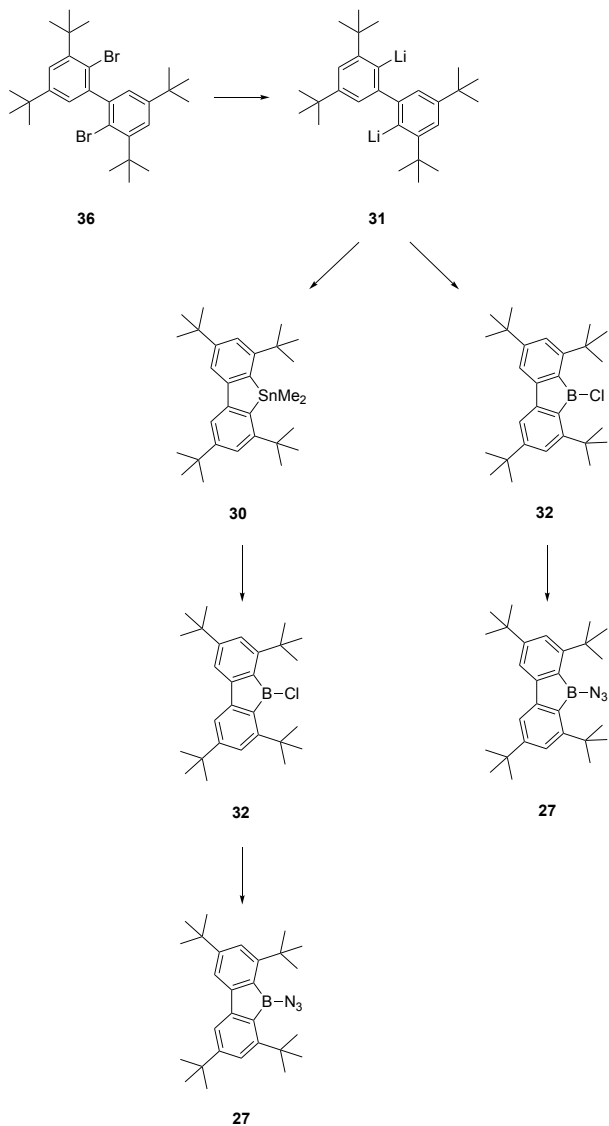


Schema 100. Synthese von Azidoborafluoren **24**.³¹⁹

Weder das *tert*-butylsubstituierte 9-Azido-9-borafluoren **27** noch das *tert*-butylsubstituierte 9-Chloro-9-borafluoren **32** sind literaturbekannt. Bekannt sind dafür die *tert*-butylsubstituierten Derivate des Dibrombiphenyls **36** und des Dilithiobiphenyls **31**.³²⁰ Die dilithiierte Spezies wird aus **36** durch die Reaktion mit *n*-Butyllithium dargestellt. Gragert *et. al.* nutzen die dilithiierte Spezies, um daraus durch die Reaktion mit Metallchloriden metallierte Fluorensysteme aufzubauen.³²⁰ Beispielsweise wird durch den Umsatz mit Dimethylzinndichlorid das entsprechende Dimethylstannan **30** gebildet.

Für die Synthese von **27** soll analog zu **24** ausgehend von **36** zunächst **31** hergestellt werden. Anschließend soll **31** entweder direkt mit Bortrichlorid zu **32** umgesetzt oder zunächst **30** erzeugt werden, welches im folgenden Schritt mit Bortrichlorid zu **32** reagieren soll (Schema 101).

4 Untersuchungen zur Photolyse von Azidoborfluoren und
Tetra-*tert*-butylazidoborfluoren



Schema 101. Mögliche Syntheserouten des *tert*-butylsubstituierten Azidoborfluorens **27**.^{319,320}

Der Umweg über **30** hätte den Vorteil, dass diese Zwischenstufe problemlos aufgereinigt werden kann. Sowohl **31** als auch **32** und **27** sind im Gegensatz zu **30** hydrolyseempfindlich. Durch die Aufreinigung von **30** können in diesem Schritt alle bisherigen Verunreinigungen entfernt werden, sodass die anschließenden Reaktionen mit Bortrichlorid zu **32** und dann mit Trimethylsilylazid zu **27** ohne die Bildung größerer Verunreinigungen ablaufen sollten.

Die Lithiierung von Dibrombiphenyl ist eine gängige Reaktion und wird in der Regel bei tiefer Temperatur durchgeführt. Wird Hexan als Lösemittel verwendet, werden die Reaktionsmischungen in der Regel über einen längeren Zeitraum gerührt als bei der Verwendung von Ether.^{319,321–327}

Die Möglichkeit einer vollständigen und gleichzeitig wenig aufwendigen Aufreinigung von **30** stellt einen klaren Vorteil gegenüber der direkten Route dar, weswegen zunächst dieser Pfad getestet wurde. Die Darstellung von **30** gelang durch die Lithiierung von **36** in Ether und anschließende Umsetzung mit Dimethylzinndichlorid in guter Ausbeute und hoher Reinheit.³²⁰

Die Umsetzung mit Bortrichlorid zum gewünschten **32** gelang jedoch nicht. In einem ersten Ansatz wurden **30** und Bortrichlorid in Dichlormethan zur Reaktion gebracht. Dabei konnte die für das Stammsystem **4** charakteristische Gelbfärbung nicht beobachtet werden. Da die *tert*-Butylgruppen das π -System nicht beeinflussen, sollte jedoch eine Gelbfärbung zu erwarten sein. Im gemessenen ¹¹B-NMR konnte kein Signal detektiert werden. Das ¹H-NMR zeigte neue Signale, die aber nicht zur gewünschten Verbindung oder zum Edukt passten. Ein Wechsel des Lösemittels auf Toluol brachte keine Verbesserung. Es trat erneut keine Gelbfärbung der Reaktionslösung ein und auch in den gemessenen NMR-Spektren waren keine Signale sichtbar, die zum gewünschten Produkt passten.

Das ¹¹B-NMR der Reaktion in Toluol zeigt zwei Signale bei 6.8 ppm und bei 17.5 ppm, allerdings ist keines dieser Signale im Bereich, in dem das Signal von **32** erwartet wird (Abb. 60). Da das unsubstituierte **4** bei etwa 63 ppm im ¹¹B-NMR resoniert, sollte **32** in einem ähnlichen Bereich zwischen 60 und 65 ppm ein Signal erzeugen. Das ¹H-NMR zeigt ebenfalls neue Signale, die aber weder zum gewünschten Produkt passen noch mit den erhaltenen Signalen der Reaktion in Dichlormethan in Einklang sind.

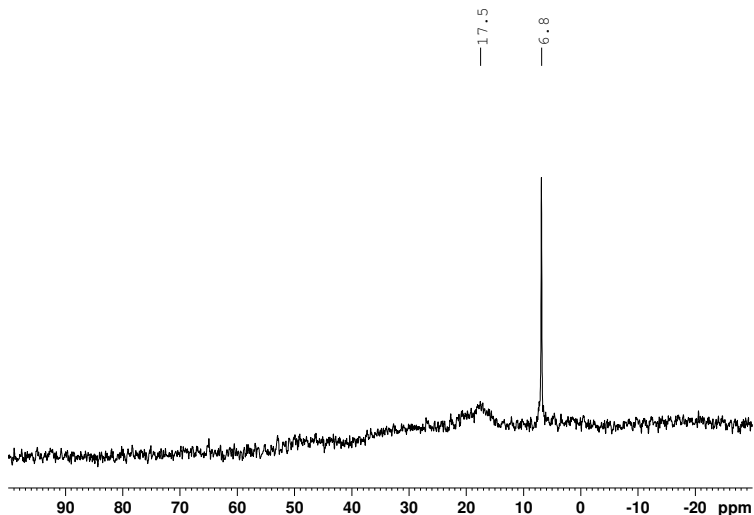


Abb. 60. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von **30** mit Bortrichlorid in Toluol, das NMR-Spektrum wurde in CD_2Cl_2 aufgenommen.

Die Reaktion von **30** mit Bortrichlorid liefert nicht das gewünschte **32**. Vielmehr kommt es bei der Reaktion lösemittelabhängig zu anderen Reaktionen, die nicht aufgeklärt wurden. Vermutlich ist **30** am Zinnatom aufgrund der *tert*-Butylgruppen sterisch zu schwer zugänglich, sodass die Reaktion mit Bortrichlorid zu **32** verhindert wird.

Da die Darstellung von **32** über **30** nicht gelang, wurde **31** direkt mit Bortrichlorid umgesetzt. Die Zugabe von Bortrichlorid führte unmittelbar zu einer intensiven Gelbfärbung. Die Bildung von **32** konnte NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

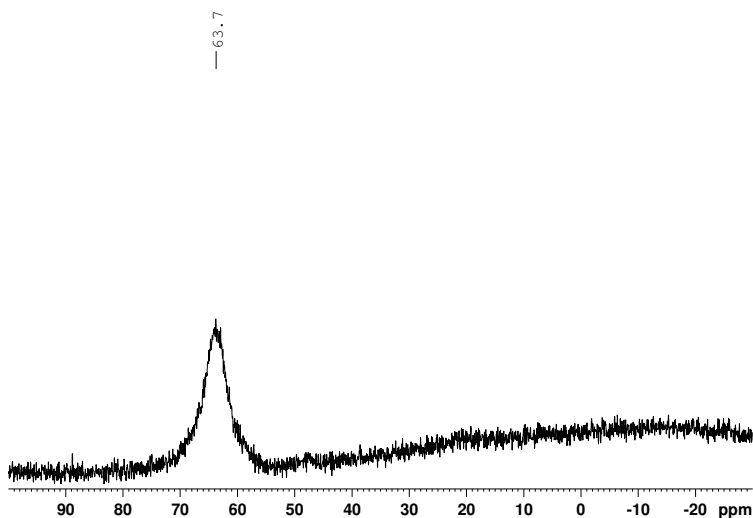


Abb. 61. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von **31** mit Bortrichlorid in Pentan, das NMR-Spektrum wurde in CD_2Cl_2 aufgenommen.

Das unsubstituierte **4** erzeugt im ^{11}B -NMR ein Signal bei 63.6 ppm.³¹⁹ Die Substitution der *tert*-Butylgruppen sollte auf die Verschiebung im ^{11}B -NMR nahezu keinen Einfluss haben, weswegen das Signal von **32** ebenfalls in diesem Bereich erwartet wird. Im ^{11}B -NMR von **32** ist ein Signal bei 63.7 ppm zu sehen (Abb. 61). Die chemische Verschiebung von **32** weicht damit erwartungsgemäß nur minimal vom Stammsystem ab. Sowohl das ^1H -NMR als auch das ^{13}C -NMR zeigen die für **32** erwarteten Signale.

Im letzten Schritt soll aus **32** das Azid **27** hergestellt werden. Während das unsubstituierte Chloroborafluoren **4** in Benzol innerhalb von zwanzig Minuten vollständig mit Trimethylsilylazid zu Azidoborafluoren **24** reagiert, ist **32** deutlich reaktionsträger. In Benzol reagiert **32** mit Trimethylsilylazid erst im Laufe mehrerer Tage unvollständig zu **27**. Wird **32** in Dichlormethan mit

Trimethylsilylazid zur Reaktion gebracht, setzen sich die Edukte über Nacht vollständig zu **27** um.

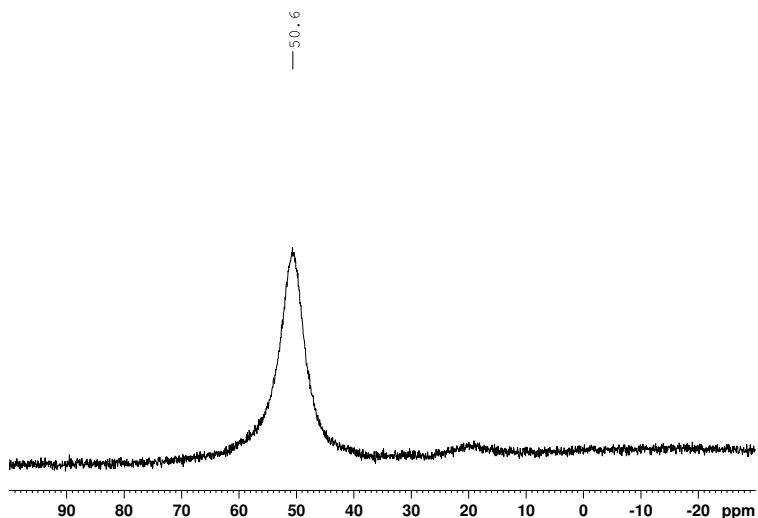


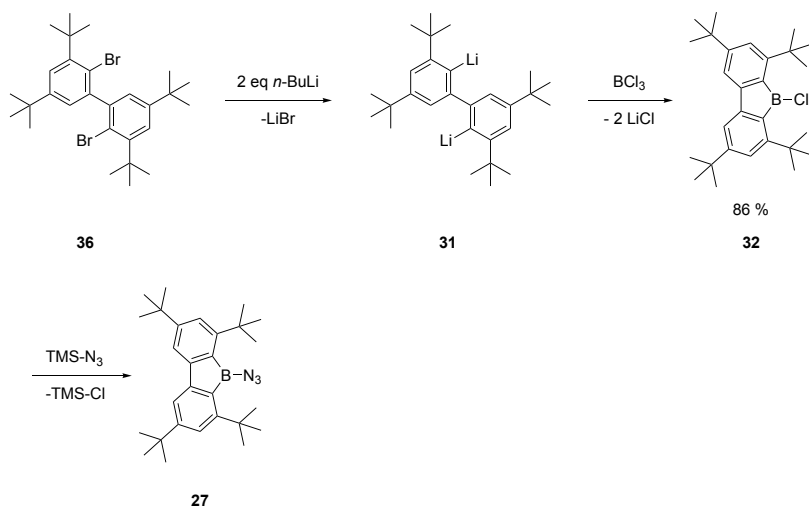
Abb. 62. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von **32** mit Trimethylsilylazid in CD_2Cl_2 .

Analog zu **32** ist die Differenz der Verschiebungen im ^{11}B -NMR zwischen dem Stammsystem **24** und dem Derivat **27** sehr gering. Das Stammsystem erzeugt ein Signal bei 50.2 ppm, das Derivat bei 50.6 ppm (Abb. 62).³¹⁹ Im Gegensatz zum Stammsystem³¹⁹ kann **27** getrocknet und anschließend wieder gelöst werden, ohne dass dabei eine irreversible Trimerisierung auftritt.

Die verlangsamte Reaktion mit Trimethylsilylazid ist durch die sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen bedingt. Im Gegensatz zum zuvor hergestellten Stannan **30** ist die 9-Position jedoch noch zugänglich genug, um einen Umsatz

zu ermöglichen.

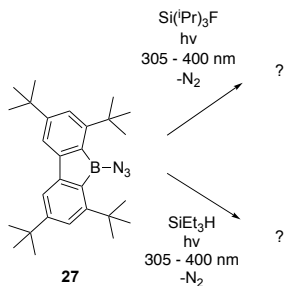
Durch die Lithiierung von **36** in Ether, gefolgt von einem Lösemittelwechsel zum nicht koordinierenden Pentan und anschließenden Umsatz mit Bortrichlorid lässt sich **32** in sehr guten Ausbeuten und guter Reinheit synthetisieren. Hieraus kann **27** durch den Umsatz mit Trimethylsilylazid in guter Reinheit erzeugt werden (Schema 102).



Schema 102. Synthese des *tert*-butyl-substituierten Azidoboraffluorens **27**.^{319,320}

4.3.2 Belichtung von Tetra-*tert*-butylazidoboraffluoren

In Analogie zu den Belichtungsexperimenten, die am unsubstituierten Azidoboraffluoren **24** durchgeführt wurden, wurde das *tert*-butylsubstituierte Azidoboraffluoren **27** in Anwesenheit bereits zuvor genutzter Abfangreagenzien belichtet (Schema 103). Hierfür wurden Triisopropylsilylfluorid und Triethylsilan gewählt. Dadurch kann ein direkter Vergleich zwischen den beiden Systemen gezogen und der Einfluss der *tert*-Butylgruppen untersucht werden.



Schema 103. Belichtung des *tert*-butylsubstituierten Azidoborfluorens **27** in Anwesenheit von Triisopropylsilylfluorid und Triethylsilan.

Der Einschub des Stammsystems in die Si-F-Bindung ist im ^{19}F -NMR eindeutig detektierbar. Bereits im Rohprodukt kann direkt nach der Belichtung durch die Messung des ^{19}F -NMR eine Aussage darüber getroffen werden kann, ob die Reaktion erfolgreich verlief oder nicht. Da unklar ist, wie leicht sich die potentiellen Reaktionsprodukte nach der Belichtung von **27** in Anwesenheit eines Abfangreagenzes isolieren lassen, ist eine schnelle und eindeutige Aussage durch die Messung des ^{19}F -NMR besonders vorteilhaft.

Das Abfangprodukt nach der Belichtung von **24** in Anwesenheit von Triethylsilan ist erstens unter Schutzgas stabil und reagiert nicht unter Abspaltung des Abfangreagenzes und Trimerisierung weiter. Zweitens ist der sterische Anspruch der Ethylgruppen geringer als bei anderen Abfangreagenzien, die ebenfalls über einen längeren Zeitraum stabile Produkte erzeugen. Drittens ließ sich das nach der Belichtung des Stammsystems gebildete Abfangprodukt im Vergleich zu den anderen Abfangprodukten gut aufreinigen.

Für die durchgeführten Belichtungen wurden aus Gründen der Vergleichbarkeit die exakt gleichen Bedingungen gewählt wie bei der Belichtung von **24**. So wurde über den gleichen Zeitraum Licht des gleichen Wellenlängenbereichs $\lambda = 305 - 400 \text{ nm}$ verwendet und es wurde das gleiche Verhältnis von Abfangreagenz und deuteriertem Benzol gewählt.

Zunächst wurde die Belichtung von **27** in Anwesenheit von Triisopropylsilylfluorid getestet. Direkt nach der Belichtung wurden NMR-Spektren aufgenommen.

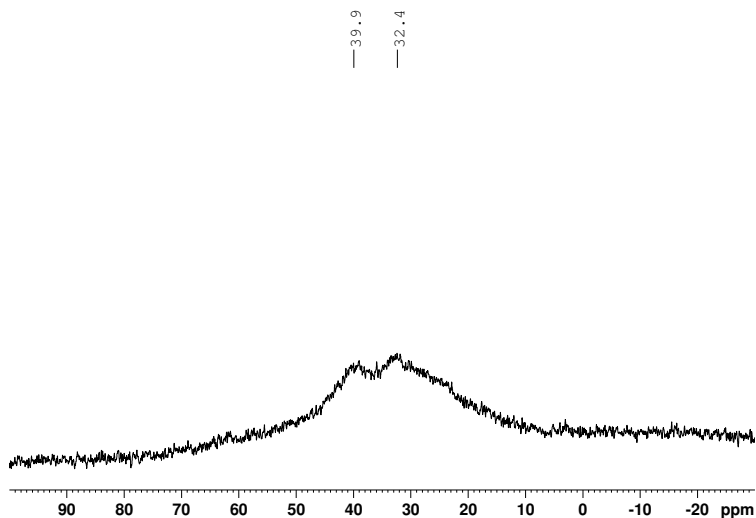


Abb. 63. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nach der Belichtung von **27** in Anwesenheit von Triisopropylsilylfluorid.

Im gemessenen ^{11}B -NMR sind zwei Signale bei 32.4 und 39.9 ppm zu sehen, **27** ist vollständig umgesetzt worden (Abb. 63). Die Signallage insbesondere des Signals bei 32.4 ppm sieht vielversprechend aus, da das entsprechende Abfangprodukt des Stammsystems im ^{11}B -NMR bei 32.3 ppm zu sehen ist.

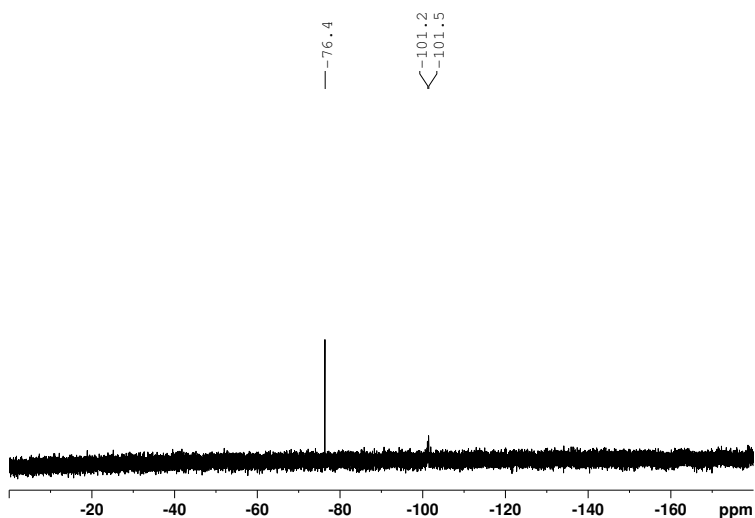


Abb. 64. ^{19}F -NMR-Spektrum nach der Belichtung von **27** in Anwesenheit von Triisopropylsilylfluorid.

Im ^{19}F -NMR tritt jedoch kein Signal im Bereich von -110 ppm auf. Außerdem sind die beobachteten Signale sehr scharf, was darauf hindeutet, dass die zugehörigen Fluoratome nicht an ein Boratom gebunden sind. Im Fall des Abfangprodukts des Stammsystems ist das Signal im ^{19}F -NMR aufgrund des Quadrupolmoment des Boratoms verbreitert.

Die spektroskopischen Befunde deuten darauf hin, dass sich **27** zwar photochemisch umsetzt, sich in Anwesenheit von Triisopropylsilylfluorid aber nicht das erwartete Abfangprodukt bildet. Es gibt keinen eindeutigen Hinweis auf eine Ringerweiterung von **27** zu Dibenzo[c,e][1,2]azaborinin **6**, noch gibt es einen eindeutigen Hinweis auf den Einschub in die Si-F-Bindung von **26**.

Da die Si-H-Bindung des Triethylsilans weniger stark ist als die Si-F-Bindung in Triisopropylsilylfluorid und der sterische Anspruch der Ethylgruppen geringer

4 Untersuchungen zur Photolyse von Azidoborafluoren und Tetra-*tert*-butylazidoborafluoren

ist als der Anspruch der Isopropylgruppen, wurde trotz des misslungenen Abfangversuchs mit **26** eine Belichtung von **27** in Anwesenheit von Triethylsilan durchgeführt.

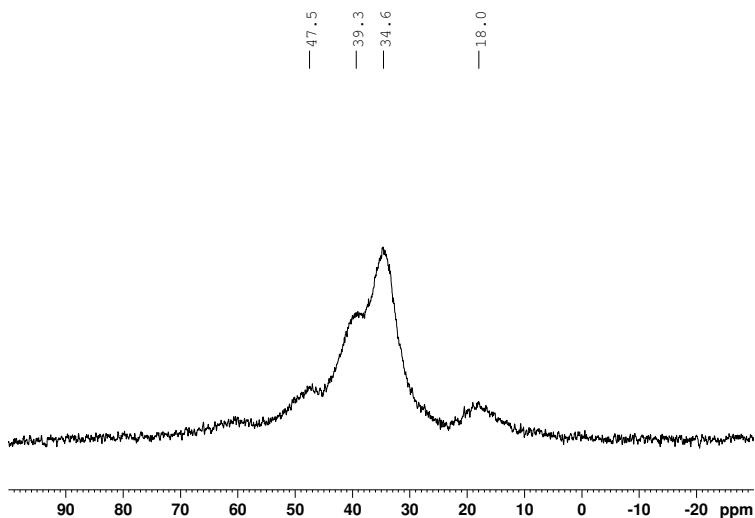


Abb. 65. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nach der Belichtung von **27** in Anwesenheit von Triethylsilan.

Das direkt nach der Belichtung gemessene ^{11}B -NMR sieht erneut vielversprechend aus, da neue Signale im Bereich zwischen 30 und 40 ppm entstanden sind (Abb. 65). Allerdings liegen hier mehrere Spezies vor, die zunächst voneinander getrennt werden müssen, um eine konkretere Aussage über den Ablauf der Belichtung treffen zu können. Durch die *tert*-Butylgruppen ist die Löslichkeit dieser Verbindungen sehr hoch, weswegen das Abtrennen einzelner Bestandteile durch Waschen mit unpolaren Lösemitteln nicht möglich war. Daher wurde, wie

bereits bei den vorigen Abfangprodukten des Stammsystems auf eine Sublimation bei $p = 10^{-5}$ mbar zurückgegriffen. Dabei wurde etappenweise über einen Temperaturbereich von 40 °C bis 160 °C sublimiert. Die beiden dominanten Signale bei 34.6 und 39.3 ppm kosublimierten über den gesamten Bereich hinweg, wodurch keine Auftrennung möglich war. Dabei variierten die Verhältnisse der Signalintensitäten im ^{11}B -NMR leicht, weswegen es sich eindeutig um mehrere Verbindungen handeln muss. Bei einer Verbindung mit mehreren Borzentren müssten die Signalverhältnisse konstant bleiben.

Da es nicht gelang, die verschiedenen Verbindungen aufzutrennen, konnte keine eindeutige Analyse der Belichtung durchgeführt werden. In den nach den einzelnen Sublimationsetappen erhaltenen Spektren konnten ebenfalls keine eindeutigen Zuordnungen getroffen werden und charakteristische Signale wie beispielsweise das Triplett und das Quartett der Ethylgruppen konnten nicht identifiziert werden.

Die Belichtung von **27** führt zwar zum Umsatz des Edukts, allerdings treten nicht die erwarteten Abfangprodukte oder das Trimer von **6** auf. Stattdessen bildeten sich mehrere unbekannte Verbindungen, die nicht aufgetrennt und identifiziert werden konnten.

5 Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse

Photolyse von Bis(trimethylsilyl)aminoboraffluoren

Im ersten Kapitel wurde die photolytische Abspaltung der Trimethylsilylgruppen von **1** und dessen Oligomerisierung näher untersucht.⁸³

Aufbauend auf vorausgehenden Arbeiten¹⁷ wurden zunächst weitere Untersuchungen bezüglich der Lösemittelabhängigkeit angestellt. Die Befunde zeigen, dass die Anwesenheit eines Halogenatoms im Lösemittel für einen erfolgreichen Ablauf der Reaktion nötig ist. Innerhalb der Halogenbenzole nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit von Fluorbenzol hin zu Iodbenzol zu. Diese Geschwindigkeitszunahme korreliert mit der abnehmenden Bindungsstärke der C-X-Bindung als auch dem sinkenden Reduktionspotential des jeweiligen Halogenbenzols.⁸⁴⁻⁸⁶ Die unabhängige Synthese von **3** und dessen anschließende Photolyse erzeugt ebenfalls das Oligomer, das bei der Photolyse von **1** entsteht und beweist, dass es sich bei **3** tatsächlich um ein Zwischenprodukt der Photolyse von **1** handelt. Der Mechanismus der Reaktion konnte durch quantenchemische Rechnungen aufgeklärt werden. Durch eine photochemische Anregung des Edukts wird ein Enelektronentransfer auf das Lösemittel initiiert, was zu einem Bruch der C-X-Bindung führt. Das entstehende Halogenid spaltet unter Ausbildung des Trimethylsilylhalogenids eine TMS-Gruppe ab. Das verbleibende stickstoffzentrierte Radikal abstrahiert ein H-Atom. Dieser Mechanismus ist in Einklang mit allen experimentellen Ergebnissen.

Das Produkt der Photolyse ist ein Oligomer von **2**. Hierbei ist unklar, ob sich das Dimer oder das Trimer bildet. Massenspektrometrische Befunde deuten auf die Existenz des Dimers hin, allerdings konnte keine hochauflösende Messung erhalten werden. Weder die berechneten ¹¹B-chemischen Verschiebungen des Dimers und des Trimers noch die berechneten Energien für die Dimerisierung und Trimerisierung geben einen eindeutigen Hinweis, welcher Prozess wahrscheinlicher ist. Der endgültige Nachweis, um welches Oligomer es sich handelt, konnte nicht erbracht werden.

Synthese und Reaktivität verbrückter Aminoborane

Der zweite Teil der Arbeit widmet sich der Synthese verbrückter Aminoborane. Die Syntheseroute von **12**^{159,183} weist aufgrund der Toxizität des verwendeten Quecksilbers in Kombination mit einer geringen Ausbeute in diesem Syntheseschritt als auch der hohen Flüchtigkeit und der damit einhergehenden mangelnden Reinheit der Zielverbindung Probleme auf, die durch die Synthese von **13**^{130,183} behoben werden können.

Der Umsatz von **13** mit **4** erzeugt das gewünschte Aminoboran, das spontan dimersiert. Photochemisch zersetzen sich die Dimere von **15**, thermisch entsteht Verbindung **16**. Diese Verbindung kann durch eine Dimerspaltung der Dimere von **15**, gefolgt von einer Retro-Diels-Alder-Reaktion von **15** zum Isoindol und anschließende Diels-Alder-Reaktion von **15** mit dem erzeugten Isoindol entstehen. Die mangelnde Reproduzierbarkeit der Synthese deutet darauf hin, dass eine in manchen Fällen enthaltene Verunreinigung Einfluss auf die Reaktion nimmt. In Anwesenheit von Trimethylsilylchlorid konnte **16** zu **17** umgesetzt werden. Dabei scheint das Trimethylsilylhalogenid mit Toluol Chlorwasserstoff zu bilden, der letztlich **17** erzeugt.

Die Synthese von **18**^{144,183} und der anschließende Umsatz mit **4** gelangen, wobei sich erneut das Dimer von **33** bildet. Bei der thermischen Umsetzung kann zunächst eine in sehr geringen Anteilen stattfindende Spaltung des Dimers in die Monomere beobachtet werden. Bei weiterem Erhöhen der Temperatur wird das Dimer von **33** thermisch umgesetzt, ist unter diesen Bedingungen aber nicht stabil und zersetzt sich vor einem vollständigen Umsatz des Edukts. Photochemisch kann in Benzol und Dichlormethan bei $\lambda = 280\text{-}400$ nm eine Spaltung des Dimers in die Monomere beobachtet werden. Wird bei $\lambda = 254$ nm belichtet, wird in Benzol erneut eine Dimerspaltung beobachtet. Nach einiger Ruhezeit dimersieren die Monomere und können erneut photochemisch in die Dimere gespalten werden. Die Photolyse in Dichlormethan bei $\lambda = 254$ nm erzeugt eine neue Verbindung, die sich jedoch innerhalb von 48 Stunden vollständig weiter umsetzt. Die beiden daraus resultierenden Verbindungen konnten nicht identifiziert werden.

Untersuchungen an Azidoborafluoren

Die Photolyse von Azidoborafluoren wurde bereits ausführlich untersucht.^{270,298} In Ergänzung dieser Arbeiten wurde Triisopropylsilylfluorid als weiteres Abfangreagenz mit einer Si-F-Bindung hergestellt³¹⁸ und zum Abfang von **6** genutzt. Dadurch konnte der Einschub von **6** in eine Si-F-Bindung verifiziert und das erhaltene Abfangprodukt aufgrund der erhöhten Flüchtigkeit besser aufgereinigt werden. Eine Quantifizierung der Reaktion ergab, dass sich 13% Abfangprodukt und 73% des Trimers von **6** bei einer Photolyse bilden. Wird die Photolyse ohne ein Abfangreagenz durchgeführt, können 86% des Trimers von **6** isoliert werden.

Da **24** einige Nachteile aufweist, wurde das tetra-tertbutylsubstituierte Derivat **27** hergestellt, das sich besser isolieren und aufreinigen lässt. Die Synthese von **27** gelang, allerdings verliefen die durchgeführten Photolysen in Anwesenheit von Abfangreagenzien unerwartet und die erwarteten Abfangprodukte konnten nicht nachgewiesen werden.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeines und Analysegeräte

Die meisten Experimente werden aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss mittels Standard-Schlenktechniken oder in einer Glovebox (MBraun UNILab) durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte werden vor Gebrauch unter Vakuum bei 630°C ausgeheizt und mit Argon inertisiert.

Die verwendeten Lösemittel werden aus einer MBraun MB-SPS-800 erhalten oder getrocknet gekauft. Deuterierte Lösemittel als auch die für Belichtungsexperimente benötigten Lösemittel werden über Molsieb (3Å oder 4Å) gelagert und durch drei freeze-pump-thaw-Zyklen entgast. Benötigte Chemikalien werden von Sigma Aldrich oder Acros Organics bezogen.

NMR-Experimente werden an einem Bruker Avance III HD 400 mit einem BBO ATM Probenkopf, einem Bruker Avance III HDX 400 mit einem BBO ATM Probenkopf, einem Bruker AVIII HDX +600 mit einem Prodigy BBO-Cryo ATM Probenkopf und einem Bruker AVIII HDX +700 mit einem TXI ATM Probenkopf durchgeführt.

^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -Spektren werden auf Tetramethylsilan, ^{11}B -Spektren auf $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ und ^{19}F -Spektren auf CCl_3F referenziert. ^1H - und ^{13}C -Spektren werden intern auf das Signal des deuterierten Lösemittels kalibriert. Die an Bor gebundenen Kohlenstoffatome können aufgrund dessen Quadrupolmoment nicht detektiert werden. Multiplizitäten werden gemäß folgender Abkürzungen angegeben: s = Singulett, bs = breites Singulett, d= Dublett, sept = Septett, m = Multiplett.

Die Routine-EI-Massenspektren werden an einem MSD 5977 (Agilent MSD) aufgenommen, für hochauflösende EI-MS-Messungen wird ein MAT95 (Finnigan MAT) verwendet. Die Beschleunigungsspannung beträgt an beiden Geräten 70 eV. ESI- und APCI- Messungen werden routinemäßig an einem AmaZon SL mit einer Ionenfalle als Analysator von Bruker vorgenommen. Für hochauflösende Messungen wird ein maXis 4G HR-ESI/APCI-TOF Gerät, ebenfalls von Bruker,

verwendet. GC-MS-Messungen werden an einem 5977B MSD, 8890 GC System mit Elektronenionisation als Ionenquelle und Quadrupol als Analysator von Agilent durchgeführt, die Injektion erfolgt über einen Split/Splitless-Injektor.

UV/Vis-Spektren werden an einem Lambda 1050 Spektrometer von PerkinElmer aufgenommen. Für die Einkristallstrukturanalysen wird ein Bruker Apex II Diffraktometer mit Mo K_{α} -Strahlung oder Cu K_{α} -Strahlung verwendet.

Die Belichtungen werden mit einer Quecksilberniederdruckdampflampe von Pen-Ray UVP aus der 3SC-9-Serie oder mit einer Quecksilberhochdruckdampflampe von Newport mit 500 W und einem dichroitischen (280-400 nm) Spiegel durchgeführt. Bei Bedarf wird ein Schott Glasfilter verwendet, der Licht, dessen Wellenlänge kürzer als 305 nm ist, herausfiltert.

6.2 Quantenchemische Rechnungen

Die Geometrieoptimierungen der Strukturen wurden mithilfe des in Gaussian 09 implementierten B3LYP-Funktional³²⁸⁻³³¹ und einem 6-311+G** Basissatz³³² durchgeführt. Die Lösemittleffekte von Dichlormethan wurden durch die Verwendung eines in Gaussian 09 implementierten polarisierbaren Kontinuumsmodell berücksichtigt. Harmonische Schwingungsfrequenzen wurden berechnet, um sicherzustellen, dass die erhaltenen Strukturen der Geometrieoptimierungen Minima sind und um Gibbs-Energien gemäß der üblichen Annäherungen zu erhalten. Für die Berechnung der Ionisierungspotentiale der Radikationen wurde ein Spin-uneingeschränkter Ansatz gewählt.

6.3 Synthesevorschriften

Trimethylsilylamino-9-borafluoren 3

Es werden 5 mg **4** (0,025 mmol) in 1,5 mL *n*-Hexan- d_{14} gelöst und 5 μ L Hexamethyldisilazan (0,025 mmol) zugegeben. Die gelbe Lösung wird innerhalb der nächsten Stunde gelegentlich geschüttelt und entfärbt sich währenddessen. Die Probe wird NMR-spektroskopisch vermessen.

^1H (600 MHz, *n*-Hexan- d_{14}): 0.41 (s, 9H), 4.41 (bs, 1H), 7.03-7.07 (m, 2H), 7.20 – 7.22 (ddd, 2H, $J=2.25, 7.54, 8.47$ Hz), 7.29-7.30 (d, 1H, $J=6.90$ Hz), 7.39-7.41 (d, 1H, $J=7.44$ Hz), 7.43-7.44 (d, 1H, $J=7.37$ Hz), 7.63-7.64 (d, 1H, $J=7.14$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (150 MHz, *n*-Hexan- d_{14}): 4.4, 120.7, 121.1, 128.5, 128.7, 130.1, 132.8, 133.0, 134.4, 153.4, 155.5 ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (193 MHz, *n*-Hexan- d_{14}): 44.8 ppm.

^{29}Si (80 MHz, *n*-Hexan- d_{14}): 6.5 (dezett, $J=6.6$ Hz) ppm.

HR-EI-MS: calc. 251.129 Da, found 251.128 Da.

Versuchter Umsatz von 9-Chloro-9-borafluoren 4 mit Natriumamid

Es werden 2 mg **4** (0,01 mmol) in 0,4 mL C_6D_6 gelöst und mit einem Überschuss an NaNH_2 versetzt. Die Suspension wird geschüttelt und NMR-spektroskopisch vermessen.

Versuchter Umsatz von 9-Bis(trimethylsilyl)amino-9-borafluoren 1 mit CsF

Es werden 11 mg (34 μ mol) **1** und 5 mg (33 μ mol) CsF vorgelegt und in 0,5 mL CD_2Cl_2 suspendiert. Die Probe wird NMR-spektroskopisch vermessen. Für andere stöchiometrische Verhältnisse werden die Mengen entsprechend angepasst.

Bis(trimethylsilyl)anilin 5

Es werden 17 mL Anilin (186 mmol) und 100 mL THF vorgelegt und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Anschließend werden 150 mL *n*-Butyllithium (375 mmol, 2.5M in Hexan) unter Bildung eines farblosen Feststoffs über 50 Minuten hinweg zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wird für weitere zwei Stunden gerührt und anschließend werden 48 mL Trimethylsilylchlorid (378 mmol) innerhalb von 30 Minuten zugegeben. Die Suspension färbt sich dabei gelb. Die Reaktionsmischung wird über Nacht auf RT erwärmt und am nächsten Morgen wird das Rühren eingestellt. Sobald sich der Niederschlag abgesetzt hat, wird die überstehende Lösung abgehoben. Der verbleibende Niederschlag wird dreimal mit Hexan gewaschen. Das Lösemittel wird entfernt und das verbleibende Öl wird bei $p = 1\text{ mbar}$ destilliert. Bei $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ geht das Produkt als farbloses Öl über (32.9 g, 74%).

^1H (400 MHz, CD_2Cl_2): 0.09 (bs, 18H), 6.92-6.94 (m, 2H), 7.07-7.09 (m, 1H), 7.20-7.24 (m, 2H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 MHz, CD_2Cl_2): 2.2, 123.9, 128.8, 130.7, 148.5 ppm.

^{29}Si (80 MHz, CD_2Cl_2): 4.5 ppm.

Belichtung von Bis(trimethylsilyl)anilin 5

Es werden 10 μL **5** in 1,4 mL DCM-d_2 in einem NMR- Röhrchen mit J.-Young-Verschluss aus Quarzglas vorgelegt und geschüttelt. Anschließend wird die Probe bei $\lambda = 254\text{ nm}$ belichtet. Die Dauer der Belichtung hängt davon ab, wie weit **5** umgesetzt werden soll.

p-Tolylsulfonylacetylen 8

Es werden 17.2 g Aluminiumtrichlorid (129 mmol) in 100 mL DCM suspendiert und 24.6 g para-Toluolsulfonsäurechlorid (129 mmol) zugegeben. Die Mischung wird in den nächsten 50 Minuten gelegentlich geschüttelt. Eine Mischung aus 26.6 mL Bis(trimethylsilyl)acetylen (117.4 mmol) und 80 mL DCM wird auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Die überstehende Lösung des Gemischs aus Aluminiumtrichlorid und

para-Toluolsulfonsäurechlorid wird innerhalb von 20 Minuten zu der auf 0 °C gekühlten Lösung zugegeben. Es wird für eine Stunde bei 0 °C und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Morgen wird die Reaktionsmischung vorsichtig mit 200 mL einer 0,5N HCl hydrolysiert. Die Phasen werden getrennt, die organische Phase zweimal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wird entfernt und das verbleibende braune Öl wird gemeinsam mit Kieselgel in Pentan suspendiert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Interchim Chromatographiesystem, Dryload Beschickung, PURIFLASH 30 SILICA HP Säule, Pentan/Ethylacetat 90/10). Das Produkt verbleibt als leicht gelblicher, kristalliner Feststoff (12.7 g, 60%).

^1H (400 MHz, CD_2Cl_2): 2.47 (s, 3H), 3.54 (s, 1H), 7.41-7.43 (m, 2H), 7.87-7.90 (m, 2H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 MHz, CD_2Cl_2): 21.9, 80.7, 81.4, 128.0, 130.6, 138.3, 146.8 ppm.

N(*tert*-butyloxycarbonyl)-2-(*p*-toluenesulfonyl)-7-azabicyclo[2.2.1]-hepta-2, 5-diene 9

Es werden 4,4 mL N-Boc-Pyrrol (26,3 mmol) und 3,84 g **8** (21,3) vorgelegt und unter Lichtausschluss für 24 Stunden auf 85 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Rohprodukt aus 10 mL Diethylether umkristallisiert. Das Produkt verbleibt als bräunlicher kristalliner Feststoff (5,88 g, 79%).

^1H (400 MHz, CD_2Cl_2): 1.23-1.32 (bm, 9H), 2.45 (bs, 3H), 5.14 (bs, 1H), 5.35 (bs, 1H), 6.87-6.89 (m, 1H), 6.93 (bs, 1H), 7.37-7.40 (m, 2H), 7.56-7.57 (m, 1H), 7.72-7.74 (m, 2H) ppm.

N(*tert*-butyloxycarbonyl)-7-azabicyclo[2.2.1]- hepta-2, 5-diene 10

Entschützung mit Mg in MeOH:

Die Magnesiumspäne werden durch mehrfaches Waschen mit einer 0,5N HCl aktiviert. Anschließend wird mehrfach mit Wasser, Ethanol und Ether gewaschen

und die aktivierten Späne unter Vakuum bei 80 °C getrocknet.

Die Magnesiumspäne (1,54 g, 63,32 mmol) werden in drei etwa gleich große Portionen geteilt. Die erste Portion wird mit MeOH (40 mL) vorgelegt und auf 50 °C geheizt. Sobald eine Gasentwicklung beobachtbar ist, wird **9** (550 mg, 1,58 mmol) zugegeben. Nach 5-10 Minuten wird die zweite Portion Magnesiumspäne zugegeben, nach 90 Minuten die dritte Portion. Nach 5 Stunden wird die Reaktion beendet und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wird mit einer 3N HCl hydrolysiert und die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit einer gesättigten Na₂CO₃-Lösung neutralisiert, mit einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel wird entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Interchim Chromatographiesystem, Dryload Beschickung, PURIFLASH 30 SILICA HP Säule, Hexan/Diethylether 95/5) . Das Produkt verbleibt als farbloses Öl.

Entschützung mit Na · Hg:

Es wird Na₂HPO₄ · 2H₂O (15,13 g, 85 mmol) vorgelegt und unter Vakuum für vier Stunden auf 150 °C geheizt, um das Kristallwasser zu entfernen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden Methanol (100 mL) und THF (100 mL) eingefüllt und die Suspension auf -78 °C gekühlt. Es werden **9** (7,6 g, 21,08 mmol) und Natriumamalgam (20%, 10g, 86,99 mmol) zugegeben und für acht Stunden bei -78 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht auf Raumtemperatur gebracht und am nächsten Morgen hydrolysiert. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel wird entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Interchim Chromatographiesystem, Dryload Beschickung, PURIFLASH 30 SILICA HP Säule, Hexan/Diethylether 85/15). Das Produkt verbleibt als farbloses Öl.

Entschützung mit Na:

Es wird Na₂HPO₄ · 2H₂O (8,2 g, 46 mmol) vorgelegt und unter Vakuum für vier

Stunden auf 150 °C geheizt, um das Kristallwasser zu entfernen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden Methanol (12 mL) und THF (108 mL) eingefüllt und die Suspension auf -78 °C gekühlt. Es werden **9** (4 g, 11,5 mmol) und klein geschnittenes Natrium (1,06 g, 46, mmol) zugegeben und für sieben Stunden bei -78 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht auf Raumtemperatur gebracht und am nächsten Morgen hydrolysiert. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel wird entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Interchim Chromatographiesystem, Dryload Beschickung, PURIFLASH 30 SILICA HP Säule, Hexan/Diethylether 90/10). Das Produkt verbleibt als farbloses Öl (250 mg, 11%).

^1H (400 MHz, CD_2Cl_2): 1.4 (s, 9H), 5.16 (s, 1H), 5.20 (s, 1H), 6.95 (s, 2H), 7.01 (s, 2H) ppm.

7-Trimethylsilyl-7-azabicyclo[2.2.1]-hepta-2,5-diene 12

Es wird **10** (500 mg, 2,59 mmol) vorgelegt, in Chloroform (5 mL) gelöst und die erste Portion Triethylamin (0,43 mL, 3,06 mmol) zugegeben. Danach wird Trimethylsilyliodid (0,49 mL, 3,60 mmol) zugegeben, dabei bildet sich ein farbloser Niederschlag. Die Reaktionsmischung wird zwei Minuten geschüttelt und eine weitere Portion Triethylamin (0,43 mL, 3,06 mmol) zugegeben. Die anschließende Zugabe von Methanol (0,13 mL, 3,21 mmol) führt zur Auflösung des Niederschlags. Die Lösung wird eingeeengt. Der Rückstand wird in Chloroform gelöst und mit einer weiteren Portion Triethylamin (0,43 mL, 3,06 mmol) versetzt. Die Zugabe einer weiteren Portion Trimethylsilyliodid (0,49 mL, 3,60 mmol) führt zur Bildung eines farblosen Niederschlags. Es wird eine weitere Portion Triethylamin (0,43 mL, 3,06 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch wird eingeeengt. Das verbleibende Öl wird bei Raumtemperatur und einem Druck von $p=1$ mbar destilliert, die Vorlage wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Das Produkt verbleibt als farblose Flüssigkeit.

^1H (400 MHz, CD_2Cl_2): -0.07 (s, 9H), 4.73 (s, 2H), 6.99 (s, 4H) ppm.

Reaktion zwischen **12** und **4**

Es wird **12** vorgelegt, in CDCl_3 gelöst und mit einem Überschuss **4** versetzt. Die Probe wird NMR-spektroskopisch vermessen.

tert-Butyl-1, 4-Dihydro-1, 4-epiminonaphthalin-9-carboxylat **14**

Es werden Caesiumfluorid (250 mg, 1,65 mmol) und N-Boc-Pyrrol (0,29 mL, 1,73 mmol) vorgelegt, in Acetonitril (20 mL) suspendiert und auf 45 °C geheizt. Trimethylsilylphenyltriflat (0,4 mL, 1,65 mmol) wird über 40 min hinweg zuge tropft und das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt. Am nächsten Morgen wird die Mischung mit 30 mL Wasser hydrolysiert und die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und das Lösemittel wird entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Interchim Chromatographiesystem, Dryload Beschickung, PURIFLASH 30 SILICA HP Säule, Hexan/Dichlormethan 80/20 auf reines Dichlormethan). Das Produkt verbleibt als farbloser amorpher Feststoff (213 mg, 53 %).

^1H (400 MHz, CD_2Cl_2): 1.35 (s, 9H), 5.44 (bs, 2H), 6.93-6.97 (m, 4H), 7.24-7.25 (m, 2H) ppm.

9-Trimethylsilyl-1, 4-dihydro-1, 4-epiminonaphthalin **13**

Es wird **14** (350 mg, 1,44 mmol) vorgelegt, in Dichlormethan (7 mL) gelöst und die erste Portion Dimethylethylamin (0,203 mL, 1,87 mmol) zugegeben. Dann wird Trimethylsilyliodid (0,235 mL, 1,73 mmol) zugegeben, woraufhin sich ein farbloser Niederschlag bildet. Es wird eine weitere Portion Dimethylethylamin (0,203 mL, 1,87 mmol) zugegeben. Die darauf folgende Zugabe von Methanol (0,076 mL, 1,87 mmol) führt zur Auflösung des Niederschlags. Die Lösung wird getrocknet und der verbleibende Rückstand nach vollständiger Trocknung erneut

in Dichlormethan (7 mL) gelöst. Es werden nacheinander Dimethylethylamin (0,203 mL, 1,87 mmol), Trimethylsilyliodid (0,235 mL, 1,73 mmol) und nochmals Dimethylethylamin (0,203 mL, 1,87 mmol) zugegeben. Die Zugabe von Trimethylsilyliodid führt erneut zur Bildung eines farblosen Niederschlags. Die Suspension wird getrocknet und mit Pentan extrahiert. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile verbleibt ein farbloser kristalliner Feststoff (198 mg, 64%).

^1H (700 MHz, CD_2Cl_2): -0.08 (s, 9H), 4.95 (s, 2H), 6.78-6.97 (m, 2H), 6.97 (m, 2H), 7.09-7.10 (m, 2H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (176 MHz, CD_2Cl_2): -0.8, 66.7, 119.7, 123.8, 146.0, 154.0 ppm.

^{29}Si (119 MHz, CD_2Cl_2): 2.4 ppm.

HR-MS: berechnet 215.112 Da, gefunden 215.113 Da.

Dimere von **15**

Es werden **13** (59 mg, 0,27 mmol) und **4** (54 mg, 0,27 mmol) vorgelegt und in deuteriertem Dichlormethan (3 mL) gelöst. Die Lösung wird geschüttelt. Nach 30 Minuten hat sich die Lösung entfärbt. Am nächsten Morgen wird die Lösung getrocknet und mit Pentan gewaschen. Das Produkt verbleibt als farbloser Feststoff.

^1H (400 MHz, CD_2Cl_2): 5.78 (m, 4H), 5.79-5.80 (m, 4H), 5.91-5.92 (m, 4H), 5.95 (m, 4H), 6.24-6.27 (m, 8H), 6.30-6.32 (m, 4H), 6.36-6.38 (m, 4H), 6.84-6.86 (m, 2H), 7.00-7.04 (m, 2H), 7.17-7.21 (m, 4H), 7.21-7.25 (m, 4H), 7.31-7.40 (m, 8H), 7.42-7.46 (m, 2H), 7.65-7.67 (m, 2H), 8.12-8.13 (m, 2H), 8.23-8.25 (m, 4H), 8.36-8.38 (m, 2H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (176 MHz, CD_2Cl_2): 72.1, 72.2, 118.2, 119.0, 119.9, 120.5, 120.8, 124.8, 124.9, 125.8, 126.2, 126.6, 127.2, 127.6, 127.9, 130.6, 131.1, 131.6, 140.6, 146.9, 147.0, 149.87, 149.93 ppm. (Es liegen zweimal zwei Signale übereinander)

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (128 MHz, CD_2Cl_2): 3.8 ppm.

Isoliertes punktsymmetrisches Dimer:

^1H (700 MHz, CD_2Cl_2): 5.77-5.78 (m, 4H), 5.94-5.95 (m, 4H), 6.24-6.25 (m, 4H), 6.35-6.37 (m, 4H), 7.17-7.19 (m, 4H), 7.21-7.22 (m, 4H), 7.32-7.34 (m, 4H), 8.22-8.23 (m, 4H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (176 MHz, CD_2Cl_2): 72.1, 119.0, 120.5, 124.9, 126.2, 127.6, 131.1, 140.6, 146.9, 149.9 ppm.

Monomer (messbar direkt nach der Entfärbung der Lösung):

^1H (400 MHz, CD_2Cl_2): 6.13 (m, 2H), 6.95-6.97 (m, 2H), 7.18-7.22 (m, 4H), 7.29-7.33 (m, 2H), 7.34-7.36 (m, 2H), 7.52-7.54 (m, 2H), 7.77-7.79 (m, 2H) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (128 MHz, CD_2Cl_2): 32.0 ppm.

HR-MS (Monomer): berechnet 305,137 Da, gefunden 305,138 Da.

HR-MS (Dimer): berechnet 611,283 Da, gefunden 611,284 Da.

Belichtung der Dimere von **15**

Eine Spatelspitze des dimerisierten **15** wird in einem NMR- Röhrrchen mit J.-Young-Verschluss aus Quarzglas vorgelegt und im gewünschten deuterierten Lösemittel gelöst. Je nach Löslichkeit wird die Menge des verwendeten Lösemittels angepasst. Anschließend wird die Probe bei der gewünschten Wellenlänge belichtet und NMR-spektroskopisch untersucht.

Thermische Umsetzung der Dimere von **15**

Es werden **14** (25 mg, 0,12 mmol) und **4** (22 mg, 0,11 mmol) vorgelegt und in Dichlormethan (0,8 mL) gelöst. Die Lösung wird mehrfach geschüttelt und die Lösung entfärbt sich innerhalb von dreißig Minuten. Am nächsten Morgen wird die Lösung getrocknet und dreimal mit Pentan gewaschen. Der verbleibende farblose Rückstand wird in deuteriertem Toluol (1 mL) suspendiert und für 14 Tage auf 125 °C geheizt. Die Probe wird NMR-spektroskopisch untersucht.

^1H (400 MHz, CD_2Cl_2): 2.16 (s, 2H), 5.82 (s, 4H), 6.79-6.82 (m, 4H), 6.89-6.93 (m, 4H), 6.98-7.00 (m, 4H), 7.05-7.07 (m, 4H), 7.29-7.32 (m, 4H), 7.45-7.46 (m, 4H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (151 MHz, Tol- d_8): 50.3, 64.5, 119.2, 119.2, 126.2, 126.5, 130.3, 131.8, 149.0, 151.9 ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (128 MHz, Tol- d_8): 35.9 ppm.

In Anwesenheit von Trimethylsilylchlorid kann sich aus **16** das Ammiboran **17** bilden.

^1H (400 MHz, CD_2Cl_2): 2.58 (s, 2H), 5.67 (s, 4H), 7.32-7.33 (m, 4H), 7.36-7.38 (m, 2H), 7.42-7.46 (m, 6H), 7.70-7.71 (m, 2H), 7.90-7.91 (m, 2H), 8.17 (bs, 2H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (176 MHz, CD_2Cl_2): 46.6, 65.4, 120.8, 121.9, 127.6, 129.5, 130.1, 132.1, 141.0, 150.2 ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (128 MHz, CD_2Cl_2): -0.3 ppm.

N-Benzylisindol **19**

Es wird Lithiumaluminiumhydrid (2,4 g, 63 mmol) vorgelegt, in THF (60 mL) suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Eine Mischung aus Methanol (5,1 mL, 126 mmol) und THF (40 mL) werden innerhalb von 30 Minuten zugetropft, wobei eine leichte Gasentwicklung zu beobachten ist. Die Suspension wird auf -40 °C gekühlt und nach fünf Minuten wird N-Benzylphthalimid (5 g, 21 mmol) portionsweise innerhalb von wenigen Minuten zugegeben. Die Suspension wird 30 Minuten bei -40 °C gerührt, dann weitere 30 Minuten bei 0 °C. Die Reaktion wird durch die Zugabe einer Lösung bestehend aus 1 g Na_2SO_4 in 10 mL H_2O beendet. Der gebildete Feststoff wird abfiltriert und dreimal mit Aceton nachgewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet und das

Lösemittel wird entfernt. Der verbleibende Feststoff wird aus Ethanol umkristallisiert und das Produkt verbleibt als leicht bräunlicher kristalliner Feststoff (2,9 g, 67 %).

^1H (400 MHz, CD_2Cl_2): 5.37 (s, 2H), 6.88-6.90 (m, 2H), 7.15-7.19 (m, 5H), 7.32-7.33 (m, 2H), 7.49-7.51 (m, 2H) ppm.

7-Benzylidibenzo-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2, 5-dien 20

Es werden Caesiumfluorid (1,49 g, 9,83 mol) und **19** (2,14 g, 10,32 mmol) vorgelegt, in 120 mL Acetonitril suspendiert und auf 45 °C geheizt. Innerhalb von 40 Minuten wird Trimethylsilylphenyltrifluoromethansulfonat (2,39 mL, 9,83 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Am nächsten Morgen wird das Heizen eingestellt und die Reaktionsmischung mit Wasser (50 mL) versetzt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet und das Lösemittel wird entfernt. Das Rohprodukt wird mit Diethylether gewaschen und getrocknet. Das Produkt verbleibt als amorpher beiger Feststoff (1,24 g, 45%).

^1H (400 MHz, CD_2Cl_2): 3.47 (s, 2H), 4.93 (s, 2H), 7.00 (bs, 4H), 7.22-7.33 (m, 9H) ppm.

Dibenzo-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2, 5-dien 22

Es wird **20** (188 mg, 66 mmol) in einer Mischung aus Dioxan und Wasser (13,5 mL:1,5 mL, 9:1) gelöst und NBS (118 mg, 66 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 35 °C geheizt und eine Spatelspitze AIBN zugegeben. Nach 24 Stunden wird eine weitere Spatelspitze AIBN zugegeben und nach 48 Stunden werden Rühren und Heizen eingestellt. Eine wässrige NaOH-Lösung wird zugegeben und nach wenigen Minuten bildet sich ein farbloser Niederschlag. Nach 15 Minuten wird festes Natriumhydrogencarbonat zugegeben, die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird dreimal mit Chloroform extrahiert.

Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösemittel wird entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Interchim Chromatographiesystem, Dryload Beschickung, PURIFLASH 30 SILICA HP Säule, Chloroform auf Chloroform/Methanol 90/10). Sollten sich nicht alle Verunreinigungen entfernen lassen, kann das noch Rohprodukt noch bei $p=1$ mbar und 50°C sublimiert werden. Das Produkt verbleibt als farbloser Feststoff (411 mg, 60%).

^1H (600 MHz, CD_2Cl_2): 3.47 (bs, 1H), 5.29 (s, 2H), 6.95-6.96 (m, 2H), 7.29-7.31 (m, 2H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (151 MHz, CD_2Cl_2): 67.2, 121.1, 125.7, 150.9 ppm.

7-Trimethylsilyl-dibenzo-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien 18

Es wird **22** (32 mg, 0,17 mmol) in DCM (4 mL) gelöst und mit Dimethyl-ethylamin (0,02 mL, 0,18 mmol) versetzt. Die Zugabe von Trimethylsilyliodid (0,02 mL, 0,17 mmol) führt zur Bildung eines farblosen Niederschlags, der sich nach wenigen Minuten wieder auflöst. Die Lösung wird getrocknet und das Rohprodukt wird mit Pentan extrahiert. Nach Entfernen des Lösemittels verbleibt ein farbloser kristalliner Feststoff (35 mg, 80%).

^1H (700 MHz, CD_2Cl_2): -0.12 (s, 9H), 5.29 (s, 2H), 6.88-6.89 (m, 4H), 7.21-7.22 (m, 4H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (151 MHz, CD_2Cl_2): -1.1, 67.1, 120.2, 125.1, 152.3 ppm.

^{29}Si (INEPT, 119 MHz, CD_2Cl_2): 3.8 ppm.

HR-MS: berechnet 265,128 Da, gefunden 265,131 Da.

Dimer von 7-Borfluorendibenzo-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien 23

Es werden **18** (7 mg, 0,026 mmol) und **4** (5mg, 0,025 mmol) vorgelegt und in deuteriertem Dichlormethan (1 mL) gelöst. Die Lösung wird geschüttelt und

entfärbt sich innerhalb von 30 Minuten. Die Reaktionsmischung wird stehen gelassen, bis sich Kristalle bilden. Die überstehende Lösung wird abgehoben, die Kristalle werden getrocknet, erneut gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht.

^1H (600 MHz, CD_2Cl_2): 6.22 (s, 4H), 6.37 (s, 16H), 6.91-6.92 (m, 4H), 7.07-7.09 (m, 4H), 7.32-7.35 (m, 4H), 8.34-8.35 (m, 4H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (151 MHz, CD_2Cl_2): 73.0, 118.4, 120.7, 125.5, 126.0, 127.5, 130.8, 146.4, 149.9 ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (193 MHz, CD_2Cl_2): 4.5 ppm.

HR-MS: berechnet 710,307 Da, gefunden 710,309 Da.

Belichtung von **23**

Es wird **23** vorgelegt und in deuteriertem Benzol oder deuteriertem Dichlormethan gelöst. Die eingesetzte Menge von **23** orientiert sich an der maximalen Löslichkeit im jeweiligen Lösemittel. Die Lösung wird bei $\lambda = 254$ nm oder bei $\lambda = 280 - 400$ nm belichtet und NMR-spektroskopisch untersucht.

Wird die Belichtung bei $\lambda = 254$ nm in deuteriertem Dichlormethan durchgeführt und eine vollständige Umsetzung von **23** erreicht, wird die Lösung für mehrere Tage stehen gelassen, anschließend getrocknet und mit wenig Pentan die leichter lösliche Verbindung extrahiert.

Triisopropylsilylfluorid **26**

Es wird Triisopropylsilyltriflat (8,77 mL, 32,6 mmol) vorgelegt und mit 45 mL Ether verdünnt. Es wird Natriumfluorid (4,2 g, 100 mmol) zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Morgen wird die Suspension abfiltriert und bei 70 mbar eingengt. Die verbleibende Flüssigkeit wird destilliert ($p = 1$ mbar), das Produkt geht als farblose Flüssigkeit bei 38 °C über (5,54 g, 96%).

^1H (400 MHz, CDCl_3): 1.07-1.08 (m, 18H), 1.10-1.17 (m, 3H) ppm.

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ (101 MHz, CDCl_3): 11.9, 12.0, 17.35, 17.37 ppm.

^{29}Si (INEPT, 80 MHz, CDCl_3): 25.0, 28.7 ppm.

^{19}F (377 MHz, CDCl_3): -185.80 ppm.

Abfangprodukt der Belichtung von Azidoborafluoren in Anwesenheit von Triisopropylsilylfluorid 29

Es wird **4** (10 mg, 0,05 mmol) in einem NMR- Röhren mit J.-Young-Verschluss aus Quarzglas vorgelegt und in deuteriertem Benzol (0,6 mL) gelöst. Zu dieser Lösung wird Trimethylsilylazid (6,7 μL , 0,05 mmol) hinzugegeben, die Lösung wird geschüttelt und für zwanzig Minuten ruhen gelassen. Anschließend wird die Lösung in gleichen Teilen auf zwei NMR- Röhren mit J.-Young-Verschluss aus Quarzglas aufgeteilt und jeweils Triisopropylsilylfluorid (0,5 mL, 2,4 mmol) zugegeben. Die Lösung wird geschüttelt und über Nacht bei $\lambda = 305 - 400 \text{ nm}$ belichtet. Der Versuch wird ein weiteres Mal durchgeführt. Alle Proben werden vereinigt und die flüchtigen Bestandteile werden entfernt. Der Rückstand wird bei 30°C sublimiert ($p = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$). Das Produkt wird als farbloser, öliges Film am Sublimationsfinger erhalten.

^1H (600 MHz, CD_2Cl_2): 1.09-1.11 (d, 18H), 1.71-1.78 (sept, 3H), 7.20-7.23 (m, 1H), 7.30-7.33 (m, 1H), 7.46-7.49 (m, 1H), 7.50-7.51 (m, 1H), 7.72-7.74 (m, 1H), 8.04-8.05 (m, 1H) 8.25-8.26 (m, 1H), 8.26-8.28 (m, 1H) ppm.

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ (151 MHz, CD_2Cl_2): 13.5, 18.0, 122.0, 122.2, 123.4, 124.9, 126.1, 126.8, 127.2, 132.2, 132.5, 142.4, 142.7 ppm.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ (193 MHz, CD_2Cl_2): 32.3 ppm.

^{29}Si (INEPT, 119 MHz, CD_2Cl_2): 16.9 ppm.

^{19}F (565 MHz, CD_2Cl_2): -110.1 ppm.

HR-MS: berechnet 353,214 Da, gefunden 353,212 Da.

3, 3', 5, 5'-Tetra-*tert*-butyl-9, 9-dimethyl-9-stannafluoren 30

Es wird **36** (213 mg, 397 μmol) vorgelegt und in 5 mL Ether gelöst. Die farblose Lösung wird auf 0 °C gekühlt und *n*-Butyllithium (2,5M in Hexan, 0,32 mL, 794 μmol) wird zugegeben. Nach 15 Minuten wird das Eisbad entfernt und die nun gelbe Lösung für insgesamt 3 Stunden gerührt. Dimethylzinndichlorid (87 mg, 397 μmol) wird in 2 mL Ether gelöst und innerhalb von 5 Minuten zugetropft. Dabei bildet sich ein farbloser Niederschlag. Es wird über Nacht gerührt und am nächsten Morgen wird das Lösemittel entfernt. Der Rückstand wird dreimal mit je 2 mL Methanol gewaschen und anschließend getrocknet. Das Produkt verbleibt als farbloser amorpher Feststoff (116 mg, 56%).

^1H (400 MHz, C_6D_6): 0.60 (s, 6 H), 1.43 (s, 18H), 1.44 (s, 18H), 7.73-7.74 (d, 2H), 8.34 (d, 2H) ppm.

Versuchter Umsatz von 30 mit Bortrichlorid

Eine eisgekühlte Lösung von **30** in Dichlormethan oder Toluol wird mit einem Äquivalent Bortrichlorid (1M in Hexan) versetzt. Die Lösung wird gerührt und über Nacht auf Raumtemperatur gebracht. Das Lösemittel wird entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht.

3, 3', 5, 5'-Tetra-*tert*-butyl-9-chloro-9-borfluoren 32

Es wird **36** (200 mg, 373 μmol) vorgelegt und in 5 mL Ether gelöst. Die farblose Lösung wird auf 0 °C gekühlt und *n*-Butyllithium (2,5M in Hexan, 0,29 mL, 746 μmol) wird zugegeben. Nach 15 Minuten wird das Eisbad entfernt und die nun gelbe Lösung für insgesamt 3 Stunden gerührt. Das Lösemittel wird entfernt und der Rückstand in 5 mL Pentan suspendiert. Die Suspension wird auf 0 °C gekühlt und Bortrichlorid (1M in Hexan, 0,37 mL, 0,37 μmol) zugegeben. Die nun gelbe Suspension wird für 15 Minuten im Eisbad gerührt, anschließend wird das Eisbad entfernt und weitere 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird entfernt und das Produkt mit Pentan aus dem Rückstand

extrahiert. Das Produkt verbleibt als kristalliner leuchtend gelber Feststoff (136 mg, 86 %).

^1H (700 MHz, CD_2Cl_2): 1.34 (s, 18 H), 1.50 (s, 18 H), 7.24 (d, 2H), 7.29 (d, 2H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (176 MHz, CD_2Cl_2): 31.1, 32.3, 35.7, 36.8, 114.5, 123.8, 152.6, 158.1, 158.8 ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (128 MHz, CD_2Cl_2): 63.7 ppm.

HR-MS: berechnet 422,291 Da, gefunden 422,286 Da.

3, 3', 5, 5'-Tetra-*tert*-butyl-9-azido-9-borafluoren 27

Es wird **32** (20 mg, 0,047 mmol) vorgelegt und in 1 mL Dichlormethan gelöst. Die Lösung wird mit Trimethylsilylazid (6,2 μL , 0,047 mmol) versetzt, geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Morgen wird die Lösung getrocknet. Das Produkt wird direkt weiter umgesetzt.

^1H (400 MHz, CD_2Cl_2): 1.36 (s, 18 H), 1.47 (s, 18 H), 7.24 (d, 2H), 7.35-7.36 (d, 2H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (176 MHz, CD_2Cl_2): 31.2, 32.0, 35.6, 36.7, 114.5, 123.4, 151.9, 156.6, 157.6 ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (128 MHz, CD_2Cl_2): 50.6 ppm.

HR-MS: berechnet 429,331 Da, gefunden 429,328 Da.

Belichtung von 3, 3', 5, 5'-Tetra-*tert*-butyl-9-azido-9-borafluoren 27

Es werden 12 mg **32** vorgelegt, in 0,6 mL CD_2Cl_2 gelöst und mit 4 μL Trimethylsilylazid versetzt. Die Probe wird geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Morgen werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Der Rückstand wird in einer Mischung aus 0,2 mL C_6D_6 und 0,8 mL Triethylsilan oder

Triisopropylsilylfluorid in einem NMR- Röhren mit J.-Young-Verschluss aus Quarzglas gelöst. Anschließend wird die Probe über Nacht bei $\lambda = 305 - 400 \text{ nm}$ belichtet. Die Probe wird anschließend NMR-spektroskopisch untersucht.

A Kristallstrukturdaten

Verbindung 13

empirische Formel	$C_{13}H_{17}NSi$
Formelmasse	215,36
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Einheitszelle	$a=13,552(3)\text{Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b=8,6070(19)\text{Å}$ $\beta = 101,833(2)^\circ$ $c=21,312(5)\text{Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2433,0(9)\text{Å}^3$
Z	8
Dichte (berechnet)	$1,176 \frac{Mg}{m^3}$
Absorptionskoeffizient	$0,161 \text{ mm}^{-1}$
F (000)	928
Kristalldimensionen	$0,223 \cdot 0,196 \cdot 0,130 \text{ mm}^3$
Theta-Bereich der Messung	$3,965 - 27,103^\circ$
Indexbereiche	$-17 \leq h \leq 16, -11 \leq k \leq 11, -26 \leq l \leq 26$
Reflexionen (beobachtet/spezifisch)	8391 / 2628 [R(int)=0,0535]
Absorptionskorrektur	numerisch
Verfeinerungsmethode	full-matrix least squares on F^2
Signale/Restraints/Parameter	2628 / 0 / 139
Goodness-of-fit on F^2	1,054
endgültige R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0,0427, wR2=0,1086
R indices (kompletter Datensatz)	0,0514, wR2=0,1174

Dimer von 15

empirische Formel	$C_{44}H_{32}B_2N_2$
Formelmass	610,33
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
Einheitszelle	a=9,2465(6)Å $\alpha = 90^\circ$ b=17,5599(11)Å $\beta = 90^\circ$ c=18,8831(13)Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	3066,0(3)Å ³
Z	4
Dichte (berechnet)	1,322 $\frac{Mg}{m^3}$
Absorptionskoeffizient	0,075 mm ⁻¹
F (000)	1280
Kristalldimensionen	0,288 · 0,114 · 0,097 mm ³
Theta-Bereich der Messung	2,320 - 27,094 °
Indexbereiche	$-11 \leq h \leq 11, -20 \leq k \leq 22, -24 \leq l \leq 24$
Reflektionen (beobachtet/spezifisch)	39663 / 3378 [R(int)=0,0548]
Absorptionskorrektur	numerisch
Verfeinerungsmethode	full-matrix least squares on F ²
Signale/Restraints/Parameter	3378 / 0 / 281
Goodness-of-fit on F ²	1,058
endgültige R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0,0399, wR2=0,0994
R indices (kompletter Datensatz)	0,0485, wR2=0,1062

Verbindung 16

empirische Formel	$C_{42}H_{30}B_2N_2$
Temperatur	100 K
Wellenlänge	1,54184 Å
Raumgruppe	P21/n
Einheitszelle	a=17,9200(3)Å $\alpha = 90^\circ$ b=10,3027(2)Å $\beta = 98,126(2)^\circ$ c=38,6295(7)Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	7060,3(2)Å ³
Z	8
Dichte (berechnet)	1,273 $\frac{Mg}{m^3}$
Absorptionskoeffizient	0,551 mm ⁻¹
F (000)	2848
Theta (max)	68,250 °
Index _{max}	$h = 21, k = 12, l = 46$
Absorptionskorrektur	numerisch
R indices (kompletter Datensatz)	R1 = 0,0418, wR2=0,1135

Verbindung 17

empirische Formel	$C_{30}H_{24}BN_2Cl$
Formelmasse	458,77
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Einheitszelle	$a=20,7880(11)\text{Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b=13,4564(7)\text{Å}$ $\beta = 119,2050(10)^\circ$ $c=18,5127(16)\text{Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$4520,3(5)\text{Å}^3$
Z	8
Dichte (berechnet)	$1,348 \frac{Mg}{m^3}$
Absorptionskoeffizient	$0,192 \text{ mm}^{-1}$
F (000)	1920
Kristalldimensionen	$0,264 \cdot 0,168 \cdot 0,081 \text{ mm}^3$
Theta-Bereich der Messung	$1,884 - 28,767^\circ$
Indexbereiche	$-25 \leq h \leq 28, -18 \leq k \leq 18, -25 \leq l \leq 23$
Reflektionen (beobachtet/spezifisch)	42876 / 5850 [R(int)=0,0788]
Absorptionskorrektur	numerisch
Verfeinerungsmethode	full-matrix least squares on F^2
Signale/Restraints/Parameter	5850 / 0 / 315
Goodness-of-fit on F^2	1,042
endgültige R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0424, wR2=0,1036$
R indices (kompletter Datensatz)	$0,0562, wR2=0,1129$

Verbindung 23

empirische Formel	$C_{53}H_{38}B_2N_2Cl_2$
Formelmasse	795,37
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	1,54178 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
Einheitszelle	a=11,6523(4)Å $\alpha = 76,239(2)^\circ$ b=11,7067(4)Å $\beta = 73,263(2)^\circ$ c=17,2303(6)Å $\gamma = 64,1400(10)^\circ$
Volumen	2008,16(12)Å ³
Z	2
Dichte (berechnet)	1,315 $\frac{Mg}{m^3}$
Absorptionskoeffizient	1,763 mm ⁻¹
F (000)	828
Kristalldimensionen	0,167 · 0,149 · 0,147 mm ³
Theta-Bereich der Messung	2,701 - 72,016 °
Indexbereiche	-14 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 14, -21 ≤ l ≤ 21
Reflexionen (beobachtet/spezifisch)	26969 / 7351 [R(int)=0,0492]
Absorptionskorrektur	numerisch
Verfeinerungsmethode	full-matrix least squares on F ²
Signale/Restraints/Parameter	7351 / 54 / 551
Goodness-of-fit on F ²	1,087
endgültige R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0,0434, wR2=0,1139
R indices (kompletter Datensatz)	0,0504, wR2=0,1183

B Spektrenanhang**B.1 NMR-Spektren**

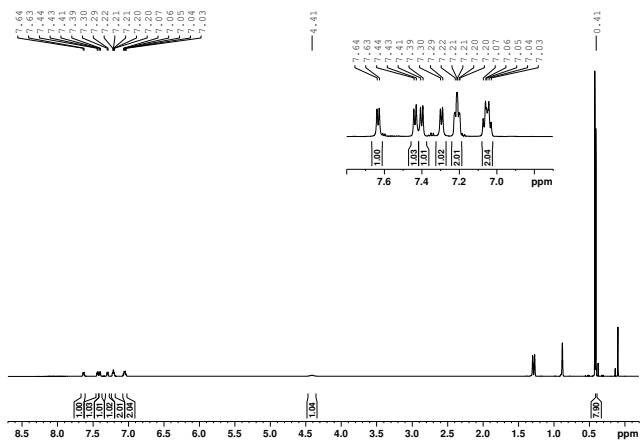


Abb. 66. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $n\text{-Hexan-d}_{14}$) von **3**.⁸³

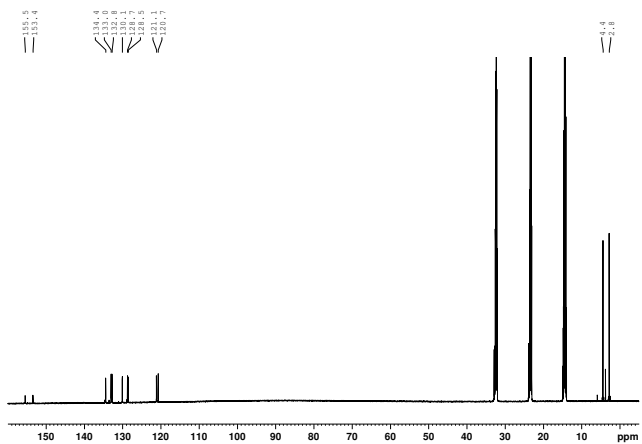


Abb. 67. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (150 MHz, $n\text{-Hexan-d}_{14}$) von **3**.⁸³

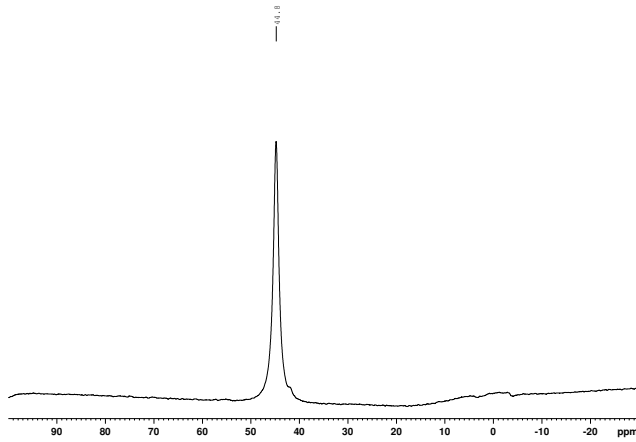


Abb. 68. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (193 MHz, *n*-Hexan- d_{14}) von **3**.⁸³

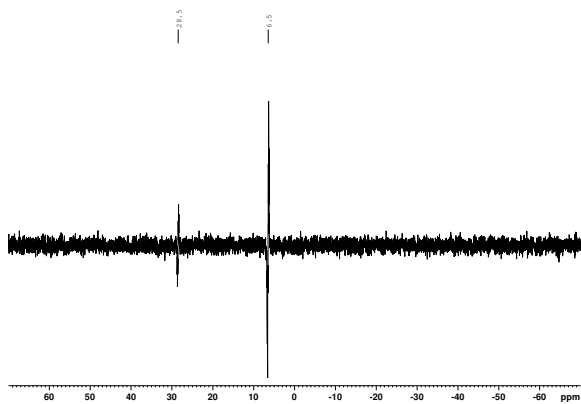


Abb. 69. ^{29}Si -NMR (80 MHz, *n*-Hexan- d_{14}) von **3**.⁸³

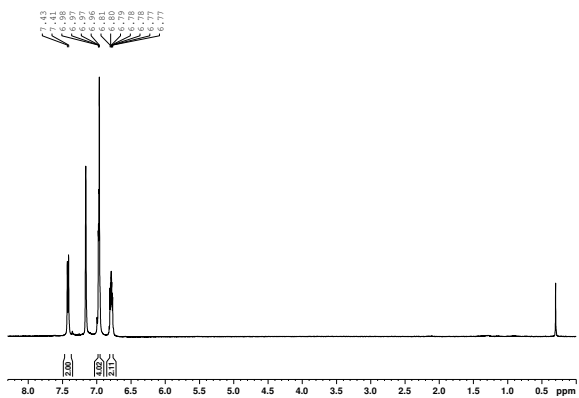


Abb. 70. ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6) von **4** mit einem Überschuss an NaNH_2 .

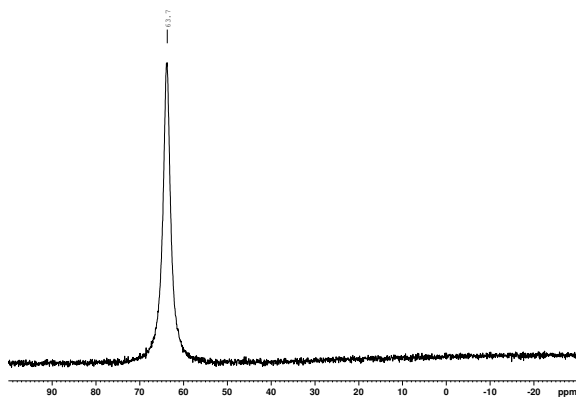


Abb. 71. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, C_6D_6) von **4** mit einem Überschuss an NaNH_2 .

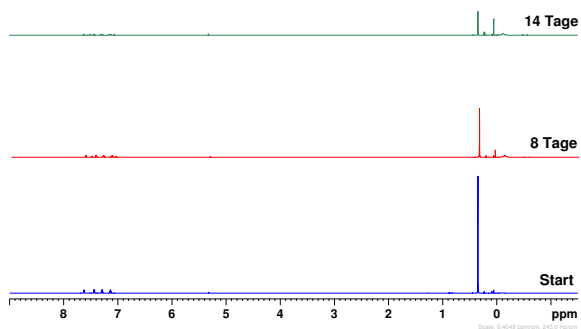


Abb. 72. ^1H -NMR (600 MHz, CD_2Cl_2) von **1** mit 1 eq CsF direkt nach der Zugabe (grün), nach 8 Tagen (rot) und nach 14 Tagen (blau).

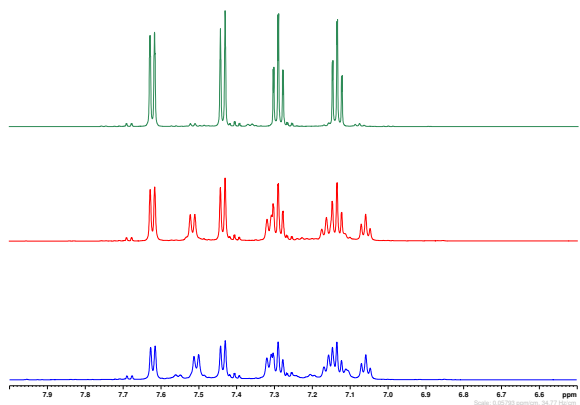


Abb. 73. ^1H -NMR (600 MHz, CD_2Cl_2) von **1** mit 1 eq CsF direkt nach der Zugabe (grün), nach 8 Tagen (rot) und nach 14 Tagen (blau).

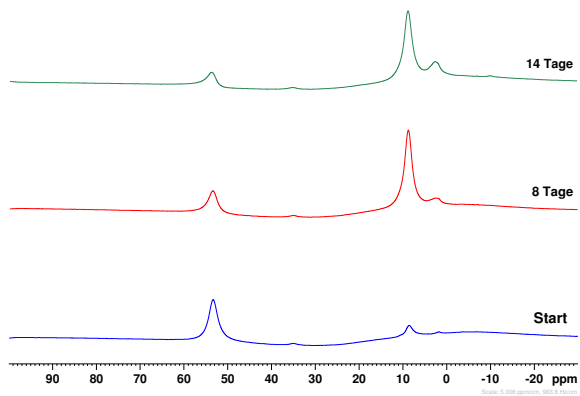


Abb. 74. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (193 MHz, CD_2Cl_2) von **1** mit 1 eq CsF direkt nach der Zugabe (grün), nach 8 Tagen (rot) und nach 14 Tagen (blau).

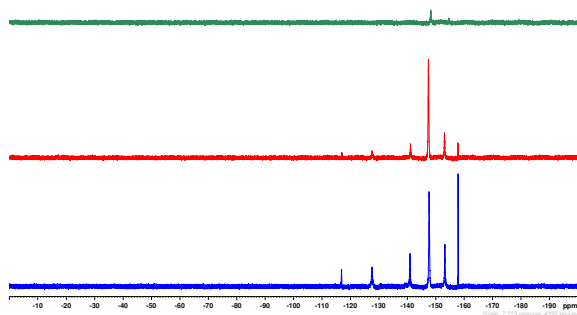


Abb. 75. ^{19}F -NMR (565 MHz, CD_2Cl_2) von **1** mit 1 eq CsF direkt nach der Zugabe (grün), nach 8 Tagen (rot) und nach 14 Tagen (blau).

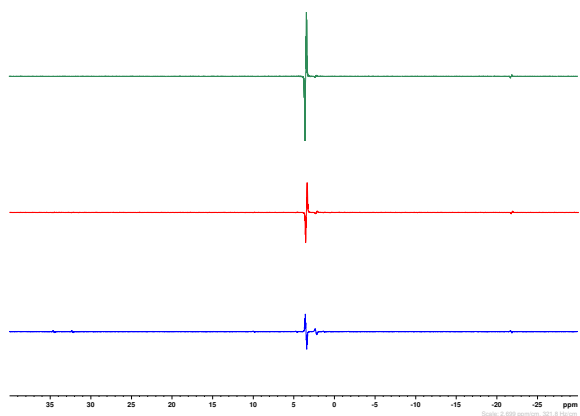


Abb. 76. ^{29}Si -NMR (119 MHz, CD_2Cl_2) von **1** mit 1 eq CsF direkt nach der Zugabe (grün), nach 8 Tagen (rot) und nach 14 Tagen (blau).

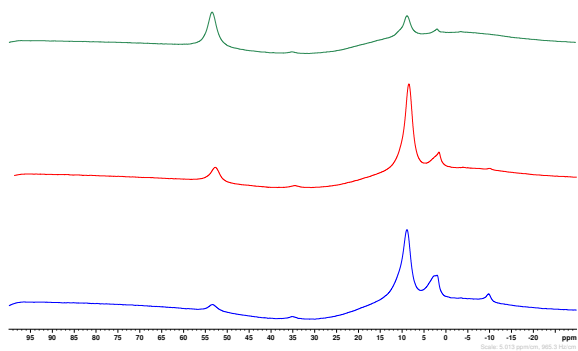


Abb. 77. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (193 MHz, CD_2Cl_2) von **1** mit 5 eq CsF direkt nach der Zugabe (grün), nach 8 Tagen (rot) und nach 14 Tagen (blau).

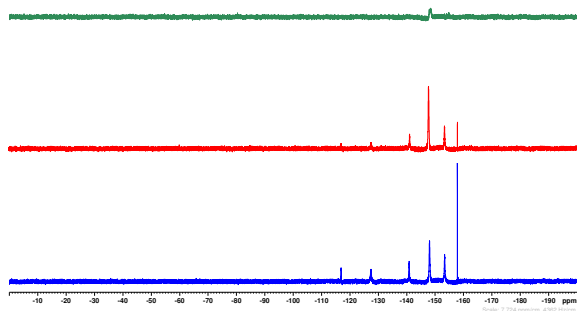


Abb. 78. ^{19}F -NMR (565 MHz, CD_2Cl_2) von **1** mit 5 eq CsF direkt nach der Zugabe (grün), nach 8 Tagen (rot) und nach 14 Tagen (blau).

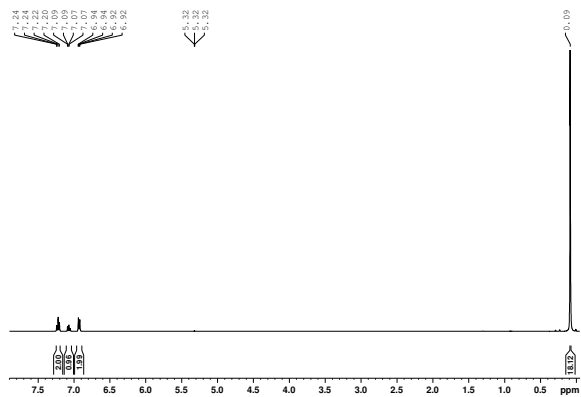


Abb. 79. ^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) von 5.⁸³

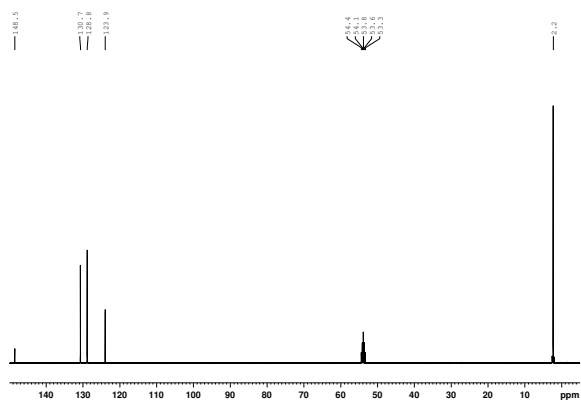


Abb. 80. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) von 5.⁸³

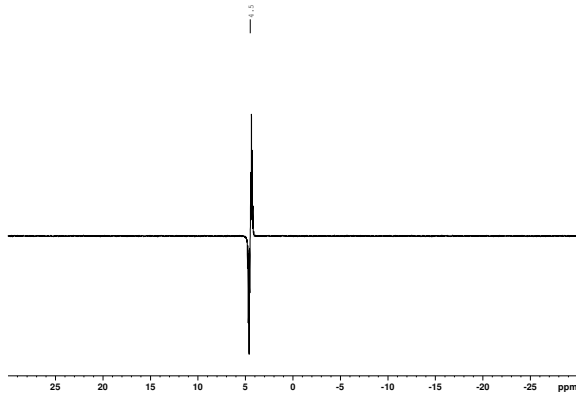


Abb. 81. ^{29}Si -NMR (80 MHz, CD_2Cl_2) von **5**. ⁸³

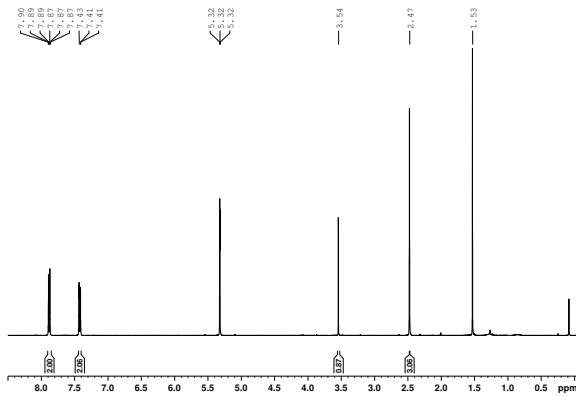


Abb. 82. ^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) von **8**.

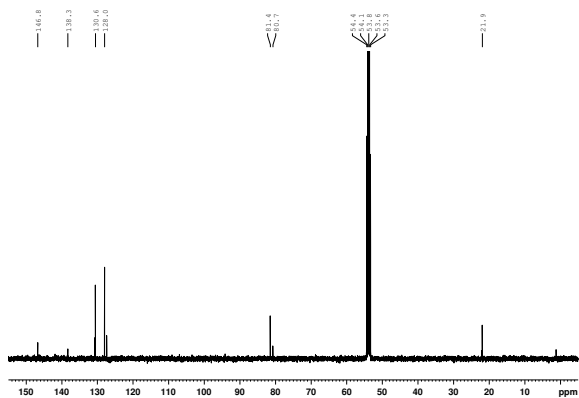


Abb. 83. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) von 8.

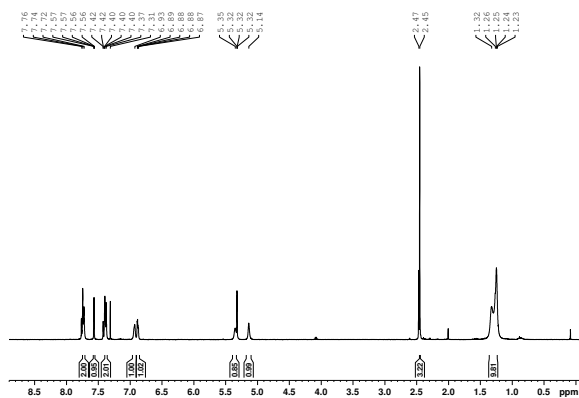


Abb. 84. ^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) von 9.

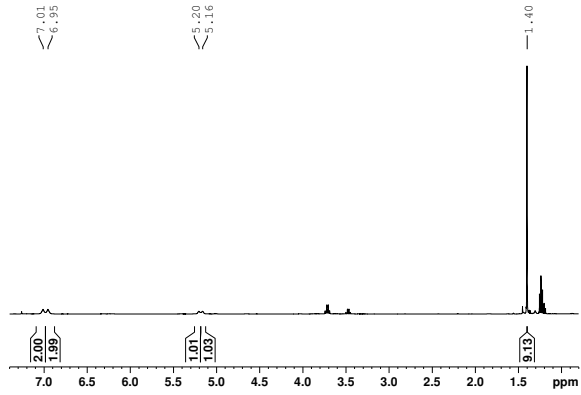


Abb. 85. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) von **10**.

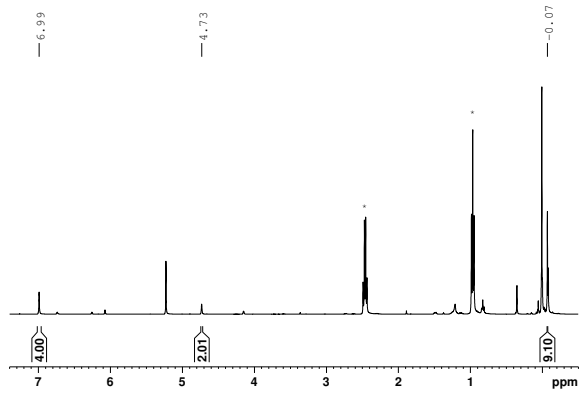


Abb. 86. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) von **12**.

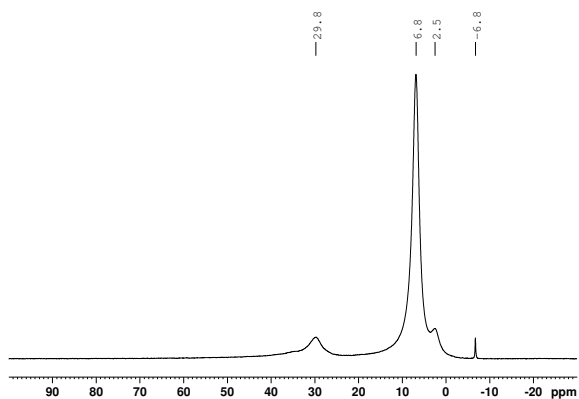


Abb. 87. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, CDCl_3) der Reaktion von **12** mit **4** und überschüssigem Dimethylethylamin.

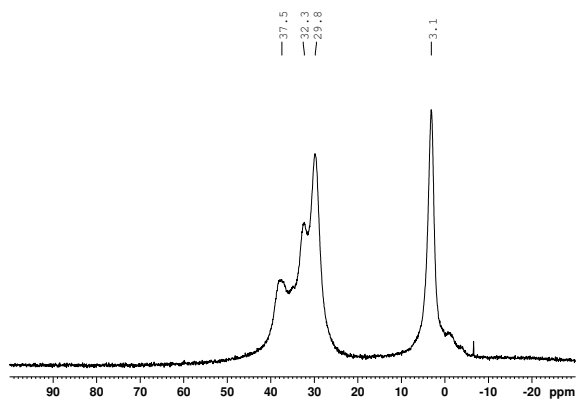


Abb. 88. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, CDCl_3) der Reaktion von **12** mit **4** und überschüssigem Triethylamin.

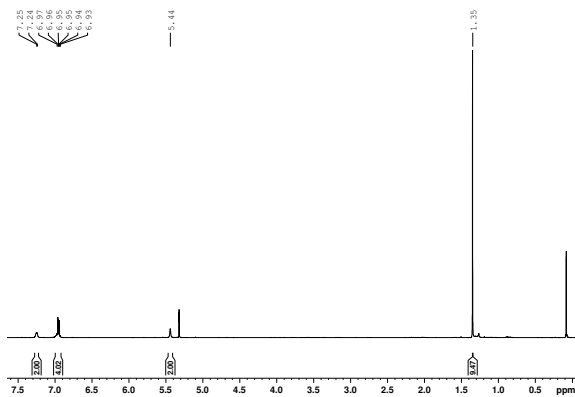


Abb. 89. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) von **14**.

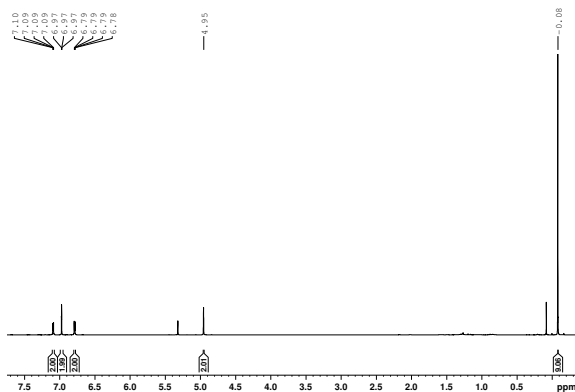


Abb. 90. $^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CD_2Cl_2) von **13**.

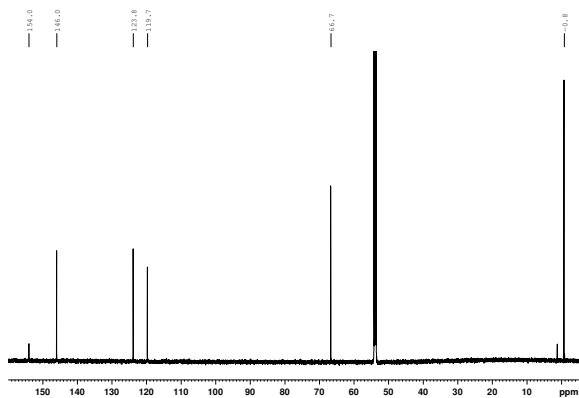


Abb. 91. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (176 MHz, CD_2Cl_2) von **13**.

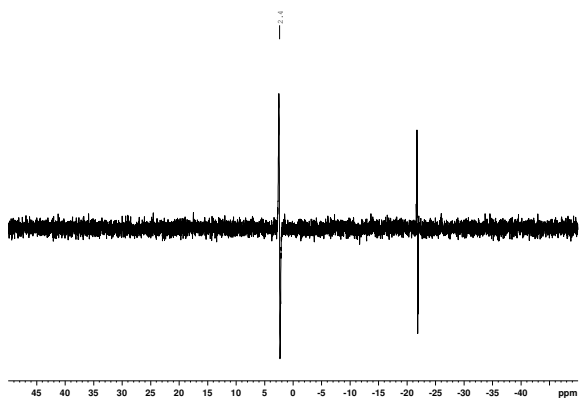


Abb. 92. ^{29}Si -NMR (119 MHz, CD_2Cl_2) von **13**.

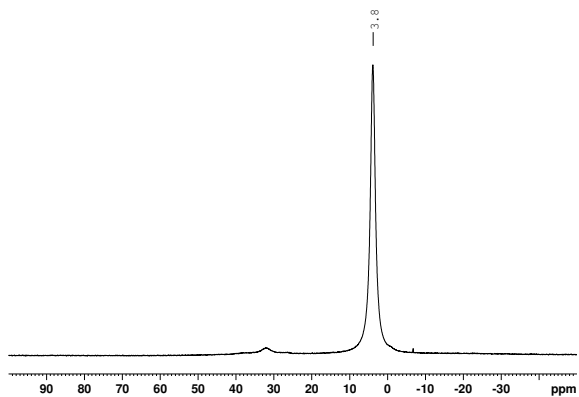


Abb. 95. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, CD_2Cl_2) der Dimere von **15**.

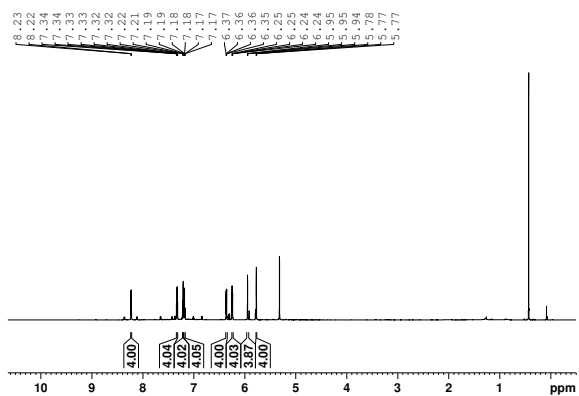


Abb. 96. ^1H -NMR (700 MHz, CD_2Cl_2) des punktsymmetrischen Dimers von **15**.

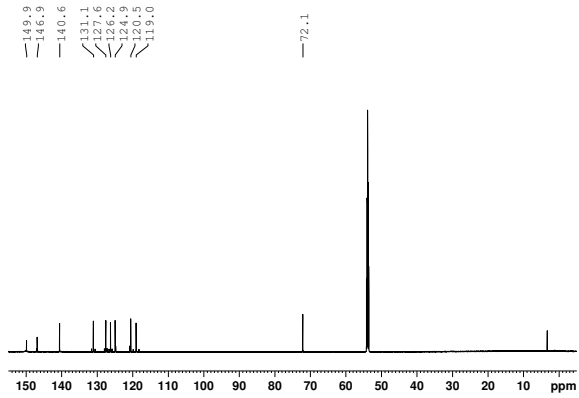


Abb. 97. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (176 MHz, CD_2Cl_2) des punktsymmetrischen Dimers von **15**.

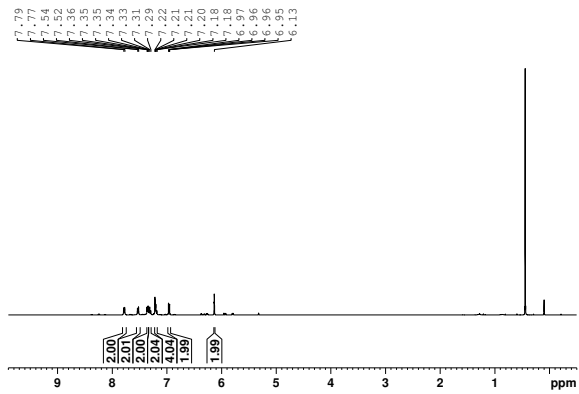


Abb. 98. ^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) von **15**.

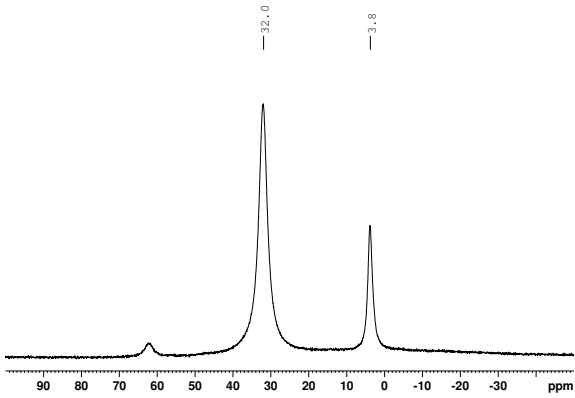


Abb. 99. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, CD_2Cl_2) von **15**.

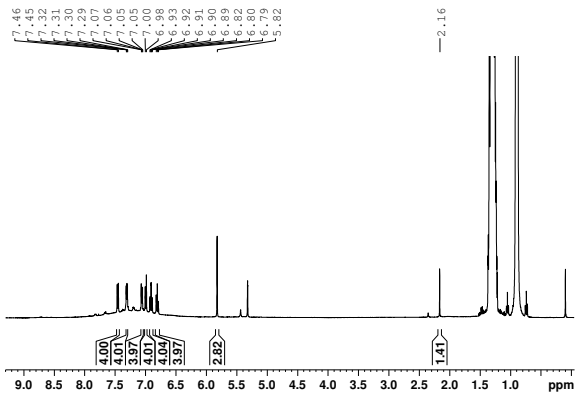


Abb. 100. ^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) von **16**.

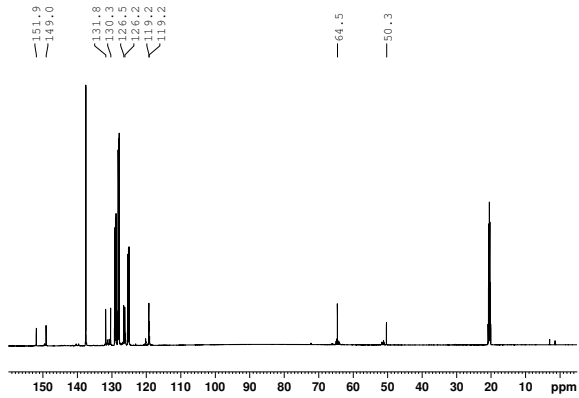


Abb. 101. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, Tol- d_8) von **16**.

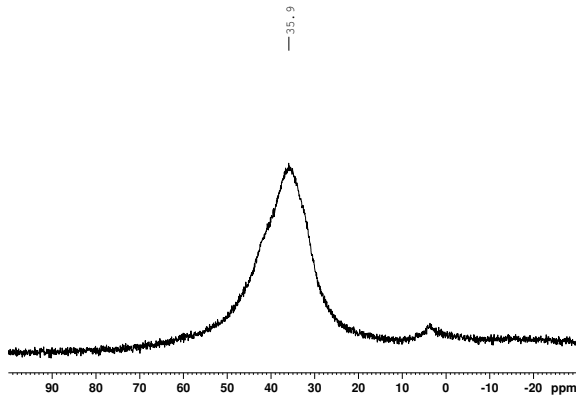


Abb. 102. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, Tol- d_8) von **16**.

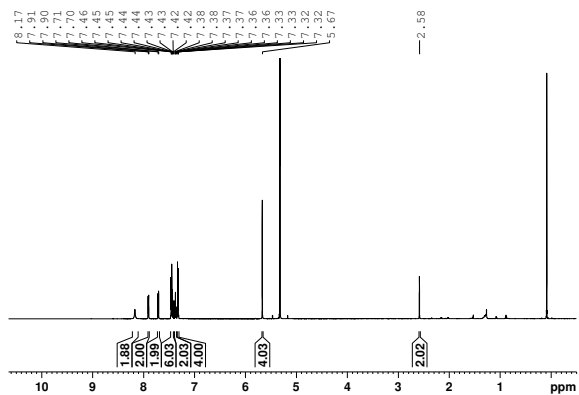


Abb. 103. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) von 17.

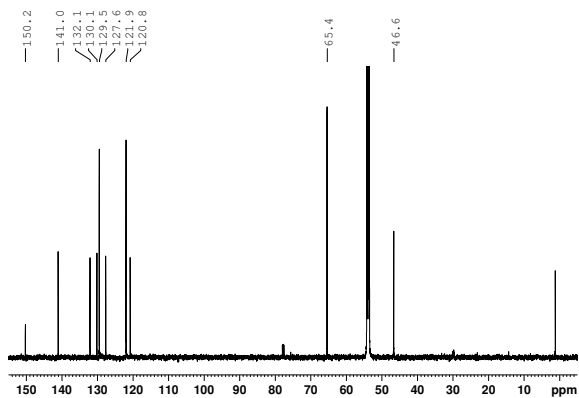


Abb. 104. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (176 MHz, CD_2Cl_2) von 17.

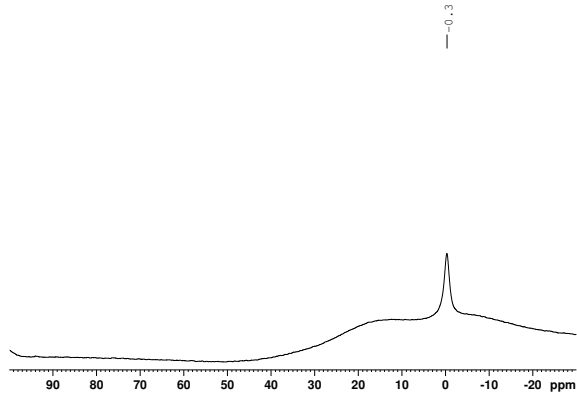


Abb. 105. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, CD_2Cl_2) von **17**.

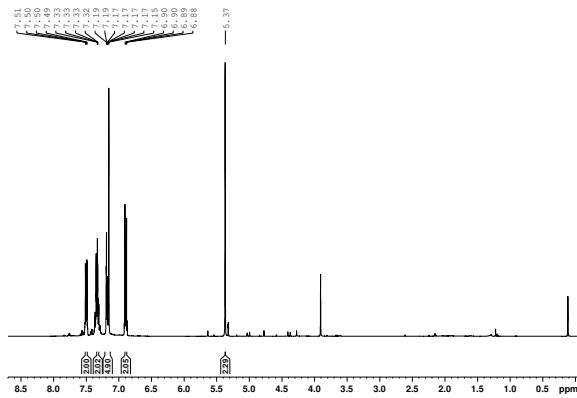


Abb. 106. ^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) von **19**.

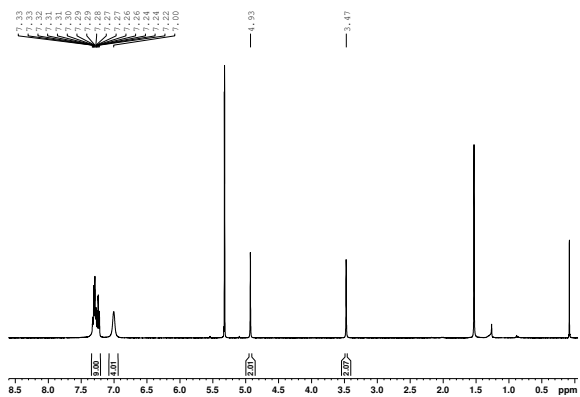


Abb. 107. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) von **20**.

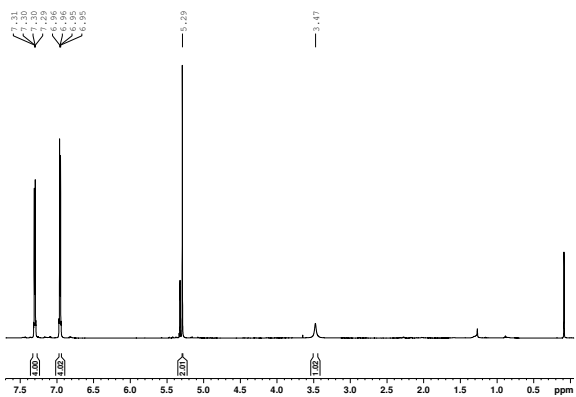


Abb. 108. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2) von **22**.

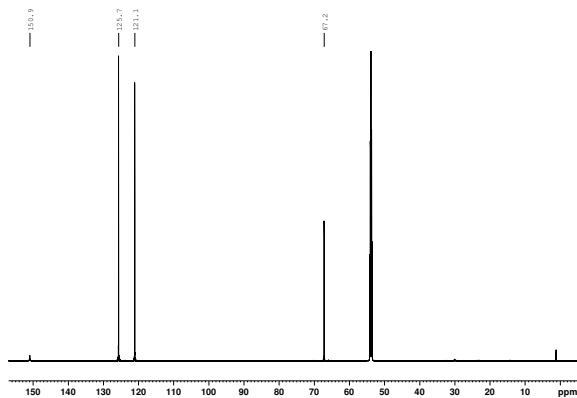


Abb. 109. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CD_2Cl_2) von **22**.

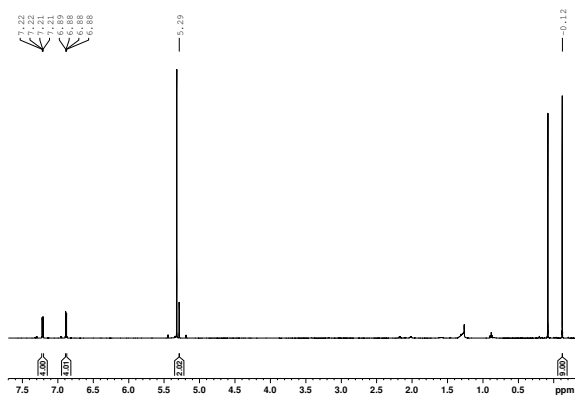


Abb. 110. ^1H -NMR (700 MHz, CD_2Cl_2) von **18**.

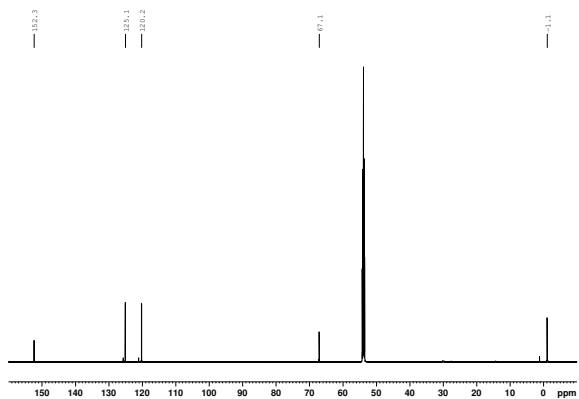


Abb. 111. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CD_2Cl_2) von **18**.

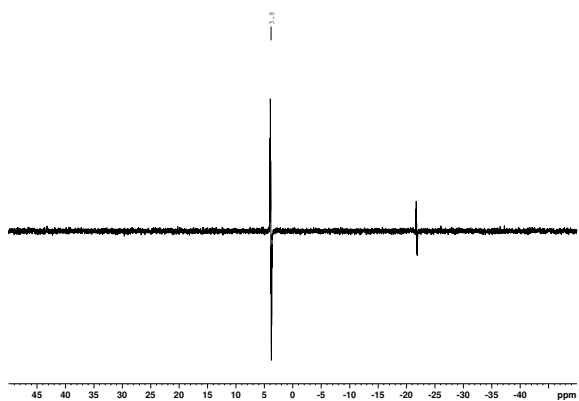


Abb. 112. ^{29}Si -NMR (INEPT, 119 MHz, CD_2Cl_2) von **18**.

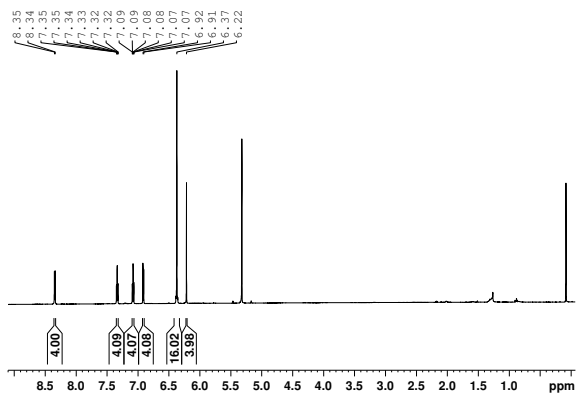


Abb. 113. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2) von **23**.

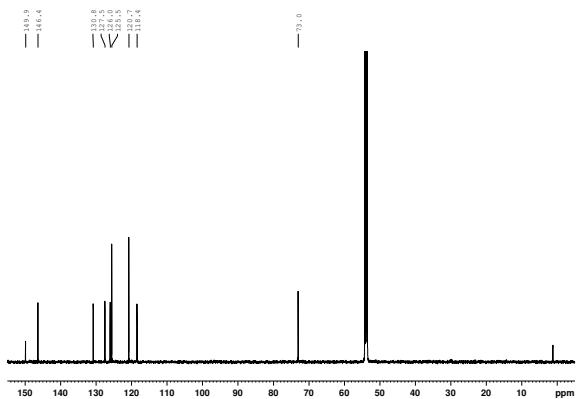


Abb. 114. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CD_2Cl_2) von **23**.

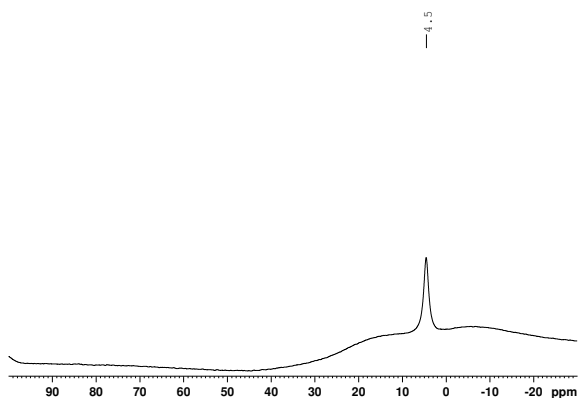


Abb. 115. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (193 MHz, CD_2Cl_2) von **23**.

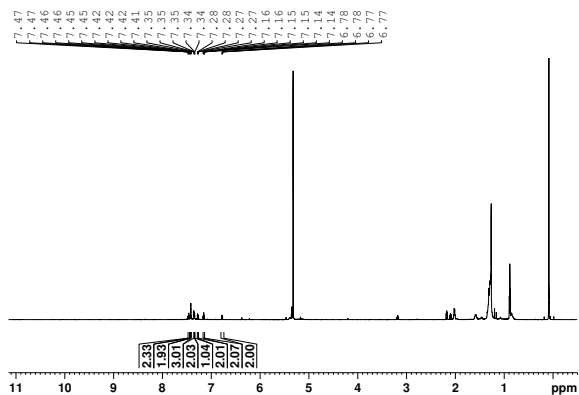


Abb. 116. ^1H -NMR (600 MHz, CD_2Cl_2) der in Pentan leichter löslichen Verbindung nach der photochemischen Umsetzung von **23** bei $\lambda = 254 \text{ nm}$ und Ruhenlassen der Lösung.

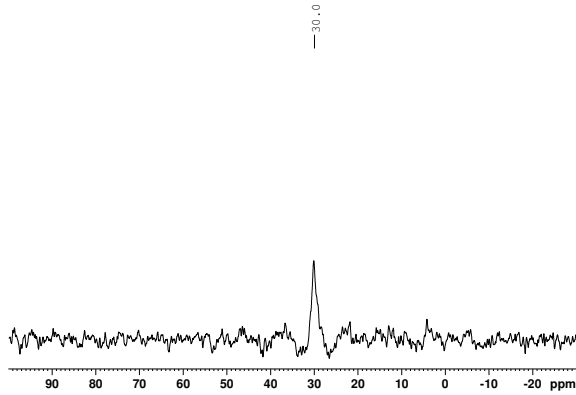


Abb. 117. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (193 MHz, CD_2Cl_2) der in Pentan leichter löslichen Verbindung nach der photochemischen Umsetzung von **23** bei $\lambda = 254$ nm und Ruhenlassen der Lösung.

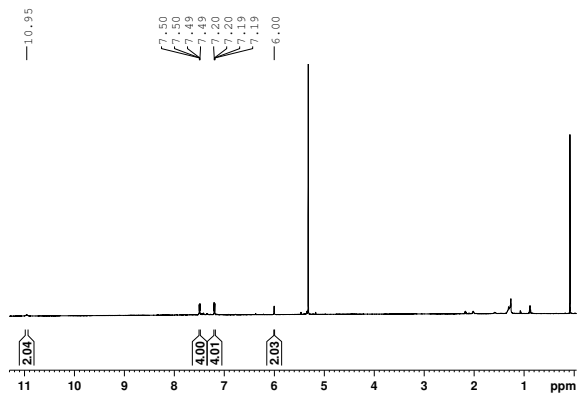


Abb. 118. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2) der in Pentan schwerer löslichen Verbindung nach der photochemischen Umsetzung von **23** bei $\lambda = 254$ nm und Ruhenlassen der Lösung.

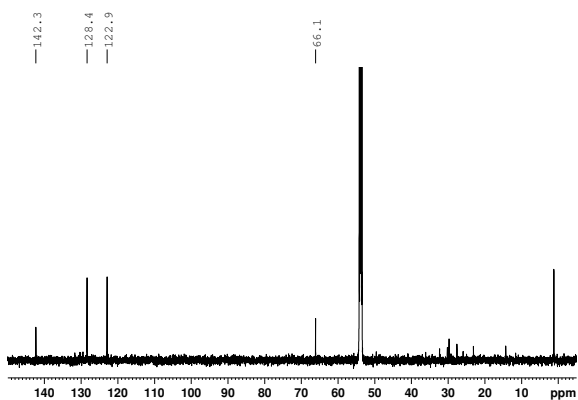


Abb. 119. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CD_2Cl_2) der in Pentan schwerer löslichen Verbindung nach der photochemischen Umsetzung von **23** bei $\lambda = 254$ nm und Ruhenlassen der Lösung.

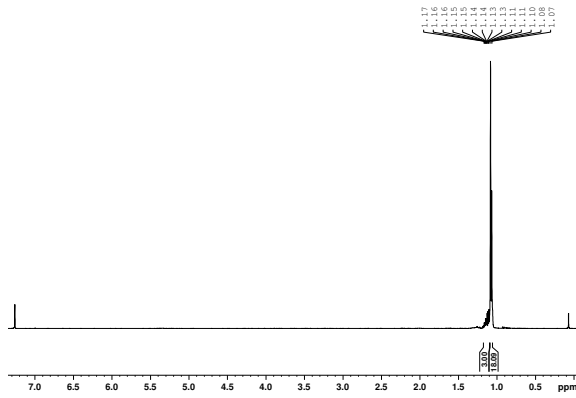


Abb. 120. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) von **26**.

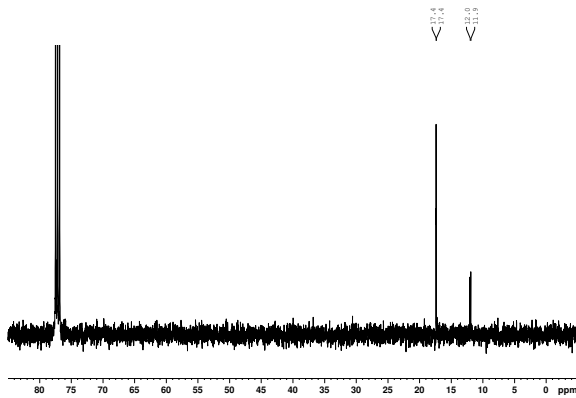


Abb. 121. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3) von **26**.

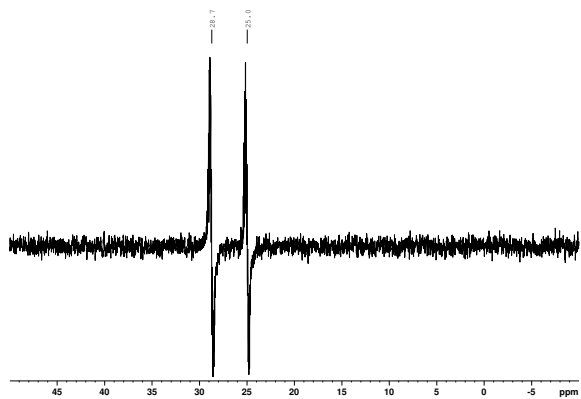


Abb. 122. $^{29}\text{Si-NMR}$ (INEPT, 80 MHz, CDCl_3) von **26**.

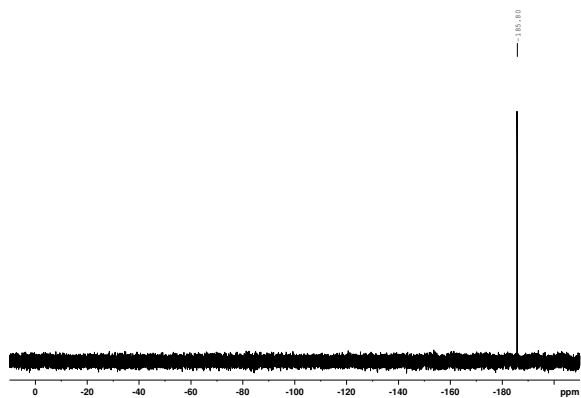


Abb. 123. $^{19}\text{F-NMR}$ (377 MHz, CDCl_3) von **26**.

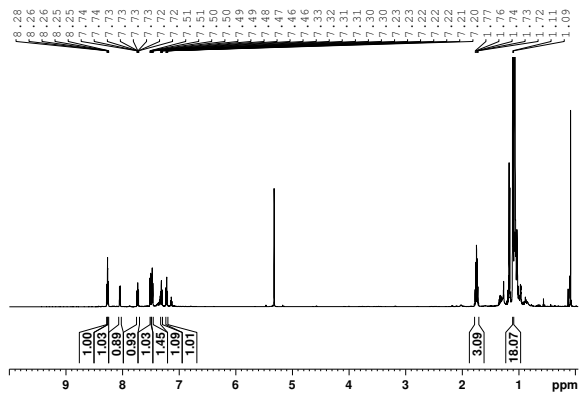


Abb. 124. ^1H -NMR (600 MHz, CD_2Cl_2) von **29**.²⁹⁸

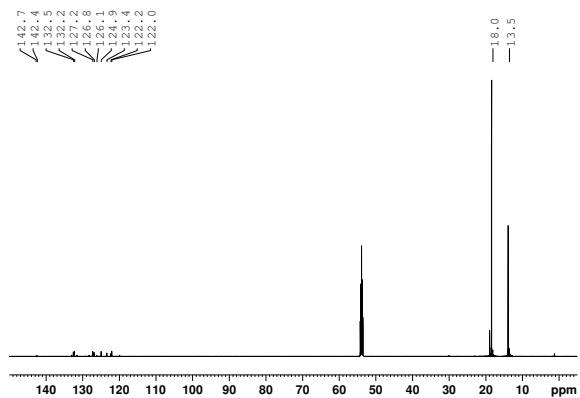


Abb. 125. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CD_2Cl_2) von **29**.²⁹⁸

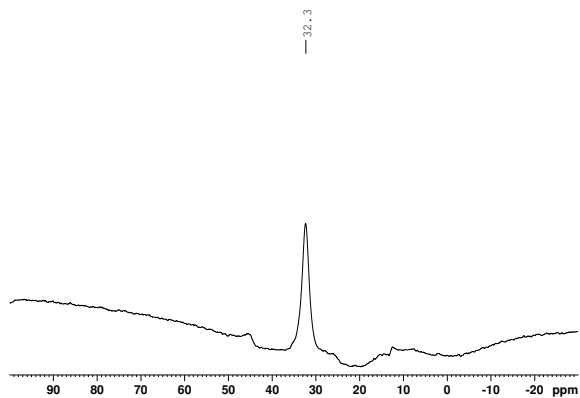


Abb. 126. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (193 MHz, CD_2Cl_2) von **29**.²⁹⁸

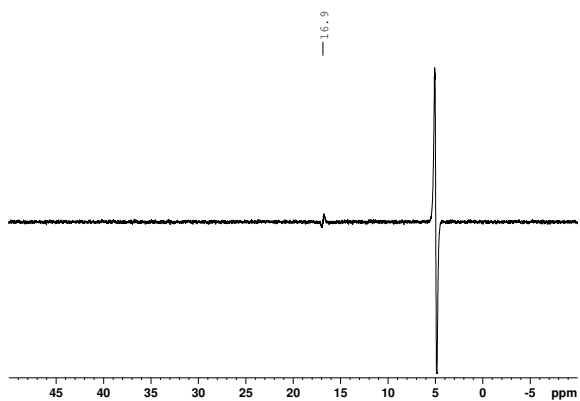


Abb. 127. ^{29}Si -NMR (INEPT, 119 MHz, CD_2Cl_2) von **29**.²⁹⁸

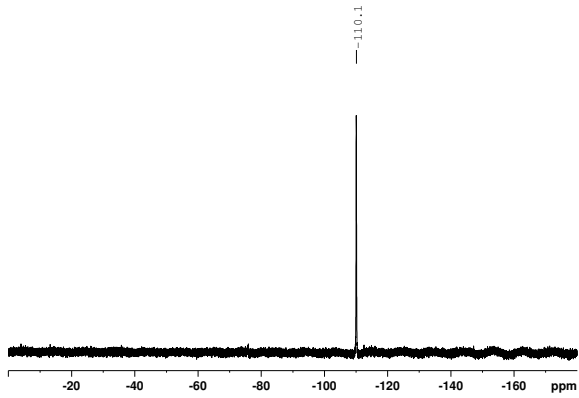


Abb. 128. ^{19}F -NMR (565 MHz, CD_2Cl_2) von **29**.²⁹⁸

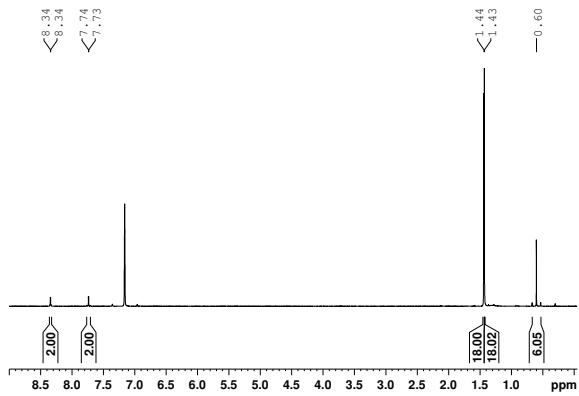


Abb. 129. ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6) von **30**.

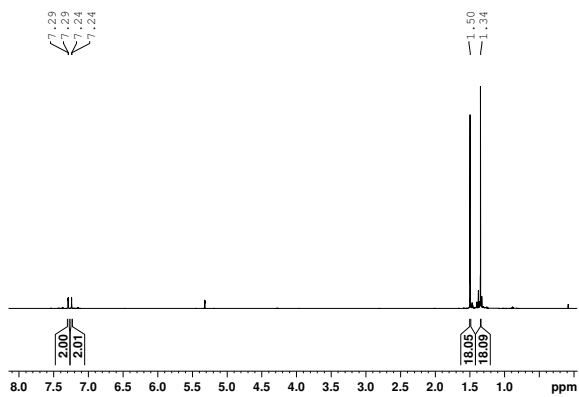


Abb. 130. ^1H -NMR (700 MHz, CD_2Cl_2) von **32**.

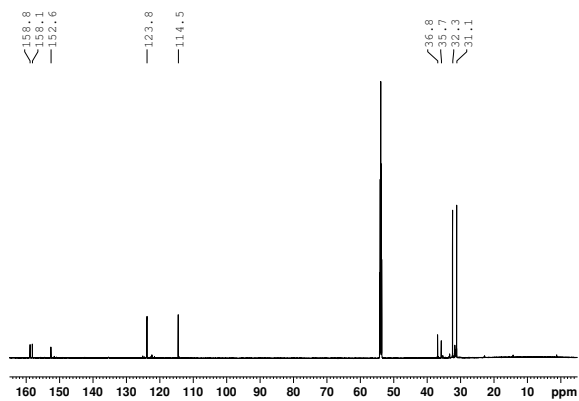


Abb. 131. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (176 MHz, CD_2Cl_2) von **32**.

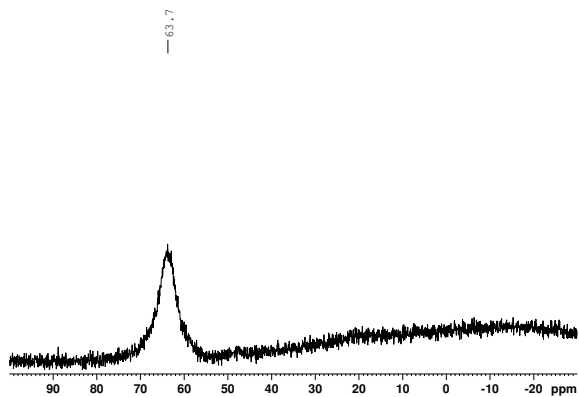


Abb. 132. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, CD_2Cl_2) von **32**.

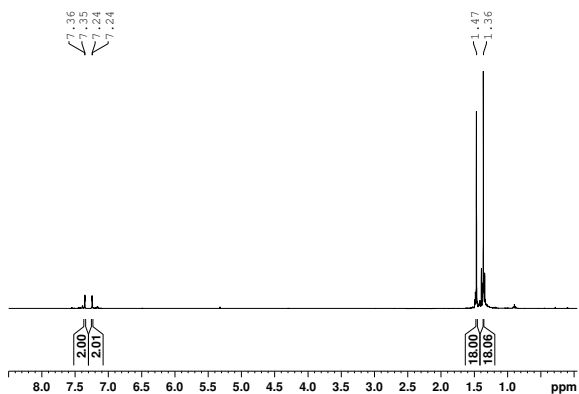


Abb. 133. ^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) von **27**.

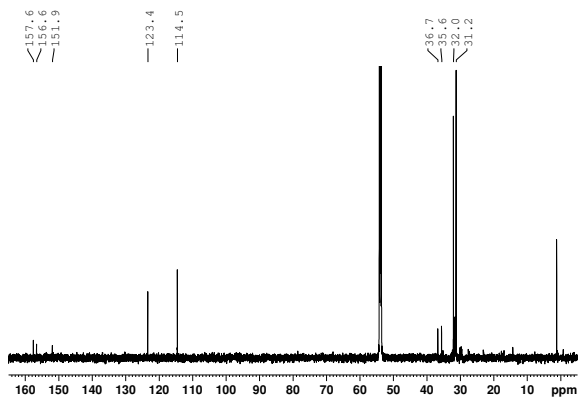


Abb. 134. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (176 MHz, CD_2Cl_2) von **27**.

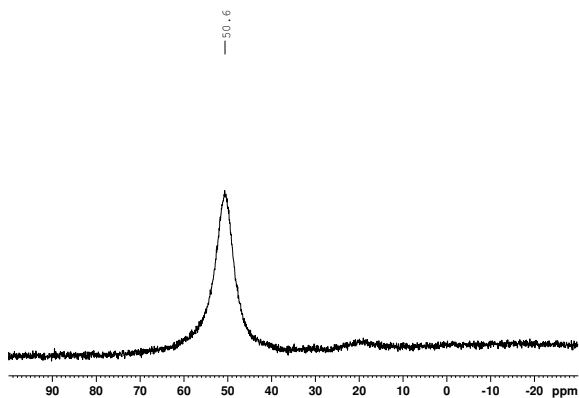


Abb. 135. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, CD_2Cl_2) von **27**.

B.2 Massenspektren

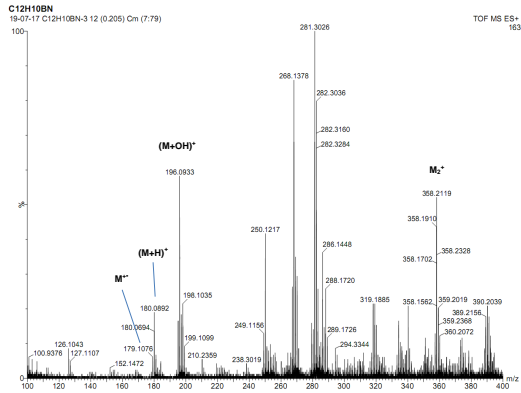


Abb. 136. LIFDI-Messung von vollständig belichtetem 1.

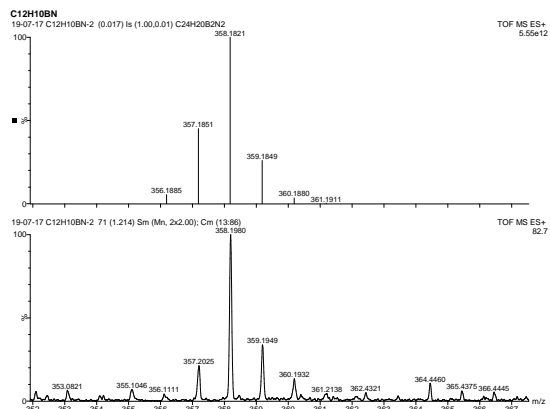


Abb. 137. Abgleich des Isotopenmusters des Dimers von **2**.

B.3 GC-MS-Messungen

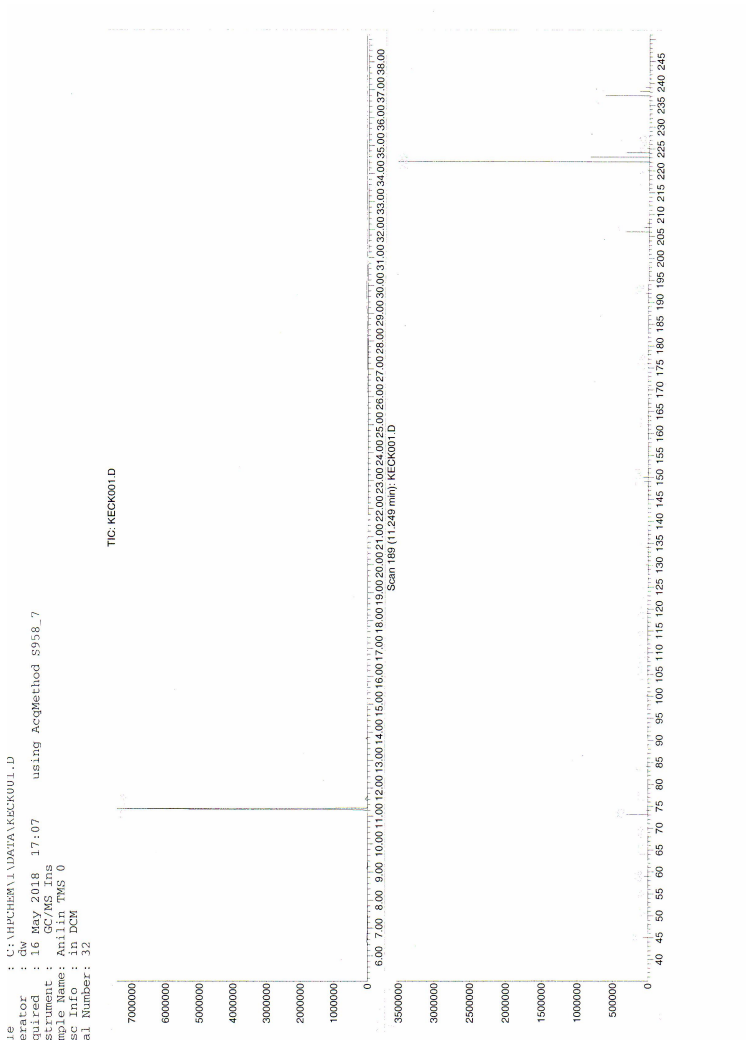


Abb. 138. GC-MS-Messung von 5. ⁸³

Operator : uw
Acquired : 4 Jun 2018 9:36 using AcqMethod S958_7
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name : 1
Misc Info : in DCM
Vial Number : 83

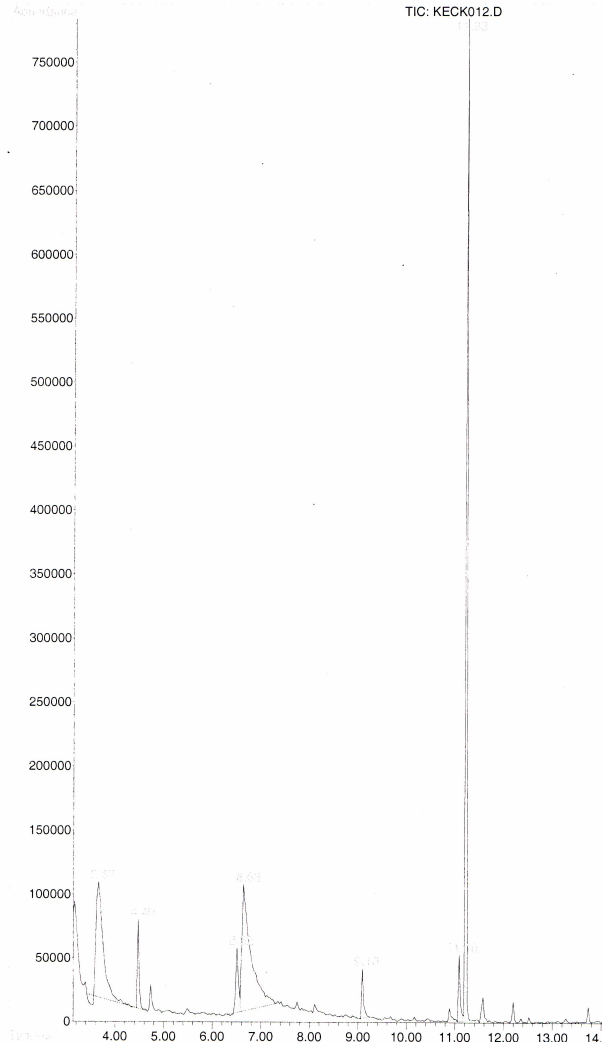
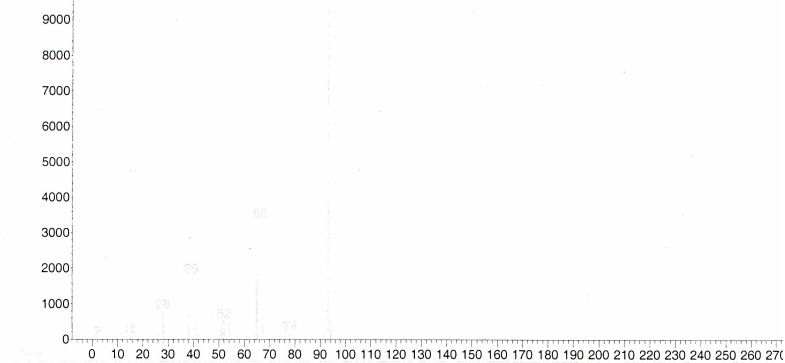
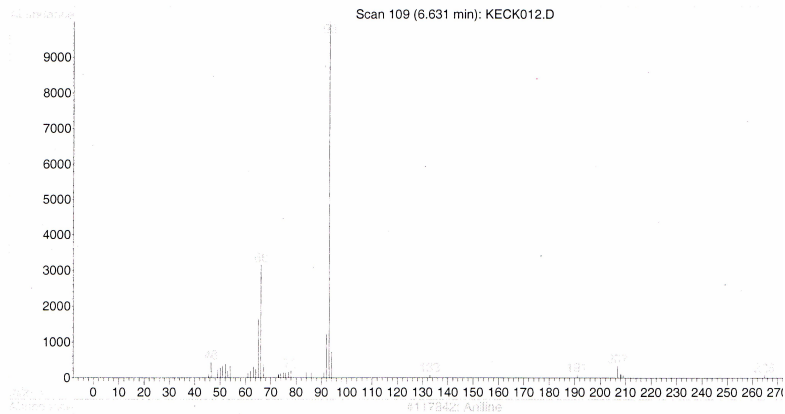


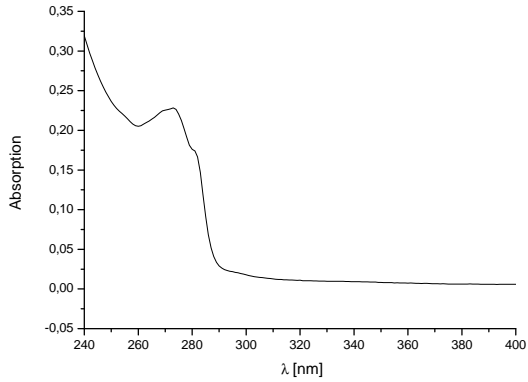
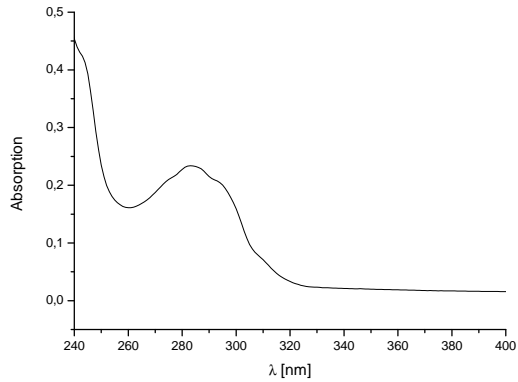
Abb. 139. GC-MS-Messung von **5** nach Belichtung bei $\lambda = 254 \text{ nm}$.⁸³

B Spektrenanhang

Library Searched : C:\DATABASE\NIST98.L
Quality : 94
ID : Aniline



B.4 UV-Vis-Spektren

Abb. 141. UV-Vis-Spektrum von **13** in Dichlormethan.Abb. 142. UV-Vis-Spektrum der Dimere von **15** in Dichlormethan.

B.5 Kartesische Koordinaten**1**⁸³

48

SCF Done: E(RB3LYP) = -1360,60813251

6	1,279867000	1,216634000	-0,257655000
6	1,096821000	2,544064000	-0,645047000
1	0,100633000	2,958020000	-0,744431000
6	2,195379000	3,369652000	-0,914080000
1	2,039020000	4,401864000	-1,207563000
6	3,490817000	2,865596000	-0,808954000
1	4,339473000	3,507228000	-1,019807000
6	3,702698000	1,531073000	-0,445939000
1	4,713760000	1,142283000	-0,387671000
6	2,604383000	0,719564000	-0,179025000
6	2,604375000	-0,719626000	0,178964000
6	3,702679000	-1,531146000	0,445885000
1	4,713748000	-1,142374000	0,387601000
6	3,490779000	-2,865655000	0,808942000
1	4,339427000	-3,507295000	1,019805000
6	2,195334000	-3,369683000	0,914110000
1	2,038960000	-4,401882000	1,207632000
6	1,096787000	-2,544083000	0,645068000
1	0,100592000	-2,958012000	0,744487000
6	1,279853000	-1,216673000	0,257618000
6	-0,939310000	-2,029474000	-2,226347000
1	-0,501379000	-1,253662000	-2,861943000
1	-1,555736000	-2,670351000	-2,865874000
1	-0,127089000	-2,637925000	-1,827705000
6	-2,754229000	-2,634270000	0,204208000
1	-2,006726000	-3,091010000	0,856418000

1	-3,172989000	-3,426301000	-0,426196000
1	-3,559583000	-2,256807000	0,838254000
6	-3,491604000	-0,480407000	-1,825156000
1	-4,258597000	-0,060936000	-1,170712000
1	-3,972439000	-1,253843000	-2,433794000
1	-3,149209000	0,308124000	-2,500850000
6	-0,939086000	2,029499000	2,226260000
1	-0,501145000	1,253683000	2,861845000
1	-0,126864000	2,637907000	1,827552000
6	-2,754164000	2,634291000	-0,204195000
1	-2,006792000	3,090644000	-0,856826000
1	-3,559898000	2,256934000	-0,837823000
7	-1,155068000	-0,000007000	-0,000005000
14	-2,047015000	-1,273229000	-0,900050000
14	-2,046919000	1,273262000	0,900064000
5	0,280319000	-0,000021000	-0,000047000
1	-3,172418000	3,426593000	0,426203000
1	-1,555443000	2,670417000	2,865813000
6	-3,491468000	0,480528000	1,825306000
1	-4,258490000	0,060995000	1,170935000
1	-3,149046000	-0,307937000	2,501063000
1	-3,972278000	1,254022000	2,433891000

1 · + 83

48

SCF Done: E(UB3LYP) = -1360,38607257

6	-1,267487000	1,210411000	0,249926000
6	-1,104123000	2,531818000	0,633297000
1	-0,119611000	2,965838000	0,741374000
6	-2,223712000	3,333200000	0,896866000
1	-2,083538000	4,365192000	1,196747000

B Spektrenanhang

6	-3,536175000	2,824479000	0,785291000
1	-4,378319000	3,471816000	0,995669000
6	-3,741459000	1,509410000	0,425391000
1	-4,744773000	1,108513000	0,357055000
6	-2,614113000	0,696497000	0,168486000
6	-2,614149000	-0,696408000	-0,168503000
6	-3,741541000	-1,509269000	-0,425369000
1	-4,744835000	-1,108324000	-0,357005000
6	-3,536331000	-2,824351000	-0,785262000
1	-4,378512000	-3,471651000	-0,995605000
6	-2,223895000	-3,333135000	-0,896871000
1	-2,083779000	-4,365139000	-1,196739000
6	-1,104260000	-2,531803000	-0,633346000
1	-0,119774000	-2,965875000	-0,741442000
6	-1,267548000	-1,210381000	-0,249992000
6	0,967681000	-2,102517000	2,163349000
1	0,520402000	-1,341731000	2,810277000
1	1,598478000	-2,737529000	2,794373000
1	0,166760000	-2,728893000	1,769836000
6	2,746711000	-2,627350000	-0,322570000
1	1,994386000	-3,026685000	-1,006314000
1	3,137895000	-3,464101000	0,265719000
1	3,567623000	-2,238366000	-0,928479000
6	3,512486000	-0,541234000	1,790361000
1	4,273609000	-0,094219000	1,148553000
1	4,000137000	-1,334115000	2,367405000
1	3,168095000	0,217797000	2,497718000
6	0,967871000	2,102474000	-2,163422000
1	0,520629000	1,341700000	-2,810390000
1	0,166933000	2,728863000	-1,769967000
6	2,746713000	2,627260000	0,322632000
1	1,994312000	3,026678000	1,006245000

1	3,567503000	2,238234000	0,928679000
7	1,162581000	-0,000031000	-0,000031000
4	2,072723000	-1,316361000	0,853249000
4	2,072800000	1,316290000	-0,853245000
5	-0,250766000	-0,000004000	-0,000057000
1	3,138050000	3,463961000	-0,265628000
1	1,598728000	2,737479000	-2,794394000
6	3,512622000	0,541150000	-1,790256000
1	4,273699000	0,094136000	-1,148395000
1	3,168274000	-0,217881000	-2,497632000
1	4,000315000	1,334026000	-2,367272000

3⁸³

36

SCF Done: E(RB3LYP) = -951,874803400

6	1,306166000	-1,233616000	0,000060000
6	1,635045000	-2,587462000	0,000070000
1	0,858268000	-3,347577000	0,000109000
6	2,977653000	-2,986856000	0,000022000
1	3,232156000	-4,041048000	0,000028000
6	3,991477000	-2,028316000	-0,000037000
1	5,029417000	-2,343220000	-0,000076000
6	3,682663000	-0,663038000	-0,000048000
1	4,482540000	0,069845000	-0,000094000
6	2,345857000	-0,274011000	0,000002000
6	1,783705000	1,100817000	0,000011000
6	2,482464000	2,304522000	-0,000011000
1	3,567131000	2,320846000	-0,000050000
6	1,769204000	3,507974000	0,000021000
1	2,305141000	4,450913000	0,000002000
6	0,375443000	3,501504000	0,000073000

B Spektrenanhang

1	-0,169525000	4,439031000	0,000095000
6	-0,321994000	2,286802000	0,000094000
1	-1,405414000	2,313562000	0,000125000
6	0,363192000	1,071865000	0,000065000
6	-3,382569000	0,506244000	1,555325000
1	-3,234449000	-0,111257000	2,446389000
1	-4,420574000	0,854390000	1,556947000
1	-2,736801000	1,382877000	1,647680000
6	-3,382199000	0,506416000	-1,555376000
1	-2,735926000	1,382671000	-1,647783000
1	-4,420002000	0,855158000	-1,556930000
1	-3,234490000	-0,111180000	-2,446444000
6	-4,079656000	-2,057242000	-0,000213000
1	-3,886097000	-2,669757000	-0,886299000
1	-5,143954000	-1,802858000	0,000056000
1	-3,885756000	-2,670175000	0,885511000
7	-1,340412000	-1,061947000	0,000077000
14	-3,031650000	-0,494440000	-0,000040000
5	-0,072874000	-0,454742000	0,000066000
1	-1,290010000	-2,076337000	0,000083000

2⁸³

24

SCF Done: E(RB3LYP) = -543,121069198

6	-2,989605000	-1,507041000	0,000047000
6	-3,496943000	-0,207582000	0,000238000
6	-2,622723000	0,887007000	0,000261000
6	-1,244699000	0,683002000	0,000010000
6	-0,743608000	-0,643788000	-0,000198000
6	-1,608302000	-1,734737000	-0,000158000
1	-3,671491000	-2,350538000	0,000079000

1	-4,569470000	-0,047453000	0,000365000
1	-3,032694000	1,892762000	0,000335000
1	-1,230227000	-2,751560000	-0,000225000
6	1,244699000	0,683002000	0,000052000
6	2,622723000	0,887007000	0,000310000
6	3,496943000	-0,207581000	0,000267000
6	2,989605000	-1,507041000	0,000042000
6	1,608303000	-1,734737000	-0,000170000
6	0,743608000	-0,643788000	-0,000182000
1	3,032694000	1,892762000	0,000407000
1	4,569470000	-0,047452000	0,000403000
1	3,671491000	-2,350538000	0,000052000
1	1,230228000	-2,751560000	-0,000277000
5	0,000000000	1,652708000	-0,000321000
7	0,000000000	3,046013000	-0,000300000
1	-0,841965000	3,602801000	-0,000316000
1	0,841963000	3,602802000	-0,000232000

37⁸³

35

SCF Done: E(UB3LYP) = -951,205675963

6	0,886688000	-1,255109000	-0,000090000
6	0,698484000	-2,633477000	-0,000107000
1	-0,302047000	-3,053285000	-0,000134000
6	1,809008000	-3,487107000	-0,000088000
1	1,667084000	-4,562179000	-0,000101000
6	3,099666000	-2,957269000	-0,000052000
1	3,954676000	-3,624485000	-0,000037000
6	3,304134000	-1,573052000	-0,000035000
1	4,314022000	-1,176884000	-0,000008000
6	2,199842000	-0,724293000	-0,000054000

B Spektrenanhang

6	2,172626000	0,758089000	-0,000045000
6	3,244975000	1,646933000	-0,000015000
1	4,268756000	1,288152000	0,000009000
6	2,989820000	3,022743000	-0,000016000
1	3,819783000	3,720872000	0,000008000
6	1,680601000	3,504758000	-0,000048000
1	1,499238000	4,573888000	-0,000049000
6	0,602192000	2,610884000	-0,000078000
1	-0,413157000	2,993313000	-0,000102000
6	0,840949000	1,240365000	-0,000076000
6	-3,847531000	-0,900516000	1,549144000
1	-3,515054000	-1,941936000	1,581412000
1	-4,942053000	-0,896855000	1,574311000
1	-3,484935000	-0,399485000	2,450915000
6	-3,716615000	1,786256000	-0,000463000
1	-3,338550000	2,300856000	0,886442000
1	-4,808773000	1,864513000	-0,000268000
1	-3,338908000	2,300181000	-0,887911000
6	-3,847870000	-0,901576000	-1,548200000
1	-3,485589000	-0,401075000	-2,450392000
1	-4,942400000	-0,898059000	-1,573051000
1	-3,515280000	-1,942977000	-1,579899000
7	-1,480363000	-0,051316000	-0,000123000
4	-3,224091000	-0,034479000	0,000108000
5	-0,127758000	-0,025679000	-0,000090000

38⁸³

48

SCF Done: E(RB3LYP) = -1086,24264803

5	-1,142210000	0,000046000	0,010992000
7	-0,008847000	0,000071000	-1,145167000

1	-0,014219000	-0,816160000	-1,749853000
1	-0,014229000	0,816328000	-1,749817000
6	-2,173672000	-1,245582000	0,012229000
6	-2,001850000	-2,629736000	0,026260000
1	-1,009590000	-3,067259000	0,045935000
6	-3,105400000	-3,492721000	0,018168000
1	-2,953191000	-4,566656000	0,029556000
6	-4,399557000	-2,973840000	-0,004303000
1	-5,252181000	-3,644290000	-0,011251000
6	-4,601084000	-1,591621000	-0,015847000
1	-5,610988000	-1,195123000	-0,030575000
6	-3,496293000	-0,739471000	-0,006341000
6	-3,496332000	0,739440000	-0,006353000
6	-4,601167000	1,591533000	-0,015895000
1	-5,611051000	1,194982000	-0,030606000
6	-4,399711000	2,973762000	-0,004392000
1	-5,252371000	3,644166000	-0,011325000
6	-3,105582000	3,492711000	0,018086000
1	-2,953430000	4,566656000	0,029500000
6	-2,001988000	2,629784000	0,026227000
1	-1,009752000	3,067360000	0,045939000
6	-2,173738000	1,245621000	0,012220000
7	0,008847000	0,000071000	1,145166000
1	0,014219000	-0,816160000	1,749851000
1	0,014229000	0,816329000	1,749815000
6	2,173738000	1,245621000	-0,012221000
6	2,173672000	-1,245582000	-0,012230000
6	2,001989000	2,629784000	-0,026229000
6	3,496332000	0,739439000	0,006354000
6	2,001849000	-2,629736000	-0,026262000
6	3,496293000	-0,739471000	0,006342000
6	3,105583000	3,492711000	-0,018086000

B Spektrenanhang

1	1,009753000	3,067360000	-0,045943000
6	4,601168000	1,591532000	0,015898000
6	3,105399000	-3,492721000	-0,018168000
1	1,009589000	-3,067259000	-0,045939000
6	4,601084000	-1,591622000	0,015850000
6	4,399712000	2,973761000	0,004393000
1	2,953431000	4,566656000	-0,029501000
1	5,611051000	1,194981000	0,030611000
6	4,399556000	-2,973840000	0,004305000
1	2,953190000	-4,566656000	-0,029557000
1	5,610988000	-1,195123000	0,030580000
1	5,252372000	3,644165000	0,011328000
1	5,252181000	-3,644290000	0,011255000
5	1,142210000	0,000046000	-0,010994000

39⁸³

72

SCF Done: E(RB3LYP) = -1629,36888656

6	-1,501418000	-2,187351000	-1,486186000
6	-2,347182000	-1,555752000	0,764587000
6	-0,861726000	-2,479699000	-2,691038000
6	-2,789612000	-2,728978000	-1,263387000
6	-2,583490000	-1,270624000	2,108490000
6	-3,285096000	-2,368651000	0,083089000
6	-1,481066000	-3,287262000	-3,654236000
1	0,132510000	-2,096768000	-2,901443000
6	-3,417998000	-3,524537000	-2,222466000
6	-3,748784000	-1,714805000	2,746567000
1	-1,856944000	-0,713058000	2,691899000
6	-4,456798000	-2,802442000	0,704775000
6	-2,756652000	-3,801034000	-3,421627000

1	-0,967870000	-3,514030000	-4,582613000
1	-4,407416000	-3,933961000	-2,046293000
6	-4,690827000	-2,460776000	2,038946000
1	-3,918052000	-1,480940000	3,792156000
1	-5,174131000	-3,419087000	0,173281000
1	-3,235566000	-4,421304000	-4,171528000
1	-5,596482000	-2,797242000	2,531872000
6	2,627103000	-0,708734000	-0,562405000
6	2,461769000	-0,894711000	1,913052000
6	2,542944000	-0,673197000	-1,953824000
6	3,886515000	-1,014486000	0,014152000
6	2,175200000	-0,964637000	3,275880000
6	3,790527000	-1,111110000	1,487450000
6	3,669107000	-0,896127000	-2,756280000
1	1,596934000	-0,477309000	-2,447560000
6	5,016210000	-1,229453000	-0,776502000
6	3,186909000	-1,249085000	4,202342000
1	1,163675000	-0,800620000	3,642615000
6	4,805512000	-1,390449000	2,404067000
6	4,903903000	-1,163202000	-2,166902000
1	3,580260000	-0,861893000	-3,836748000
1	5,975277000	-1,459306000	-0,324044000
6	4,495470000	-1,458853000	3,764893000
1	2,955566000	-1,305457000	5,260588000
1	5,826519000	-1,555362000	2,075692000
1	5,776379000	-1,332054000	-2,788681000
1	5,276827000	-1,676552000	4,484988000
6	-1,294185000	2,475764000	0,827957000
6	0,200566000	2,633618000	-1,159420000
6	-2,029489000	2,251173000	1,991814000
6	-1,352807000	3,766783000	0,250160000
6	1,101499000	2,574382000	-2,224089000

B Spektrenanhang

6	-0,473518000	3,857692000	-0,932944000
6	-2,814741000	3,263321000	2,558833000
1	-2,012076000	1,284262000	2,478297000
6	-2,136505000	4,780259000	0,803954000
6	1,322026000	3,687186000	-3,046465000
1	1,660351000	1,668887000	-2,426482000
6	-0,263889000	4,969572000	-1,750106000
6	-2,872371000	4,522074000	1,962272000
1	-3,381027000	3,066335000	3,462912000
1	-2,173358000	5,765695000	0,351277000
6	0,637625000	4,879067000	-2,812565000
1	2,029849000	3,621471000	-3,865980000
1	-0,788582000	5,901599000	-1,567250000
1	-3,483231000	5,303777000	2,400858000
1	0,808368000	5,738336000	-3,452164000
1	0,077247000	-1,919486000	1,416618000
1	0,688007000	-2,411360000	0,020018000
1	-2,009568000	0,577077000	-0,909356000
1	-0,671921000	0,242725000	-1,716853000
1	0,607789000	0,972875000	1,804286000
1	1,682187000	1,571684000	0,780239000
5	1,528851000	-0,552879000	0,628402000
5	-0,293525000	1,537065000	-0,054473000
5	-1,099253000	-1,236353000	-0,227190000
7	-1,040504000	0,293174000	-0,767586000
7	0,901077000	0,918372000	0,828907000
7	0,306530000	-1,586934000	0,481346000

CH₂Cl₂⁸³

5

SCF Done: E(RB3LYP) = -959,771589435

6	0,000000000	0,000000000	0,777388000
1	0,900523000	0,000000000	1,379448000
1	-0,900523000	0,000000000	1,379448000
17	0,000000000	1,493236000	-0,218330000
17	0,000000000	-1,493236000	-0,218330000

CH₂Cl[·] ⁸³

4

SCF Done: E(UB3LYP) = -499,483209004

6	0,000236000	1,129362000	0,000000000
1	-0,002715000	1,623146000	0,957969000
1	-0,002715000	1,623146000	-0,957969000
17	0,000236000	-0,589557000	0,000000000

Cl⁻ ⁸³

1

SCF Done: E(UB3LYP) = -460,403535171

17	0,000000000	0,000000000	0,000000000
----	-------------	-------------	-------------

CHCl₂ ⁸³

4

SCF Done: E(UB3LYP) = -959,106154420

6	0,012229000	0,702530000	0,000000000
1	-0,489149000	1,659149000	0,000000000
17	0,012229000	-0,172774000	1,482204000
17	0,012229000	-0,172774000	-1,482204000

SiMe₃⁺⁸³

13

SCF Done: E(UB3LYP) = -409,123113968

6	-1,494722000	1,066417000	-0,002524000
1	-1,386386000	1,873706000	-0,732673000
1	-2,404223000	0,499038000	-0,200930000
1	-1,579718000	1,539019000	0,984443000
6	1,675321000	0,754529000	0,002559000
1	1,645731000	1,843863000	0,014715000
1	2,228728000	0,390236000	0,875486000
1	2,223228000	0,412902000	-0,883455000
6	-0,180653000	-1,823212000	0,002735000
1	0,779663000	-2,337235000	0,039542000
1	-0,791675000	-2,122371000	0,861673000
1	-0,727255000	-2,133752000	-0,895125000
14	0,000874000	0,003442000	-0,005735000

SiMe₃Cl⁸³

14

SCF Done: E(RB3LYP) = -869,621094822

17	-1,774669000	-0,001753000	-0,001282000
14	0,363673000	0,000612000	0,000798000
6	0,892289000	-0,339790000	-1,763188000
1	0,522200000	0,431781000	-2,443172000
1	1,985387000	-0,352475000	-1,827537000
1	0,521646000	-1,308869000	-2,106910000
6	0,886573000	1,699489000	0,587550000
1	0,513577000	1,902656000	1,594647000
1	1,979403000	1,763823000	0,610753000
1	0,515058000	2,479820000	-0,081509000

6	0,890654000	-1,357239000	1,177078000
1	1,983671000	-1,406618000	1,220727000
1	0,519207000	-1,172389000	2,188226000
1	0,520698000	-2,331247000	0,846777000

C Literatur

- [1] Liu, Z.; Marder, T. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 242–244.
- [2] Campbell, P. G.; Marwitz, A. J.; Liu, S.-Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6074–6092.
- [3] Paetzold, P. *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, *31*, 123–170.
- [4] Paetzold, P. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **1994**, *93*, 39–50.
- [5] Wiberg, E. *Naturwissenschaften* **1948**, *35*, 212–218.
- [6] Wiberg, E.; Bolz, A. *Ber. dtsch. Chem. Ges.* **1940**, *73*, 209–232.
- [7] Allred, A. L.; Rochow, E. G. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, *5*, 264–268.
- [8] Wang, X.-Y.; Wang, J.-Y.; Pei, J. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3528–3539.
- [9] Nöth, H.; Beyer, H. *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 928–938.
- [10] Bosdet, M. J.; Piers, W. E. *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 8–29.
- [11] Helten, H. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 12972–12982.
- [12] Paetzold, P. *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 345–350.
- [13] Morgan, M. M.; Piers, W. E. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 5920–5924.
- [14] Bosdet, M. J.; Piers, W. E.; Sorensen, T. S.; Parvez, M. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5028–5031.
- [15] Krieg, M.; Reicherter, F.; Haiss, P.; Ströbele, M.; Eichele, K.; Treanor, M.-J.; Schaub, R.; Bettinger, H. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8284–8286.
- [16] Dosso, J.; Tasseroul, J.; Fasano, F.; Marinelli, D.; Biot, N.; Fermi, A.; Bonifazi, D. *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 4554–4558.
- [17] Keck, C. *Masterarbeit* **2017**, *Eberhard Karls Universität Tübingen*.
- [18] Egger, K. W.; Cocks, A. T. *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 1516–1536.

- [19] McMillen, D. F.; Golden, D. M. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1982**, *33*, 493–532.
- [20] Steinmetz, M. G. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1527–1588.
- [21] Ohga, K.; Mariano, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 617–619.
- [22] Ohga, K.; Yoon, U. C.; Mariano, P. S. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 213–219.
- [23] Lan, A. J.; Quillen, S. L.; Heuckeroth, R. O.; Mariano, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6439–6440.
- [24] Mariano, P. S. *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 130–137.
- [25] Borg, R. M.; Heuckeroth, R. O.; Lan, A. J.; Quillen, S. L.; Mariano, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2728–2737.
- [26] Chen, S. F.; Ullrich, J. W.; Mariano, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6160–6162.
- [27] Lan, A. J.; Heuckeroth, R. O.; Mariano, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2738–2745.
- [28] Dai-Ho, G.; Mariano, P. S. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5113–5127.
- [29] Lee, C.-P.; Mariano, P. S.; Cho, I. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 799–802.
- [30] Kavash, R. W.; Mariano, P. S. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4185–4188.
- [31] Cho, I. S.; Mariano, P. S. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1590–1592.
- [32] Chiu, F. T.; Ullrich, J. W.; Mariano, P. S. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 228–236.
- [33] Ullrich, J. W.; Chiu, F. T.; Tiner-Harding, T.; Mariano, P. S. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 220–228.
- [34] Tiner-Harding, T.; Ullrich, J. W.; Chiu, F. T.; Chen, S. F.; Mariano, P. S. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3360–3362.
- [35] Cho, I. S.; Tu, C. L.; Mariano, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3594–3607.
- [36] Tu, C. L.; Mariano, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5287–5288.

- [37] Dinnocenzo, J. P.; Farid, S.; Goodman, J.; Gould, I.; Mattes, S.; Todd, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8973–8975.
- [38] Mizuno, K.; Nakanishi, K.; Otsuji, Y. *Chem. Lett.* **1988**, *17*, 1833–1836.
- [39] Mizuno, K.; Ikeda, M.; Otsuji, Y. *Chem. Lett.* **1988**, *17*, 1507–1510.
- [40] Brumfield, M. A.; Quillen, S. L.; Yoon, U. C.; Mariano, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6855–6856.
- [41] Pandey, G.; Lakshmaiah, G.; Kumaraswamy, G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1313–1314.
- [42] Wang, R.; Chen, C.; Duesler, E.; Mariano, P. S.; Yoon, U. C. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1215–1220.
- [43] Zhang, X.; Yeh, S.-R.; Hong, S.; Freccero, M.; Albini, A.; Falvey, D. E.; Mariano, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4211–4220.
- [44] Su, Z.; Mariano, P. S.; Falvey, D. E.; Yoon, U. C.; Oh, S. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10676–10686.
- [45] Hasegawa, E.; Brumfield, M. A.; Mariano, P. S.; Yoon, U. C. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5435–5442.
- [46] Yoon, U. C.; Kim, Y. C.; Choi, J. J.; Kim, D. U.; Mariano, P. S.; Cho, I. S.; Jeon, Y. T. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1422–1428.
- [47] Yoon, U. C.; Mariano, P. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, *27*, 1099–1114.
- [48] Yoon, U.-C.; Oh, S.-W.; Moon, S.-C.; Hyung, T.-G. *J. Photosci.* **2002**, *9*, 17–22.
- [49] Yoon, U. C.; Kim, J. W.; Ryu, J. Y.; Cho, S. J.; Oh, S. W.; Mariano, P. S. *J. Photochem. Photobiol A: Chem.* **1997**, *106*, 145–154.
- [50] Yoon, U. C.; Oh, J. H.; Lee, S. J.; Kim, D. U.; Lee, J. G.; Kang, K.-T.; Mariano, P. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1992**, *13*, 166–172.
- [51] Yoon, U. C.; Lee, S. J.; Lee, K. J.; Cho, S. J.; Lee, C. W.; Mariano, P. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1994**, *15*, 154–161.

- [52] Yoon, U. C.; Oh, S. W.; Lee, J. H.; Park, J. H.; Kang, K. T.; Mariano, P. S. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 939–943.
- [53] Yoon, U. C.; Kim, J. U.; Hasegawa, E.; Mariano, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4421–4423.
- [54] Hasegawa, E.; Xu, W.; Mariano, P. S.; Yoon, U. C.; Kim, J. U. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8099–8111.
- [55] Xu, W.; Mariano, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1431–1432.
- [56] Jeon, Y. T.; Lee, C. P.; Mariano, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8847–8863.
- [57] Xu, W.; Zhang, X. M.; Mariano, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8863–8878.
- [58] Desvergne, J.-P.; Bouas-Laurent, H.; Castellan, A.; Kowalski, J.; Yurek, E.; de Sigy, A. d. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 82–84.
- [59] Lew, C. S.; McClelland, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11516–11520.
- [60] Wakasa, M.; Sakaguchi, Y.; Hayashi, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8171–8176.
- [61] Kolesnikov, S.; Egorov, M.; Galminas, A.; Ezhova, M.; Nefedov, O.; Leshina, T.; Taraban, M.; Kruppa, A.; Maryasova, V. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *391*, c1–c6.
- [62] Barton, T. J.; Goure, W. F.; Witiak, J. L.; Wulff, W. D. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *225*, 87–106.
- [63] Balasubramanian, R.; George, M. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *85*, 131–139.
- [64] Hawari, J.; Lesage, M.; Griller, D.; Weber, W. *Organometallics* **1987**, *6*, 880–882.
- [65] Hawari, J.; Griller, D. *Organometallics* **1984**, *3*, 1123–1124.
- [66] Sakurai, H.; Oharu, K.; Nakadaira, Y. *Chem. Lett.* **1986**, *15*, 1797–1800.

- [67] Boudjouk, P.; Samaraweera, U.; Sooriyakumaran, R.; Chrusciel, J.; Anderson, K. R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1355–1356.
- [68] Boudjouk, P.; Black, E.; Kumarathasan, R. *Organometallics* **1991**, *10*, 2095–2096.
- [69] Weidenbruch, M.; Lesch, A.; Marsmann, H. *J Organomet. Chem.* **1990**, *385*, C47–C49.
- [70] Pae, D. H.; Xiao, M.; Chiang, M. Y.; Gaspar, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1281–1288.
- [71] Bargon, J.; Fischer, H. *Z. Naturforschg A* **1967**, *22*, 1556–1562.
- [72] Bargon, J.; Fischer, H.; Johnsen, U. *Z. Naturforschg A* **1967**, *22*, 1551–1555.
- [73] Ward, H. R.; Lawler, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5518–5519.
- [74] Lawler, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5519–5521.
- [75] Ward, H. R. *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 18–24.
- [76] Kaptein, R. *Chem. Phys. Lett.* **1968**, *2*, 261–267.
- [77] Kaptein, R.; Oosterhoff, J. *Chem. Phys. Lett.* **1969**, *4*, 195–197.
- [78] Kaptein, R.; Oosterhoff, L. J. *Chem. Phys. Lett.* **1969**, *4*, 214–216.
- [79] Closs, G. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4552–4554.
- [80] Closs, G. L.; Trifunac, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2183–2184.
- [81] Lawler, R. G. *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 25–33.
- [82] Gassman, P. G.; Bottorff, K. J. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1097–1100.
- [83] Keck, C.; Maichle-Mössmer, C.; Bettinger, H. F. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 7470–7473.
- [84] Blanksby, S. J.; Ellison, G. B. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 255–263.

- [85] Enemærke, R. J.; Christensen, T. B.; Jensen, H.; Daasbjerg, K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 1620–1630.
- [86] Andrieux, C.; Blocman, C.; Savéant, J. *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *105*, 413–417.
- [87] Costentin, C.; Robert, M.; Savéant, J.-M. *Chem. Phys.* **2006**, *324*, 40–56.
- [88] Houmam, A. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2180–2237.
- [89] Pause, L.; Robert, M.; Savéant, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7158–7159.
- [90] Takeda, N.; Poliakov, P. V.; Cook, A. R.; Miller, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4301–4309.
- [91] Bettinger, H. F. *unveröffentlicht*
- [92] Nöth, H. *Z. Naturforsch. B* **1961**, *16*, 618–620.
- [93] Jenne, H.; Niedenzu, K. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 68–70.
- [94] Brown, C.; Cragg, R. H.; Miller, T. J.; Smith, D. O. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *217*, 139–149.
- [95] Höbel, U.; Nöth, H.; Prigge, H. *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 325–337.
- [96] Galsworthy, J. R.; Green, M. L.; Williams, V. C.; Chernega, A. N. *Polyhedron* **1998**, *17*, 119–124.
- [97] Herberich, G. E.; Englert, U.; Fischer, A.; Ni, J.; Schmitz, A. *Organometallics* **1999**, *18*, 5496–5501.
- [98] Bai, J.; Niedenzu, K.; Serwatowska, J.; Serwatowski, J. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4631–4635.
- [99] Bielawski, J.; Das, M.; Hanecker, E.; Niedenzu, K.; Nöth, H. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4623–4628.
- [100] Niedenzu, K.; Serwatowska, J.; Serwatowski, J. *Z. Naturforsch. B* **1992**, *47*, 713–717.

- [101] Steuber, E. v.; Elter, G.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H.-G.; Meller, A. *Organometallics* **2000**, *19*, 5083–5091.
- [102] Biswas, S. *Dissertation* **2011**, Eberhard Karls Universität Tübingen.
- [103] Ashe III, A. J.; Klein, W.; Rousseau, R. *Organometallics* **1993**, *12*, 3225–3231.
- [104] Clough, B. A.; Mellino, S.; Clot, E.; Mountford, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 11165–11183.
- [105] Weber, L.; Schnieder, M.; Maciel, T. C.; Wartig, H. B.; Schimmel, M.; Boese, R.; Bläser, D. *Organometallics* **2000**, *19*, 5791–5794.
- [106] Al-Hashimi, S.; Smith, J. D. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *153*, 253–263.
- [107] Beswick, Y. F.; Wisian-Neilson, P.; Neilson, R. H. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1981**, *43*, 2639–2643.
- [108] Li, B. L.; Neilson, R. H. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 361–364.
- [109] Anand, B.; Nöth, H.; Schwenk-Kircher, H.; Troll, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3186–3199.
- [110] Bowser, J. R.; Neilson, R. H.; Wells, R. L. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1882–1886.
- [111] Weber, L. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *215*, 39–77.
- [112] Bergstrom, F.; Fernelius, W. C. *Chem. Rev.* **1933**, *12*, 43–179.
- [113] Furin, G.; Vyazankina, O.; Gostevsky, B.; Vyazankin, N. *Tetrahedron* **1988**, *44*, 2675–2749.
- [114] Noyori, R.; Yokoyama, K.; Sakata, J.; Kuwajima, I.; Nakamura, E.; Shimizu, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1265–1267.
- [115] Kuwajima, I.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3257–3258.
- [116] Hosomi, A.; Shirahata, A.; Sakurai, H. *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 3043–3046.

- [117] Nakamura, E.; Murofushi, T.; Shimizu, M.; Kuwajima, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2346–2348.
- [118] Nakamura, E.; Shimizu, M.; Kuwajima, I. *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 1699–1702.
- [119] Nakamura, E.; Hashimoto, K.; Kuwajima, I. *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 2079–2082.
- [120] Vedejs, E.; Martinez, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6452–6454.
- [121] Olah, G. A.; Doggweiler, H.; Felberg, J. D. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2112–2116.
- [122] Olah, G. A.; Doggweiler, H.; Felberg, J. D.; Frohlich, S.; Grdina, M. J.; Karpeles, R.; Keumi, T.; Inaba, S.-i.; Ip, W. M.; Lammertsma, K.; Salem, G.; Tabor, D. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2143–2149.
- [123] Vedejs, E.; West, F. G. *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 941–955.
- [124] Cunico, R. F.; Han, Y.-K. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *105*, C29–C31.
- [125] Cunico, R. F.; Han, Y.-K. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *162*, 1–16.
- [126] Cunico, R. F.; Dexheimer, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2868–2869.
- [127] Cunico, R. F.; Dexheimer, E. M. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *59*, 153–160.
- [128] Chan, T.; Mychajlowskij, W.; Ong, B.; Harpp, D. N. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1526–1532.
- [129] Chan, T.; Ong, B. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2994–3001.
- [130] Himeshima, Y.; Sonoda, T.; Kobayashi, H. *Chem. Lett.* **1983**, *12*, 1211–1214.
- [131] Yoshida, S.; Hosoya, T. *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 1450–1460.
- [132] Abele, E.; Abele, R. *Main Group Met. Chem.* **2009**, *32*, 165–194.
- [133] Del Amo, V.; Dubbaka, S. R.; Krasovskiy, A.; Knochel, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7838–7842.

- [134] Wynn, D. A.; Roth, M. M.; Pollard, B. D. *Talanta* **1984**, *31*, 1036–1040.
- [135] Döhlert, P.; Enthaler, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*.
- [136] Abel, E.; Willey, G. *J. Chem. Soc.* **1964**, 1528.
- [137] Wannagat, U.; Krüger, C.; Niederprüm, H. *Z. anorg. allg. Chem.* **1962**, *314*, 80–90.
- [138] Martinez, G. E.; Nugent, J. W.; Fout, A. R. *Organometallics* **2018**, *37*, 2941–2944.
- [139] Lis, A.; Tsyrendorzhieva, I.; Albanov, A.; Rakhlin, V.; Voronkov, M. *Russ. J. Org. Chem.* **2013**, *49*, 1451–1453.
- [140] Pennington, D. A.; Horton, P. N.; Hursthouse, M. B.; Bochmann, M.; Lancaster, S. J. *Polyhedron* **2005**, *24*, 151–156.
- [141] Lis, A.; Tsyrendorzhieva, I.; Albanov, A.; Gostevskii, B.; Rakhlin, V. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2015**, *64*, 2090–2094.
- [142] Lis, A.; Tsyrendorzhieva, I.; Albanov, A.; Shainyan, B.; Rakhlin, V. *Russ. J. Org. Chem.* **2015**, *51*, 335–340.
- [143] Müller, M.; Maichle-Mössmer, C.; Bettinger, H. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9380–9383.
- [144] Carpino, L. A.; Padykula, R. E.; Barr, D. E.; Hall, F. H.; Krause, J. G.; Dufresne, R. F.; Thoman, C. J. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2565–2572.
- [145] Schultz, A. G.; Shen, M. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 2969–2972.
- [146] Shen, M.; Schultz, A. G. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3347–3350.
- [147] Carpino, L. A.; Padykula, R. E.; Lee, S. N.; Han, G. Y.; Kirkley, R. K. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 6047–6053.
- [148] Schultz, A. G.; Shen, M.; Ravichandran, R. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 1767–1770.

- [149] Atkinson, R. S.; Lee, M.; Malpass, J. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 919–920.
- [150] Atkinson, R. S.; Jones, D. W.; Kelly, B. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1991**, 1344–1346.
- [151] Jones, D. W.; Thornton-Pett, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1995**, 809–815.
- [152] Jones, D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 884–884.
- [153] Chen, Z.; Trudell, M. L. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1179–1193.
- [154] Sun, C. H.; Chow, T. J.; Liu, L. K. *Organometallics* **1990**, *9*, 560–565.
- [155] Sun, C.-H.; Chow, T. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 535–536.
- [156] Duan, S.; Sinha-Mahapatra, D. K.; Herndon, J. W. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1541–1544.
- [157] Dhakal, B.; Gamage, L. S.; Zhang, Y.; Herndon, J. W. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 1403–1407.
- [158] Ding, M.-F.; Lin, S.-T.; Chow, T. J. *J. Chem. Res.* **2003**, *2003*, 738–739.
- [159] Altenbach, H.-J.; Blech, B.; Marco, J. A.; Vogel, E. *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 789–790.
- [160] Velian, A.; Cummins, C. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13978–13981.
- [161] Hoffmann, R. W. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 248–253.
- [162] Gilman, H.; Cottis, S. G.; Atwell, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5584–5588.
- [163] Gilman, H.; Cottis, S. G.; Atwell, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1596–1599.
- [164] Barton, T.; Witiak, J.; McIntosh, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6229–6230.
- [165] Maruca, R. E. *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1626–1631.

- [166] Appller, H.; Gross, L. W.; Mayer, B.; Neumann, W. P. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *291*, 9–23.
- [167] Sekiguchi, A.; West, R. *Organometallics* **1986**, *5*, 1911–1913.
- [168] Koecher, J.; Neumann, W. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3861–3862.
- [169] Schriewer, M.; Neumann, W. P. *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 1089–1090.
- [170] Schriewer, M.; Neumann, W. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 897–901.
- [171] Payo, E.; Cortés, L.; Mantecon, J.; Rivas, C.; De Pinto, G. *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 2415–2417.
- [172] Prinzbach, H.; Arguelles, M.; Druckrey, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 1039–1039.
- [173] Gassman, P.; Aue, D.; Patton, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4211–4212.
- [174] Ziegler, G. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 446–449.
- [175] Ziegler, G. R.; Hammond, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 513–514.
- [176] Cristol, S. J.; Snell, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1950–1952.
- [177] Hammond, G. S.; Turro, N. J.; Fischer, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4674–4675.
- [178] Story, P. R.; Fahrenholtz, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1623–1625.
- [179] Kaupp, G.; Perreten, J.; Leute, R.; Prinzbach, H. *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 2288–2301.
- [180] Prinzbach, H.; Thygesen, M. *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 2489–2516.
- [181] Eberbach, W.; Perroud-Argüelles, M.; Achenbach, H.; Druckrey, E.; Prinzbach, H. *Helv. Chim. Acta* **1971**, *54*, 2579–2600.
- [182] Prinzbach, H.; Kaupp, G.; Fuchs, R.; Joyeux, M.; Kitzing, R.; Markert, J. *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 3824–3849.

- [183] Wang, B.; Zheng, X.; Michl, J.; Foley, E. T.; Hersam, M. C.; Bilić, A.; Crossley, M. J.; Reimers, J. R.; Hush, N. S. *Nanotechnology* **2003**, *15*, 324.
- [184] Dai, H.; Li, C.-X.; Yu, C.; Wang, Z.; Yan, H.; Lu, C. *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 2008–2011.
- [185] Snider, B. B.; Kirk, T. C.; Roush, D. M.; Gonzalez, D. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 5015–5017.
- [186] Davis, A. P.; Whitham, G. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 639–640.
- [187] Waykole, L.; Paquette, L. A. *Organic Syntheses* **2003**, *67*, 149–149.
- [188] Back, T. G.; Collins, S.; Kerr, R. G. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3077–3084.
- [189] Tykwinski, R. R.; Williamson, B. L.; Fischer, D. R.; Stang, P. J.; Arif, A. M. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5235–5237.
- [190] Thomsen, M. W.; Handwerker, B. M.; Katz, S. A.; Belser, R. B. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 906–907.
- [191] Huang, D. F.; Shen, T. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4477–4480.
- [192] Lee, J. W.; Oh, D. Y. *Synlett* **1990**, 290–290.
- [193] Eisch, J.; Shafii, B.; Odom, J.; Rheingold, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1847–1853.
- [194] Chen, Z.; Trudell, M. L. *Synth. Commun.* **1994**, *24*, 3149–3155.
- [195] Giblin, G. M.; Jones, C. D.; Simpkins, N. S. *Synlett* **1997**, *1997*, 589–590.
- [196] Giblin, G. M.; Jones, C. D.; Simpkins, N. S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 3689–3698.
- [197] Carroll, F. I.; Liang, F.; Navarro, H. A.; Brieady, L. E.; Abraham, P.; Damaj, M.; Martin, B. R. *J. Med. Chem.* **2001**, *44*, 2229–2237.

- [198] Leung-Toung, R.; Liu, Y.; Muchowski, J. M.; Wu, Y.-L. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1639–1642.
- [199] Leung-Toung, R.; Liu, Y.; Muchowski, J. M.; Wu, Y.-L. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3235–3250.
- [200] Clayton, S. C.; Regan, A. C. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7493–7496.
- [201] Gregersen, A.; Pedersen, C. M.; Jensen, H. H.; Bols, M. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 1514–1519.
- [202] Moreno-Vargas, A. J.; Schütz, C.; Scopelliti, R.; Vogel, P. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5632–5640.
- [203] Chen, Z.; Trudell, M. L. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 9649–9652.
- [204] Spande, T. F.; Garraffo, H. M.; Edwards, M. W.; Yeh, H. J.; Pannell, L.; Daly, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3475–3478.
- [205] Kotian, P. L.; Carroll, F. *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 63–71.
- [206] Lee, G.; Youn, I.; Choi, E.; Lee, H.; Yon, G.; Yang, H.; Pak, C. S. *Curr. Org. Chem.* **2004**, *8*, 1263–1287.
- [207] Alonso, D. A.; Najera, C. *ChemInform* **2009**, *40*, i.
- [208] Najera, C.; Yus, M. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 10547–10658.
- [209] Trost, B. M.; Arndt, H. C.; Strege, P. E.; Verhoeven, T. R. *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 3477–3478.
- [210] Campetella, S.; Palmieri, A.; Petrini, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 3184–3188.
- [211] Surya Prakash, G.; Hu, J.; Wang, Y.; Olah, G. A. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *2005*, 2218–2223.
- [212] Zhao, X.-y.; Janda, K. D. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1998**, *8*, 2439–2442.
- [213] Lucchi, O. D.; Marchioro, G. *Phosphorus Sulfur Related Elem* **1985**, *24*, 305–309.

- [214] Clive, D. L.; Yeh, V. S. *Synth. Commun.* **2000**, *30*, 3267–3274.
- [215] Otten, A.; Namyslo, J. C.; Stoermer, M.; Kaufmann, D. E. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, *1998*, 1997–2001.
- [216] Aben, R. W.; Keijsers, J.; Hams, B.; Kruse, C. G.; Scheeren, H. W. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1299–1300.
- [217] Dolci, L.; Dolle, F.; Valette, H.; Vaufrey, F.; Fuseau, C.; Bottlaender, M.; Crouzel, C. *Bioorg. Med. Chem.* **1999**, *7*, 467–479.
- [218] Hodgson, D. M.; Maxwell, C. R.; Wisedale, R.; Matthews, I. R.; Carpenter, K. J.; Dickenson, A. H.; Wonnacott, S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 3150–3158.
- [219] De Lucchi, O.; Fabbri, D.; Lucchini, V. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 1485–1496.
- [220] Altenbach, H.-J.; Martin, H.-D.; Mayer, B.; Müller, M.; Constant, D.; Vogel, E. *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 791–801.
- [221] Brown, A. C.; Carpino, L. A. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1749–1750.
- [222] Yee, N. K.; Coates, R. M. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4598–4608.
- [223] Kündig, E. P.; Cunningham Jr, A. F. *Tetrahedron* **1988**, *44*, 6855–6860.
- [224] Benedetti, F.; Berti, F.; Risaliti, A. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6443–6446.
- [225] Lee, G. H.; Choi, E. B.; Lee, E.; Pak, C. S. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4541–4542.
- [226] Patil, P. C.; Luzzio, F. A. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 10521–10526.
- [227] Lee, J. W.; Son, H. J.; Jung, Y. E.; Lee, J. H. *Synth. Commun.* **1996**, *26*, 1499–1505.
- [228] Costa, A.; Nájera, C.; Sansano, J. M. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5216–5225.
- [229] Sugase, K.; Horikawa, M.; Sugiyama, M.; Ishiguro, M. *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 489–492.

- [230] Lai, J.-Y.; Yu, J.; Hawkins, R. D.; Falck, J. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5691–5694.
- [231] Toyota, A.; Nishimura, A.; Kaneko, C. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4687–4690.
- [232] Alonso, D. A.; Andersson, P. G. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9455–9461.
- [233] Nyasse, B.; Grehn, L.; Ragnarsson, U. *Chem. Commun.* **1997**, 1017–1018.
- [234] Bintz-Giudicelli, C.; Weymann, O.; Uguen, D.; De Cian, A.; Fischer, J. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2841–2844.
- [235] Young, I. S.; Thornton, P. D.; Thompson, A. *Nat. Prod. Rep.* **2010**, *27*, 1801–1839.
- [236] Boger, D. L.; Boyce, C. W.; Labroli, M. A.; Sehon, C. A.; Jin, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 54–62.
- [237] Zhang, J.; Shukla, V.; Boger, D. L. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 9397–9445.
- [238] Boger, D. L.; Soenen, D. R.; Boyce, C. W.; Hedrick, M. P.; Jin, Q. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2479–2483.
- [239] Boger, D. L.; Schaum, R. P.; Garbaccio, R. M. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6329–6337.
- [240] Oakdale, J. S.; Boger, D. L. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1132–1134.
- [241] Gupta, H. K.; Brydges, S.; McGlinchey, M. J. *Organometallics* **1999**, *18*, 115–122.
- [242] Toullec, P.; Ricard, L.; Mathey, F. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2803–2806.
- [243] Fan, C.; Piers, W. E.; Parvez, M.; McDonald, R. *Organometallics* **2010**, *29*, 5132–5139.
- [244] Schelhaas, M.; Waldmann, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2056–2083.
- [245] Lott, R. S.; Chauhan, V. S.; Stammer, C. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 495–496.

- [246] Jung, M. F.; Lyster, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 968–969.
- [247] Di Grandi, M. J. et al. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, *19*, 6957–6961.
- [248] Lee, E.; Jeong, E. J.; Min, S. J.; Hong, S.; Lim, J.; Kim, S. K.; Kim, H. J.; Choi, B. G.; Koo, K. C. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2169–2171.
- [249] Chen, W.-C.; Joullié, M. M. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8401–8404.
- [250] Borg, S.; Vollinga, R. C.; Labarre, M.; Payza, K.; Terenius, L.; Luthman, K. *J. Med. Chem.* **1999**, *42*, 4331–4342.
- [251] Chio, C.-M.; Huang, Y.-C.; Chou, Y.-C.; Hsu, F.-C.; Lai, Y.-B.; Yu, C.-S. *ACS Med. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 589–596.
- [252] Hung, K.-y.; Harris, P. W.; Brimble, M. A. *Synlett* **2009**, *2009*, 1233–1236.
- [253] Tuck, J. R.; Tombari, R. J.; Yardeny, N.; Olson, D. E. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 4305–4310.
- [254] Shangguan, N.; Hehre, W. J.; Ohlinger, W. S.; Beavers, M. P.; Joullie, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6281–6287.
- [255] Jung, M. E.; Lyster, M. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 315–316.
- [256] Liu, Z.; Yasuda, N.; Simeone, M.; Reamer, R. A. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 11792–11796.
- [257] Mahé, O.; L'Heureux, A.; Couturier, M.; Bennett, C.; Clayton, S.; Tovell, D.; Beaulieu, F.; Paquin, J.-F. *J. Fluor. Chem.* **2013**, *153*, 57–60.
- [258] Smith, C. J.; Early, T. R.; Holmes, A. B.; Shute, R. E. *Chem. Commun.* **2004**, 1976–1977.
- [259] Kraushaar, K.; Herbig, M.; Schmidt, D.; Wagler, J.; Böhme, U.; Kroke, E. *Z. Naturforsch. B* **2017**, *72*, 909–921.
- [260] Kang, S. K.; Lee, S. W.; Woo, D.; Sim, J.; Suh, Y.-G. *Synth. Commun.* **2017**, *47*, 1990–1998.

- [261] Carroll, F. I.; Robinson, T. P.; Brieady, L. E.; Atkinson, R. N.; Mascarella, S. W.; Dama, M. I.; Martin, B. R.; Navarro, H. A. *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 6383–6391.
- [262] Webster, R.; Lautens, M. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4688–4691.
- [263] Bronner, S. M.; Bahnck, K. B.; Garg, N. K. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1007–1010.
- [264] Im, G.-Y. J.; Bronner, S. M.; Goetz, A. E.; Paton, R. S.; Cheong, P. H.-Y.; Houk, K.; Garg, N. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17933–17944.
- [265] Castillo, J.-C.; Quiroga, J.; Abonia, R.; Rodriguez, J.; Coquerel, Y. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3374–3377.
- [266] Bembenek, B. M. et al. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 10724–10746.
- [267] Shah, T. K.; Medina, J. M.; Garg, N. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4948–4954.
- [268] Huang, Z.-A.; Tang, F.; Xu, Y.-J.; Lu, C.-D. *Synlett* **2015**, *26*, 891–896.
- [269] Ikawa, T.; Sun, J.; Takagi, A.; Akai, S. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 3383–3392.
- [270] Hahn, J. *Dissertation* **2017**, *Eberhard Karls Universität Tübingen*.
- [271] Mantina, M.; Chamberlin, A. C.; Valero, R.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806–5812.
- [272] Sasaki, T.; Manabe, T.; Nishida, S. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 476–479.
- [273] Sasaki, T.; Manabe, T.; Nishida, S. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 479–482.
- [274] Gribble, G. W.; LeHoullier, C. S. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 903–906.
- [275] Priestley, G. M.; Warren, R. N. *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 4295–4298.
- [276] Otani, Y.; Nagae, O.; Naruse, Y.; Inagaki, S.; Ohno, M.; Yamaguchi, K.; Yamamoto, G.; Uchiyama, M.; Ohwada, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15191–15199.
- [277] Ohwada, T.; Miura, M.; Tanaka, H.; Sakamoto, S.; Yamaguchi, K.; Ikeda, H.; Inagaki, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10164–10172.

- [278] Ohwada, T.; Ishikawa, S.; Mine, Y.; Inami, K.; Yanagimoto, T.; Karaki, F.; Kabasawa, Y.; Otani, Y.; Mochizuki, M. *Bioorg. Med. Chem.* **2011**, *19*, 2726–2741.
- [279] Yanagimoto, T.; Toyota, T.; Matsuki, N.; Makino, Y.; Uchiyama, S.; Ohwada, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 736–737.
- [280] Makita, N.; Kabasawa, Y.; Otani, Y.; Firman,.; Sato, J.; Hashimoto, M.; Nakaya, M.; Nishihara, H.; Nangaku, M.; Kurose, H.; Ohwada, T.; Iiri, T. *Circ. Res.* **2013**, *112*, 327–334.
- [281] Brown, H. C.; Shoaf, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1079–1085.
- [282] Brown, H. C.; McFarlin, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 252–252.
- [283] Brown, H. C.; McFarlin, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5372–5376.
- [284] Wittig, G.; Behnisch, W. *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 2358–2365.
- [285] Wittig, G.; Reichel, B. *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 2851–2858.
- [286] Wimalasena, K.; Wickman, H. B.; Mahindaratne, M. P. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *2001*, 3811–3817.
- [287] Duque, M. D.; Camps, P.; Profire, L.; Montaner, S.; Vázquez, S.; Sureda, F. X.; Mallol, J.; López-Querol, M.; Naesens, L.; De Clercq, E.; Prathalingam, S.; Kelly, J. M. *Bioorg. Med. Chem.* **2009**, *17*, 3198–3206.
- [288] Duque, M. D.; Camps, P.; Torres, E.; Valverde, E.; Sureda, F. X.; López-Querol, M.; Camins, A.; Prathalingam, S. R.; Kelly, J. M.; Vázquez, S. *Bioorg. Med. Chem.* **2010**, *18*, 46–57.
- [289] Camps, P.; Duque, M. D.; Vázquez, S.; Naesens, L.; De Clercq, E.; Sureda, F. X.; López-Querol, M.; Camins, A.; Pallàs, M.; Prathalingam, S. R.; Kelly, J. M.; Romero, V.; Ivorra, D.; Cortés, D. *Bioorg. Med. Chem.* **2008**, *16*, 9925–9936.
- [290] Cacheux, F.; Médran-Navarrete, V.; Dollé, F.; Marguet, F.; Puech, F.; Damont, A. *Eur. J. Med. Chem.* **2017**, *125*, 346–359.

- [291] Cheng, C.; Sun, J.; Xing, L.; Xu, J.; Wang, X.; Hu, Y. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 5671–5674.
- [292] Wang, X.; Dong, Y.; Sun, J.; Xu, X.; Li, R.; Hu, Y. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1897–1900.
- [293] Paliakov, E.; Strekowski, L. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 4093–4095.
- [294] Kowalski, P.; Majka, Z.; Kowalska, T. *Chem. Heterocycl. Compounds* **1998**, *34*, 740–741.
- [295] Dunstan, S.; Henbest, H. *J. Chem. Soc. (Resumed)* **1957**, 4905–4908.
- [296] Mayr, H.; Ofial, A. R.; Würthwein, E.-U.; Aust, N. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12727–12733.
- [297] Bettinger, H. F.; Mueller, M. *J. Phys. Org. Chem.* **2015**, *28*, 97–103.
- [298] Keck, C.; Hahn, J.; Gupta, D.; Bettinger, H. F. *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202103614.
- [299] Müller, M. *Dissertation* **2014**, Eberhard Karls Universität Tübingen.
- [300] Nöth, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1603–1623.
- [301] Paetzold, P.; Richter, A.; Thijssen, T.; Würtenberg, S. *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 3811–3827.
- [302] Paetzold, P.; Plotho, C. V.; Schmid, G.; Boese, R.; Schrader, B.; Bougeard, D.; Pfeiffer, U.; Gleiter, R.; Schüfer, W. *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1089–1102.
- [303] Paetzold, P.; von Plotho, C. *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2819–2825.
- [304] Münster, J.; Paetzold, P.; Schröder, E.; Schwan, H.; von Bennigsen-Mackiewicz, T. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2641–2651.
- [305] Paetzold, P.; von Bennigsen-Mackiewicz, T. *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 298–305.
- [306] Pieper, W.; Schmitz, D.; Paetzold, P. *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3801–3812.

- [307] Bettinger, H. F.; Filthaus, M.; Bornemann, H.; Oppel, I. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4744–4747.
- [308] Bettinger, H. F.; Bornemann, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11128–11134.
- [309] Bertrand, G.; Majoral, J. P.; Baceiredo, A. *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 17–23.
- [310] Bettinger, H. F.; Filthaus, M. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 5477–5482.
- [311] Bettinger, H. F.; Filthaus, M.; Neuhaus, P. *Chem. Commun.* **2009**, 2186–2188.
- [312] Bhagat, V.; Schumann, J.; Bettinger, H. F. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 12654–12663.
- [313] Bhagat, V.; Schumann, J.; Bettinger, H. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 23112–23116.
- [314] Paetzold, P.; Kiesgen, J.; Krahé, K.; Meier, H.-U.; Boese, R. *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 853–860.
- [315] Edel, K.; Brough, S. A.; Lamm, A. N.; Liu, S.-Y.; Bettinger, H. F. *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7930–7933.
- [316] Edel, K.; Ishibashi, J. S.; Liu, S.-Y.; Bettinger, H. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 4061–4064.
- [317] Walsh, R. *Silicon Compounds: Silanes and Silicones, 3rd ed.*; Arkles, B., Larson, G., Eds **2013**, 163–166.
- [318] Laali, K. K.; Maas, G.; Gimmy, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 1387–1394.
- [319] Biswas, S.; Oppel, I. M.; Bettinger, H. F. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4499–4506.
- [320] Gragert, M. M.; Tomov, A. K.; Bettonville, S.; Pannier, G.; White, A. J.; Britovsek, G. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020*, 4088–4092.

- [321] Hübner, A.; Diehl, A. M.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Organometallics* **2013**, *32*, 6827–6833.
- [322] Shao, C.; Zhou, B.; Wu, Z.; Ji, X.; Zhang, Y. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 887–892.
- [323] Urban, M.; Górka, P.; Nawara, K.; Woźniak, K.; Durka, K.; Luliński, S. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 15670–15684.
- [324] Smith, M. F.; Cassidy, S. J.; Adams, I. A.; Vasiliu, M.; Gerlach, D. L.; Dixon, D. A.; Rupar, P. A. *Organometallics* **2016**, *35*, 3182–3191.
- [325] Shynkaruk, O.; He, G.; McDonald, R.; Ferguson, M. J.; Rivard, E. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 248–257.
- [326] Teunissen, H. T.; Hansen, C. B.; Bickelhaupt, F. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **1996**, *118*, 309–312.
- [327] Gilman, H.; Gorsich, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6380–6381.
- [328] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [329] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [330] Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [331] Frisch, M. J. et al. *Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT* **2009**,
- [332] Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.