

**Diastereoselektive Synthese von
1,3,2-Oxazaborolidinen
aus chiralen 1,3,2-Diazaborolen**

**Dissertation zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Universität Bielefeld**

vorgelegt von

Andreas Rausch

aus Datteln

Bielefeld, Dezember 2005

Gedruckt auf alterungsbeständigem Papier °° ISO 9706

1. Gutachter: Prof. Dr. L. Weber

2. Gutachter: Prof. Dr. P. Jutzi

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Februar 2006

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 2001 bis Oktober 2004 an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld in der Arbeitsgruppe Anorganische Chemie II unter der Leitung von **Herrn Prof. Dr. Lothar Weber** erstellt.

Mein besonderer Dank gilt **Herrn Prof. Dr. Lothar Weber** für die Überlassung des interessanten und perspektivenreichen Themas, für seine ständige Diskussionsbereitschaft und stetes Interesse am Fortschritt dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. P. Jutzi möchte ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens danken.

Bei den jetzigen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises Michaela Barlmeyer-Hülsmann, Gottfried Dembeck, Imme Domke, Stefan Kleinebekel, Jens Krümborg, Ulrich Lassahn, Marco Meyer, Gabriel Noveski, Lars Pumpenmeyer, Silvia Scheffler, Michaela Schimmel, Markus Schnieder, Birgit Teichmann und Henning Wartig möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit, die konstruktiven Diskussionen und das gute Arbeitsklima bedanken.

Für die Durchführung der Röntgenstrukturen danke ich Frau B. Neumann, Frau A. Stammler und Herrn Dr. H.-G. Stammler. Herrn P. Mester danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren, Frau B. Michel (Universität Bielefeld) und dem mikroanalytischen Labor Kolbe danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen sowie Herrn Dr. M. Letzel und Herrn E. Westermeyer für die Aufnahme der Massenspektren.

Bei Frau Vanessa Werner und Herrn Frank Reilmann bedanke ich mich für die im Rahmen ihrer Blockpraktika geleistete Mithilfe, bei Herrn Herrn Matthias Hülsmann und Frau Esther Balzer für die im Rahmen ihrer Ausbildung zum Chemielaboranten geleisteten Beiträge.

Abkürzungen

aq.	in wässriger Lösung
ATR	attenuated total reflexion (IR)
Ausb.	Ausbeute
ber.	berechnet
Bu	Butyl
CBS	Corey, Bakshi, Shibata
cHex	Cyclohexyl
cPr	Cyclopropyl
d	Tag, Dublett (NMR-Spektroskopie)
DABO	Diazaborol(e)
de	diastereomeric excess, Diastereomeren-Überschuß
dest.	destilliert
en	Ethylendiamin, 1,2-Diaminoethan
Et	Ethyl
gef.	gefunden
h	Stunde
HV	Hochvakuum
<i>i</i>	ipso
<i>i</i> Bu	2-Methylpropyl
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of pure and applied chemistry
K	Kelvin
KZ	Koordinationszahl
<i>m</i>	meta
m	mittel, medium (IR), Multiplett (NMR)
maj-Isomer	das im Überschuß entstandene Stereo-Isomer
Me	Methyl

MG	Molekulargewicht
min-Isomer	das in geringerem Anteil entstandene Stereo-Isomer
min.	Minute
<i>n</i>	normal
<i>n</i> Bu	<i>normal</i> -Butyl
NMR	nuclear magnetic resonance
<i>o</i>	ortho
<i>p</i>	para
Ph	Phenyl
ppm	parts per million (NMR)
Pr	Propyl
q	Quartett (NMR)
<i>R</i>	absolute Konfiguration rechts
RT	Raumtemperatur
<i>S</i>	absolute Konfiguration links
s	stark (IR), Singulett (NMR)
t	Triplett
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
<i>tert</i>	tertiär
TMS	Tetramethylsilan
w	wenig Intensität (IR)
z.S	zur Synthese

1. Einleitung	1
<u>1.1 Die Bedeutung von Organobor-Verbindungen in der organischen Synthese</u>	<u>1</u>
<u>1.2 1,3,2-Diazaborole</u>	<u>3</u>
1.2.1 Nomenklatur und BN-/CC-Analogie der 2,3-Dihydro-1 <i>H</i> -1,3,2-diazaborole	3
1.2.2 Darstellung der 1,3,2-Diazaborole DABO	4
1.2.3 Eigenschaften der 1,3,2-Diazaborole	8
1.2.4 Chirale Diazaborole	10
1.2.5 Oxazaborolidine	12
2. Aufgabenstellung	14
3. Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse	15
<u>3.1 Chirale primäre Amine 3</u>	<u>15</u>
<u>3.2 Chirale 1,4-Diazabutadiene 4</u>	<u>16</u>
<u>3.3 Chirale Diazaboroliumsalze</u>	<u>18</u>
3.3.1 2,2-Dibrom-1,3,2-diazaboroliumsalze 5	18
3.3.2 2-Alkyl-2-brom-1,3,2-diazaboroliumsalze 18 und 19	19
<u>3.4 Chirale 1,3,2-Diazaborole</u>	<u>22</u>
3.4.1 2-Brom-1,3,2-diazaborole 6	22
3.4.2 Alternative Darstellung von Chlordiazaborol 7a	25
3.4.3 Chirale Cyanodiazaborole 8	26
3.4.4 Chirale Hydrodiazaborole 9	27
3.4.5 Chirale Aminodiazaborole 11 , 12 , 13	29
3.4.6 Chirale Alkyldiazaborole 14 , 15 , 20 , 21	30
3.4.7 Chirales Stannyldiazaborol 22b	37
3.4.8 1,2-Bis(diazaborolyl)-1,1-azabuten 23a	38
<u>3.5 Chirale Oxazaborolidine</u>	<u>40</u>
3.5.1 3- <i>tert</i> -Butyl-4-(<i>E</i>)- <i>tert</i> -butyliminomethyl-1,3,2-oxazaborolidine 200a , 120a , 130a	40
3.5.2 Diastereoselektive Synthese der 3-(1-Cyclohexylethyl)-4-(<i>E</i>)-(1-cyclohexylethyl)-iminomethyl-1,3,2-oxazaborolidine 110b , 150b , 200b , 210b	46
3.5.3 Mechanismen der Ketenaddition und absolute Konfiguration der Alkyloxazaborolidine 110b , 150b , 200b , 210b	50
3.5.4 3-(1-Phenylethyl)-4-(<i>E</i>)-(1-phenylethyliminomethyl)-1,3,2-oxazaborolidin 110c	52
3.5.5 Versuche zur Darstellung der Oxazaborolidine 060b , 090b , 110f , 140b und 220b	54
3.5.6 Nebenprodukte der Oxazaborolidinsynthese: Diphenyllessigsäureamide 111a,b,c	57
3.5.7 Versuch der Synthese des 2-Trimethylsilylmethyl-3-(2-phenyl-2-butyl)-4-(<i>E</i>)-(2-phenyl-2-butyl)-1,3,2-oxazaborolidin 210d	58

4. Experimenteller Teil	60
<u>4.1 Allgemeine Arbeitsmethoden</u>	<u>60</u>
<u>4.2 Analytik</u>	<u>60</u>
<u>4.3 Ausgangsverbindungen</u>	<u>62</u>
<u>4.4 Versuchsbeschreibungen</u>	<u>64</u>
4.4.1 Alternative Darstellung von racemischen 2-Azido-2-phenylbutan <i>rac-2d</i>	64
4.4.2 Reduktion von 2d zu racemischen 2-Phenyl-2-butanamin <i>rac-3d</i>	64
4.4.3 Racematspaltung von 2-Phenyl-2-butanamin <i>rac-3d</i> zu (-)- 3d	65
4.4.4 1,4-Di-((<i>S</i>)-1-cyclohexylethyl)-1,4-diazabutadien (<i>SS</i>)- 4b	65
4.4.5 1,4-Bis-(2-phenylbutyl)-1,4-diazabutadien <i>rac/meso-4d</i>	66
4.4.6 (+)-1,4-Bis-(2-phenylbutyl)-1,4-diazabutadien (+)- 4d	68
4.4.7 1,4-Bis-(2-cyclopropylbutyl)-1,4-diazabutadien (<i>rac/meso</i>)- 4e	68
4.4.8 1,3-Bis-(1-cyclohexylethyl)-2-dibrom-1,3,2-diazaboroliumbromid (<i>SS</i>)- 5b	69
4.4.9 1,3-Bis-(1-phenylethyl)-2-dibrom-1,3,2-diazaboroliumbromid (<i>SS</i>)- 5c	70
4.4.10 1,3-Bis-(2-phenylbutyl)-2-dibrom-1,3,2-diazaboroliumbromid 5d	70
4.4.11 2-Brom-1,3-bis-(1-cyclohexylethyl)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -diazaborol (<i>SS</i>)- 6b	70
4.4.12 2-Brom-1,3-bis-(1-phenylethyl)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -diazaborol (<i>SS</i>)- 6c	72
4.4.13 2-Brom-1,3-bis-(2-phenylbutyl)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -diazaborol <i>rac/meso-6d</i>	72
4.4.14 Alternative Darstellung von 2-Chlor-1,3-di- <i>tert</i> -butyl-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -diazaborol 7a	73
4.4.15 2-Cyano-1,3-bis-(1-cyclohexylethyl)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -diazaborol (<i>SS</i>)- 8b	73
4.4.16 2-Cyano-1,3-bis(2-phenylbutyl)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -diazaborol <i>rac/meso-8d</i>	74
4.4.17 2-Hydro-1,3-bis-(1-cyclohexylethyl)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -diazaborol (<i>SS</i>)- 9b	75
4.4.18 2-Hydro-1,3-bis-(2-phenylethyl)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -diazaborol (<i>SS</i>)- 9c	76
4.4.19 2- <i>tert</i> -Butylamino-1,3-bis(1-cyclohexylethyl)-2,3-dihydro- 1 <i>H</i> -diazaborol (<i>SS</i>)- 11b	77
4.4.20 2- <i>tert</i> -Butylamino-1,3-bis(1-phenylethyl)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -diazaborol (<i>SS</i>)- 11c	78
4.4.21 2-(1-Phenylethylamino)-1,3-di- <i>tert</i> -butyl-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -diazaborol (<i>S</i>)- 12a	79
4.4.22 2-(1-Cyclohexylethylamino)-1,3-di- <i>tert</i> -butyl-2,3-dihydro- 1 <i>H</i> -diazaborol (<i>S</i>)- 13a	80
4.4.23 2-Methyl-1,3-bis-(1-cyclohexylethyl)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -diazaborol (<i>SS</i>)- 14b	81
4.4.24 2- <i>n</i> -Butyl-1,3-bis(1-cyclohexylethyl)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -diazaborol (<i>SS</i>)- 15b	82
4.4.25 Alternative Darstellung von Triisobutylboran 16a	83
4.4.26 Alternative Darstellung von Tris(trimethylsilylmethyl)boran 16b	83
4.4.27 Alternative Darstellung von Isobutylbordiibromid 17a	84
4.4.28 Trimethylsilylmethyl-bordiibromid 17b	85
4.4.29 2-Brom-2-isobutyl-1,3-di- <i>tert</i> -butyl-diazaboroliumbromid 18a	86
4.4.30 2-Brom-2-isobutyl-1,3-bis-(1-cyclohexylethyl)-	

diazaboroliumbromid (<i>SS</i>)- 18b	86
4.4.31 2-Brom-2-trimethylsilylmethyl-1,3-di- <i>tert</i> -butyl-diazaboroliumbromid 19a	87
4.4.32 2-Brom-2-trimethylsilylmethyl-1,3-bis(1-cyclohexylethyl)- diazaboroliumbromid [(<i>SS</i>)- 19b]	88
4.4.33 2-Brom-2-trimethylsilylmethyl-1,3-bis-(2-phenylbutyl)- diazaboroliumbromid [(<i>rac/meso</i>)- 19d]	88
4.4.34 2-Isobutyl-1,3-di- <i>tert</i> -butyl-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -diazaborol (20a)	88
4.4.35 2-Isobutyl-1,3-bis(1-cyclohexylethyl)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -diazaborol (<i>SS</i>)- 20b	89
4.4.36 2-Isobutyl-1,3-bis-(2,2-phenylbutyl)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -diazaborol (<i>rac</i>)- 20d	91
4.4.37 2-Trimethylsilylmethyl-1,3-di- <i>tert</i> -butyl-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -diazaborol 21a	91
4.4.38 2-Trimethylsilylmethyl-1,3-bis(1-cyclohexylethyl)-2,3-dihydro- 1 <i>H</i> -diazaborol (<i>SS</i>)- 21b	93
4.4.39 2-Trimethylsilylmethyl-1,3-bis-(2-phenylbutyl)-2,3-dihydro- 1 <i>H</i> -diazaborol (<i>meso</i>)- 21d	95
4.4.40 2-Trimethylstannyl-1,3-bis-(1-cyclohexylethyl)-2,3-dihydro -1 <i>H</i> -diazaborol (<i>SS</i>)- 22b	96
4.4.41 1,2-Bis-(1,3-di- <i>tert</i> -butyl-1,3-dihydro-1 <i>H</i> -[1,3,2]diazaborol-2-yl)- 3-methyl-1-azabuten 23a	97
4.4.42 2-(<i>tert</i> -Butylamino)-5-benzhydryliden-3-(1-cyclohexylethyl)- 4-(<i>E</i>)-(1-cyclohexylethyl)iminomethyl-[1,3,2]oxazaborolidin 110b	99
4.4.43 2-(<i>tert</i> -Butylamino)-5-benzhydryliden-3-(1-phenylethyl) -4-(<i>E</i>)-(1-phenylethyl)iminomethyl-[1,3,2]oxazaborolidin 110c	100
4.4.44 2-(1-Phenylethylamino)-4-(<i>R/S</i>)-5-benzhydryliden-3- <i>tert</i> -butyl- 4-(<i>E</i>)- <i>tert</i> -butyliminomethyl-[1,3,2]oxazaborolidin 120a	101
4.4.45 2-(1-Cyclohexylethylamino)-4-(<i>rac</i>)-5-benzhydryliden-3- <i>tert</i> -butyl- 4-(<i>E</i>)- <i>tert</i> -butyliminomethyl-[1,3,2]oxazaborolidin 130a	102
4.4.46 2- <i>n</i> -Butyl-4-(<i>R/S</i>)-5-benzhydryliden-3-(1-cyclohexylethyl)-4-(<i>E</i>)- N-(1-cyclohexylethyl)iminomethyl-[1,3,2]oxazaborolidin 150b	104
4.4.47 4-(<i>rac</i>)-5-Benzhydryliden-2-iso-butyl-3- <i>tert</i> -butyl-4-(<i>E</i>)- <i>tert</i> -butyliminomethyl- [1,3,2]oxazaborolidin 200a	105
4.4.48 2-Isobutyl-5-benzhydryliden-3-(<i>S</i>)-(1-cyclohexylethyl)- 4-(<i>E</i>)-(1-cyclohexylethyl)iminomethyl-[1,3,2]oxazaborolidin 200b	106
4.4.49 2-Trimethylsilylmethyl-5-benzhydryliden-3-(<i>S</i>)-(1-cyclohexylethyl)- 4-(<i>E</i>)-(1-cyclohexylethyl)iminomethyl-[1,3,2]oxazaborolidin 210b	107
4.4.50 Versuche zur Darstellung der Oxazaborolidine 060b, 090b, 110f, 140b, 220b	109

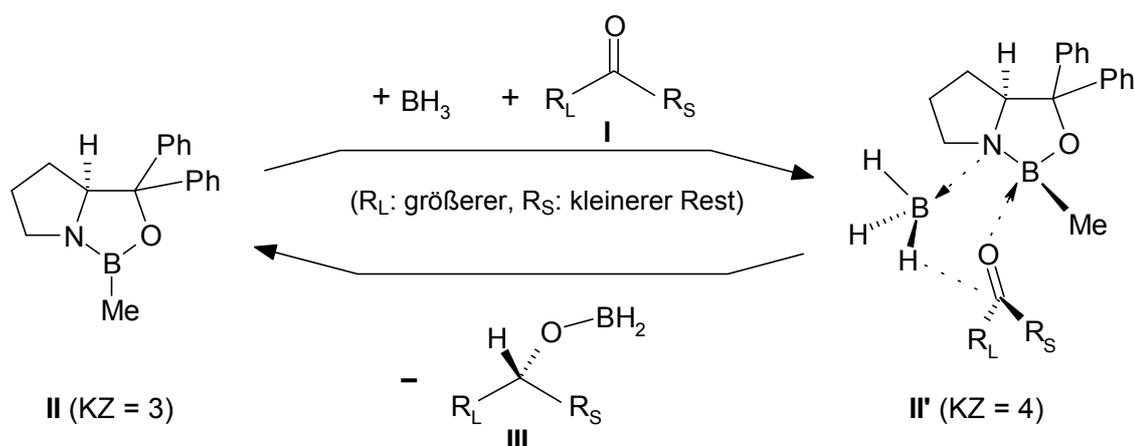
5. Zusammenfassung	110
6. Literatur	118
7. Anhang	126
<u>7.1 Kristallographische Daten</u>	<u>126</u>
<u>7.2 Lebenslauf</u>	<u>152</u>

1. Einleitung

1.1 Die Bedeutung von Organobor-Verbindungen in der organischen Synthese

Organobor-Verbindungen sind in den letzten Jahren in einer Vielzahl von Varianten als Alkylierungs-Reagentien oder Katalysatoren hoher Chemo- und Enantioselektivität in der organischen Synthese eingesetzt worden. Entscheidend ist dabei die Eigenschaft des Bors, reversibel zwischen stabilen dreifach und vierfach koordinierten Zuständen zu wechseln. So wird z.B. bei der Suzuki-Miyaura-Kupplung^[1, 2] ein Boronsäureester durch eine Base Y^- aktiviert und im nächsten Schritt chemoselektiv mit einem Alkenyl- oder Arylhalogenid $R^{\prime}X$ verknüpft. Niedervalente Palladium-Verbindungen katalysieren diesen Prozeß.

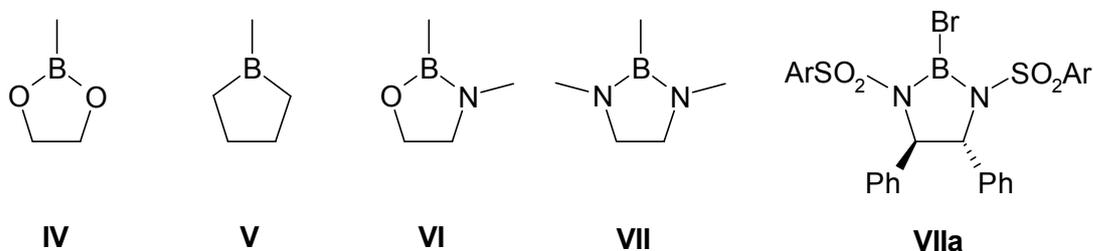
Bei der enantioselektiven Reduktion^[3, 4] von prochiralen Ketonen **I**, nach ihren Entdeckern Corey, Bakshi und Shibata auch CBS-Reduktion genannt, sind das Keton und das Hydrierungsreagenz BH_3 im katalytischen Komplex an spezifische Bindungsstellen des Oxazaborolidins **II'** (Koordinationszahl KZ = 4) gebunden. Nach Abspaltung der Reduktionsprodukte **III** steht das Oxazaborolidin **II** (KZ = 3) für einen neuen Katalysezyklus zur Verfügung.



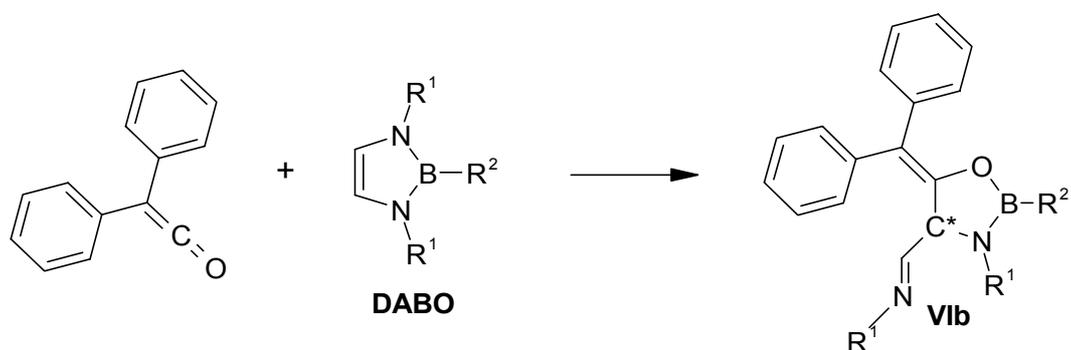
Die hohen Selektivitäten und die definierten Struktur-Wechselwirkungen zwischen Katalysator und Substrat zeigen Ähnlichkeit mit biochemischen enzymatischen Reaktionen. Der Katalysator **II** wird daher auch als „Chemzyme“^[5] bezeichnet.

Neben freien Boron-Säuren kommen häufig cyclische Organobor-Heterocyclen zur Anwendung. Grundstrukturen der Borheterocyclen für die Alkylierungen^[6] sind etwa die Ester der Boronsäuren, die 1,3,2-Dioxaborolane **IV**, für Hydroborierungen^[7] die Borolane **V** und für die Katalyse von Reduktionen, Alkyladditionen und Diels-Alder-Reaktionen^[4] die Oxazaborolidine **VI**. Besondere Bedeutung kommt dabei den jeweiligen chiralen Vertretern als Katalysatoren für die stereoselektive Synthese zu. Die 1,3,2-Diazaborolidine **VII** dagegen werden bisher

nur selten als Reagentien eingesetzt, obwohl einzelne Beispiele wie die Verwendung des Diazaborolidins **VIIa** als enantioselektiver Katalysator in Aldol-Reaktionen^[8] existieren. Ein Grund für die Unterrepräsentation der 1,3,2-Diazaborolidine und -borole ist sicherlich auch die bisher geringe Anzahl bekannter chiraler Vertreter dieser Verbindungsklassen.



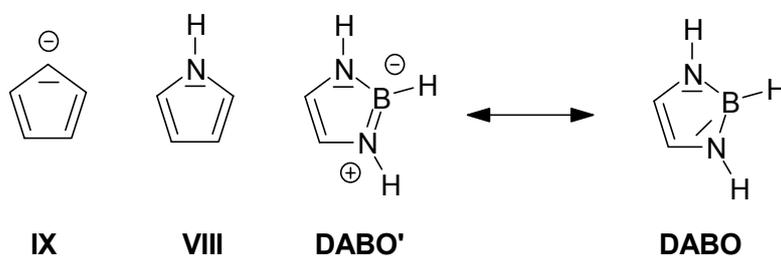
Die vorliegende Arbeit erweitert das Spektrum der chiralen Borstickstoffheterocyclen um die chiralen 1,3,2-Diazaborole **VIIIb** = **DABO**. Desweiteren wird ihre diastereoselektive Umsetzung zu den neuartigen 1,3,2-Oxazaborolidinen **VIb** untersucht.



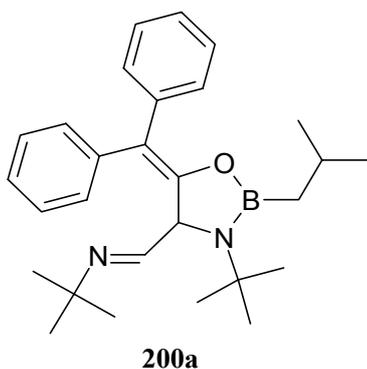
1.2 1,3,2-Diazaborole

1.2.1 Nomenklatur und BN-/CC-Analogie der 2,3-Dihydro-1*H*-1,3,2-diazaborole

Der formale Ersatz einer CC- durch eine BN-Doppelbindungseinheit im Pyrrol **VIII** führt zu den 2,3-Dihydro-1*H*-1,3,2-diazaborolen **DABO**. Die Bezeichnung setzt sich aus dem Namen des entsprechenden maximal ungesättigten Heterocyclus sowie der Angabe der ungesättigten „hydrierten“ Ringatome zusammen^[9]. Die in der älteren Literatur für die **DABO** verwendete Bezeichnung Δ^4 -1*H*-1,3,2-Diazaboroline wurde von der IUPAC bis 1979 nach der Regel für partiell gesättigte Fünfringe empfohlen^[10]. Die zwitterionische Mesomeriestruktur **DABO'** zeigt die zum Cyclopentadienid **IX** und zum Pyrrol **VIII** isoelektronische Struktur.



Für die Oxazaborolidine wird in dieser Arbeit vom IUPAC-Namen abgewichen, da nach IUPAC und CAS-Systematik die Oxazaborolidinringe als radikalische Reste der Borsubstituenten bezeichnet werden. Z.B. für **200a**:



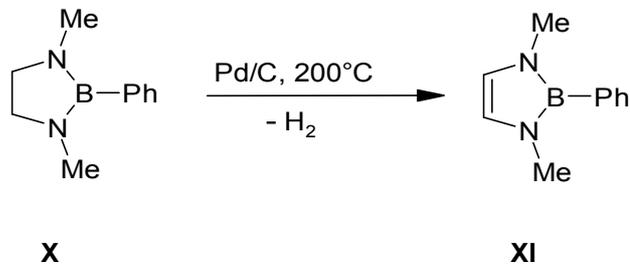
IUPAC / CAS-Nomenklatur:

[1-(5-Benzhydryliden-3-*tert*-butyl-2-*iso*-butyl-[1,3,2]oxazaborolidin-4-yl)-meth-(E)-yliden]-*tert*-butylamin **200a**.

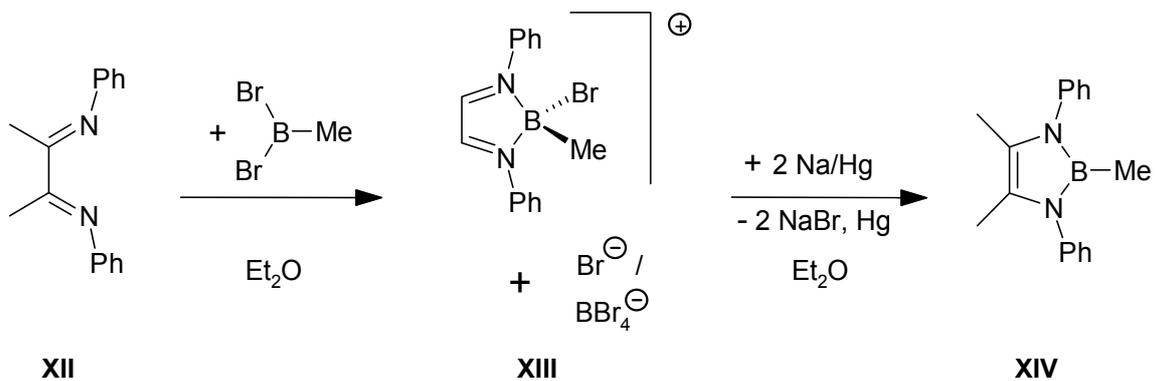
In dieser Arbeit wird das Oxazaborolidin als Molekülteil höchster Priorität gewählt: 4-(*rac*)-5-Benzhydryliden-2-*iso*-butyl-3-*tert*-butyl-4-(E)-N-(*tert*-butyl)iminomethyl-1,3,2-oxazaborolidin **200a**.

1.2.2 Darstellung der 1,3,2-Diazaborole **DABO**

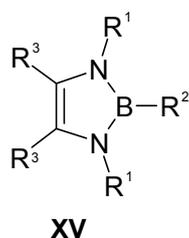
Die Darstellung des ersten 2,3-Dihydro-1*H*-1,3,2-diazaborols **XI** gelang durch katalytische Dehydrierung von 1,3-Dimethyl-2-phenyl-1,3,2-diazaborolidin **X**^[11]:



Zeitgleich wurde von Weber und Schmid eine reduktive Synthese entwickelt^[12]. Die Umsetzung von Diacetyldianil **XII** mit Dibrommethylboran in *n*-Hexan führte zu einem Boroliumsalz **XIII**, das mit Natriumamalgam in Diethylether zum 1,3,2-Diazaborol **XIV** reduziert wurde.

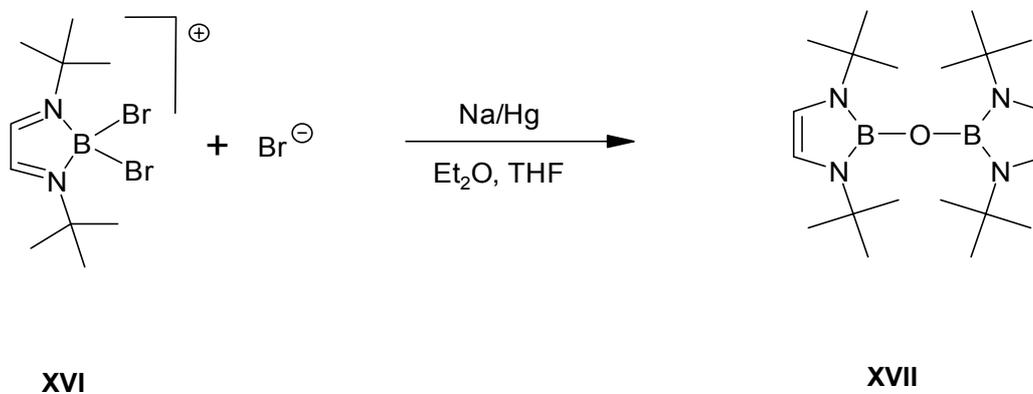


Im Folgenden wurde eine Reihe von 2-Methyl- und 2-Phenyl-1,3,2-diazaborolen **XV** dargestellt. Neben der präparativ einfacheren reduktiven Methode ^[13, 14] kam zur Synthese sterisch weniger stark abgeschirmter Verbindungen (kleinere Reste R¹) die oxidative Dehydrierung^[15] zum Einsatz.

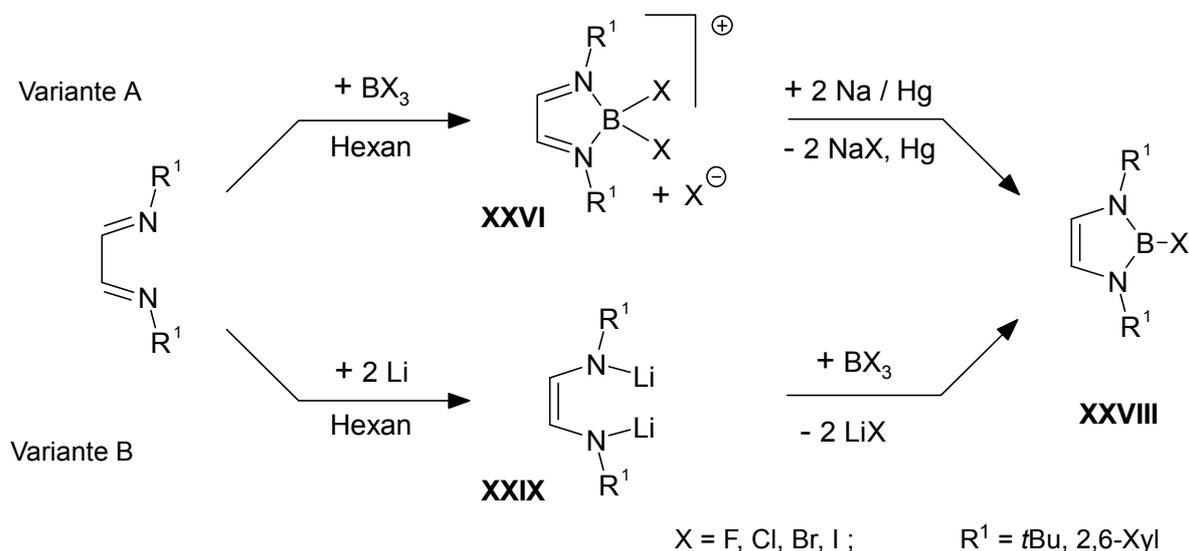


XV	reduktiv (Na/Hg in Et ₂ O) ^[13, 14]				oxidativ (Pd/C) ^[15]					
	H		Me		H					
R ³					Me	Et	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr / H	<i>t</i> Bu / H	SiMe ₃ / H
R ¹	<i>t</i> Bu	SiMe ₃	Ph	Ph	Me					
R ²	Me	Me	Me	Ph	Me					

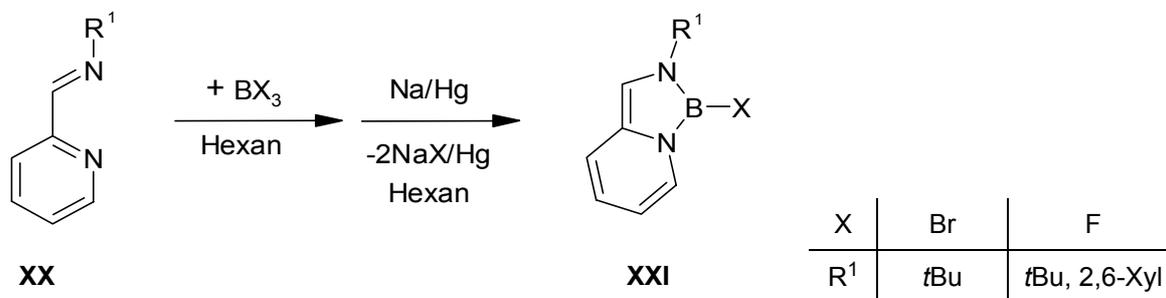
Versuche der Reduktion eines 2,2-Dibrom-diazaboroliumbromids **XVI** in etherischen Lösemitteln führten aufgrund der hohen Sauerstoffaffinität des Bors zu den Diazaborolyloxanen **XVII**^[16] :



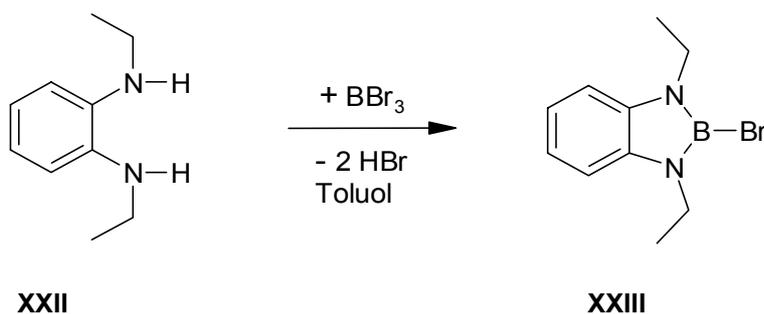
Ende der 1990er Jahre konnte der reduktive Syntheseweg durch Verwendung von inerten Kohlenwasserstoffen als Reaktionsmedium auf die Darstellung der 2-Halogen-1,3,2-diazaborole **XXVIII** [16, 17] erweitert werden. Grundsätzlich möglich sind zwei Varianten, die sich in der Reihenfolge von Cyclokondensation und Reduktion unterscheiden.



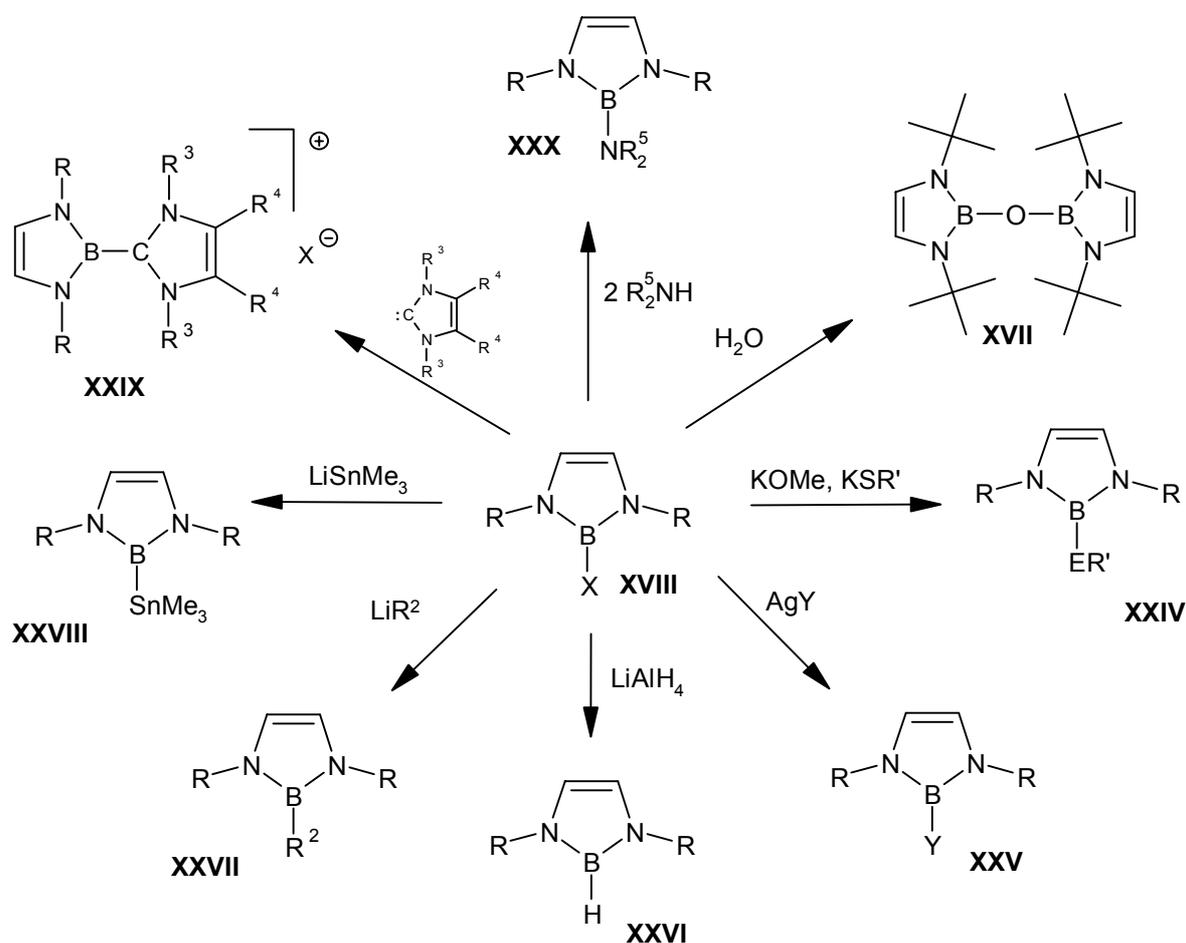
Die Übertragung der Variante A des reduktiven Synthesewegs auf die 2-Pyridin-carbaldimine **XX** führt zu den 2-Halogen-1,2-Dihydro[1,3,2]diazaborol[1,5-*a*]pyridinen **XXI** [18]:



Im Gegensatz dazu erfolgte die Synthese des 1,3,2-Benzodiazaborol **XXIII** ohne Redox-Schritt direkt durch Kondensation des N, N'-Diethyl-1,2-phenylendiamin **XXII** mit Bortribromid [19]:



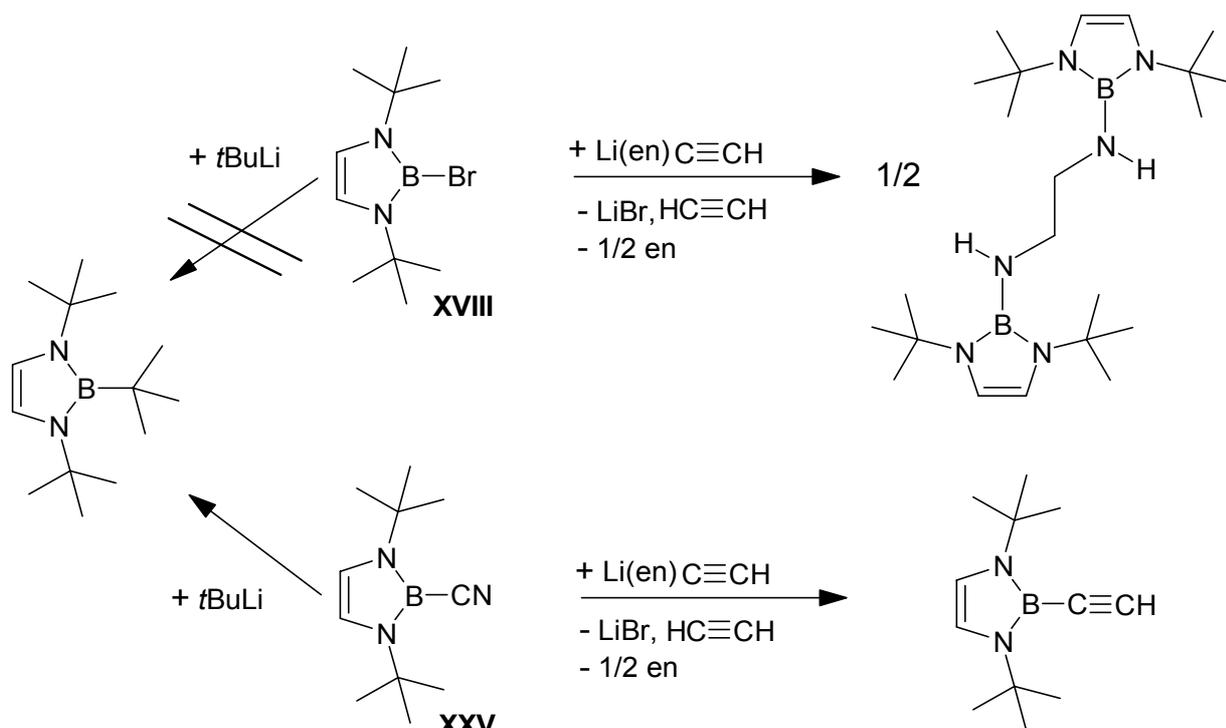
Die Halogenborole eignen sich als Ausgangsmaterial für eine Vielzahl weiterer Diazaborole. Am umfangreichsten untersucht sind die nucleophilen Substitutionen der 2-Halogen-1,3,2-diazaborole **XXVIII**. Mit Wasser konnte gezielt das Diazaborolyloxan **XVII** dargestellt werden^[16] und mit Metall-Methanolat und -Thiolaten die Ethoxy- und Alkylsulfid-diazaborole **XXIV**^[19]. Die Umsetzung mit Cyanid, Cyanat und Thiocyanat führt zu den Pseudohalogen-diazaborolen **XXV**^[17], mit Lithiumaluminiumhydrid zu den Hydrodiazaborolen **XXVI**^[20], mit Lithiumalkylen zu den Alkyldiazaborole **XXVII**^[20], mit Trimethylstannylithium zum Stannyldiazaborol **XXVIII**^[20], mit Arduengo-Carbenen zu den Diazaborolyimidazoliumsalzen **XXIX**^[16], sowie mit Aminen zu den Aminodiazaborolen **XXX**^[21].



X = Cl, Br, I ; R = *t*Bu, 2,6-Xyl ; R' = Alkyl, Aryl ; Y = CN, OCN, SCN ; R² = Alkyl ; R³/R⁴/R⁵ = Alkyl, E = O, S.

Untersuchungen an den mehrkernigen aromatischen Halogenborolen **XXI** und **XXIII** zeigten ein entsprechendes Verhalten^[18, 19].

Eine Alternative zur Halogenid-Substitution bieten die Pseudohalogenide. Das Cyanodiazaborol **XXV** zeigte eine im Vergleich mit dem Bromdiazaborol **XVIII** erhöhte Reaktivität gegenüber Lithiumorganyle. Im Fall der Umsetzung mit Ethynyllithium/Ethylendiamin-Komplex war die bevorzugte Reaktion des Bromdiazaborols die Aminolyse^[21], das Cyanodiazaborol **XXV** zeigte die entgegengesetzte Selektivität und es entstand das Ethinyldiazaborol^[20].



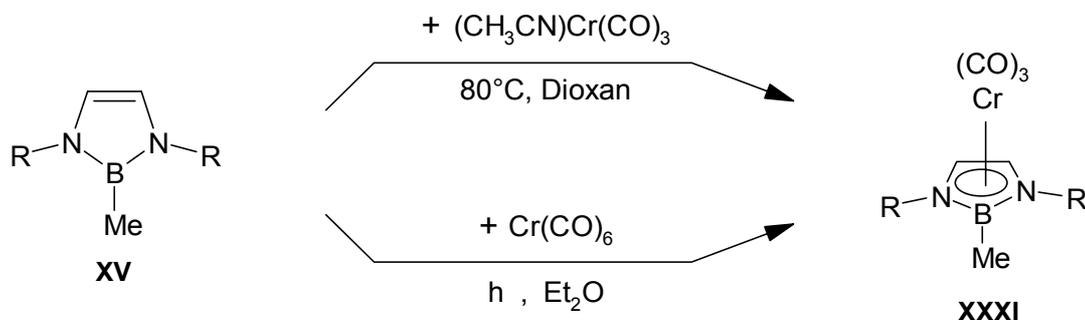
Mit *tert*-Butyllithium führte nur die Umsetzung mit dem Cyanodiazaborol **XXV** zum 1,2,3-Tri-*tert*-butyl-1,3,2-diazaborol.

1.2.3 Eigenschaften der 1,3,2-Diazaborole

Die Molekülstrukturen einiger 1,3,2-Diazaborole^[15-22] wurden durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt und zusammenfassend^[15, 23] diskutiert. Charakteristisch ist der planare 1,3,2-Diazaborolring mit zwei B-N-Bindungen der Bindungsordnung 1,5, einer C=C-Doppelbindung und zwei verkürzten C(sp²)-N(sp²) Einfachbindungen.

Im Vergleich mit dem isoelektronischen Pyrrol **VIII** ist die Delokalisierung der π -Elektronen in den 1,3,2-Diazaborolen schwächer ausgeprägt, führt aber im Vergleich mit den entsprechenden 1,3,2-Diazaborolidinen **VII** zu einer gleichmäßigeren Verteilung der Elektronendichte und einer geringeren Polarität der BN-Bindung^[23].

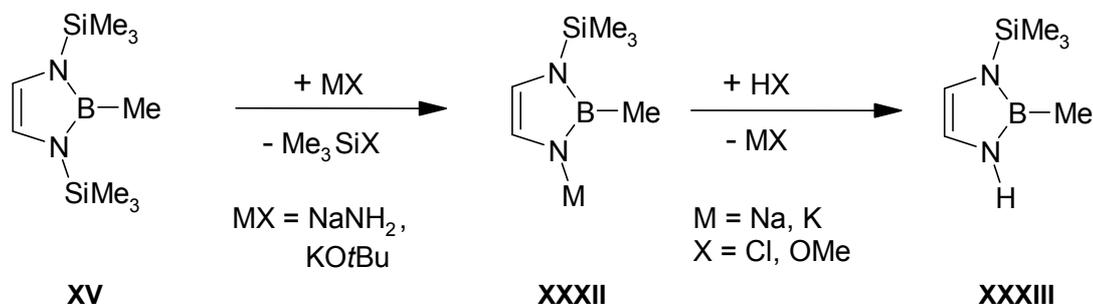
Aufgrund der Analogie zu den isoelektronischen Molekülen Cyclopentadienid **IX** und Pyrrol **VIII** stand zuerst die Untersuchung der 1,3,2-Diazaborole **DABO** als 6π -Elektronenliganden in Metallkomplexen im Mittelpunkt. Die Umsetzung einer Reihe von 2-Methyl-1,3,2-diazaborolen **XV** mit neutralen Chromcarbonylkomplexen ergab die durch die Borolringe pentahapto-koodinierten Chromkomplexe **XXXI**^[15].



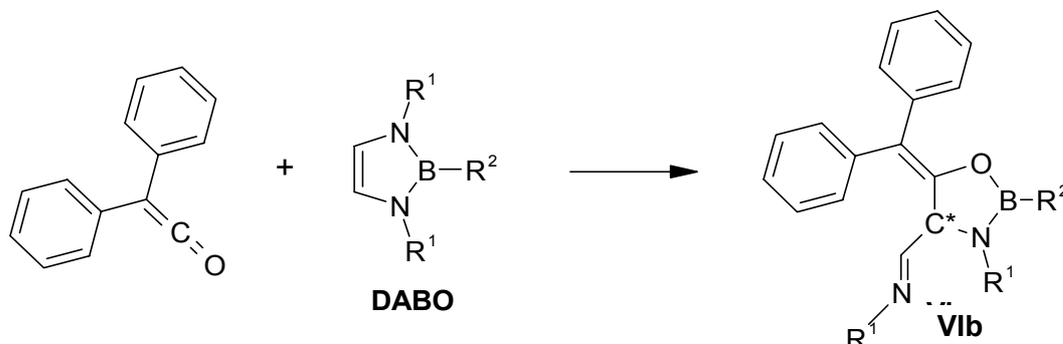
Im Unterschied zu den organischen Analoga **IX** und **X** sind die Diazaborole **XV** jedoch schwache Komplexliganden und werden von anderen 6π -Elektronenliganden wie z.B. Mesitylen aus den Komplexen verdrängt. Die Chromkomplexe **XXXI** zeigten bei Raumtemperatur bereits nach wenigen Tagen Zersetzungserscheinungen^[15].

Im Unterschied zur umfangreichen exocyclischen Reaktivität am Boratom sind aufgrund der fehlenden Funktionalisierung bisher nur wenige Umsetzungen an den Stickstoff- und Kohlenstoffatomen der Diazaborolringe bekannt.

Eine mögliche Funktionalisierung der Stickstoffatome durch Trimethylsilylsubstituenten wurde bereits 1981 von Schmid^[14] vorgestellt. Die Umsetzung der 1,3-Bis(trimethylsilyl)-1,3,2-diazaborole **XV** mit starken Alkali-Basen^[15] ergab die Alkali-Amide **XXXII**, die mit protischen Reagentien zum 1-Hydro-Derivat **XXXIII** umgesetzt werden konnten.



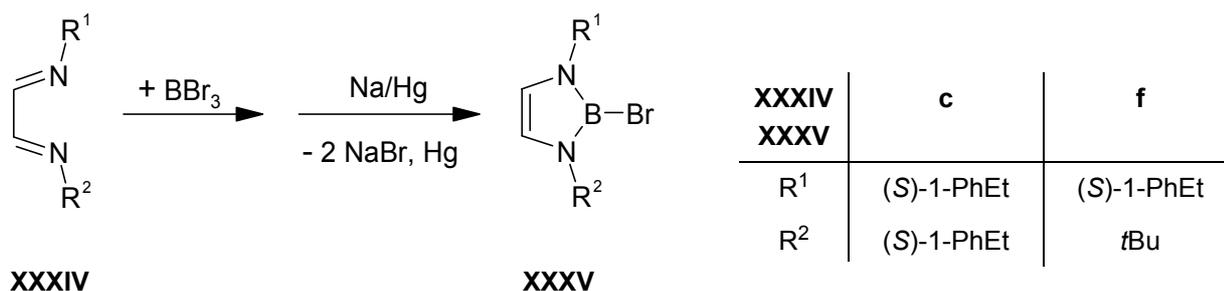
Alle bisher genannten Umsetzungen waren Substitutionen am dreibindigen Bor. Äquimolare Mengen an Diphenylketen hingegen addierten an die 2,3-Di-*tert*-butyl-1,3,2-diazaborole **DABO** unter Öffnung des Diazaborol-Ringes und unter Bildung der 1,3,2-Oxazaborolidine **VIb**^[24].



Die Umsetzung erfolgt durch eine polare 1,3-Addition des nucleophilen Ketensauerstoffs an das Boratom und des elektrophilen Keten-Carbonylkohlenstoffs an die Doppelbindung des Diazaborols. Bei diesem Schritt entsteht die Chiralität des Kohlenstoffs an Position 4 des Oxazaborolidins. Seine absolute Konfiguration entscheidet sich dadurch, an welchem Kohlenstoffatom der elektrophile Angriff erfolgt. Da in den bisher verwendeten achiralen Diazaborolen beide Ring-Kohlenstoffatome äquivalent sind, entstand jeweils das racemische Gemisch.

1.2.4 Chirale Diazaborole

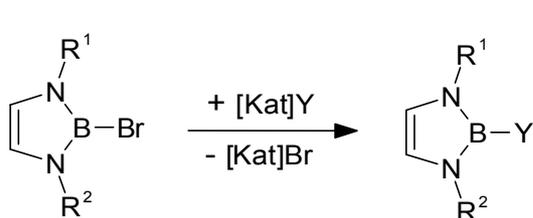
Bereits in früheren Arbeiten wurde versucht, eine Chiralität über die Verwendung enantiomerenreinen 1-Phenylethylamins in der Diazabutadiensynthese einzuführen. Die Anwendung des reduktiven Syntheseweges auf die Diazabutadiene **XXXIVc,f** führte zu den chiralen Bromdiazaborolen **XXXVc,f**^[25].



XXXIV

XXXV

Die Verbindungen zeigten sich jedoch nicht stabil, **XXXVc** konnte nicht analysenrein isoliert werden und frisch destilliertes farbloses **XXXVf** zersetzte sich innerhalb eines Tages bei Raumtemperatur zu einem braunen, nicht identifizierbarem Öl. Durch geeignete Substituenten konnte eine Reihe von stabileren chiralen Diazaborolen **c**^[26] und **f**^[35] synthetisiert werden.

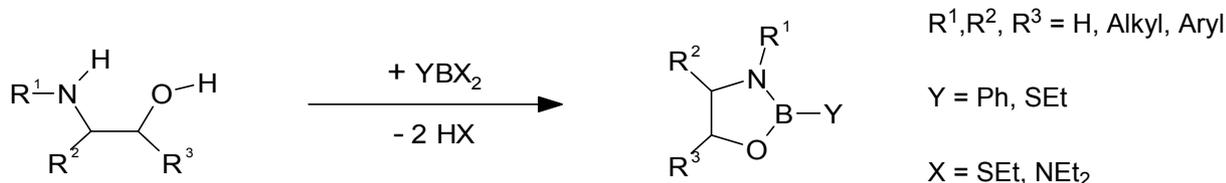
**XXXVc,f**

	R ¹	R ²	[Kat]	Y
XXXVIc	(S)-1-PhEt	(S)-1-PhEt	Li	SnMe ₃
			Ag	CN
			LiAl	H
XXXVIIc	(S)-1-PhEt	<i>t</i> Bu	H	NH <i>t</i> Bu
			H	(S)-NH-(1-PhEt)
			Li	Me

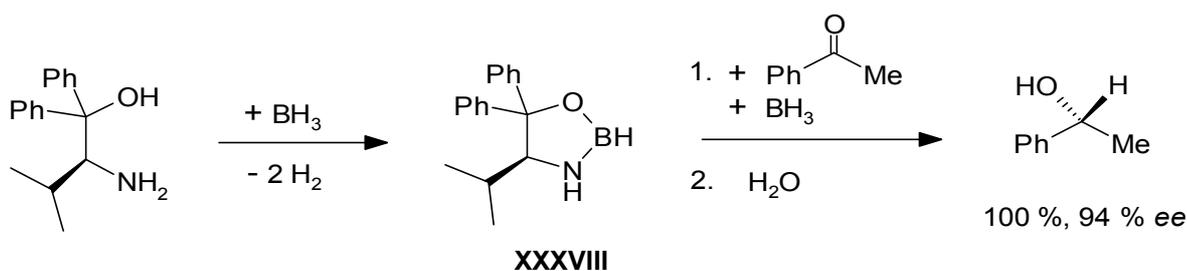
Dabei zeichneten sich das Stannylderivat **XXXVIc**^[26] sowie das *tert*-Butylaminodervat **XXXVIIc**^[25] durch besondere Stabilität aus.

1.2.5 Oxazaborolidine

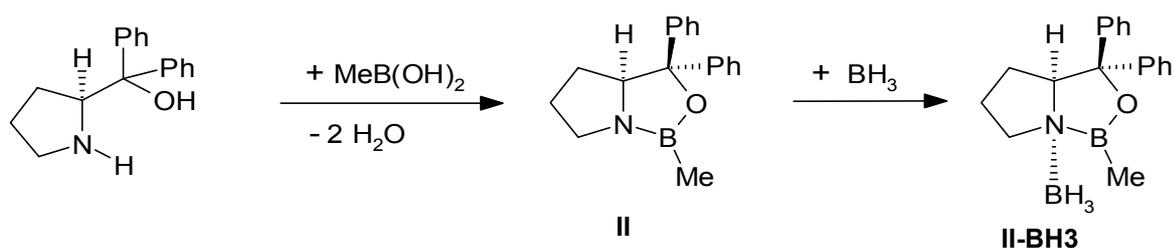
Die ersten 1,3,2-Oxazaborolidine wurden 1975 von Cragg und Weston durch die Kondensation von Aminoalkoholen mit Boron- oder Borsäurederivaten YBX_2 dargestellt^[27].



Itsuno^[29] stellte eine enantioselektive Reduktion von Ketonen mit Borwasserstoff in Anwesenheit eines chiralen Aminoalkohols vor. Corey, Bakshi und Shibata^[28] identifizierten und isolierten das chirale 1,3,2-Oxazaborolidin **XXXVIII** als Urheber der Stereoselektivität.



Durch Kondensation des cyclischen Aminoalkohols (*S*)-Diphenylhydroxymethyl-pyrrolidin mit Methylboronsäure konnte auf einfachem Weg das Oxazaborolidin **II** hergestellt werden^[3]. Aufgrund des starren Molekülgerüsts zeigte **II** gegenüber Oxazaborolidin **XXXVIII** eine weiter erhöhte Enantioselektivität. Ein detaillierter Mechanismus (siehe 1.1), der nach ihren Entdeckern benannten CBS-Reaktion, beschreibt Aktivierung und sterische Fixierung der Edukte in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Die Anbindung des Borwasserstoffs im „katalytischen Komplex“ **II'** (siehe 1.1) konnte durch Röntgenstrukturanalyse der kristallinen Verbindung **II-BH3** aufgeklärt werden.



Nach der Entdeckung, daß die von Prolin abgeleiteten Oxazaborolidin-Katalysatoren bei der Reduktion von Ketonen mit Borwasserstoff hohe Enantioselektivitäten bewirken, wurden viele weitere bicyclische Oxazaborolidine hergestellt, um über die Variation aller struktureller Komponenten die optimale Enantioselektivität zu erreichen^[4]. Besondere Bedeutung haben dabei die Ringstruktur, die die Fixierung des Reduktionsmittels beeinflusst, sowie der exocyclische Borsubstituent. Die Wechselwirkungen dieses Substituenten mit den unterschiedlichen Resten am Carbonylzentrum bewirken die Orientierung des Ketons im Komplexierungsschritt und damit die Enantioselektivität der Reduktion. Neben der Methylgruppe kamen *n*-Alkyl-^[30, 31], Allyl-^[32], β -verzweigte Alkylgruppen-^[33] **XXXIX** zum Einsatz. Im allgemeinen üben diese Gruppen einen sterischen Effekt aus und beeinflussen so die Selektivität der Ketonbindung. Substituenten wie die Trimethylsilylmethyl-^[34] **XL** oder *para*-substituierte Phenylgruppen^[35] können darüber hinaus durch Wechselwirkung mit entfernteren Teilen des Ketons zusätzlichen Einfluß nehmen.



Neben der breiten Anwendung bei der CBS-Reduktion von Ketonen^[4], kommen chirale 1,3,2-Oxazaborolidine als enantioselective Katalysatoren bei der Addition von Diethylzink an Aldehyde^[36], in Diels-Alder-Reaktionen^[37-39] oder in Aldol-Reaktionen^[30] zum Einsatz.

2. Aufgabenstellung

Bei der 1,3-dipolaren Addition von Diphenylketen an 1,3,2-Diazaborole **DABO** entstehen grundsätzlich 1,3,2-Oxazaborolidine **VIb** mit einem chiralen Kohlenstoff an Ringposition 4. Ohne chirale Induktion entsteht ein Racemat. Folgende Wege zur Beeinflussung der Diastereoselektivität sind denkbar:

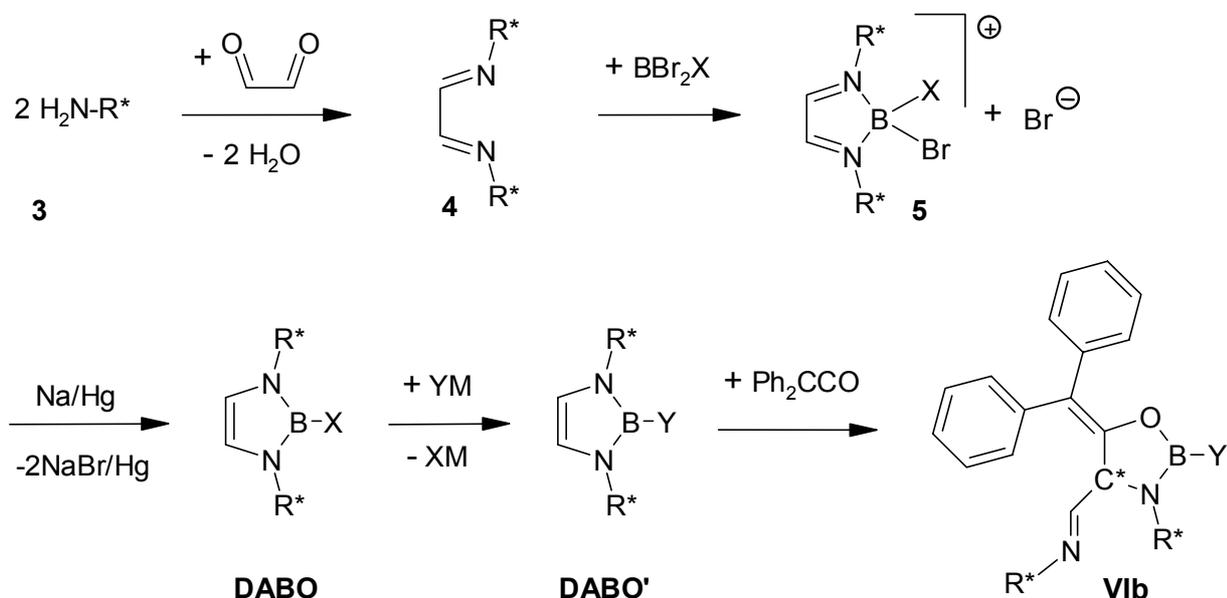
Weg 1: Einsatz chiraler Borole mit chiralen Substituenten: a) in 1,3-Position am Stickstoff, b) in 2-Position am Bor, c) in 4,5-Position am Kohlenstoff

Weg 2: Verwendung chiraler Ketene

Weg 3: Verwendung chiraler Auxiliare, z.B. eines chiralen Lösungsmittels.

Die Aufgabe dieser Arbeit ist die diastereoselektive Synthese chiraler Oxazaborolidine **VIb** auf den Wegen 1a) und 1b).

Weg 1a) beginnt mit der Umsetzung chiraler primärer Amine **3** mit Glyoxal zu den chiralen Diazabutadienen **4**. Die Addition von Bordihalogeniden ergibt Diazaboroliums Salze **5**, die mit Natriumamalgam zu den chiralen Diazaborolen **DABO** reduziert werden. Die chiralen 2-Halogen-1,3,2-Diazaborole (X = Br, Cl, I) können durch Substitution am Boratom noch vielfältig funktionalisiert werden. Ziel ist die Untersuchung der Diastereoselektivität der Umsetzung der chiralen Diazaborole **DABO'** mit Diphenylketen zu den chiralen Oxazaborolidinen **VIb**.



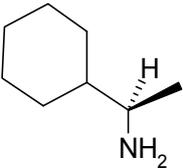
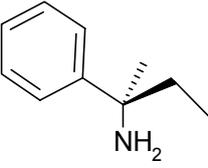
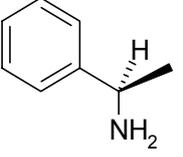
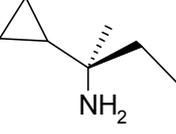
$\text{R}^* = \text{chirales Alkyl}, \text{X} = \text{Br, Alkyl}, \text{Y} = \text{Br, H, CN, NR}_2, \text{Alkyl}, \text{M} = \text{Li, Ag, H}$

Weg 1b) verläuft analog unter Verwendung achiraler primärer Amine **3** und Einführung der Chiralität durch einen chiralen Substituenten Y.

3. Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse

3.1 Chirale primäre Amine 3

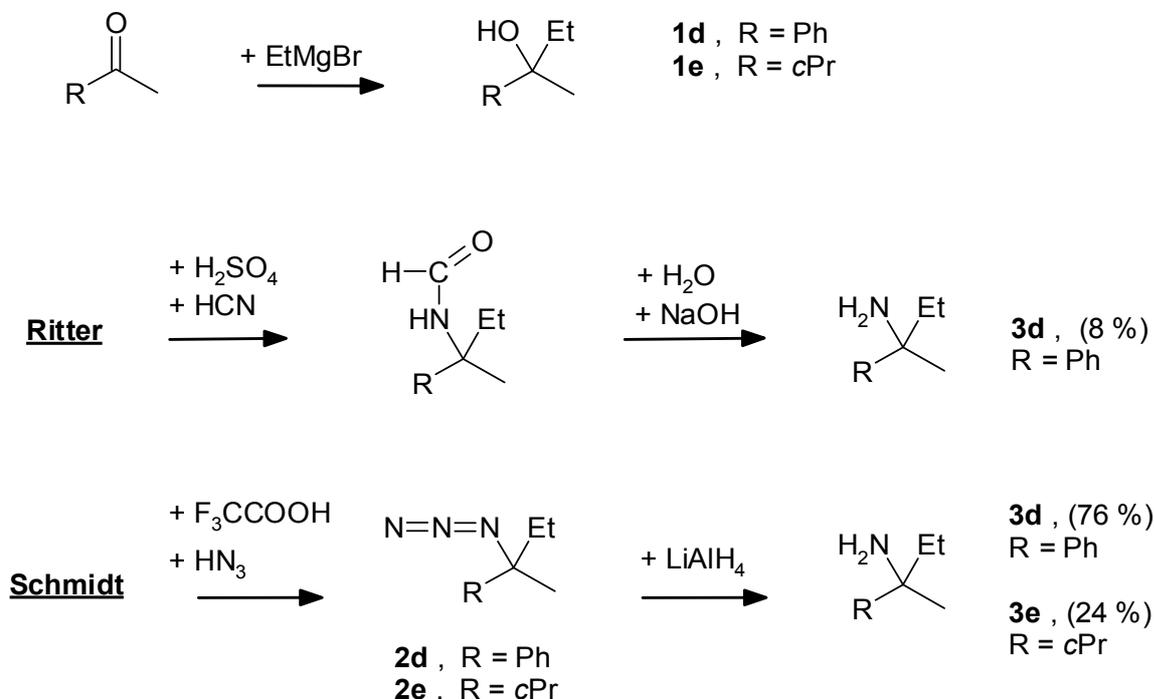
Die in dieser Arbeit verwendeten primären Amine **3a-e** unterscheiden sich durch einen tertiären oder quartären α -Kohlenstoff. Das achirale *tert*-Butylamin **3a** dient zur Synthese achiraler Referenz-Verbindungen. Die chiralen Amine **3b** und **3c** haben ein tertiäres α -C-Atom und beeinflussen dadurch die Eigenschaften der entsprechenden Diazaborole bei der Umsetzung zu den Oxazaborolidinen ungünstig (s. Kap. 3.5.6). Chirale primäre Amine mit quartärem α -C-Atom stehen kommerziell nicht zur Verfügung.

α -C	tertiär	quartär
achiral		 <i>tert</i> -Butylamin 3a
chiral	 (S)-1-Cyclohexylethylamin 3b	 2-Phenyl-2-butylamin 3d
	 (S)-1-Phenylethylamin 3c	 2-Cyclopropyl-2-butylamin 3e
	enantiomerenrein käuflich	Synthese des racemischen Amin über Ritter-/Schmidt-Reaktion

Daher wird in dieser Arbeit ein effizienter Syntheseweg zur Darstellung der chiralen Amine **3d** und **3e** mit quartärem α -Kohlenstoff entwickelt. Verbindungen **1d**^[40], **2d**^[41], **3d**^[42] und **1e**^[43] sind bereits literaturbekannt. Ihre Synthese wird in dieser Arbeit durch Kombination verschiedener Methoden verbessert.

2-Phenyl-2-butylamin **3d** wird nach Literatur^[42] durch die Ritter-Reaktion des 2-Phenyl-2-butanol **1d** mit Acetonitril und anschließender Verseifung mit einer Ausbeute von 17 % synthetisiert. Eine Variante^[40] mit Blausäure als nucleophilem Stickstoffreagenz erreicht bei homologen Alkoholen Ausbeuten bis zu 23 % quartäres Amin. Durch Verwendung von Acetonitril konnte in dieser Arbeit kein Produkt, durch Anwendung der Blausäuremethode 8 % **3d** gewonnen werden.

Effizienter ist die Umsetzung in einer Schmidt-Reaktion^[44, 45] des Alkohols **1d** mit Stickstoffwasserstoffsäure zum Azid **2d**. Anschließende Reduktion^[46] ergibt das Amin **3d** mit einer Ausbeute von 76 % bezogen auf den Alkohol.



Die Darstellung achiraler Cyclopropylalkylamine nach dieser Reaktionssequenz erfolgt in der Literatur^[47] mit Ausbeuten von etwa 60 % Amin. Eine Übertragung auf den chiralen Alkohol **1e** führt zu 28 % Ausbeute an Amin **3e**.

Die Racematspaltung von **3d** gelingt durch Umkristallisation der D-(*R*)-Mandelsäure-Salze in einem Wasser-Ethanol-Gemisch, die Ausbeuten an (-)-**3d** sind jedoch mit 8 % gering.

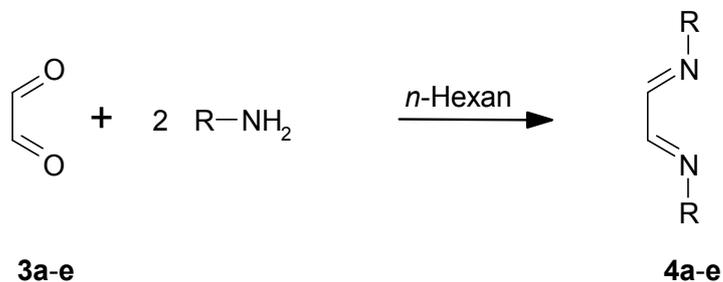
Die Darstellung und Reduktion der Azide **2d** und **2e** wird anhand der charakteristischen N₃-Bande bei 2095 cm⁻¹ IR-spektroskopisch verfolgt.

Die ¹H-NMR-Spektren der Amine **3d/3e** zeigen die zu erwartenden Signale mit starker Aufspaltung der diastereotopen Methylensignale zu Multipletts. Im ¹³C-NMR zeigen beide Amine das typische 2-Amino-2-*R*-butyl-Muster mit dem CH₂CH₃-Signal mit 8 ppm bei höchstem und dem NC-Signal mit 55/50 ppm bei tiefstem Feld.

3.2 Chirale 1,4-Diazabutadiene 4

Die bekannte Kondensation der Amine **3a**, **c**, **f** mit einem halben Äquivalent Glyoxal zu den Diazabutadienen **4a**^[48], **c**^[49], **f**^[25] läßt sich gut auf die Amine **3b**, **d**, **e** zur Darstellung der Diazabutadiene **4b**, **d**, **e** übertragen. Diese hier neu vorgestellten Diazabutadiene zeigen gegenüber

den bereits bekannten chiralen Diazabutadienen **4c** und **4f** eine deutlich höhere Stabilität und können durch Kristallisation (**4b, d**) oder Destillation (**4e**) aufgereinigt werden.



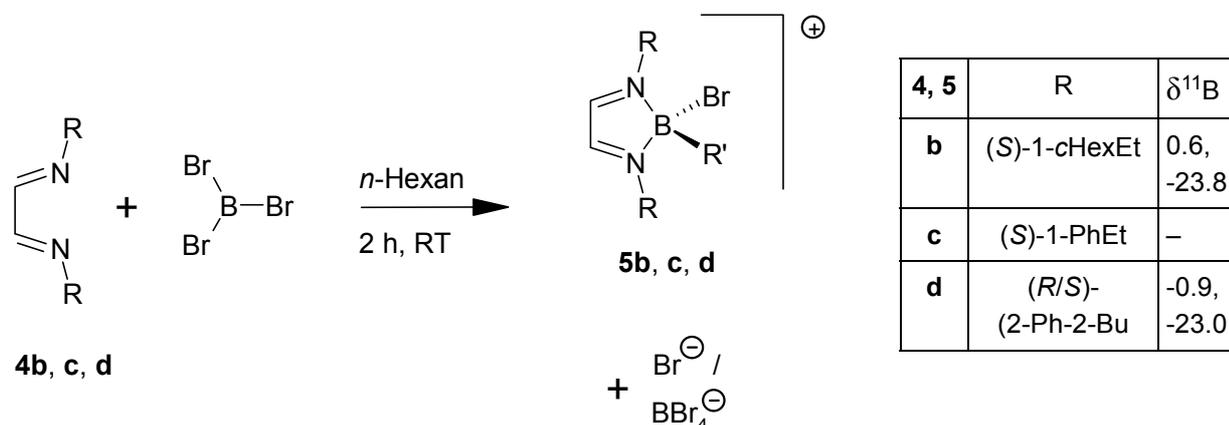
3,4	a	b	c	d	e	f
NR						
$\alpha_D^{25}(\mathbf{4})$	–	+ 34°	-143°	+ 7°	Racemat	- 2° (pur)
Typ (4)	farblose Kristalle	farblose Kristalle	braunes Öl	farblose Kristalle	gelbe Flüssigkeit	gelbe Flüssigkeit

Im $^1\text{H-NMR}$ in Deuteriochloroform zeigen die 1,4-Diazabutadiene **4a-f** ein charakteristisches Signal der Protonen in 2,3-Position im engen Bereich von 7.89 - 8.06 ppm. Ausgenommen von zwei Dubletts für **4f** wird jeweils ein scharfes Singulett beobachtet. Im $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR werden für die entsprechenden Ketimin-Kohlenstoffatome Signale im Bereich von 159-162 ppm beobachtet. Im IR-Spektrum verursacht die Ketimino-Gruppe eine charakteristische starke Bande bei 1620-1640 cm^{-1} [$\nu(\text{C}=\text{N})$].

3.3 Chirale Diazaboroliumsalze

3.3.1 2,2-Dibrom-1,3,2-diazaboroliumsalze **5**

Gleichzeitiges Zutropfen äquimolarer Mengen der Diazabutadiene **4b-d** und Bortribromid ergibt die 2,2-Dibrom-1,3,2-diazaboroliumsalze **5b-d**.



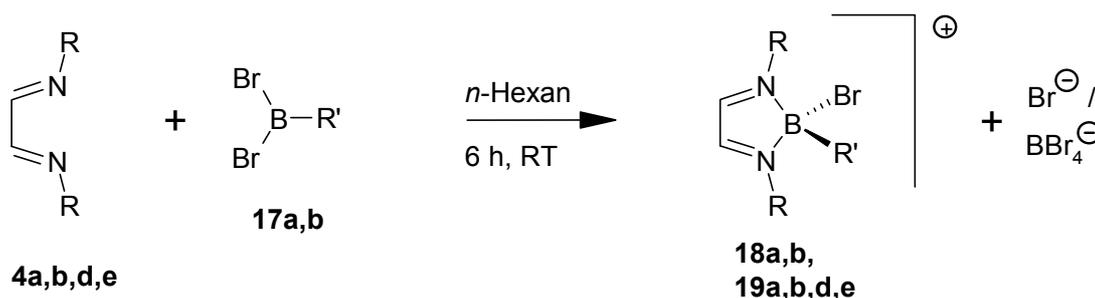
Charakteristisch für diese Verbindungen ist die stark saure Reaktion mit Feuchtigkeit und ihre intensive Farbigkeit. Da ihre Löslichkeit in unpolaren Lösemitteln sehr schlecht ist und es in polaren Lösemitteln zur Zersetzung kommt, konnten von diesen Verbindungen keine Kristalle gezüchtet werden. Dies stimmt mit dem Verhalten der in der Literatur^[12, 13] bereits bekannten Diazaboroliumsalze überein. Aufgrund wechselnder Anteile von Bromid und Tetrabromborat als Anionen der Salze **5b-d** konnten keine reproduzierbaren Elementaranalysen erhalten werden.

Zudem war die Aufnahme von Massenspektren nicht möglich.

Die Charakterisierung der Diazaboroliumsalze basiert auf den NMR-spektroskopischen Daten. Charakteristisch sind im ^{11}B -NMR-Spektrum zwei Signale, bei etwa 0 ppm für das Borolium-Boratom und bei -24 ppm ein scharfes Singulett deutlich kleinerer Intensität für das Tetrabromborat. Da Elektronendichte vom Stickstoff des Diazabutadiens zum Bor übertragen wird, zeigt sich im ^1H -NMR das Singulett für das Proton in 4,5-Position bei $\delta = 9.12$ ppm tieffeldversetzt. Das entsprechende Kohlenstoffatom dagegen wird bei höherem Feld $\delta = 147$ ppm beobachtet. Für das Diazaboroliumsalz **5d** werden im ^{11}B -NMR-Spektrum zwei scharfen Signale für das Borolium- und das Tetrabromborat gefunden. Von **5c** konnten keine brauchbaren NMR-Spektren erhalten werden.

3.3.2 2-Alkyl-2-brom-1,3,2-diazaboroliums Salze **18** und **19**

Die Darstellung der 2-Alkyl-2-brom-diazaboroliums Salze **18a, b** und **19a, b, d, e** aus **4** und den Alkyldibromboranen **17a, b** ^[50, 51] erfolgt analog zu **5**. Es entstehen intensiv orangefarbene Boroliums Salze, die jedoch durch Filtration nur unvollständig aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden können. Die weiteren Umsetzungen werden daher mit dem anfallenden Produktgemisch durchgeführt.



	18a	18b	19a	19b	19d	19e
R'	17a = <i>t</i> Bu		17b = CH ₂ SiMe ₃			
R	<i>t</i> Bu	1- <i>c</i> HexEt	<i>t</i> Bu	1- <i>c</i> HexEt	2-Ph-2-Bu	2- <i>c</i> Pr-2-Bu
¹ H-NMR	9.17 (ppm) (CD ₃ CN)	9.65/9.73 (C ₆ D ₆)	8.79/9.2 (CDCl ₃)	–	–	–
¹¹ B-NMR	6.9 (ppm) (CD ₃ CN)	7.3, 33.4 (C ₆ D ₆)	6.7,10.5, 32.7 (CD ₃ CN)	32.0 (CD ₂ Cl ₂)	–	–

Die Löslichkeit der Reaktionsprodukte in *n*-Hexan nimmt erwartungsgemäß von **18a** bis **19e** mit der Größe der aliphatischen Kohlenwasserstoffsubstituenten am Ring zu. So können die Isobutyldiazaboroliums Salze **18** durch Filtration des Reaktionsgemisches isoliert werden. Von den Trimethylsilylmethyldiazaboroliums Salzen **19a** und **19b** werden nur noch geringe Mengen des charakteristisch stark gelbroten Diazaboroliums Salzes erhalten, vom „Salz“ **19e** wird keine Niederschlag gebildet, sondern nur eine trübe rote Lösung erhalten. **19d** dagegen fällt fast quantitativ als Feststoff aus.

Hinweise auf eine Strukturveränderung der 2-Alkyl-2-brom-1,3,2-diazaboroliums Salze mit steigender Größe der Substituenten liefern die ¹¹B-NMR-Signale. **18a** ergibt in Acetonitril ein Signal bei 6.9 ppm. Für **18b** wird ein Signal bei 7.3 ppm beobachtet. Zusätzlich ist ein breites Signal bei 32 ppm zu erkennen. Diese chemische Verschiebung weist auf dreifach koordiniertes Bor des Typs RB(NR'₂)Br und damit auf Struktur **18b'** hin. Das Signal für **19a'** bei 32.7 ppm

ist bereits deutlich größer als das für **19a** bei 6.7 ppm, neben dem sehr breiten Signal für **19b'** bei 32 ppm ist kein Signal für **19b** zu beobachten.

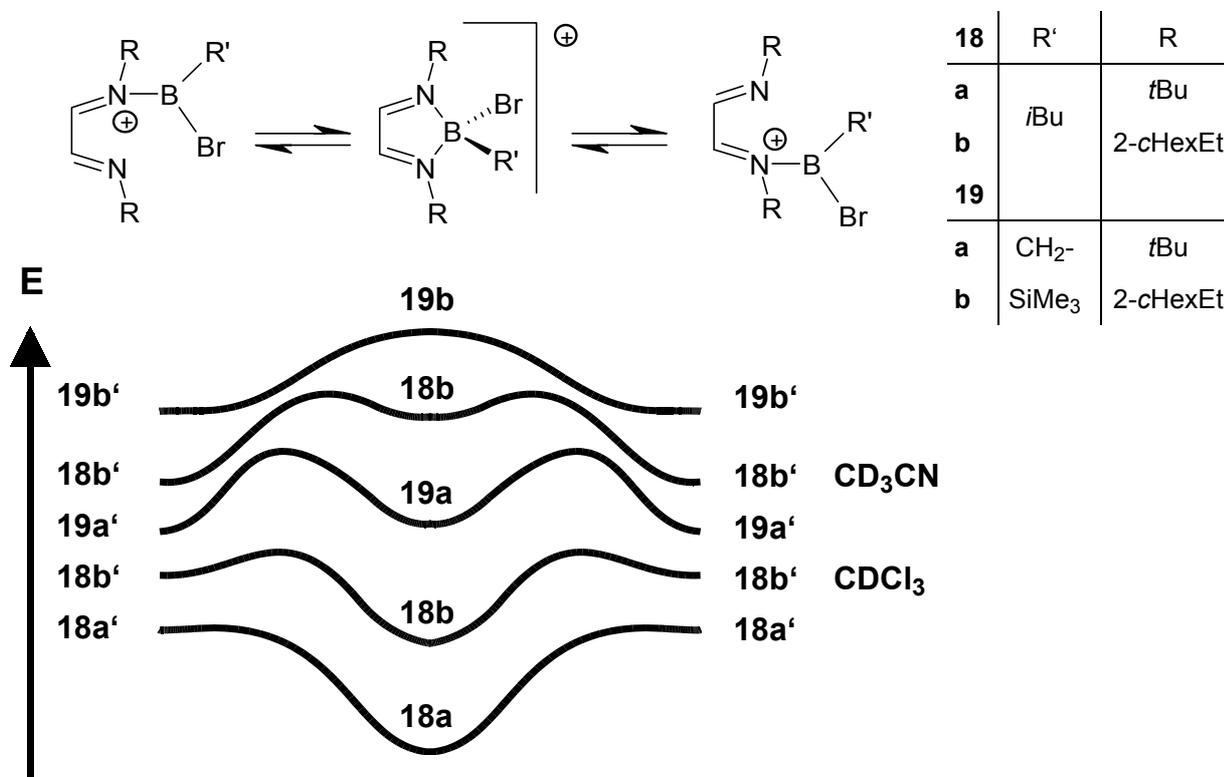


Abb. 3.01: Übergang von geschlossener zu offener Diazaborolium-Struktur mit steigendem sterischen Anspruch.

Das ¹H-Spektrum von **18a** zeigt mit einem Singulett bei 9.17 ppm für die Ringprotonen in 3,4-Position die erwartete Tieffeldverschiebung gegenüber dem Diazabutadien **4a**. Diese Tieffeldverschiebung ist auch für die Verbindungen **18b** und **19a** zu beobachten. Für diese beiden wird jedoch ein doppelter Signalsatz beobachtet. Für **18b** treten beiden Sätze in einem Abstand von 0.03 - 0.08 ppm aufgespalten mit einem Integralverhältnis von 1.0 : 1.0 auf. Für **19a** ist ebenfalls ein doppelter Signalsatz zu beobachten. Hier allerdings mit einer deutlich stärkeren Aufspaltung von bis zu 0.5 ppm in einen Tieffeldsatz **19aA** und einen Hochfeldsatz **19aB**. Das Integralverhältnis **19aA** : **19aB** zeigt eine starke Lösemittelabhängigkeit. Von einem Wert 10 : 6 für CDCl₃ sinkt es auf 10 : 60 für CD₃CN. Beide Sätze entsprechen der symmetrischen geschlossenen Struktur, für den **19aB**-Satz wird jedoch in beiden Lösemitteln zusätzlich ein Signal bei etwa 13.1 ppm mit einem Integral für 2 H gefunden, für das es noch keine Erklärung gibt.

Auch die ¹³C-NMR-Spektren für **18b** und **19a** zeigen zwei Signalsätze, wiederum mit einer relativ geringen Aufspaltung von 0.1 - 2.0 ppm für **18b** und einer stärkeren von 1.4 - 17.0 ppm für **19a**.

Die naheliegendste Erklärung dieser Befunde ist eine Zuordnung der doppelten ^1H - und ^{13}C -NMR-Signalsätze zu den Strukturen **18b** und **18b'** sowie **19a** und **19a'**. Eine sichere Zuordnung ist bei den gleich großen Integralen der ^1H -NMR-Spektrensätze von **18b** und **b'** nicht möglich. Dem in CD_3CN durch die Ergebnisse der ^{11}B -NMR-Spektren erwiesenermaßen als Hauptbestandteil vorliegenden **19a'** kann der mit größerem Integral gemessene Signalsatz **19aB** zugeordnet werden.

Struktur **19a'** ist jedoch zu unsymmetrisch für die gemessenen Signalsätze. Auf eine Erklärung dafür weisen die untypisch breiten Singulets der Ringprotonen im ^1H -NMR-Spektrum hin. Zusammen mit dem ^{11}B -NMR-Signal für trivalentes Bor passen sie zu einem auf der NMR-Zeitskala schnellen Wechsel der beiden Stickstoffe als einzähnige ($\sigma\text{-N}$, $2e$)-Donoren für das Boratom, wie er für Diazabutadien-Platin und -Palladiumkomplexe^[52] bekannt ist. Der Wechsel zwischen den beiden identischen Isomeren der offenen Struktur **18x'**/**19x'** erfolgt dabei über die Ringstruktur **18x**/**19x**. Mit steigendem sterischen Druck sinkt die Konzentration der Ringstruktur als Zwischenprodukt bei diesem Austausch, bis sie bei Diazaboroliumsalz **19b** nur noch als Übergangszustand durchlaufen wird und daher im NMR-Spektrum nicht mehr beobachtet werden kann.

Neben den beiden chiralen Kohlenstoffen in den Stickstoffsubstituenten ist in **18b** auch ein chirales tetraedrisch koordiniertes Boratom vorhanden. Damit könnten auch zwei Diastereomere von **18b** die Ursache der Signalaufspaltung sein. Für die achirale Verbindung **19a** kommt dies als Ursache der Signalaufspaltung jedoch nicht in Frage.

Trotz der unterschiedlichen Eigenschaften und spektroskopischen Befunde werden alle hier aufgeführten 2-Alkyl-2-brom-1,3,2-diazaboroliumsalze **18** und **19** durch Behandlung mit Natriumamalgam in guten Ausbeuten zu den Diazaborolen reduziert.

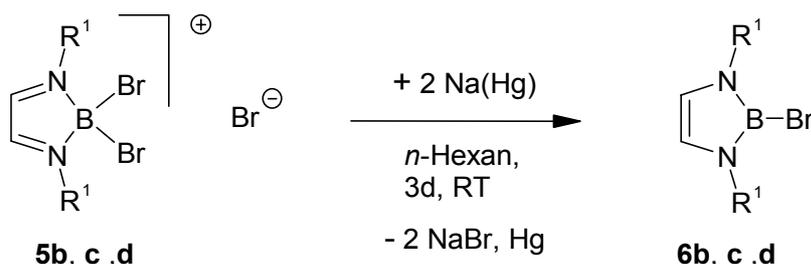
3.4 Chirale 1,3,2-Diazaborole

3.4.1 2-Brom-1,3,2-diazaborole **6**

Die Reduktion der Boroliumsalze **5b-d** durch mehrtägiges intensives Rühren in *n*-Hexan über einem flüssigen Natriumamalgam führt zu den Bromdiazaborolen **6b-d**.

Die öligen Rohprodukte können durch Heißluftdestillation zu farblosen Flüssigkeiten aufgereinigt werden. Farblose Kristalle von **6b** können aus *n*-Hexan- oder *n*-Pentanlösungen gezüchtet und bei 0°C unbegrenzt gelagert werden. Die Destillate von **6c, d** zersetzen sich sowohl in Substanz als auch in Lösung rasch zu heterogenen braunen Ölen. Verlässliche Elementaranalysen von **6c, d** wurden deshalb nicht erhalten.

Die NMR-Spektren zeigen mit ^{11}B -NMR-Signalen von 18.2 bis 19.0 ppm, ^1H -NMR-Signalen für die Ringprotonen bei 6.2 ppm und ^{13}C -NMR-Signalen für die Ringkohlenstoffe bei 115 ppm eine gute Übereinstimmung mit den charakteristischen Werten der bereits bekannten Bromdiazaborole **XVIII**^[16].



6	R	^{11}B -NMR δ	^1H -NMR δ (HC=CH)	
b	(S)-1-cHexEt	18.2	6.13	farblose Kristalle
c	(S)-1-PhEt	19.0	6.13	braunes Öl
d	(R/S)-2-Ph-2-Bu	19.0	6.25	grünes Öl

Die beobachteten Werte in den Massenspektren (EI) stimmen bis in die zweite Nachkommastelle mit den berechneten Molekulmassen überein. Zusammen mit den charakteristischen Isotopenmustern für bor- und bromhaltige Moleküle kann so die Summenformel des untersuchten Moleküls eindeutig bestimmt werden.

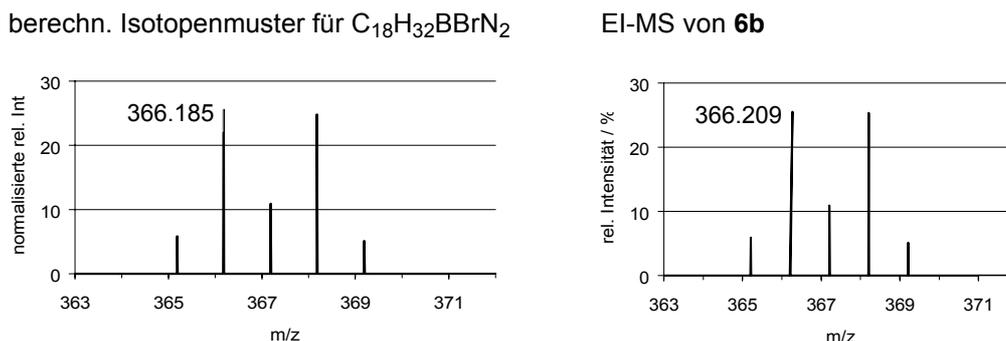


Abb. 3.02: Vergleich der berechneten Isotopenverteilung mit dem gemessenen EI-MS

Von Verbindung (*SS*)-**6b** werden beim langsamen Einengen einer Hexanlösung des Rohproduktes im Vakuum farblose, zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten.

Die Molekülstruktur von (*SS*)-**6b** zeigt einen planaren 1,3,2-Diazaborolring mit annähernd rechtwinklig dazu ausgerichteten 1-Cyclohexylethyl-Substituenten. Der Bor-Brom-Vektor liegt auf einer C₂-Achse. Die Bindungslänge B(1)–Br(1) von 1.930(2) Å entspricht ungefähr der Summe der Kovalenzradien^[53] von Bor (0.81 Å) und Brom (1.14 Å) und liegt damit im mittleren Bereich der für sp²-hybridisiertes Bor gefundenen Werte von 1.87(1) Å in [*i*Pr₃P=N–B(Br)–N=Pr₃BBBr₂]₂Br^[54] bis 2.00(1) Å in [(Me₂N)(Br)B]₂BNMe₂^[55].

Die Ringstruktur läßt sich in guter Übereinstimmung mit einer Reihe weiterer bekannter 2,3-Dihydro-1*H*-1,3,2-diazaborol-Strukturen^[23] als Fünfring mit einer lokalisierten C=C-Doppelbindung, zwei C(sp²)-N-Einfachbindungen und zwei B-N-Bindungen [1.417(1) Å] mit Bindungsordnungen von 1.5 beschreiben. Die sp²-Hybridisierung aller Ringatome bedingt die Planarität des Rings mit einer Winkelsumme von 540°. Die Interpretation der Bindungslängen zur Beurteilung einer Delokalisierung der π-Elektronen ist nicht eindeutig. So entspricht die für **6b** gefundene C=C-Bindungslänge [1.350(3) Å] exakt der Länge für die isolierte Doppelbindung im Cyclopenten^[56] und ist damit gegenüber der delokalisierten C=C-Doppelbindung im Pyrrol^[57] verkürzt. Auch die gegenüber der Pyrrol-CN-Bindung verlängerten C(sp²)-N-Bindungen [1.403(2) Å] weisen auf eine geringere Delokalisierung hin. Der Vergleich mit dem 1,2,3-Trimethyldiazaborolidin **D** zeigt in **6b** eine verkürzte BN-Bindung. Ein eventueller Delokalisierungseffekt sollte aber zu einer längeren BN-Bindung von **6b** führen.

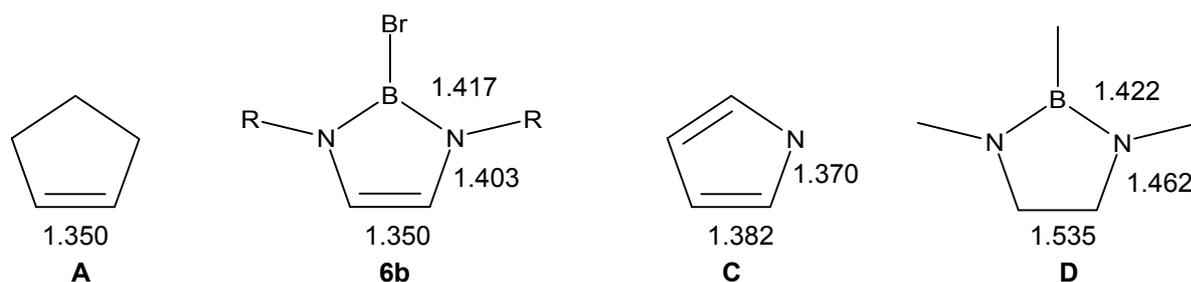


Abb. 3.04: Vergleich ausgesuchter Bindungslängen für Cyclopenten^[49] **A**, Bromdiazaborol **6b**, Pyrrol **C**^[57], und Trimethyldiazaborolidin^[15] **D**.

Die endocyclischen Winkel in **6b** N-B-N [107.7(1)°], B-N-C(1) [106.6(1)°] und N-C(1)-C(1A) [109.5(1)°] ähneln stark denen in 2,6-Me₂C₆H₃NCH=CHN(2,6-Me₂C₆H₃)BI **XXXI**^[17] [106.9(4)°, 107.5(3)°, 109.1(2)°], ebenso wie die exocyclischen Winkel N-B-Br [126.1(1)°] (**6b**) und B-B-I 126.6(2)° (**XXXI**).

Die Kristallstruktur von **6b** zeigt die absolute (*S*)-Konfiguration an den Kohlenstoffatomen C(2) und C(2a). Im Kalottenmodell wird eine in der Aufgabenstellung dieser Arbeit gewünschte Eigenschaft dieses Moleküls deutlich: Durch das gegenseitige Ausweichen der beiden chiralen Cyclohexylethylgruppen ist bei Aufsicht auf die Borol-Ringfläche jeweils die rechte Hälfte sterisch abgeschirmt und die linke relativ frei. Dies gilt (*C*₂-Achse) für die obere und die untere Molekülhälfte gleichermaßen, die Ringoberfläche wird also asymmetrisch abgeschirmt: Dies bedeutet eine optimale Struktur für eine hohe Stereoselektivität der 1,3-dipolaren Addition eines Ketens an das Diazaborol.

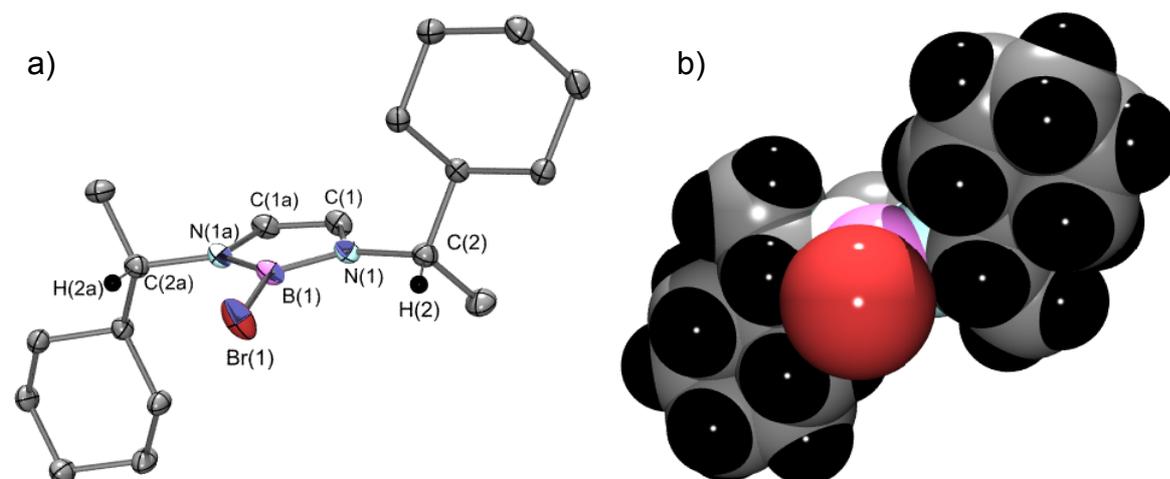
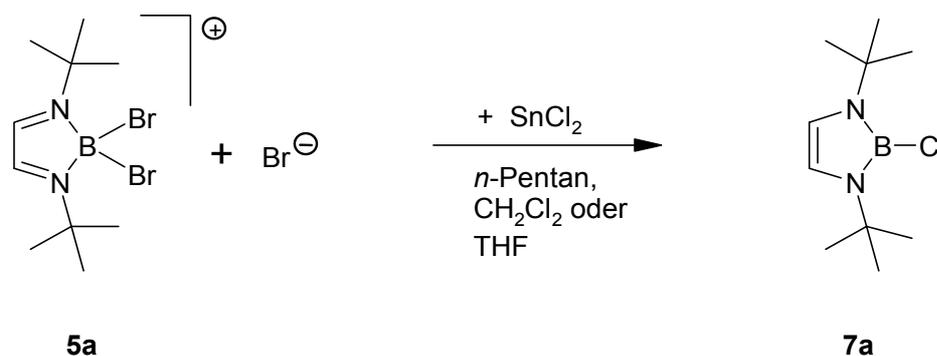


Abb. 3.05: Kristallstruktur von **6b** a) ORTEP-Diagramm des Atomgerüsts mit Wasserstoffen H(1) und H(2); b) Kalottenmodell mit van der Waals-Radien

3.4.2 Alternative Darstellung von Chlordiazaborol **7a**

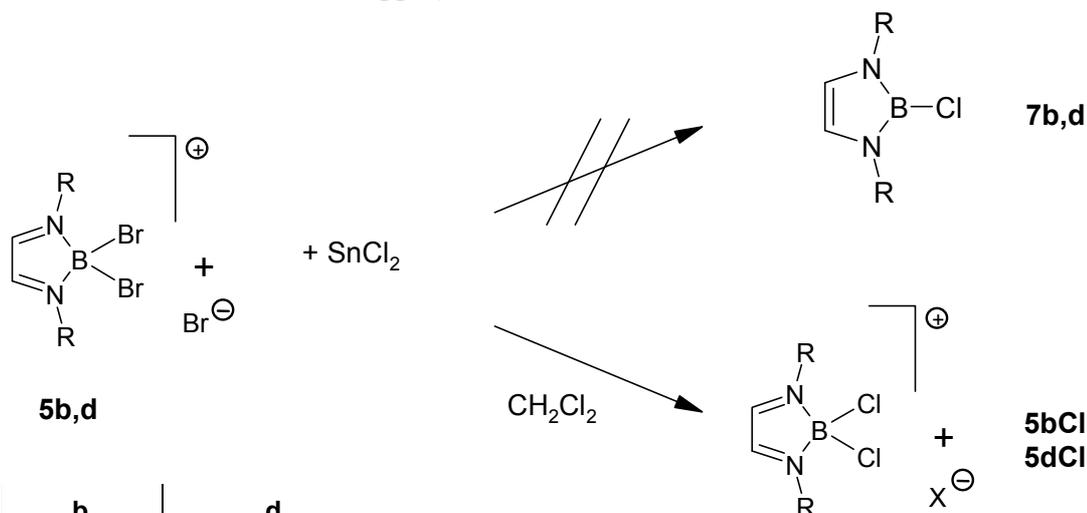
Die Behandlung des Dibromboroliumsals **5a** mit einem Äquivalent an wasserfreiem Zinnchlorid in den Lösemitteln *n*-Pentan, THF oder Dichlormethan führt zur Reduktion des Borolium-Ions zum Borol und zur Substitution des Brom- durch ein Chloratom.

Die NMR-Daten stimmen mit den Literaturwerten für **7a**^[17] überein.



Der hier vorgestellte Weg zum Chlordiazaborol **7a** bedeutet gegenüber den bekannten Synthesemethoden^[17] eine deutliche Vereinfachung. Gegenüber der Umsetzung des lithiierten Diazabutadiens **4a** mit Bortrichlorid wird bei ähnlich hoher Ausbeute die aufwendige Lithiierung des Diazabutadiens in *n*-Hexan und der Umgang mit Bortrichloridlösungen vermieden. Gegenüber der Reduktion des entsprechenden Dichlorboroliumsalses mit Natriumamalgam wird hierbei auch der Einsatz größerer Mengen an Quecksilber vermieden.

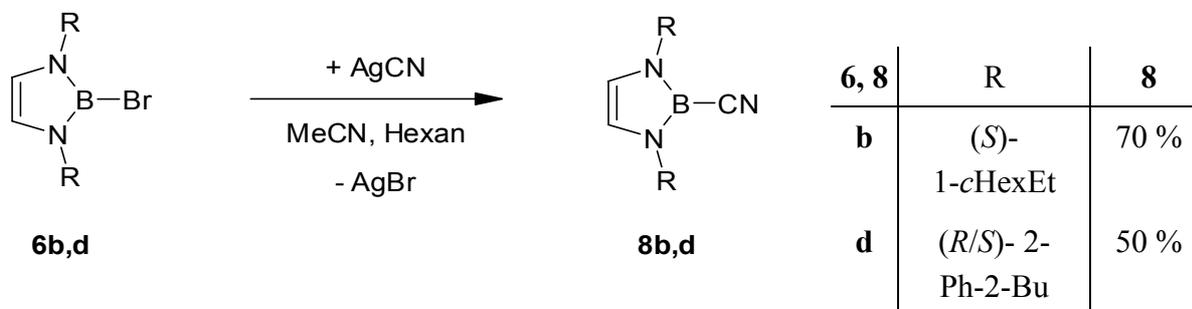
Die Übertragung dieser Reduktionsmethode auf die chiralen Dibromdiazaboroliumsals **4b,d** führt nicht zur Reduktion der Borolium-Ringe. Nach Umsetzungen in Dichlormethan zeigt das ¹¹B-NMR-Spektrum anstatt der Signale für das Dibromborolium bei 0 ppm nun Signale bei 8 ppm und deutet damit auf die Umhalogenierung zu den Dichlorboroliumsalsen **5bCl** und **5dCl** hin (¹¹B-NMR für **5aCl**^[17]: $\delta = 7.2$ ppm).



5, 7	b	d
R	(S)-cHexEt	(R/S)-2-Ph-2-Bu

3.4.3 Chirale Cyanodiazaborole **8**

Umsetzung der Bromdiazaborole (*SS*)-**6b** und (*rac/meso*)-**6d** mit Silbercyanid in Acetonitril führt bei Raumtemperatur bereits nach wenigen Minuten und in guten Ausbeuten zu den Cyanodiazaborolen (*SS*)-**8b** und (*rac/meso*)-**8d**:



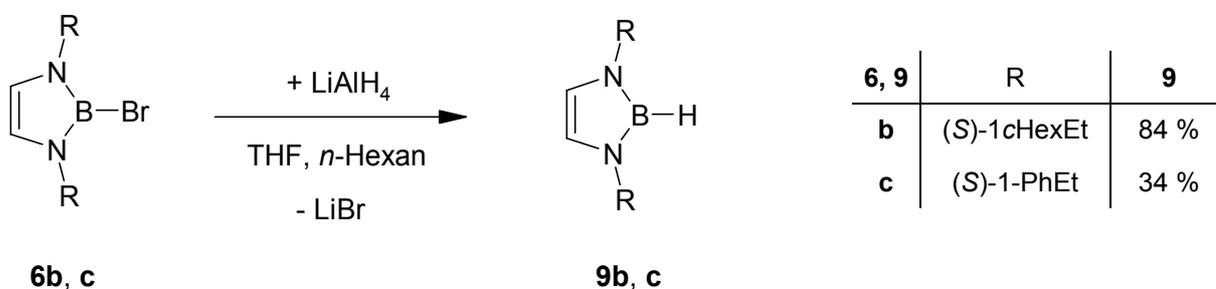
Die Substitution des Bromid- durch den Cyanosubstituenten führt zu einer Stabilisierung der Diazaborole. Analysenreines farbloses Cyanodiazaborol (*SS*)-**8b** wird durch Umkristallisation aus *n*-Pentan in Form eines mikrokristallinen Feststoffes, analysenreines (*R/S*)-**8d** durch Heißluftdestillation als farblose Flüssigkeit gewonnen.

Im ^1H -NMR-Spektrum zeigen die Cyanodiazaborole **8** Signale für die Ringprotonen bei etwa 5.8 - 6.0 ppm, die ^{13}C -NMR-Spektren ähneln den der entsprechenden 2-Brom-1,3,2-diazaborole, für beide Cyanodiazaborole ist eine Aufspaltung der diastereotopen Kohlenstoffatome zu beobachten, für (*R/S*)-**8d** zusätzlich in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren die (*rac/meso*)-Aufspaltung in zwei Sätze gleicher Intensität.

Im ^{11}B -NMR zeigt **8d** ein für 2-Cyano-1,3,2-diazaborole typisches Signal^[17, 25] bei 13.5 ppm, **8b** ein Signal bei 16.4 ppm. Die Resonanzen liegen mit 3 ppm ungewöhnlich weit auseinander, bei gleichem Borsubstituent liegt die Differenz bei den Diazaborolsystemen **b** und **d** gewöhnlich nur bei einem ppm.

3.4.4 Chirale Hydrodiazaborole 9

Mit Lithiumaluminiumhydrid reagieren die Bromdiazaborole (*SS*)-**6b** und (*SS*)-**6c** in einem *n*-Hexan/THF-Gemisch zu den Hydrodiazaborolen (*SS*)-**9b** und (*SS*)-**9c**.



Die Heißluftdestillation dieser Verbindungen ergibt klare farblose Flüssigkeiten. Das Destillat von (*SS*)-**9b** kristallisierte beim Abkühlen teilweise aus. Obwohl diese Destillate saubere Spektren lieferten, konnten keine verlässlichen Elementaranalysen erhalten werden. Die Substanzen zeigen auch unter Kühlung bereits nach 30 min eine deutliche Trübung und Dunkelfärbung. Aufgrund der Instabilität waren auch die Daten der Röntgenstrukturanalyse für eine Veröffentlichung nicht geeignet.

Die NMR-Spektren zeigen die charakteristischen Daten für 2-Hydro-1,3,2-diazaborole und ähneln stark dem 2-Hydro-1,3-di-*tert*-butyl-1,3,2-diazaborol **9a**^[20]. Im ¹H-NMR wird ein sehr breites Quartett bei 4.66 (**9b**) bzw. 4.89 ppm (**9c**) für die BH-Funktion mit einer Kopplungskonstante ¹J_{BH} von etwa 130 Hz gefunden. Dem entspricht das im ¹¹B-NMR-Spektrum gefundene Dublett bei 20.3 (**9b**) bzw. 20.2 ppm (**9c**) mit einer Kopplungskonstante von etwa 140 Hz.

Das IR-Spektrum zeigt für die B-H-Valenzschwingung eine Bande bei 2559 cm⁻¹.

Die durch Röntgenstrukturanalyse ermittelten Werte für die Molekülstruktur sind mit Ungenauigkeiten von durchschnittlich 0.01 Å für die Bindungslängen und 1° für die Winkel angegeben. Mit dieser Toleranz ergibt sich eine Kopie der Struktur von **6b** mit Austausch von Brom gegen Wasserstoff. Weder die Ringstruktur noch die Orientierung der Stickstoffsubstituenten sind verändert. Z. B. beträgt der Winkel B(1)-N(1)-C(7) in **9b** 130.9(6)°, der entsprechende Winkel B(1)-N(1)-C(2) in **6b** 131.00(11)°. Die Ablenkung vom idealen Fünfeck-Außenwinkel von 126° ist also hier nicht vom Borsubstituenten abhängig.

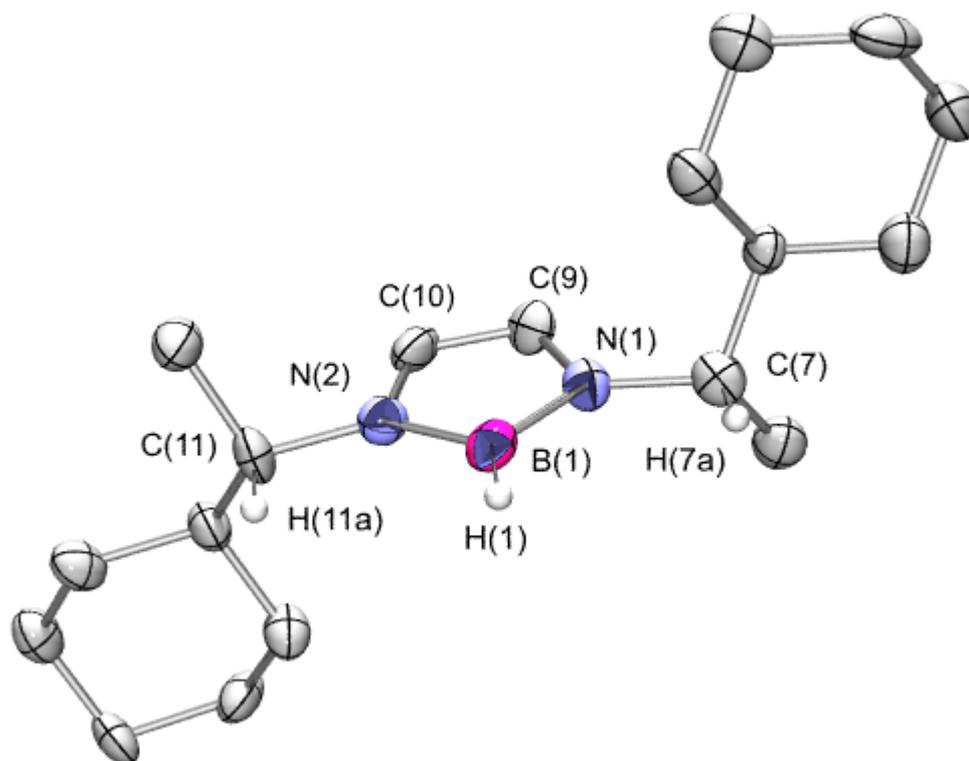
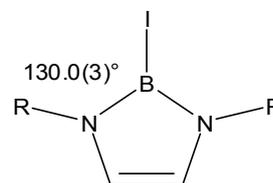
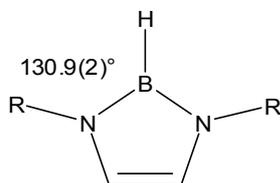


Abb. 3.06: Kristallstruktur von (SS)-**9b**, ORTEP-Diagramm mit Wasserstoffen H(1), H(7a) und H(11a).

Diese Unabhängigkeit von der Größe des Borsubstituenten zeigen ebenfalls die exocyclischen B-N-C-Winkel der 1,3-Bis(2,6-xylyl)-substituierten Borole mit $130.9(2)^\circ$ mit Wasserstoff ^[17] und $130.0(3)^\circ$ Iod ^[20] als Substituenten.

Abb. 3.07:

B-N-C-Winkel mit
2-Hydro- und
2-Iod-Substituent,
R = 2,6-Dimethylphenyl

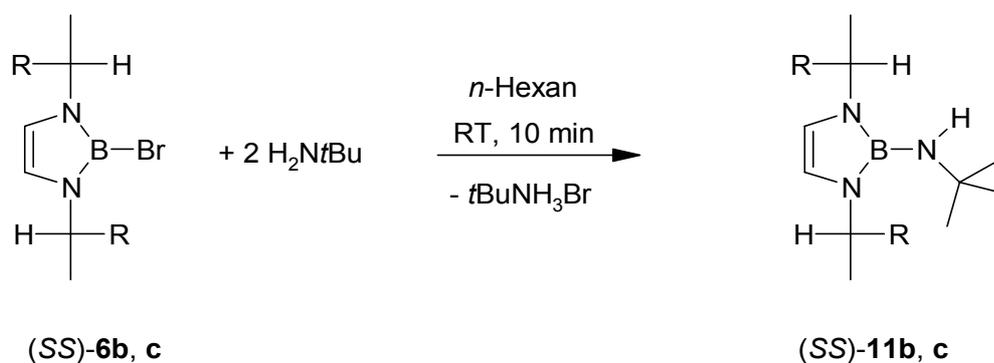


Der exocyclische B-N-C-Winkel kann damit als Sonde für den sterischen Anspruch des Stickstoffsubstituenten dienen.

3.4.5 Chirale Aminodiazaborole **11, **12**, **13****

Die Aminolyse der 2-Brom-1,3,2-diazaborole mit primären oder sekundären Aminen verläuft glatt zu den entsprechenden 2-Amino-1,3,2-diazaborolen. Bei der Umsetzung der chiralen Bromdiazaborole **6b** und **6c** dient dabei ein zweites Äquivalent des primären Amins zur Entfernung des entstehenden Bromwasserstoffs.

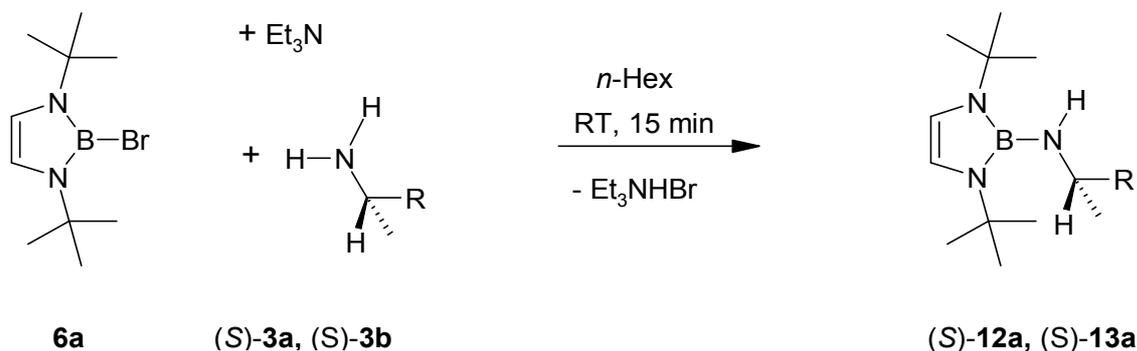
Die Zugabe von 2 Äquivalenten *tert*-Butylamin zu Lösungen der Bromdiazaborole (*SS*)-**6b** und (*SS*)-**6c** führt zu den *tert*-Butylaminodiazaborolen (*SS*)-**11b** und (*SS*)-**11c**.



6, 11	b	c
R	cHex	Ph

Die Reaktion läuft bei Raumtemperatur in sehr kurzer Zeit ab und ist an der Bildung des farblosen, gut filtrierbaren Niederschlags des Ammoniumbromids zu erkennen. Zusammen mit den charakteristischen ^{11}B -NMR-Werten zwischen 22 und 24 ppm bietet die Reaktion einen schnellen Test auf 2-Halogen-1,3,2-diazaborole. Die Aminodiazaborole **10b**, **11b**, **c** können durch Heißluftdestillation analysenrein erhalten und gelagert werden. Sie sind wesentlich unempfindlicher als die 2-Brom-1,3,2-diazaborole.

Aus dem achiralen Bromdiazaborol **6a** werden durch Aminolyse mit (*S*)-1-Cyclohexylethylamin und (*S*)-1-Phenylethylamin in Gegenwart von Triethylamin die chiralen Aminodiazaborole (*S*)-**12a** und (*S*)-**13a** gebildet.

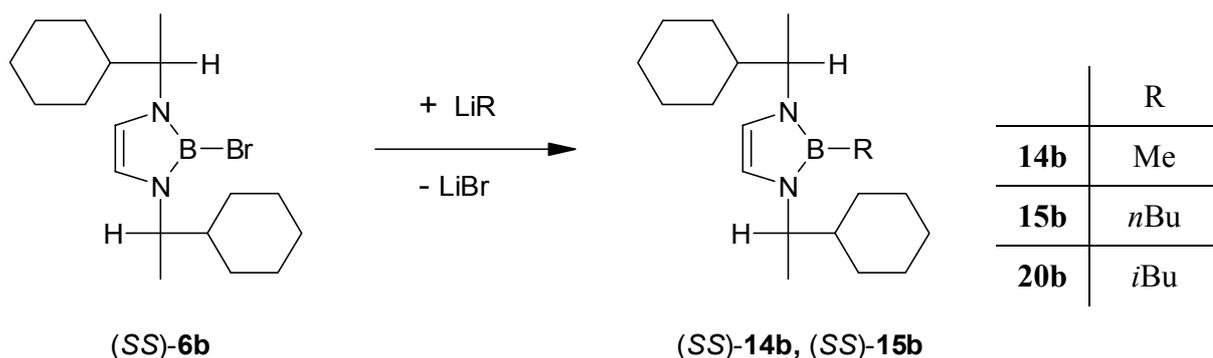


	(S)-3a, (S)-12a	(S)-3b, (S)-13a
R	cHex	Ph

In den NMR-Spektren unterscheiden sich die 2-Amino-1,3,2-diazaborole von den Bromhomologen neben den signifikanten Änderungen der ^{11}B -Werte durch eine leichte Hochfeldverschiebung der Werte für die Borolringprotonen (-0.1 ppm) und die Ringkohlenstoffe ($\Delta\delta = -4$ ppm). Für die Aminprotonen werden im ^1H -NMR-Spektrum nur für (S)-12a und (S)-13a Singulets bei etwa 1.9 ppm gefunden, nicht aber für die *tert*-Butylaminodiazaborole (SS)-11b und (SS)-11c. Das IR-Spektrum zeigt für die NH-Valenzschwingung eine breite Bande bei etwa 3415 cm^{-1} für 11b, c sowie bei etwa 3445 cm^{-1} für 12a und 13a.

3.4.6 Chirale Alkyldiazaborole 14, 15, 20, 21

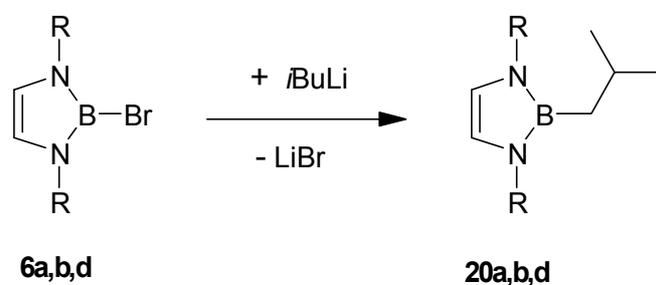
Die Darstellung des Methyldiazaborols (SS)-14b und des *n*-Butyldiazaborols (SS)-15b gelingt gut über die von Weber und Dobbert^[20] vorgestellte Substitution eines Bromids mit den entsprechenden Lithiumalkylen. Die Alkylierung mit *n*-Butyllithium läuft in *n*-Hexan ab, für die Umsetzung mit Methyllithium ist die Zugabe von Tetrahydrofuran notwendig. Beide Alkyldiazaborole lassen sich durch Heißluftdestillation aufreinigen, das farblose Destillat von (SS)-14b zeigt jedoch wenige Minuten später durch Verfärbung und steigende Viskosität deutliche Zersetzung an.



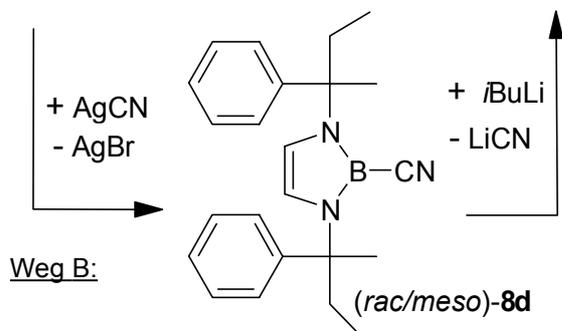
Neben den charakteristischen Singulettts im ^{11}B -NMR von 25.9 ppm für (SS)-**14b** und 26.4 ppm für (SS)-**15b** weisen die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren die typischen Diazaborol-Verschiebungen auf. Gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und bestimmten Werten für Molekülmasse und Isotopenmuster werden bei den EI-MS-Spektren beobachtet. Hauptfragmentierung ist wieder die α -Spaltung unter Verlust der Cyclohexylgruppe.

Mit steigender Größe der Lithiumalkyle und der Alkylreste an den Ringstickstoffatomen sinkt die Ausbeute der Substitutionsprodukte bezogen auf eingesetztes Brom-diazaborol **6**.

Weg A:



6, 20	R	Ausb.
a	<i>t</i> Bu	81 %
b	(<i>S</i>)-1- <i>c</i> HexEt	61 %
d	(<i>R/S</i>)-2-Ph-2-Bu	41 %

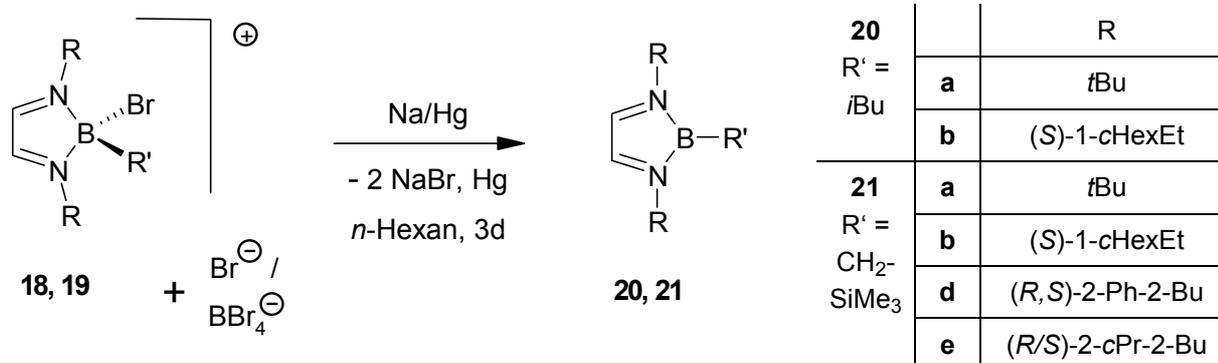


Im Gegensatz zu den Isobutyldiazaborolen **20a** und (*S,S*)-**20b** können die Trimethylsilylmethyldiazaborole **21** über Weg A nicht mehr sauber dargestellt werden. Versuche mit dem achiralen Bromdiazaborol **6a** und Trimethylsilylmethylolithium ergaben ein Produktgemisch in dem das Trimethylsilylmethyldiazaborol **21a** spektroskopisch nachgewiesen, aber nicht isoliert werden konnte.

Für (*meso*)-**20d** werden über eine Cyanid-Substitution (Weg B) unter milderen Bedingungen in kürzerer Zeit bessere Ausbeuten erhalten.

Die Trimethylsilylmethyldiazaborole **21a,b,d,e** werden über Weg C durch Reduktion der entsprechenden 2-Alkyl-2-brom-1,3,2-diazaboroliums Salze **19** mit Natriumamalgam gewonnen. Aufgrund der präparativ einfacheren Darstellung und der auf das eingesetzte Diazabutadien und die primär eingesetzten Bortrihalogenide bezogenen höheren Ausbeute ist Weg C auch für die Isobutyldiazaborole **20a** und (*SS*)-**20b** die bessere Alternative.

Weg C:



Der Größenunterschied der Borsubstituenten Isobutyl und Trimethylsilylmethyl führt zu unterschiedlichen Eigenschaften der Diazaborole **20** und **21**. Die wenig flüchtigen Trimethylsilylmethyldiazaborole **21** können nicht unzersetzt destilliert werden. Gegenüber protischen Lösemiteln sind sie jedoch inert. 1,3,2-Diazaborole mit kleineren Borsubstituenten reagieren mit Alkoholen, z.B. mit Isopropanol, typisch unter Alkoholyse der Borstickstoffbindungen. Die Reihe der Trimethylsilylmethyldiazaborole **21a,b,d,e** übersteht Lösen und Erwärmen in Isopropanol dagegen unzersetzt. Von Verbindungen **21a,b,d** können in Isopropanol in der Kälte für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gezüchtet werden. Das achirale Trimethylsilylmethyldiazaborol **21a** und das racemische **21e** sind bei Raumtemperatur farblose Flüssigkeiten. Trotz sauberer Spektren konnte von **21a** keine brauchbare Elementaranalyse erhalten werden. Von (*meso*)-**21e** wurden bisher als einzigem Vertreter der Trimethylsilylmethyldiazaborole **21** keine Kristalle gewonnen und mangels weiterer Aufreinigungsmöglichkeiten keine komplette Analytik durchgeführt.

Die chiralen Vertreter **21b** und **21d** sind in *n*-Hexan und *n*-Pentan (1g/ml, RT) gut und in Isopropanol (0.1 g/ml, RT) weniger gut löslich. Dieses Verhalten ermöglicht die schonende und schnelle Reinigung durch Lösen in *n*-Pentan, Verdünnen mit Isopropanol und Entfernen des

n-Pentans im Vakuum. Mit dieser Methode wird farbloses analysenreines mikrokristallines Material (*SS*)-**21b** und (*meso*)-**21d** gewonnen. Dabei ist noch ungeklärt, ob die (*rac*)-Komponente von **21d** bei der Kristallisation des Borols oder bereits auf der Stufe des Boroliumsalses **19d** abgetrennt wird.

Das ¹¹B-NMR-Spektrum zeigt die charakteristischen Signale für 2-Alkyl-1,3,2-diazaborole zwischen 26.4 und 28.6 ppm. Die Borsubstitution durch Isobutyl- oder Trimethylsilylmethyl führt zu keinem Unterschied, die unterschiedlichen Stickstoffsubstituenten dagegen zu einer leichten Tieffeldverschiebung für die Borolsysteme **d** und **e**. Der gleiche Effekt tritt in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren auf. Für die (*meso*)-Diastereomeregemische werden dabei zwei Sätze erhalten.

	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]		$\delta^1\text{H}$ [ppm], =CH		$\delta^{13}\text{C}$ [ppm], C=C	
	20	21	20	21	20	21
a	26.7	26.4	6.32	6.31	113.2	113.1
b	26.7	26.9	6.21	6.19	112.3	112.4
d	28.6	28.4	6.37/38	6.22	114.17/20	114.5
e	–	27.3	–	6.39/42	–	113.7

Die MS-Spektren zeigen für die Verbindungen **20** und **21** deutliche Molekülpeaks mit Intensitäten zwischen 23 und 100 % und charakteristischen Isotopenmustern. Die EI-Fragmente für die Diazaborolsysteme mit quartärem α -Kohlenstoff **a,d,c** resultieren aus doppelter β -Eliminierung der Stickstoffsubstituenten, für Borolsystem **b** wieder aus der typischen α -Spaltung der Cyclohexylreste.

Die Kristallstrukturen der Trimethylsilylmethyldiazaborole **21a,b,c**, zeigen die völlige Abschirmung der zur Trimethylsilylmethylgruppe cis-orientierten Borolfläche am Boratom und eine mit der Größe der Stickstoffsubstituenten wachsende Abschirmung des Borolringes.

Die *tert*-Butylgruppen in **21a** schirmen den Borolring seitlich ab. Entsprechend der Achiralität des Moleküls ist die Abschirmung symmetrisch, beide Hälften des Borolringes werden gleichermaßen abgeschirmt.

Die Kristallstruktur von (*SS*)-**21b** zeigt die gleiche parallele Orientierung der Bindungen C(3)-H(3a) und C(11)-H(11a) zur Bor-Substituenten-Bindung B(1)-C(19) wie bei den Strukturen von (*SS*)-**6b** und (*SS*)-**9b**. Durch die (*S*)-Konfiguration beider Stickstoffsubstituenten können sich die beiden Cyclohexylringe trotz ekliptischer Konformation optimal ausweichen. Wie für (*SS*)-**6b** beschrieben ist damit auch für (*SS*)-**21b** die vom Boratom aus betrachtete obere rechte und untere linke Hälfte des Diazaborols stärker abgeschirmt.

Die Stickstoffsubstituenten in (*meso*)-**21d** nehmen eine gestaffelte Konformation ein. Nur eine Methylgruppe liegt in Deckung zur Bindung B(1)-C(23). Die Symmetrie des Moleküls (C_S) bedingt eine spiegelbildliche Abschirmung der linken und rechten Hälften der Diazaborolringe.

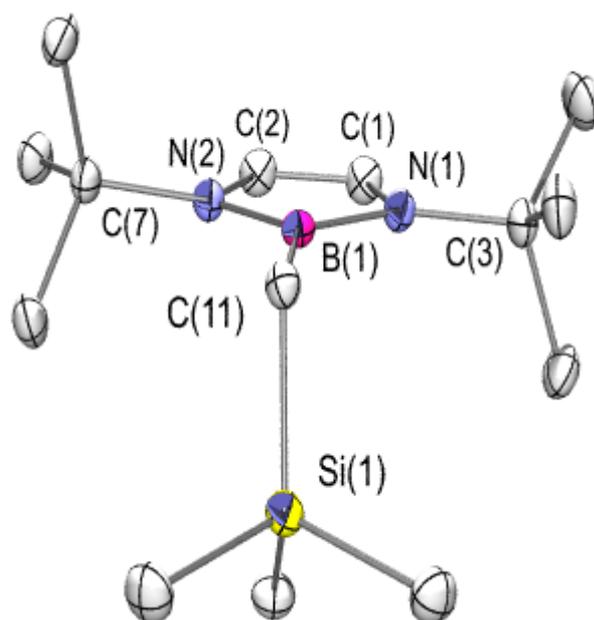
endocyclische Ringwinkel	21a	21b	21d
N(1)-B(1)-N(2) [°]	105.0(1)	105.11(12)	104.5(2)
B(1)-N(1)-C(1)	107.2(1)	107.83(11)	107.8(2)
B(1)-N(2)-C(2)	107.6(1)	108.34(11)	107.7(2)
N(1)-C(1)-C(2)	110.3(1)	109.45(12)	109.7(2)
N(2)-C(2)-C(1)	109.8(1)	109.23(12)	110.3(2)
Winkelsumme Ring	540	540	540

Die Borolringe sind mit Winkelsummen von jeweils 540° planar. Der Trimethylsilylmethyl-Substituent des chiralen Diazaborol **21b** liegt auf Winkelhalbierenden des Fünfring-Innenwinkels. Bei den achiralen Diazaborolen **21a, d** wird mit der Abweichung der Winkel N(1)-B(1)-C(exo) und N(2)-B(1)-C(exo) von den idealen 127° eine verzerrte Struktur beobachtet.

Auch bei den Stickstoffsubstituenten zeigen die Winkel B(1)-N(1)-C(exo) und B(1)-N(2)-C(exo) für das chirale Diazaborol **21b** die Werte für einen symmetrischen Fünfring und für die achiralen Diazaborole **21a,d** eine leicht verzerrte Struktur. Ursache ist die symmetrische Abstoßung des Trimethylsilylmethylsubstituenten durch die beiden ekliptischen Wasserstoffe in **21b** gegenüber der asymmetrischen Abstoßung durch die gestaffelten Stickstoffsubstituenten in **21a,d**.

Aussenwinkel an B- und N-Ringatomen	21a		21b		21d	
	[°]	C(exo)	[°]	C(exo)	[°]	C(exo)
N(1)-B(1)-C(exo)	129.1(1)	C(11)	127.25(12)	C(19)	125.5(2)	C(23)
N(2)-B(1)-C(exo)	125.8(1)	C(11)	127.63(12)	C(19)	130.0(2)	C(23)
B(1)-N(1)-C(exo)	134.3(1)	C(3)	127.60(11)	C(3)	128.4(2)	C(3)
B(1)-N(2)-C(exo)	130.4(1)	C(7)	128.66(11)	C(11)	135.1(2)	C(11)

a)



b)



Abb. 3.08: Kristallstruktur von **21a**, a) ORTEP-Diagramm b) Kalottenmodell der van der Waals-Radien

Abb. 3.09: Kristallstruktur von (*SS*)-**21b**, a) ORTEP-Diagramm mit ekliptischen Wasserstoffen H(3a) und H(11a)
 b) Kalottenmodell der van der Waals-Radien

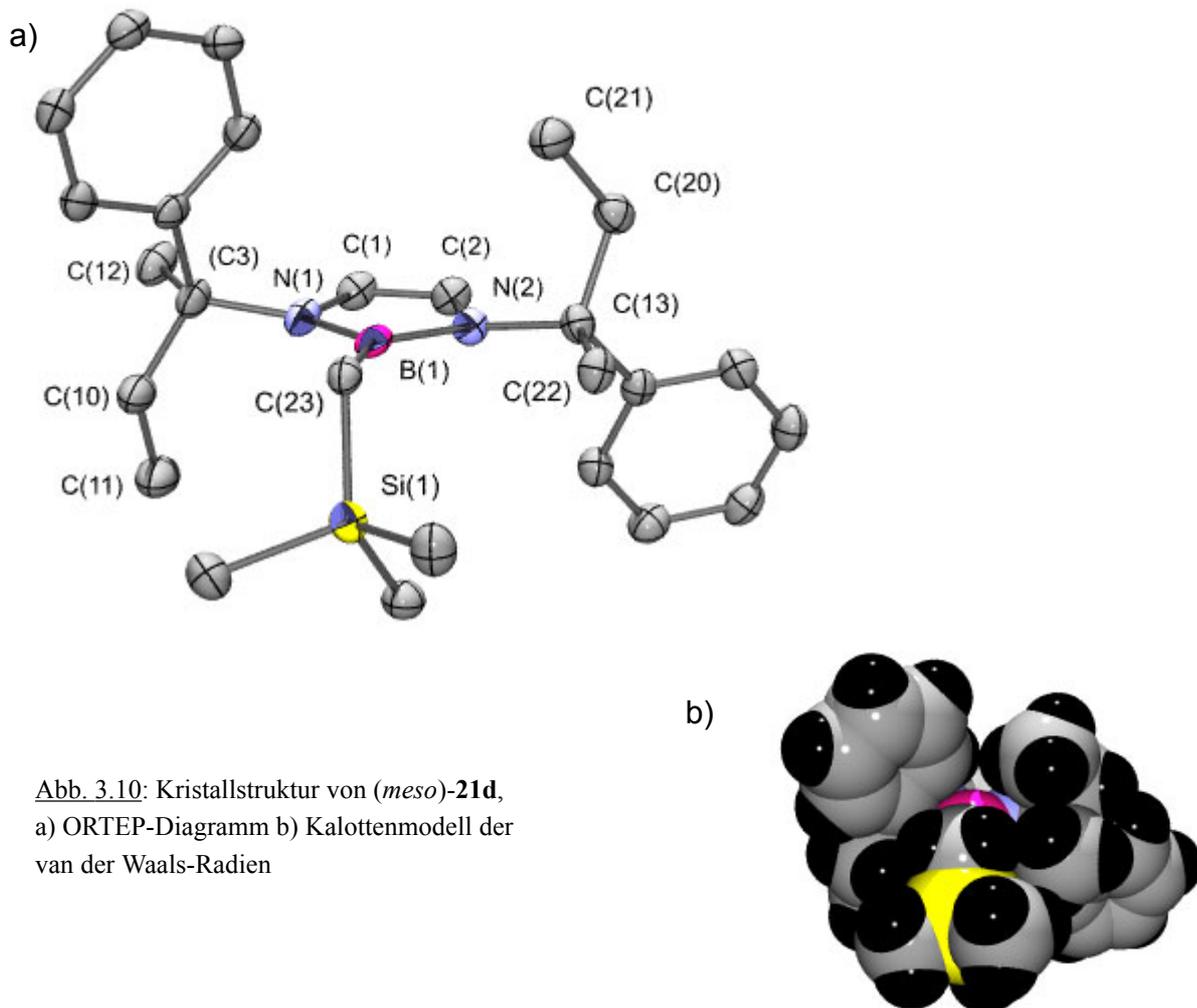
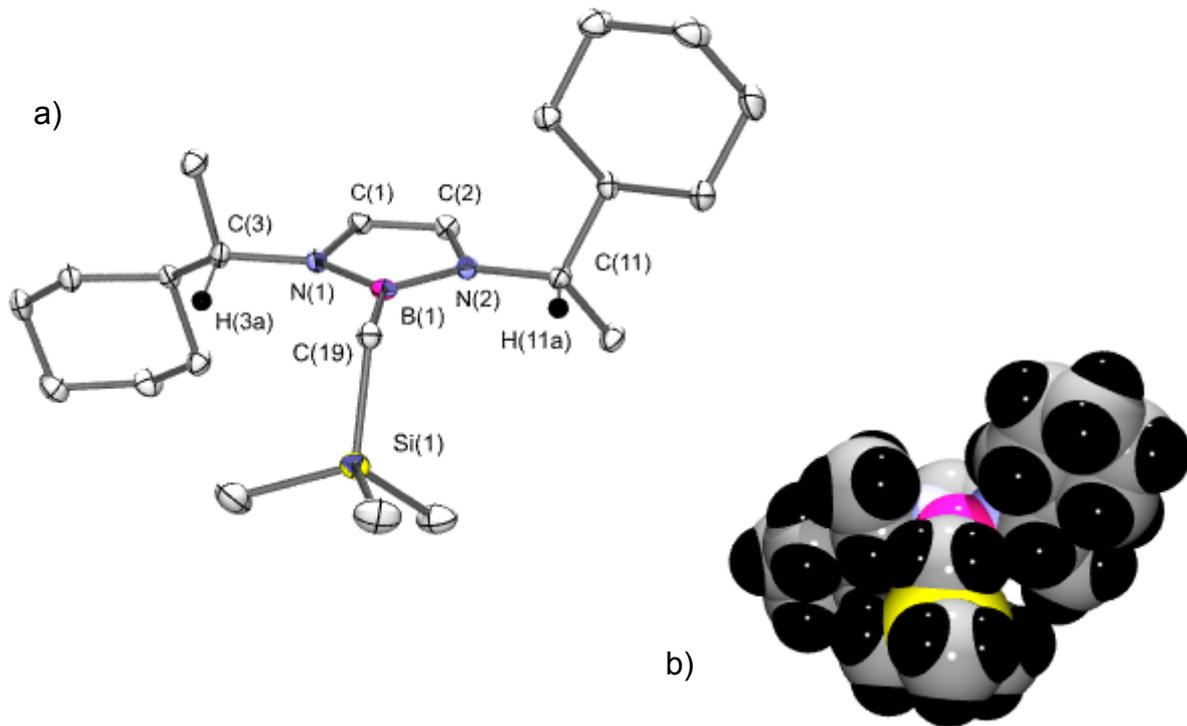


Abb. 3.10: Kristallstruktur von (*meso*)-**21d**,
 a) ORTEP-Diagramm b) Kalottenmodell der
 van der Waals-Radien

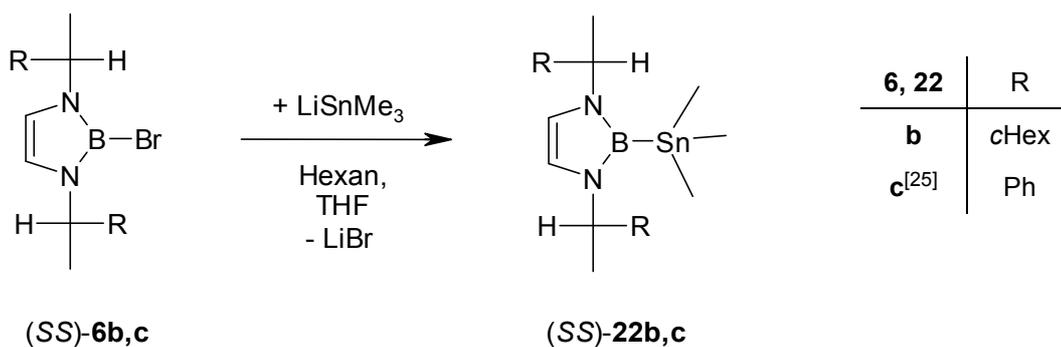
Bindungslängen	21a		21b		21d	
	[Å]	C(exo)	[Å]	C(exo)	[Å]	C(exo)
exo						
B(1)-C(exo)	1.583(1)	C(11)	1.586(2)	C(19)	1.575(3)	C(23)
N(1)-C(3)	1.486(1)		1.4766(16)		1.490(3)	
N(2)-C(exo)	1.490(1)	C(7)	1.4724(16)	C(11)	1.484(3)	C(13)
endo						
B(1)-N(1)	1.452(1)		1.4439(19)		1.456(3)	
B(1)-N(2)	1.455(1)		1.4393(19)		1.444(3)	
N(1)-C(1)	1.404(1)		1.4140(17)		1.402(3)	
N(2)-C(2)	1.400(1)		1.4091(17)		1.405(3)	
C(1)-C(2)	1.343(1)		1.3540(18)		1.334(3)	

Die Bindungslängen B(1)-C(exo) von etwa 1.58 Å entsprechen der Summe der Kovalenzradien^[53] von Bor (0.81 Å) und Kohlenstoff (0.77 Å).

Im Vergleich mit Bromborol **6b** zeigen **21b** um 0.27 Å, die Verbindungen **21a, d** um 0.28 Å längere Bor-Stickstoff-Bindungen und liegen damit im oberen Bereich der für diese Ringsysteme von 1.407 bis 1.450 Å variierenden Bindungslängen^[15, 23]. Die endocyclischen Stickstoff-Kohlenstoff- und die C(1)-C(2)-Bindung stimmen sehr gut mit den Bindungslängen des Borolringes von **6b** überein.

3.4.7 Chirales Stannyldiazaborol **22b**

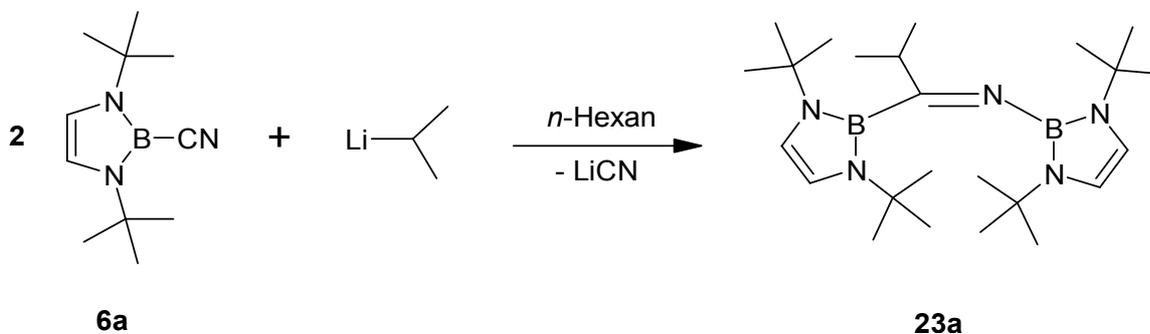
Die Zugabe äquimolarer Mengen Bromdiazaborol ((*SS*)-**6b**) zu einer Suspension von Trimethylstannyllithium in einem *n*-Hexan-THF-Gemisch führt zur Bildung des Stannyldiazaborols ((*SS*)-**22b**).



Dieses kann im Gegensatz zum parallel zu dieser Arbeit von Wartig dargestellten Stannyldiazaborol **22c**^[25] nicht durch Kristallisation gereinigt werden. Aufgereinigtes (*SS*)-**22b** ist eine farblose Flüssigkeit und wird durch Heißluftdestillation im Vakuum in 58% Ausbeute erhalten. Das ¹¹B-NMR-Spektrum zeigt bei 30.8 ppm ein Singulett und das aus Kopplung mit dem Zinnisotop ¹¹⁹Sn resultierende Dublett mit einer Kopplungskonstante von 986 Hz. Die gleiche Aufspaltung wird im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum für das Quartett bei -149.1 ppm gefunden. Die Aufspaltung in ein Singulett und ein Dublett ist auch für die Ringprotonen bei 6.37 ppm (⁴J_{SnH} = 12.6 Hz) und die Ringkohlenstoffe bei 115.4 ppm (³J_{SnC} = 37.9 Hz) zu beobachten. Aufspaltungsmuster und Kopplungskonstanten stimmen gut mit den Werten für das bekannte 2-Trime-thylstannyl-1,3,2-diazaborol **22a**^[20] überein, ebenso die charakteristischen IR-Banden bei 513 und 764 cm⁻¹ und das für die Systeme **Xa** und **Xb** ungewöhnliche MS-Fragment [M – 15]⁺.

3.4.8 1,2-Bis(diazaborolyl)-1,1-azabuten **23a**

Versuche zur Darstellung von 2-*iso*-Propyl-1,3,2-diazaborol **24a** aus Cyanodiazaborol **8a** ergeben das Substitutionsprodukt nur als Nebenbestandteil. Hauptbestandteil ist das Produkt einer Addition des *iso*-Propyllithiums an das Cyanid mit anschließender Substitution der Cyanidgruppe eines weiteren Cyanodiazaborols zum Bis(diazaborolyl)azabuten **23a**.



Durch fraktionierte Heißluftdestillation wird **23a** als rotes Wachs aus dem Reaktionsgemisch isoliert. Aus einer konzentrierten *n*-Hexan-Lösung dieses Wachses wurden orangefarbene Kristalle von **23a** gezüchtet.

Die unterschiedliche Substitution der beiden Borolringe führt zu doppelten Signalsätzen in den NMR-Spektren. Das ¹¹B-NMR zeigt zwei Singulettts bei 24.6 und 26.8 ppm. Der Vergleich mit den ¹¹B-NMR-Daten von 24.0 ppm für 2-N(sp²)^[21] und 21.1–24.1 ppm für 2-C(sp²)-substituierte^[59] 1,3,2-Diazaborole läßt keine Zuordnung der beiden Signale zum N- oder C-substituierten Boratom zu.

Im ¹H-NMR zeigen die *tert*-Butylgruppen zwei Singulettts bei 1.36 und 1.37 ppm, die Ringprotonen zwei Singulettts bei 6.30 und 6.35 ppm und im ¹³C-NMR die Ringkohlenstoffe zwei

Singulets bei 112.3 und 113.5 ppm. Die Streckschwingung der Imino-Gruppe ($\nu_{\text{C=N}}$) führt im IR-Spektrum zu einer starken Bande bei 1660 cm^{-1} .

Aufgrund von Fehlordnungen der aus *n*-Pentan gezüchteten Kristalle sind die Angaben der Röntgenstruktur bezüglich der Bindungslängen und -winkel an N(3) und C(11) nicht zur Diskussion in Veröffentlichungen geeignet.

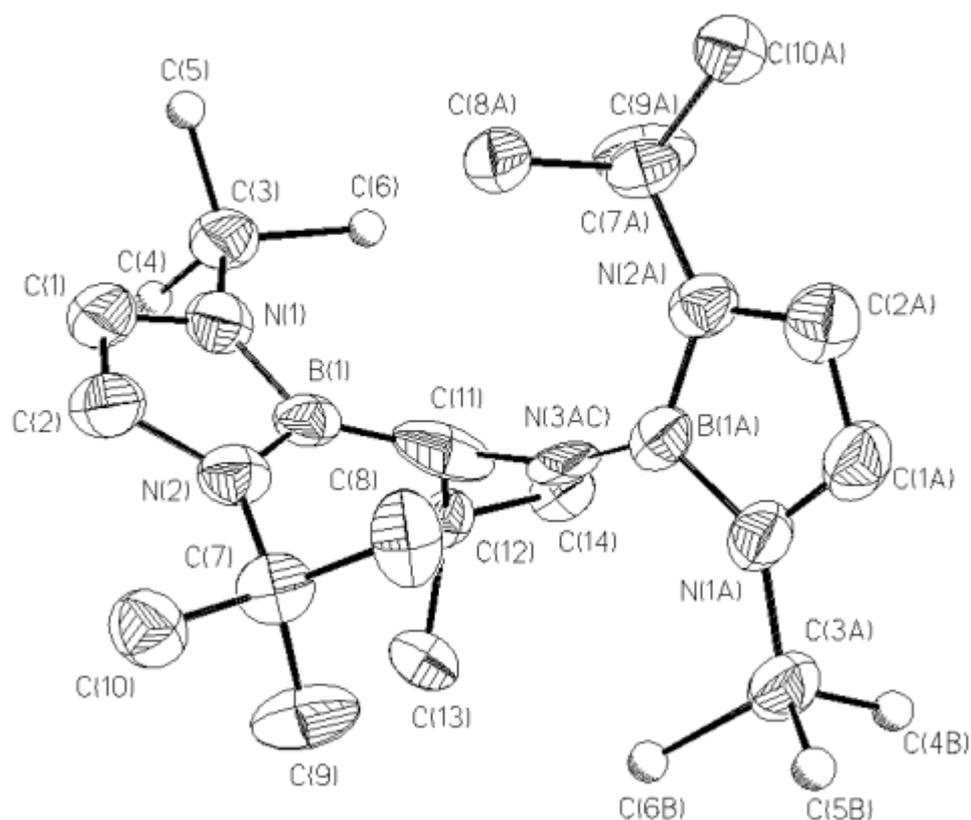


Abb. 3.11: Interpretation der Kristallstruktur von **23a** ohne Fehlordnung.

Eindeutig zeigt die Struktur jedoch die *Z*-Orientierung der beiden Boroly substituenten bezüglich der C=N-Doppelbindung.

Intensive Untersuchungen von Domke^[60] zeigten die gegenüber dem 2-Cyano-1,3-di-*tert*-butyl-1,3,2-diazaborol **6a** einzigartige Reaktivität des Isopropyllithiums. Sowohl eine Reihe kleinerer als auch größerer Lithiumalkyle führt nicht zur Addition sondern zur Substitution der CN- durch die Alkylgruppe. Beim 2-Cyano-1,3-bis-(2,6-xylyl)-1,3,2-diazaborol dagegen ist die Addition für die meisten Lithiumalkyle bevorzugt.

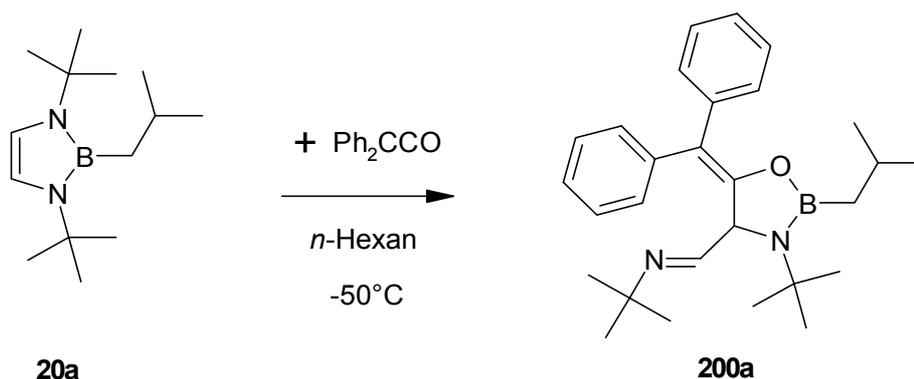
3.5 Chirale Oxazaborolidine

3.5.1 3-*tert*-Butyl-4-(*E*)-*tert*-butyliminomethyl-1,3,2-oxazaborolidine **200a**, **120a**, **130a**

Alle bisher durch Addition von Diphenylketen an 2,3-Di-*tert*-butyl-1,3,2-diazaborole gewonnenen 1,3,2-Oxazaborolidine waren racemische Gemische. In dieser Arbeit wurden ebenfalls Synthesen mit achiralen 1,3,2-Diazaborolen durchgeführt, um über Referenzmoleküle für die später herzustellenden chiral induzierten Oxazaborolidine zu verfügen.

Racemisches Oxazaborolidin **200a**

Die Umsetzung des Isobutyldiazaborols **20a** mit einem Äquivalent Diphenylketen in *n*-Hexan ergibt das Oxazaborolidin **200a** als Racemat. Aus einer *n*-Hexanlösung dieses Oxazaborolidins scheiden sich in der Kälte farblose analysenreine Kristalle ab.



NMR-Spektren

Kennzeichnend im ^1H -NMR sind die zwei Singulets für die unterschiedlichen *tert*-Butylgruppen bei 1.02 und 1.25 ppm sowie das Dublett für das Proton an C4 des Oxazaborolidinringes bei 4.86 ppm. Für den Isobutylsubstituent des Bors ist deutlich das Multipllett für die CH-Gruppe bei 2.05 ppm zu erkennen. Die Methylgruppen und die Protonen der CH_2 -Gruppe zeigen je zwei Sätze für die entsprechenden Diastereoisomere. Für die Phenylgruppen werden ebenfalls zwei Sätze von Multipletts für die *o*-, *m*- und *p*-Phenylprotonen beobachtet. Die Integrale für diese Multipletts liegen sämtlich oberhalb der zu erwartenden ganzzahligen Werte. Ein Faktor für die zu großen Integrale wird das nicht zu identifizierende $\text{N}=\text{CH}$ -Proton sein, dessen Signal auch im Bereich der Phenylprotonen zu erwarten ist.

Charakteristisch für das 5-Benzhydryliden-3-*tert*-butyl-4-*tert*-butylimino-1,3,2-oxazaborolidin-Gerüst sind im ^{13}C -NMR die *tert*-Butylgruppen mit 2 Singulets für die Methylkohlenstoffe bei

29.1 und 31.8 ppm sowie für die quartären Kohlenstoffe bei 52.0 und 56.9 ppm. Der Ring zeigt für das gesättigte C4 ein Signal bei 66.5 ppm, für das ungesättigte C5 ein Signal bei 151.6 ppm. Die Benzhydrylgruppe zeigt zwei Signal-Sätze für die E/Z-isomeren Phenylringe und ein Singulett bei 116.6 ppm für das verbrückende C-Atom. Dem Kohlenstoff der Imino-Gruppe wird das Singulett bei 156.0 ppm zugeordnet.

Für den Isobutyl-Substituenten zeigt das Spektrum zwei Singulets bei 25.94/25.95 ppm für die beiden diastereotopen Methylkohlenstoffe. Das Signal des zum Bor β -ständigen CH-Kohlenstoffs ist mit 25.5 ppm gegenüber dem homologen Diazaborol **20a** um -3 ppm Tieffeld-verschoben. Diese Tendenz ist auch beim Trimethylstannyl-substituierten Homologen zu erkennen. Vom Diazaborol^[20] **20a** mit -4.6 ppm zum Oxazaborolidin^[24] **200a** mit -10.5 ppm beträgt die Verschiebung sogar -6 ppm. Für das zum Bor α -ständige CH₂ ist aufgrund der Kopplungen mit den Bor-Isotopen kein ¹³C-NMR-Signal zu beobachten.

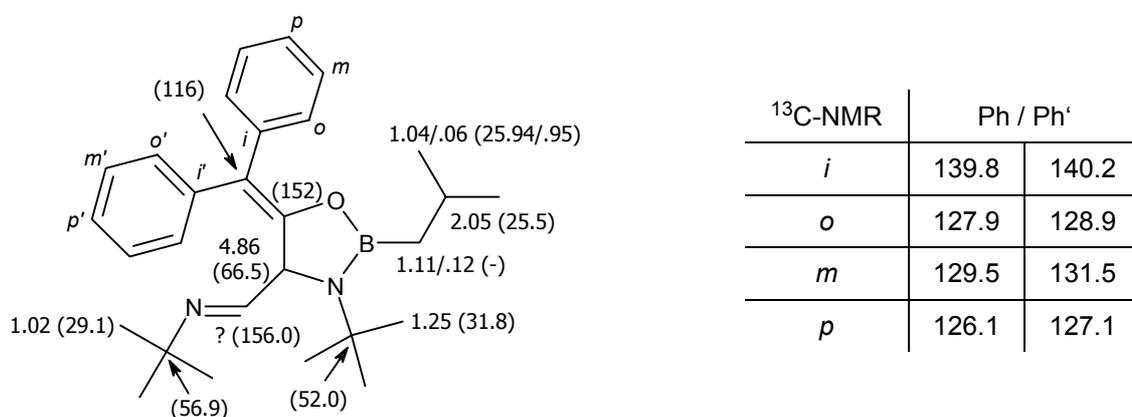


Abb. 3.12: ¹H- und (¹³C)-NMR-Signale in ppm für Oxazaborolidin **200a**

Das Muster der ¹³C-NMR-Daten zeigt eine gute Übereinstimmung mit den in der Literatur angegebenen Werten für 1,3,2-Oxazaborolidine^[24], z.B. für das 2-Methyl-Homologe **140a** (s. Abb. 3.13) mit Abweichungen von maximal 1.5 ppm. Bisher ungeklärt war die Zuordnung der charakteristischen ¹H- und ¹³C-NMR-Signale der *tert*-Butyl-Gruppen zum Ringstickstoffatom (endo) oder Iminostickstoffatom (exo) des Oxazaborolidins. Ein Vergleich mit den Werten für das 1,3,2-Oxazaborolidin **XXXIX**^[61] gibt Anlaß zur Zuordnung des bei tieferem Feld auftretenden ¹H-NMR-Signals (1.25 ppm) und des bei höherem Feld liegenden ¹³C-NMR Signals (52.0 ppm) für das quartäre C-Atom zur endo-*tert*-Butylgruppe. Die Signale der *tert*-Butyl-CH₃-Kohlenstoffe sind durch diesen Vergleich nicht eindeutig zuzuordnen. Sie werden analog der Tendenz der Protonen-Signale zugeordnet.

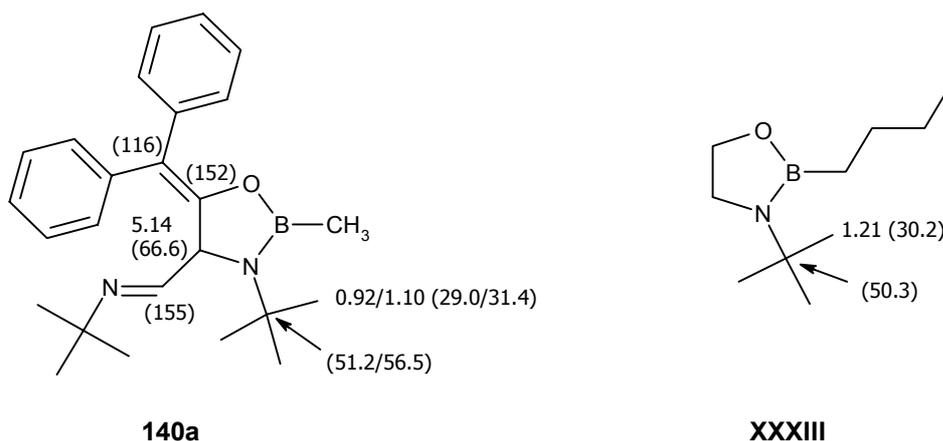


Abb. 3.13: ¹H- und (¹³C)-NMR-Signale in ppm für Oxazaborolidine **140a**^[24] und **XXXIX**^[61]

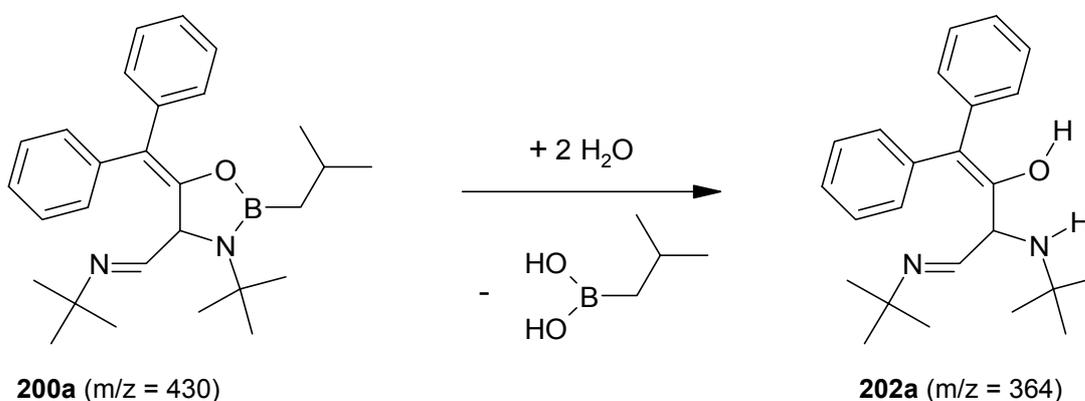
Im ¹H-NMR-Spektrum unterscheiden sich die Werte jedoch von denen des Oxazaborolidins **140a**, das für die *tert*-Butyl-Protonen (0.92/1.10 ppm) bei höherem und für das Ringproton (5.14 ppm) bei tieferem Feld Signale zeigt.

Das ¹¹B-NMR-Spektrum von **200a** zeigt ein breites Signal bei 34.9 ppm. Dies entspricht der von Schnieder^[24, 62] für nicht π -rückbindende Borsubstituenten beschriebenen Tieffeldverschiebung der ¹¹B-NMR-Signale um etwa 9 ppm gegenüber ihren Diazaborol-Edukten.

2-Isobutyl-1,3,2-oxazaborolidine wurden bereits als Katalysatoren mit besseren^[33, 63] oder schlechteren^[64] Enantiomerenüberschüssen als die entsprechenden Methylhomologen eingesetzt. Angaben zu Struktur oder spektroskopische Daten fehlen jedoch.

Massenspektren

Die Massenspektren von **200a** werden vom Fragment **202a** dominiert. Formal ist es das Hydrolyseprodukt des Oxazaborolidins:



Fragment **202a** stellt in allen untersuchten MS-Spektren von **200a** den Basispeak. Daneben zeigt das EI-MS keinen Molekülpeak für **200a**, mit der schonenderen CI-Ionisation jedoch wird der Molekülpeak mit einer relativen Intensität von 30% gemessen. Dies deutet nicht auf eine Hydrolyse, sondern eine Fragmentierungsreaktion von **200a** zu **202a** hin.

Fragment **202a** konnte nicht durch gezielte Hydrolyse von **200a** isoliert werden, die Struktur von **202a** ist damit hypothetisch. Die Abwesenheit von Bor und die Summenformel für **202a** sind jedoch aus der Masse und dem Isotopenmuster unzweifelhaft zu erkennen.

Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalyse von **200a** zeigt einen mit 538.4° praktisch planaren Oxazaborolidinring und damit eine sehr gute Übereinstimmung mit dem 2-Dimethylamino-Oxazaborolidin **XLI**^[24]. Die fehlende π -Rückbindung des 2-Isobutylsubstituenten führt in **200a** zu einer deutlichen kürzeren endocyclischen B-N-Bindung im Vergleich mit den 2-Amino-Oxazaborolidinen **XLI** und **XLII**^[65].

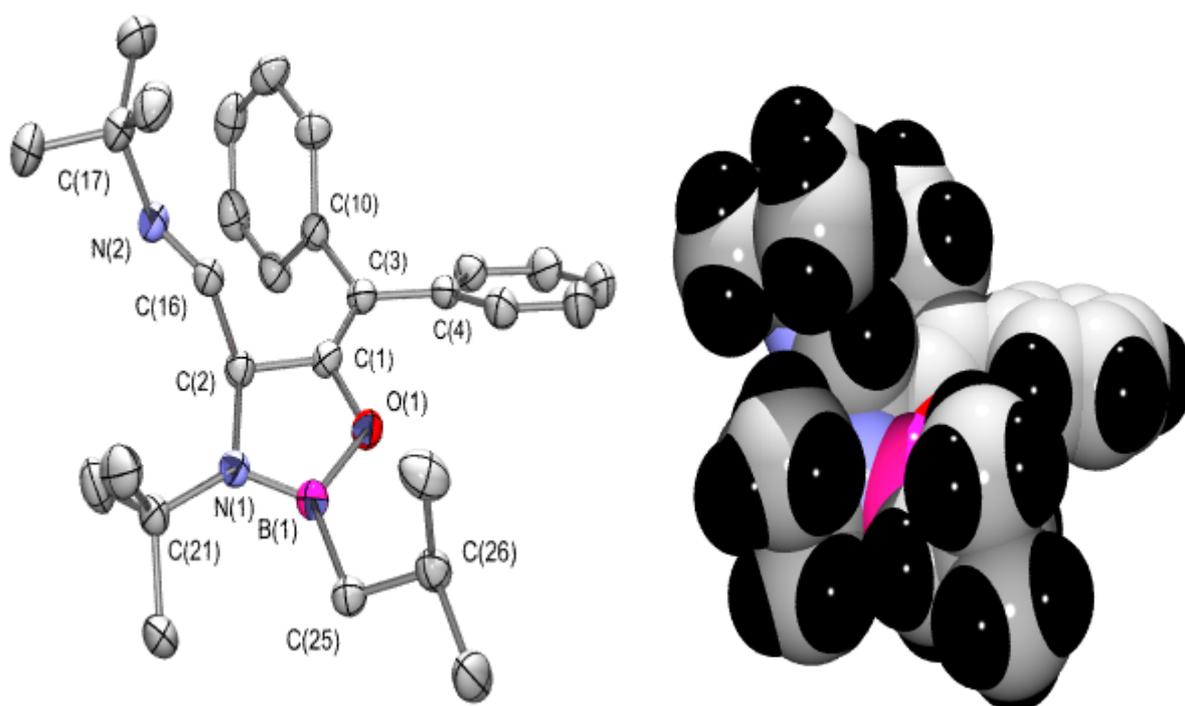
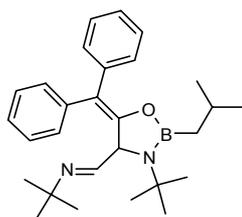
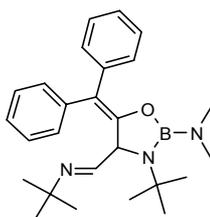
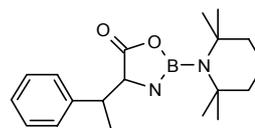


Abb. 3.14 Kristallstruktur von **200a** [(*S*)-Isomer im racemischen Kristall], a) ORTEP-Diagramm b) Kalottenmodell der van der Waals-Radien

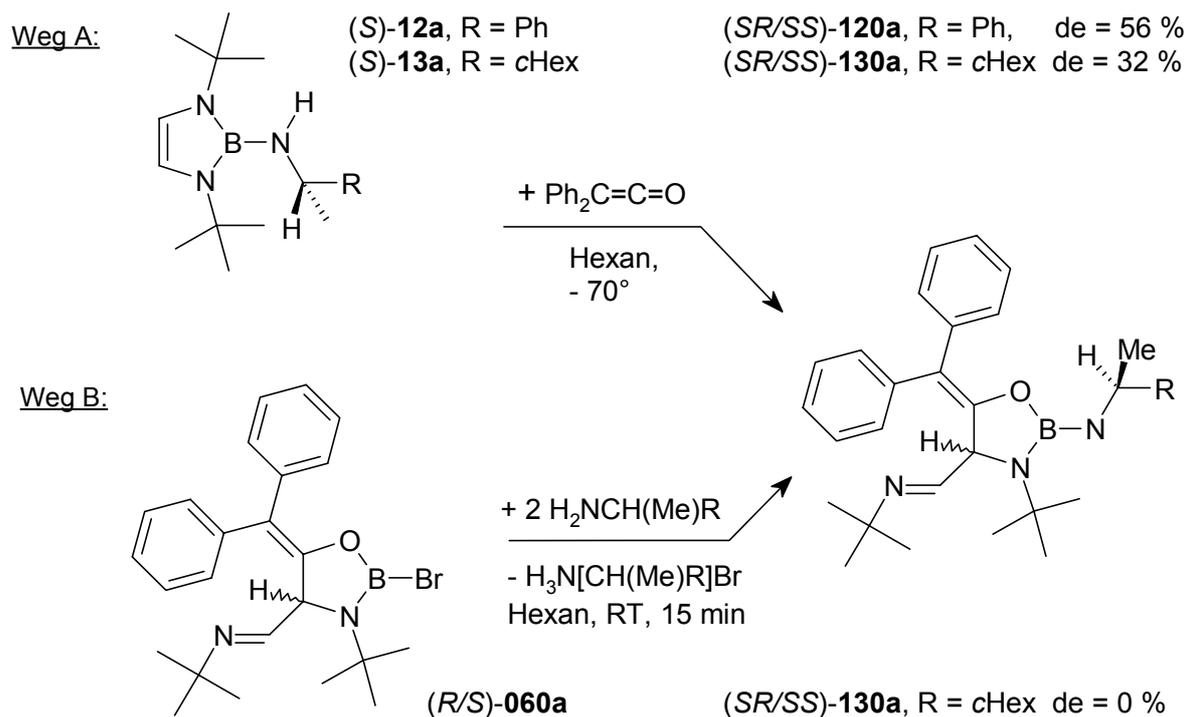
**200a****XLI****XLII**Tab. 3.15: Vergleich ausgesuchter Bindungslängen /Å und -winkel /° im Kristall von **200a**, **XLI**^[24] und **XLII**^[65].

Bindung	200a	XLI	XLII	Winkel	200a	XLI	XLII
B(1)-O(1)	1.412(2)	1.411(2)	1.432(4)	N(1)-B(1)-O(1)	109.4(1)	109.1(1)	107.8(2)
B(1)-N(1)	1.406(2)	1.429(2)	1.427(3)	B(1)-N(1)-C(2)	108.8(1)	107.8(1)	109.3(2)
N(1)-C(2)	1.483(2)	1.470(2)	1.456(3)	N(1)-C(2)-C(1)	102.1(1)	103.0(1)	102.9(2)
C(1)-C(2)	1.521(2)	1.512(2)	1.507(4)	C(2)-C(1)-O(1)	108.7(1)	109.3(1)	110.5(2)
C(1)-O(1)	1.379(2)	1.366(2)	1.347(4)	C(1)-O(1)-B(1)	109.4(1)	109.5(1)	109.3(2)
C(1)=C(3)	1.341(2)	1.334(2)	–	5-Ring	538.4	538.7	539.8
C(16)-N(2)	1.260(2)	1.251(2)	–				

Die Ähnlichkeit der Bindungslängen der Oxazaborolidine **200a**, **XLI** und **XLII** belegt die erwartete gleiche Hybridisierung der Ringatome.

Diastereoselektive Synthese der Aminooxazaborolidine **120a** und **130a**

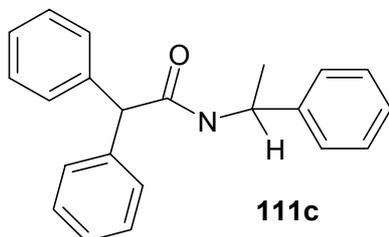
Mit chiralen Substituenten am Boratom können auch die 2-Di-*tert*-butyl-1,3,2-diazaborole diastereoselektiv mit Diphenylketen umgesetzt werden (Weg 1b der Aufgabenstellung). Die chiralen Aminodiazaborole **12a** und **13a** führen zur Bildung der Oxazaborolidine **120a** bzw. **130a** mit Diastereomerenüberschüssen (de) von 52 bzw. 32 % (Weg A).



Alternativ wird Oxazaborolidin **130a** über Weg B durch Aminolyse des racemischen (*R/S*)-2-Bromoxazaborolidins **060a**^[24] mit (*S*)-1-Cyclohexylethylamin gewonnen. Die Reaktion verläuft unter den gleichen Bedingungen, die auch bei der analogen Aminolyse von Bromdiazaborol **6a** zum Aminodiazaborol **13a** angewendet wird. In sehr kurzer Reaktionszeit und hoher Ausbeute wird als Produkt das 50 : 50 Diastereomerenmisch (*RS/SS*)-**130** (de = 0 %) erhalten.

Die Oxazaborolidine **120a** und **130a** sind farblose wachsartige Substanzen. Sie sind in Toluol, chlorierten und unchlorierten Kohlenwasserstoffen gut löslich. In Ethern zersetzen sie sich langsam. Es wurden weder verlässliche Elementaranalysen noch für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten.

Bei Lagerung über mehrere Wochen in Toluol bei -4°C entsteht als Zersetzungsprodukt das *N*-(1-Phenylethyl)diphenylacessäureamid **111c**, welches sich in Form farbloser Kristalle abscheidet. NMR- und MS-Spektren bestätigen dieses Ergebnis.



Die Bestimmung der Diastereomerenverhältnisse erfolgte über die Integrale der ^1H -NMR-Spektren. Analoge Werte liefern die Verhältnisse der für isomere Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR gefundenen Signalintensitäten.

NMR-Spektren

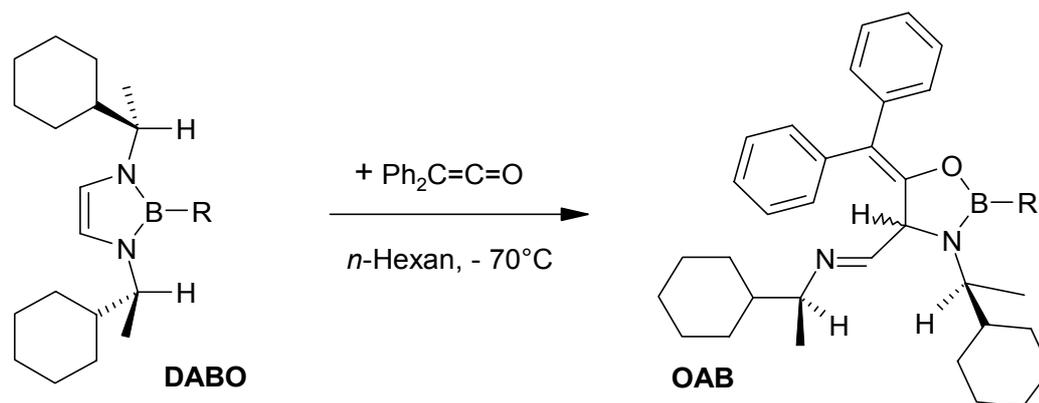
Die NMR-Spektren zeigen jeweils zwei Sätze für die beiden gebildeten Diastereomere. Da die absoluten Konfigurationen noch unbekannt sind, wird in dieser Arbeit das überwiegend gebildete Diastereomer als maj-Isomer, das in Unterzahl gebildete als min-Isomer bezeichnet. Dabei betragen die Differenzen in den chemischen Verschiebungen etwa 0.02 ppm. Für das Ringproton in **120a** dagegen wird ein min/maj-Unterschied von 0.18 ppm gefunden. Beide Isomerensignale sind für **120a** und **130a** im Vergleich mit Oxazaborolidin **200a** (vgl. Abb. 3.12) tieffeldverschoben, für die min-Isomere um etwa 0.25 ppm. Die Signale für Protonen der *tert*-Butyl-Gruppen sind dagegen um etwa 0.7 ppm hochfeldverschoben.

Die Größe der min-/maj-Aufspaltungen im ^{13}C -NMR -Spektrum liegt um die 0.2 ppm, die Differenzen im Vergleich mit dem Oxazaborolidin **200a** im Bereich um 0.5 ppm. Die ^{13}C -NMR-Spektren zeigen damit ein charakteristisches Signalmuster für das Oxazaborolidin-Gerüst unabhängig vom Borsubstituenten.

Die Auflösung der ^{11}B -NMR-Spektren reicht zur Unterscheidung der Isomere nicht aus. Für beide 2-Amino-oxazaborolidine **120a** und **130a** wird eine chemische Verschiebung von 24.3 ppm gefunden. Dies entspricht der von Schnieder^[24, 62] beschriebenen Tieffeldverschiebung um 3 ppm am Borkern bei der Reaktion von 2-Amino-1,3,2-diazaborolen zu den 2-Amino-1,3,2-oxazaborolidinen.

3.5.2 Diastereoselektive Synthese der 3-(1-Cyclohexylethyl)-4-(*E*)-(1-cyclohexylethyl)iminomethyl-1,3,2-oxazaborolidine **110b**, **150b**, **200b**, **210b**

Die Umsetzung der enantiomerenreinen 1,3-Bis-(*S,S*)-(1-Cyclohexylethyl)-1,3,2-diazaborole **DABO** mit Diphenylketen führt zur stereoselektiven Bildung der (*S,S,R/S*)-3-(1-Cyclohexylethyl)-4-(*E*)-(1-cyclohexylethyl)iminomethyl-1,3,2-oxazaborolidine **OAB** (Weg 1a der Aufgabenstellung).



DABO	15b	20b	21b	11b
B-R				
OAB (Ausb.)	150b (75 %)	200b (85 %)	210b (70 %)	110b (98 %)
de	55 %	74 %	80 %	> 94 %

Die Stereoselektivität der Reaktion steigt mit dem sterischen Anspruch der Borsubstituenten. Für **110b** wird in den NMR-Spektren nur ein Diastereomer nachgewiesen. Da aufgrund des Signal-/Rausch-Verhältnisses ein potentiell entstandenes min-Isomer nur bis zu einer Untergrenze von 3 % des Integrals des maj-Isomer identifiziert werden kann, ist eine sichere Angabe von Diastereomerenüberschüssen > 94 % nicht möglich.

Die niedrigere Stereoselektivität der Bildung von **210b** in Vergleich zu **110b** bei ähnlicher sterischer Abschirmung ist darauf zurückzuführen, daß der Aminosubstituent in **11b** die Elektrophilie des Boratoms senkt. Das an das Boratom koordinierende Keten wird weniger stark polarisiert, die Reaktion läuft langsamer und damit selektiver ab.

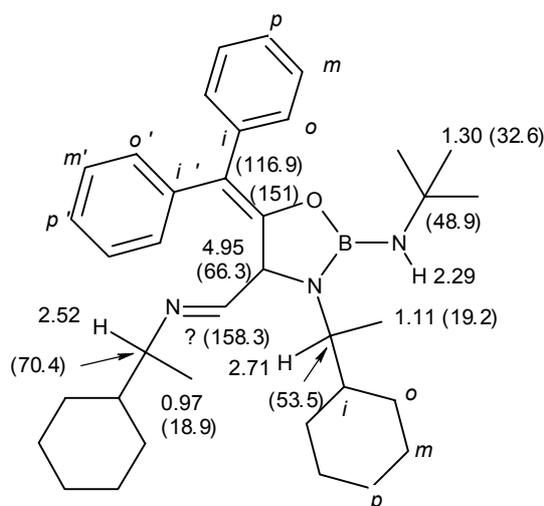
Mit fast quantitativer Ausbeute zeigt die Umsetzung von Diazaborol **11b** auch hervorragende Eigenschaften bei der Chemoselektivität. Dies ist umso bedeutender, da die Reaktionsgemische

der Oxazaborolidine bisher nicht aufzureinigen sind. Mit 98 % Ausbeute fällt **110b** im Reaktionsgemisch analysenrein an.

NMR-Spektren von **110b**

Die NMR-Spektren zeigen nur einen Satz Signale für ein Diastereomer. Das Oxazaborolidin-ringproton ist mit 4.95 ppm gegenüber dem Wert von 4.86 ppm für **200a** weniger tieffeldverschoben als die Werte für die Ringprotonen der Aminooxazaborolidine **120a** und **130a**.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit **200a**, die Abweichungen sind mit Ausnahme des Kohlenstoffatoms der Imino-Gruppe (2.3 ppm) kleiner 1 ppm. Für die Phenylringe werden wie bei **200a** zwei Signalsätze für die E/Z-Konformationen gefunden. Die Cyclohexyl-Kohlenstoffatome zeigen zwei Sätze für den exo- und endocyclischen Substituenten. Die *ortho*- und *meta*-Kohlenstoffe zeigen zusätzlich noch eine Aufspaltung für die beiden Diastereoisomere, für alle 12 Cyclohexyl-Kohlenstoffe wird also ein individuelles Singulett beobachtet. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt ein sehr breites Signal bei 24.6 ppm.



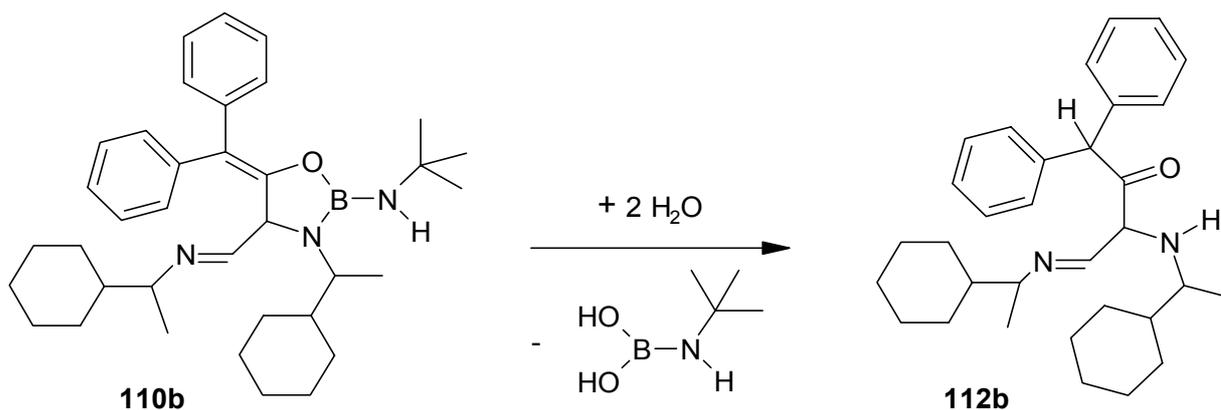
^{13}C - NMR	Ph / Ph'		cHex
<i>i</i>	140.1	140.8	43.6, 43.9
<i>o</i>	127.9	128.8	28.9, 29.7, 30.6, 30.7
<i>m</i>	130.1	131.3	26.6-27.2
<i>p</i>	126.2	126.8	6 s

Abb. 3.16: ^1H - und (^{13}C)- NMR-Signale in ppm für Oxazaborolidin **110b**

MS-Spektren von **110b**

Von allen angewendeten MS-Methoden zeigt nur das CI-MS den Molekülpeak mit $m/z = 553$. Trotz der kleinen Intensität von 1 % ist das Isotopenmuster gut zu erkennen und stimmt mit der Theorie überein.

Basispeaks der EI- und CI-Spektren ist das Diphenylmethylkation mit $m/z = 167$, in den ESI-Spektren ist es das „Hydrolyse“-Fragment **112b**, das in den EI-/CI-Spektren mit relativen Intensitäten von 20 bis 80 % auftritt:



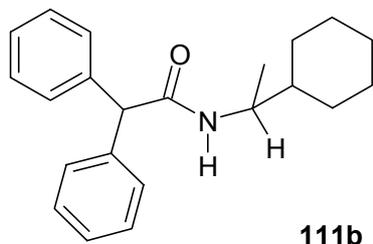
Die EI-Spektren zeigen für **112b** die Masse $m/z = 472.4$, die protonierenden MS-Methoden CI-, APCI und ESI-MS entsprechend die Masse $m/z = 473.3$. Die Entstehung von **112b** ist noch unklar. Eine nach obigem Schema ablaufende einfache Hydrolyse scheidet jedoch aus, da mit D_2O behandelte Proben von **110b** im MS die Massen $m/z = 472/473$ für M^+/HM^+ zeigen. Nur eine mit deuteriertem Methanol in deuteriertem Acetonitril behandelte Probe zeigte im ESI-MS die Masse $m/z = 475$ für **112b-D₂**.

Am Isotopenmuster von **112b** ist die Abwesenheit von Bor deutlich zu erkennen, die Massenfeinbestimmung mittels FT-ICR-MS mit $m/z = 472.3451$ zeigt eine gute Übereinstimmung mit der für $C_{32}H_{44}N_2O^+$ berechneten Masse von 472.3448.

Oxazaborolidine **150b**, **200b** und **210b**

Die Analytik dieser 2-Alkyl-1,3,2-oxazaborolidine ist geprägt von den bisher fehlenden Methoden zur Aufreinigung. Destillation/Sublimation und Chromatographie führen zur Zersetzung. Kristalle konnten bisher noch nicht gewonnen werden. Durch den Vergleich der spektroskopischen Daten mit den vollständig charakterisierten Oxazaborolidinen **200a** (zu **200b** identischer Bor-Substituent) und **110b** (identisches Oxazaborolidin-Gerüst) kann die Existenz von **150b**, **200b** und **210b** abgesichert werden. Den direkten Beweis für die Existenz der Moleküle **150b**,

200b und **210b** liefern die entsprechenden Molekülpeaks und Isotopenmuster in den Massenspektren. Von **210b** wurden aufgrund der Struktur-Isomerie zu **110a** ähnliche Eigenschaften erwartet. Tatsächlich jedoch liegt **210b** im Reaktionsgemisch deutlich stärker verunreinigt vor. Als Zersetzungsprodukt konnte das Diphenylelessigsäureamid **111b**, das aus dem filtrierten Reaktionsgemisch nach 60 Tagen auskristallisiert, identifiziert werden.



NMR-Spektroskopie von **150b**, **200b** und **210b**

Die ^{11}B -NMR-Spektren zeigen die für Alkyloxazaborolidine typischen breiten Signale bei 34 ppm. Die chemische Verschiebung stimmt gut mit dem Wert für **200a** überein, aufgrund des größeren Molekülgerüsts ist das Signal jedoch noch weiter verbreitert.

Charakteristisch im ^1H -NMR ist die Existenz von zwei Signalsätzen für die diastereomeren Oxazaborolidine und die Dubletts der chiralen Ringprotonen bei etwa 4.95 ppm. Im Alkylbereich ist die Signaldichte höher als die Auflösung, daher können hier nur starke Signale identifiziert werden, z.B. die Dubletts der beiden Methylgruppen an den Stickstoffsubstituenten bei ca. 1.00 und 1.15 ppm.

Im ^{13}C -NMR werden dagegen für das maj-Isomer vollständige Sätze gefunden, die über den Vergleich mit **110b** die Charakterisierung als Oxazaborolidin ermöglichen. Die Abweichung vom in Abb. 3.16 dargestellten Signalmuster beträgt meist unter 0.5 und maximal 1.0 ppm. Die Intensität der Signale für das min-Isomer werden mit höherer Diastereoselektivität der Oxazaborolidinsynthese entsprechend kleiner und die Signalsätze damit unvollständiger.

MS-Spektren von **150b**, **200b** und **210b**

Die 2-Alkyloxazaborolidine **150b**, **200b** und **210b** zeigen in den EI-/CI-Massenspektren im Vergleich mit **110b** ebenfalls als Basispeak das Diphenylmethylkation und in etwas schwächeren Intensitäten das „Hydrolyse-Fragment“ **112b**. Zusätzlich werden die Molekülpeaks von **150b** im CI- und APCI-MS mit $m/z = 539$, vom isomeren **200b** mit $m/z = 538$ und von **210b** im EI mit $m/z = 568.3$ mit relativen Intensitäten um die 30 % gefunden. Erstaunlich ist, dass bei den sehr ähnlichen isomeren Molekülen **150b** und **200b** ausschließlich die jeweils andere Meßmethode zum Nachweis des Molekülpeaks führt. Molekülmassen und Isotopenmuster weisen eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten auf.

3.5.3 Mechanismen der Ketenaddition und absolute Konfiguration für die Alkyloxazaborolidine **110b**, **150b**, **200b**, **210b**

Eine Bestimmung der absoluten Konfiguration der Oxazaborolidine **110b**, **150b**, **200b** und **210b** durch Röntgenstrukturanalyse konnte mangels Einkristallen nicht vorgenommen werden. Die chiralen α -Kohlenstoffatome der Stickstoffsubstituenten sind nicht direkt in die Reaktion einbezogen, daher bleibt ihre ursprüngliche *S*-Konfiguration erhalten. Die absolute Konfiguration des chiralen Ringkohlenstoffs ist noch unbekannt. Anhand der bekannten Kristallstrukturen der Diazaborole (*SS*)-**6b** und (*SS*)-**21b** ist eine stärkere sterische Abschirmung der (*S*)-prochiralen Ringkohlenstoffe (*proS*) zu erkennen. Daraus läßt sich noch keine sichere Voraussage über die Diastereoselektivität treffen.

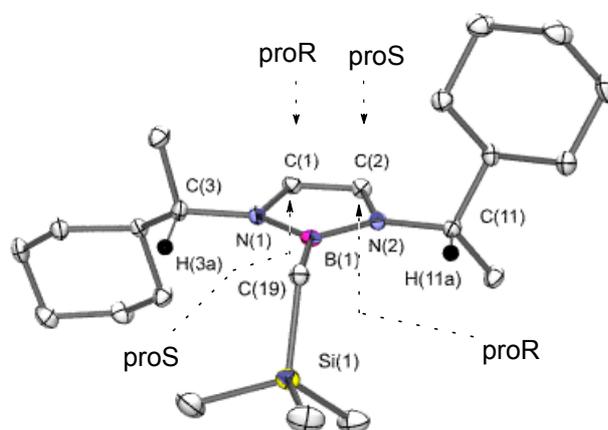


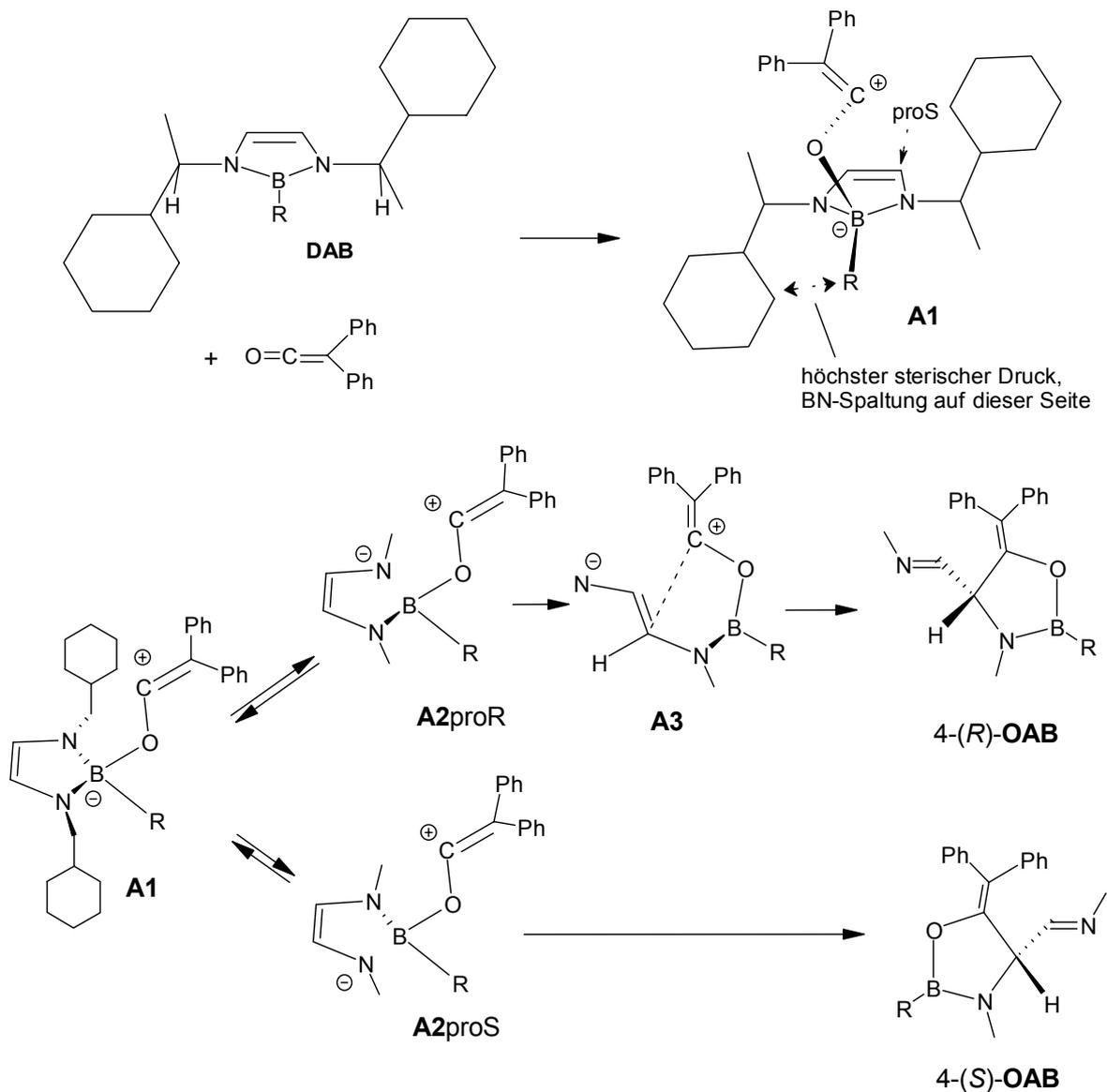
Abb. 3.18: Abschirmung der „oberen rechten“ und „unteren linken“ Ringfläche in der Kristallstruktur von Alkyldiazaborol **21b** und Prochiralität der Ringkohlenstoffe bei Bindungsknüpfung mit einem Keten-Carbonylkohlenstoff.

Die Selektivität wird durch die Abschirmung der aus der Sicht des Borsubstituenten jeweils rechten oberen und linken unteren Diazaborolringfläche gesteuert. Aufgrund der C_2 -Symmetrie des Borolringes sind die beiden Möglichkeiten „oben“ und „unten“ identisch und die Betrachtung der Selektivität kann auf die Möglichkeit „oben“ reduziert werden.

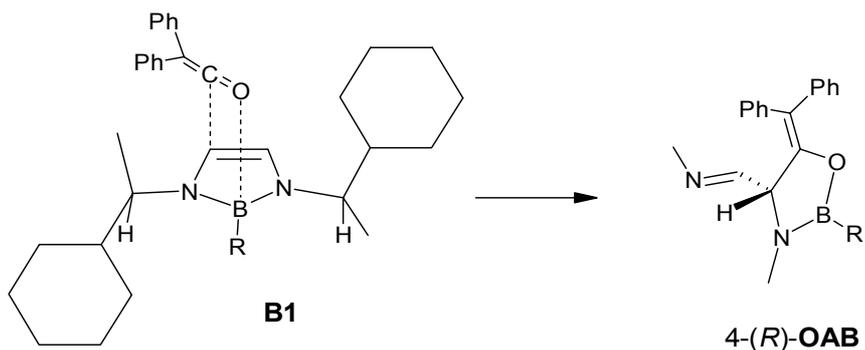
Grundsätzlich sind zwei Mechanismen der Ketenaddition denkbar. Mechanismus A beginnt mit dem nucleophilen Angriff und der Koordination des Ketensauerstoffs an das Boratom (**A1**).

Analog zur Öffnung der 2-Alkyl-2-brom-1,3,2-diazaboroliumsalze **18** und **19** zu den trivalenten Strukturen **18'** und **19'** (Kap. 3.3.3) wird auch das 2-Alkoxy-2-alkyl-1,3,2-oxazaborolium **A1** im Gleichgewicht mit den am Bor trivalenten Strukturen **A2** stehen. Die Stereoselektivität der Reaktion wird dabei von der Konzentration der beiden offenen Strukturen **A2**_{proR} und **A2**_{proS} bestimmt. Da der Rest R sperriger als der Diphenylketen-Ligand ist, sollte die offene Struktur *proS* durch den höheren sterischen Druck im Überschuß vorliegen. Nach der Bindungsknüpfung **A3** ergibt sich für das maj-Isomer des Oxazaborolidin **A4** damit am Ringkohlenstoff die

S-Konfiguration, aus der Reaktion mit dem linken Kohlenstoff für das *min*-Isomer die *R*-Konfiguration.

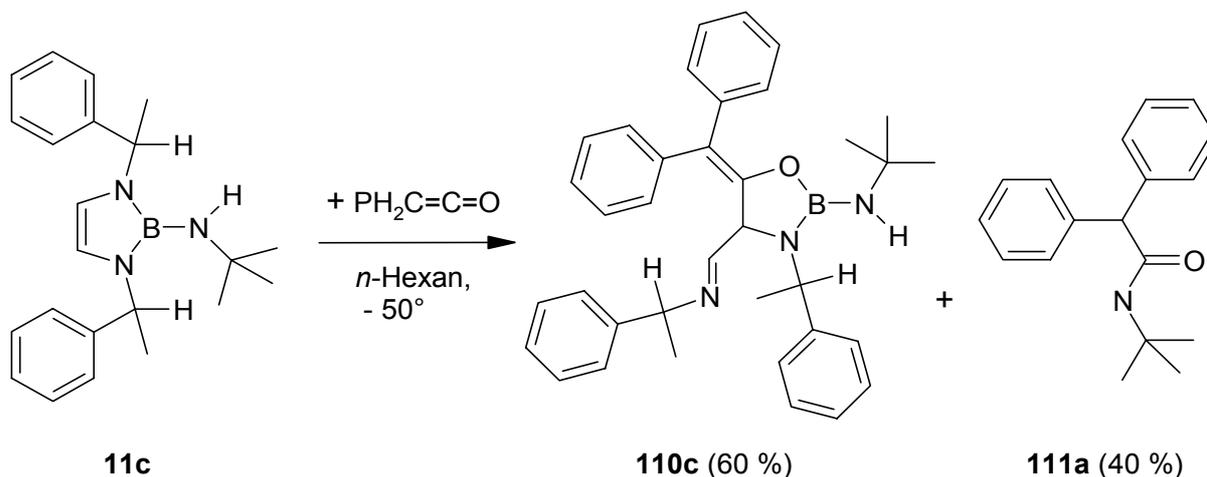


Mechanismus B läuft über eine konzertierte 1,3-Addition des Ketens an das Diazaborol ab. Bei diesem Mechanismus ist die höhere Abschirmung des pro*S*-Kohlenstoffs entscheidend. Diese führt zur bevorzugten Bindungsbildung des Ketens mit dem pro*R*-Kohlenstoff und das maj-Isomer hat die 4-(*R*)-Konfiguration.



3.5.4 3-(1-Phenylethyl)-4-(E)-(1-phenylethyliminomethyl)-1,3,2-oxazaborolidin **110c**

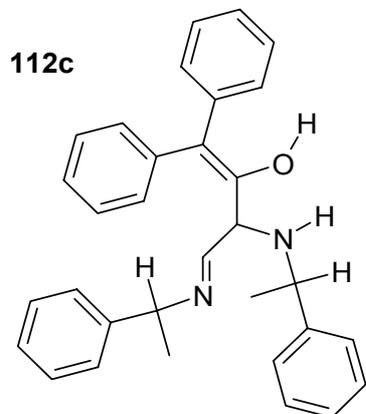
Bei der Umsetzung von Diazaborol (*SS*)-**11c** und Diphenylketen entsteht neben Oxazaborolidin **110c** mit einem Anteil von bis zu 40 % das Diphenyllessigsäureamid **111a**.



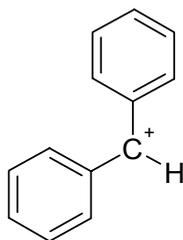
Die Stereoselektivität der Bildung von **110c** ist nicht eindeutig zu klären. Für ein *min*-Isomer wird in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren kein vollständiger Signalsatz gefunden. Neben dem Dublett für das Ringproton des *maj*-Isomers bei 4.89 ppm ist bei 4.83 ppm ein weiteres Dublett mit einem relativen Integral von 100:13 zu erkennen. Für ein *min*-Isomer dieser Intensität sollten die Signale für die Methylgruppen der *tert*-Butylaminogruppe im ^1H - und ^{13}C -NMR deutlich zu erkennen sein, so dass kein *min*-Isomer gebildet worden sein kann. Der *de*-Wert ist wie für **110b** mit einem Wert größer 94 % anzugeben. Eine genaue Aussage ist jedoch durch den hohen Anteil an Nebenprodukt **111a** schwierig.

Das ^1H -NMR zeigt ein Singulett bei 1.27 ppm für die *tert*-Butyl-Protonen in guter Übereinstimmung mit den 1.30 ppm für **110b**. Ebenso zeigt das ^{13}C -NMR für **110c** eine maximale Abweichung von 1 ppm von den vergleichbaren Signalen für **110b** (Abb. 3.16).

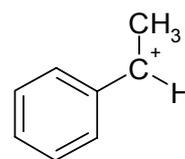
Das EI-MS zeigt keinen Molekülpeak für das Oxazaborolidin **110c**. Charakteristisch sind die Molekülmasse des „Hydrolyse-Produkts“ **112c** mit $m/z = 460$ und seine Fragmente. Mit 97 % ist das Diphenylmethylkation ähnlich intensiv wie der Basispeak, das Phenylethylkation.



m/z ($C_{32}H_{32}N_2O$) = 460



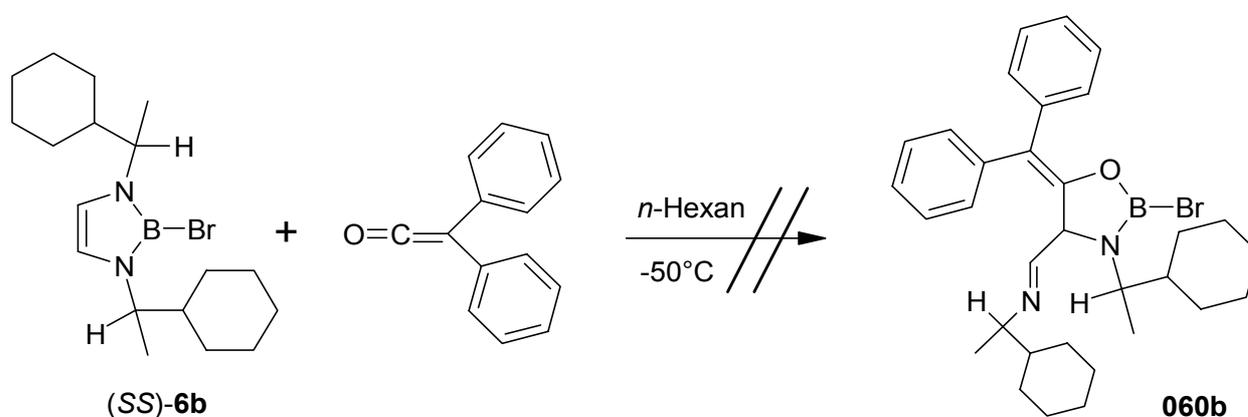
m/z ($C_{13}H_{11}$) = 167



m/z (C_8H_9) = 105

3.5.5 Versuche zur Darstellung der Oxazaborolidine 060b, 090b, 110f, 140b und 220bVersuch der Darstellung von 2-Brom-3-(1-cyclohexylethyl)-4-(E)-(1-cyclohexylethyliminomethyl)-1,3,2-oxazaborolidin **060b**

Am Beispiel der Aminolyse von **060a** mit Cyclohexylethylamin zu **130a** konnte die Reaktivität der 2-Brom-1,3,2-oxazaborolidine gezeigt werden. Die diastereoselektive Darstellung chiraler 2-Brom-1,3,2-oxazaborolidine sollte durch anschließende nucleophile Substitutionen ein breites Spektrum an nicht racemischen Oxazaborolidinen zugänglich zu machen. Die Übertragung der Umsetzung^[24] von **6a** mit Diphenylketen auf **6b** führt jedoch nicht zur Bildung von Oxazaborolidin **060b**.



Die Spektren werden von den Signalen von Zersetzungsprodukten dominiert.

Versuch der Darstellung von 2-Hydro-3-(1-cyclohexylethyl)-4-(E)-N-(1-cyclohexylethyl)iminomethyl)-1,3,2-oxazaborolidin **090b**

Das 2-Hydrodiazaborol **9b** zeigt sich gegenüber Diphenylketen bis zu einer Temperatur von 0°C weitgehend inert. Bei höheren Temperaturen werden zunehmend tetravalente Zersetzungsprodukte gefunden.

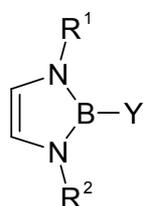
2-tert-Butylamino-3-(tert-butyl)-4-(E)-(1-phenylethyliminomethyl)-1,3,2-oxazaborolidin **110f**

Die Umsetzung von Diazaborol (*S*)-**11f** mit Diphenylketen führt nicht zum Oxazaborolidin **110f**. Aus dem Reaktionsgemisch kristallisiert nach einem Monat das Diphenylelessigsäureamid **111a** mit etwa 30 % Ausbeute aus.

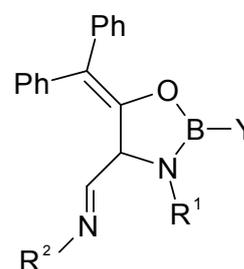
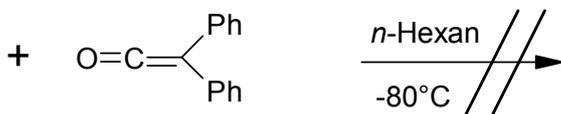
Versuch der Darstellung von 2-Methyl-3-(1-cyclohexylethyl)-4-(E)-(1-cyclohexylethyliminomethyl)-1,3,2-oxazaborolidin **140b**

Umsetzung von Methyl-diazaborol (*SS*)-**14b** mit Diphenylketen ergibt ein Produktgemisch das im $^1\text{H-NMR}$ zu stark überlagerten Alkyl- und Arylbereichen führt. Einzige in $^1\text{H-}$ und $^{11}\text{B-NMR}$ identifizierbare Verbindung ist das Edukt (*SS*)-**14b**. Die für das Ringproton des hypothetischen Oxazaborolidin **140b** zu erwartenden Dubletts bei 5 ppm werden nicht gefunden.

Das $^{11}\text{B-NMR}$ -Signal bei 31 ppm könnte von der chemischen Verschiebung zu einem 2-Methyloxazaborolidin passen, die geringe Linienbreite spricht allerdings für eine trivalente MeB(OR)_2 -Verbindung mit relativ kleinen Resten R.



9b, 11f, 14b



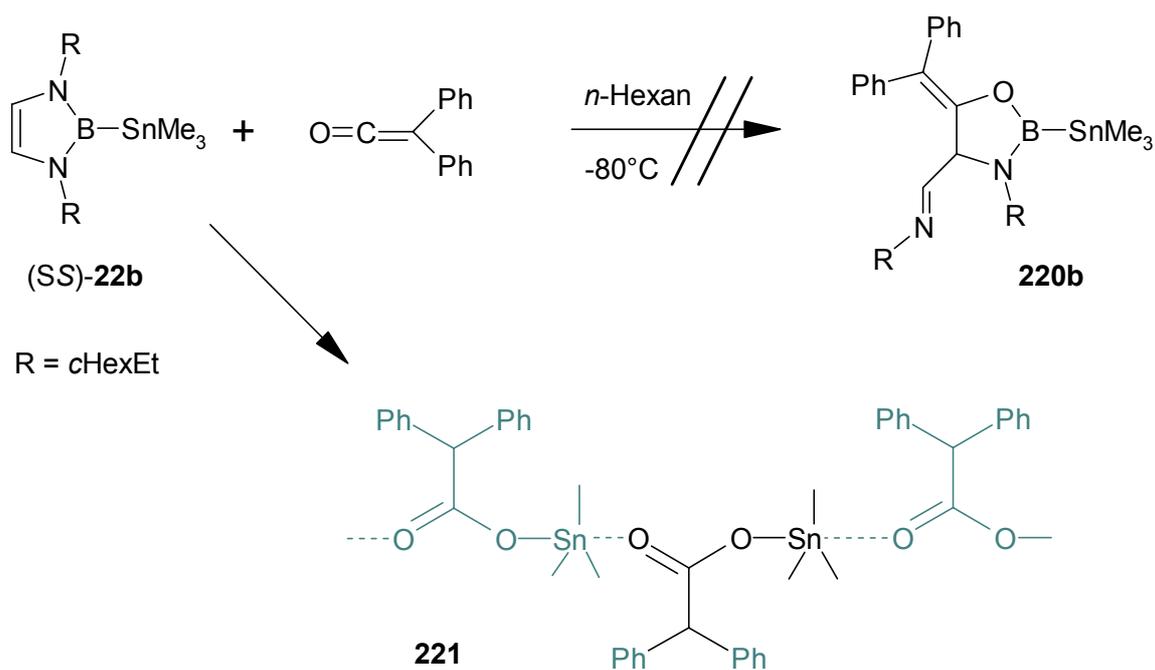
090b, 110f, 140b

	R ¹	R ²	Y
9b / 090b	CH(Me)cHex		H
11f / 110f	<i>t</i> Bu	CH(Me)Ph	NH <i>t</i> Bu
14b / 140b	CH(Me)cHex		Me

Versuch der Darstellung von 2-Trimethylstannyl-3-(1-cyclohexylethyl)-4-(E)-(1-cyclohexylethyliminomethyl)-1,3,2-oxazaborolidin **220b**

Bei der Umsetzung des Stannyldiazaborol (*S*)-**22b** gibt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsgemisches einen Hinweis auf die Bildung von **220b** bis zu einem Verhältnis von 1:1 zum Edukt. Im weiteren Reaktionsverlauf sowie bei näheren Untersuchungen des Reaktionsgemisches zersetzt sich dieses Oxazaborolidin.

Ein Nebenprodukt konnte als Trimethylstannyl-diphenylacetat **221** identifiziert werden.

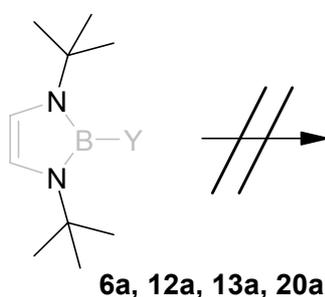


3.5.6 Nebenprodukte der Oxazaborolidinsynthese: Diphenylacetylamide **111a,b,c**

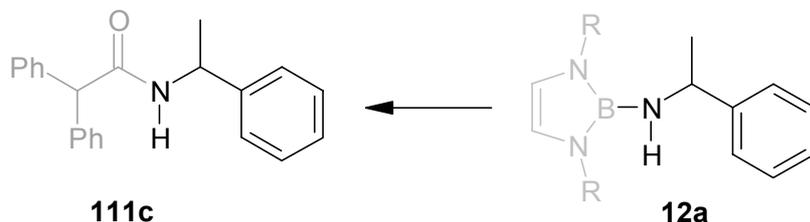
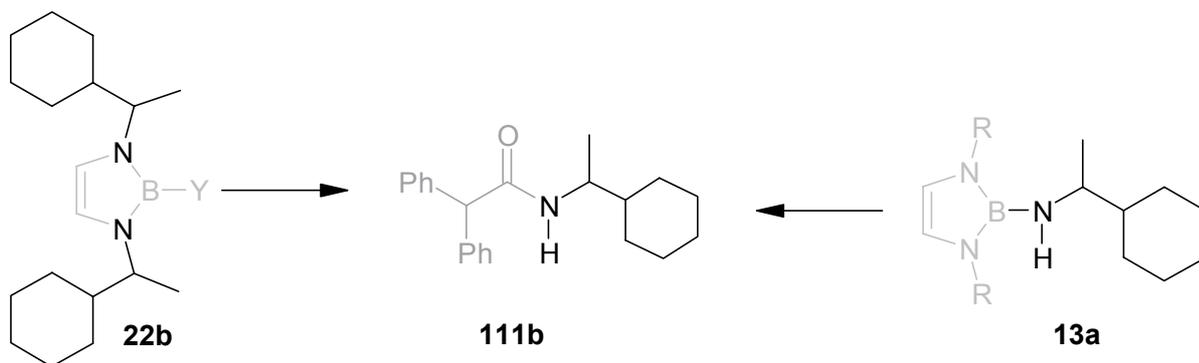
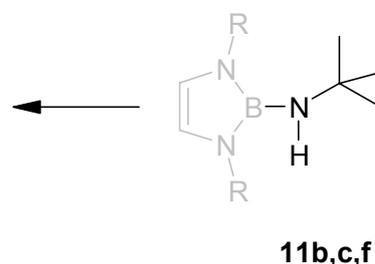
Häufige Nebenprodukte der Umsetzungen von 1,3,2-Diazaborolen mit Diphenylketen sind die Diphenylacetylamide, die in das jeweilige Diazaborol eingebauten Amine. Von den in dieser Arbeit gefundenen Diphenylacetylacetylaminen wurden **111a**^[66-68] und **111c**^[69] bereits in der Literatur beschrieben, **111b** wird in dieser Arbeit spektroskopisch charakterisiert.

Je nach Art der Substituenten am Stickstoff, werden die Nebenprodukte nur mit den endocyclischen oder exocyclischen oder mit beiden möglichen Stickstoffquellen gebildet:

**endocyclische
N-Quelle**



**exocyclische
N-Quelle**



Die Ergebnisse der Diphenylacetylamid-Bildungen zeigen, daß die Aminogruppe sowohl endocyclisch aus dem Diazaborolring als auch exocyclisch von einem Borsubstituenten stammen kann. Die endocyclische *tert*-Butylamino-Gruppe wird jedoch in keinem der untersuchten Fälle zu einer Diphenylacetylamid-Gruppe umgebaut. Bei diesen 1,3-Di-*tert*-butyl-1,3,2-diazaboro-

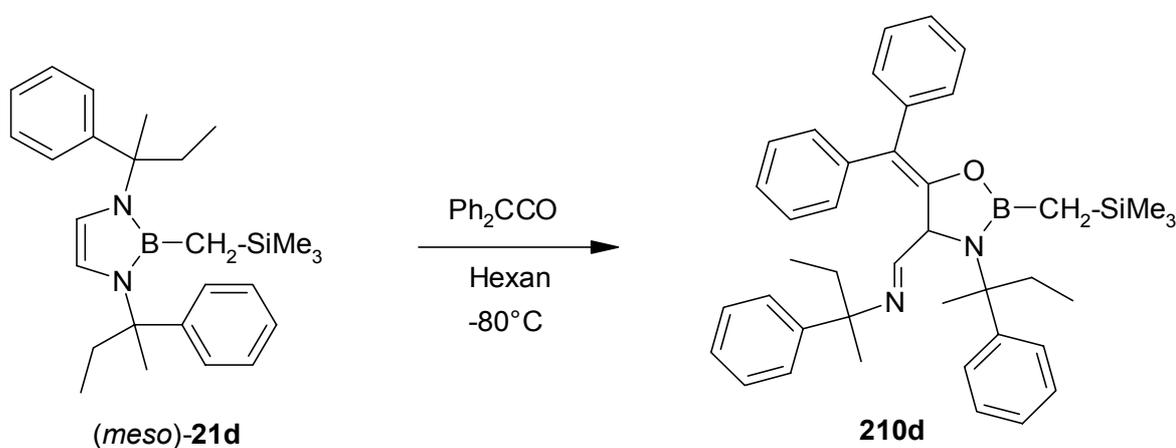
len **6a**, **12a**, **13a**, **20a** sind die Ringstickstoffe besser abgeschirmt, die Ring-Doppelbindung dagegen ist freier zugänglich als bei den 1,3-Di(1-cyclohexylethyl)- und 1,3-Di(1-phenylethyl)-1,3,2-diazaborolen (z.B. **21b** und **21d**, siehe Abb. 3.09 und 3.10). Dies läßt vermuten, daß ein schwächer abgeschirmter Stickstoff in Konkurrenz zur Ring-Doppelbindung beim elektrophilen Angriff auf den positiv polarisierten Ketenkohlenstoff tritt.

In der Literatur wurde das *N-tert*-Butyl-diphenyllessigsäureamid **111a** zuerst 1950 von Ritter^[66] vorgestellt. NMR- und MS-spektroskopische Daten durch die das Amid als Nebenprodukt bei der Darstellung von **110b/c** und als alleiniges Produkt bei der versuchten Darstellung von **110f** identifiziert werden kann, wurden von Minami et al.^[67] aufgenommen. Bekannt ist die Entstehung von Amid **111a** als Nebenprodukt bei der Reaktion von Enaminen mit Diphenylketen durch die Reaktion des elektrophilen Carbonylkohlenstoffs mit dem nucleophilen Stickstoffatom^[68]. Ein ähnlicher Weg kann auch bei der Reaktion mit den Aminogruppen der 1,3,2-Diazaborole vermutet werden. Der nucleophile Charakter der Aminoborol-Stickstoffatome ist zwar durch die π -Rückbindung zum Bor vermindert^[21], wird aber nach einleitendem nucleophilen Angriff des Ketensauerstoffs auf das Boratom erhöht (z.B. als „Amidanion“ in der offenen Struktur **A2**, Kap. 3.5.5). Damit treten die Stickstoffe in Konkurrenz zu den nucleophilen Ringkohlenstoffen des Borols und bilden ein Diphenyllessigsäureamid.

Zur Vermeidung dieser Konkurrenzreaktion sollte ein ideales 1,3,2-Diazaborol Stickstoffsubstituenten mit quartären α -Kohlenstoffatomen haben. Mit den Diazaborolen der Reihe **Xd** wurden in dieser Arbeit erste chirale Vertreter dieser Gruppe vorgestellt.

3.5.7 Versuch der Synthese des 2-Trimethylsilylmethyl-3-(2-phenyl-2-butyl)-4-(E)-(2-phenyl-2-butyl)-1,3,2-oxazaborolidin **210d**

Diazaborol (*meso*)-**21d** ist das erste 1,3-chirale Diazaborol mit quartären α -Kohlenstoffatomen, das in guter Reinheit für den Versuch der Umsetzung mit Diphenylketen zur Verfügung steht.



Das Reaktionsgemisch zeigt wie zu erwarten in den NMR-Spektren zwei Sätze für die aus je zwei Enantiomeren bestehenden Diastereomerenpaare. Erstaunlich ist das Integralverhältnis von etwa 3 : 2 für diese beiden Sätze, da aus einem meso-Edukt keine unracemische Isomerenbildung erfolgen sollte. Eine mögliche Erklärung ist das Ausscheiden eines min-Isomer-Anteils als Niederschlag aus der Lösung. Der abgetrennte Niederschlag liegt jedoch jeweils weit unter den für diesen Effekt zu erwartenden Menge.

Im ^{11}B -NMR sind außer einem passenden sehr breiten Signal für das Oxazaborolidin bei 32.2 ppm keine für Zersetzungsreaktionen typischen Signale (zwischen 0 und 10 ppm) zu erkennen. Diese Ergebnisse zeigen eine erfolgreiche Vermeidung der Konkurrenzreaktion zu den Diphenylacetylamiden. Zur Aufklärung der Diastereoselektivität der Reaktion ist jedoch die vorherige Synthese diastereomerenreiner Diazaborole (*SS*)- oder (*RR*)-**21d** notwendig.

4. Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Arbeitsmethoden

Alle Experimente wurden soweit nicht anders angegeben in Standardschliffapparaturen unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Argon- oder Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Glasapparaturen wurden vor der Benutzung unter Vakuum ausgeheizt. Die verwendeten Lösemittel wurden nach gängigen Vorschriften vorgetrocknet, in Umlaufapparaturen über CaH_2 (Dichlormethan), LiAlH_4 (*n*-Pentan, *n*-Hexan), Natrium (Diethylether, Toluol) bzw. Kalium (THF) absolutiert und mit Stickstoff gesättigt destilliert.

4.2 Analytik

IR-Spektren

Bruker FT-IR VECTOR 22 (Eichung über internen IR-Laser)

- KBr: Pressling einer Verreibung der Probe mit Kaliumbromid
- NaCl: Flüssigkeiten als Film zwischen Natriumchlorid-Platten
- ATR: Direktauftrag einer Probenlösung auf Zinkselenid-Platte

NMR-Spektren

Die Messungen wurden generell bei 295 K (Gerätetemperatur) in den angegebenen deuterierten Lösemitteln in 5 mm Probenröhrchen durchgeführt. Mit $\{^1\text{H}\}$ gekennzeichnete Messungen wurden ^1H -Breitband entkoppelt. Heterokernspektren zur Reaktionskontrolle wurden in nicht deuterierten Lösemitteln, ungelockt und auf externen Standard referenziert, in 10 mm-NMR-Röhrchen aufgenommen.

Angabe der chemischen Verschiebung bei Multipletts:

symmetrische Multipletts durch ihre mittlere chemische Verschiebung,

asymmetrische Multipletts durch Angabe des Bereiches der chemischen Verschiebung

^1H -NMR

Bruker AM Avance DRX 500 (500.13 MHz)

Bruker AC 250 (250.13 MHz)

Bruker Bruker AC 100 (100.13 MHz)

Als interner Standard diente das Signal des partiell deuterierten Lösemittels, das auf externes TMS referenziert wurde.

^{13}C -NMR

Bruker AM Avance DRX 500 (125.76 MHz)

Bruker AC 250 (62.90 MHz)

Werte mit einer Stelle nach dem Komma, zwei Stellen bei Auflösung < 0.1 ppm.

Als interner Standard diente das Signal des partiell deuterierten Lösemittels, das auf externes TMS referenziert wurde.

¹¹B-NMR

Bruker AM Avance DRX 500 (160.46 MHz)

Bruker Bruker AC 100 (32.13 MHz)

Als externer Standard diente Bortrifluorid-Etherat.

²⁹Si-NMR

Bruker AM Avance DRX 500 (160.46 MHz)

Bruker Bruker AC 100 (32.13 MHz)

Als externer Standard diente TMS.

Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden in der Abteilung Massenspektrometrie der Arbeitsgruppe von Prof. J. Mattay (OC I) an der Universität Bielefeld aufgenommen.

Standardproben für EI-/CI-/APCI-MS: Lösungen mit $c < 1$ mg/ml in *n*-Hexan.

VG Autospec X Magnet-Sektorfeldgerät (Micromass)

Die Proben wurden in einer Konzentration von 1 mg/ml in einem Aluminiumtiegel mit einer Schubstange ins Massenspektrometer eingeführt.

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

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

Esquire 3000 (Bruker) mit Ionenfalle

Die Probe-Lösungen wurden in einer Konzentration von 0.1 mg/ml mit einer Spritze direkt eingespritzt. Zum Zerstäuben und als Trocknungsgas wurde Stickstoff, als Kühlgas für die Ionenfalle und als Kollisionsgas für MSⁿ-Experimente wurde Helium verwendet.

APCI, Lösemittelverdampfung bei 300-400°C, Ionisierung der Probe durch ionisierte Lösemittelmoleküle.

APEX III (Bruker) FT-ICR-MS, (Magnet: 7.0 T, 160 mm Durchmesser)

Verwendung der Standard-Ionenquellen:

EI-MS: s.o.

Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalysen wurden in der Abteilung für Röntgenstrukturanalyse des Arbeitskreises von Prof. P. Jutzi (ACIII) an der Universität Bielefeld angefertigt.

Nonius KappaCCD Röntgendiffraktometer (Flächenzähler)

verwendete Röntgenstrahlung MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å).

Elementaranalysen

Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor der Universität Bielefeld (Fakultät für Chemie) und im Mikroanalytischen Labor Kolbe (Mülheim/Ruhr) durchgeführt.

Optische Drehung

JASCO-DIP-360, Digital Polarimeter im Arbeitskreis von Prof. Mattay (OC I)

Proben mit Konzentration 10 mg/ml in Dichlormethan gelöst.

Messung in Quarzglasküvette (d = 100 mm) bei RT.

4.3 Ausgangsverbindungen**käuflich erworben:**

Acetophenon	Chemikalienlager
Boran-Dimethylsulfid	Acros Organics
Bortribromid, 99 %	Acros Organics
Bortrifluoridetherat, techn.	BASF
Bromethan, 98 %	Janssen Chimica
<i>tert</i> -Butylamin, purum	Fluka Chemie
Chlormethyltrimethylsilan, 98 %	Janssen Chimica
(<i>S</i>)-(+)-1-Cyclohexylethylamin, purum	Fluka Chemie
(<i>R</i>)-(-)-1-Cyclohexylethylamin, purum	Fluka Chemie
Cyclopropylmethylketon	Acros Organics
Glyoxal 40 % aq. (8.8 mmol/ml)	BASF AG
Isobutylbromid	Fluka Chemie
Magnesium, turnings, 99.8 %	Janssen Chimica
Methylithium in 1.6 M Diethylether, wenig Chlorid	Acros Organics
(<i>S</i>)-(-)-1-Phenylethylamin 99 %, 99 % ee	Acros Organics
DL-1-Phenylethylamin z.S.	Merck KGaA
Silbercyanid	Acros Organics
Triethylamin 99 %	Janssen Chimica

bekannte Ausgangsverbindungen:

Diphenylketen ^[70]	
Isobutylolithium ^[71]	
Isopropylolithium ^[71]	
2-Phenyl-2-butanol ^[40]	1d
2-Phenyl-2-butanazid ^[41] , dargestellt nach alternativer Methode ^[45]	2d
2-Phenyl-2-butanamin ^[42] , dargestellt nach alternativer Methode ^[46]	3d
1,4-Di- <i>tert</i> -butyl-1,4-diazabutadien ^[48]	4a
1,4-Bis-(1-phenylethyl)-1,4-diazabutadien ^[49]	4c
1,4-Bis-(1-cyclohexylethyl)-1,4-diazabutadien ^[25]	4d
1-(1-Phenylethyl)-4- <i>tert</i> -butyl-1,4-diazabutadien ^[25]	4f
2-Dibrom-1,3-ditert-butyl-diazaboroliumbromid ^[13]	5a
2-Brom-1,3-di- <i>tert</i> -butyl-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -diazaborol ^[16]	6a
2-Chlor-1,3-di- <i>tert</i> -butyl-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -diazaborol ^[17]	7a
2-Cyano-1,3-ditert-butyl-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -diazaborol ^[17]	8a
(<i>S</i>)-1- <i>Tert</i> -butyl-2- <i>tert</i> -butylamino-3-(1-phenylethyl)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -diazaborol ^[25]	11f
Triisobutylboran ^[72] , dargestellt nach alternativer Methode ^[50]	16a
Tris-(trimethylsilylmethyl)-boran ^[73] , dargestellt nach alternativer Methode ^[50]	16b
Isobutylbordibromid ^[74] , dargestellt nach alternativer Methode ^[51]	17a
2-Brom-3- <i>tert</i> -butyl-oxazaborolidin ^[24]	060a

4.4 Versuchsbeschreibungen

4.4.1 Alternative Darstellung von racemischen 2-Azido-2-phenylbutan (*rac-2d*)^[41, 45]

In 400 ml Dichlormethan werden 32.7 g (218 mmol) 2-Phenyl-2-butanol **1d** gelöst, 28.4 g (437 mmol) Natriumazid suspendiert und auf -5 °C gekühlt. Dazu wird eine auf 0 °C gekühlte Lösung von 87.4 ml Trifluoressigsäure in 130 ml Dichlormethan so zugetropft, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches +5 °C nicht übersteigt. Es wird anschließend 16 h bei RT gerührt. Die Behandlung des Reaktionsgemisches mit 150 ml konz. wässriger Ammoniaklösung ergibt zwei klare Phasen. Die Dichlormethanphase wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Wasserstrahlvakuum eingeeengt. Destillation über ein Glasrohr bei 0.15 mbar und 70 °C Badtemperatur ergibt 27.3 g (155.8 mmol) *rac-2d* als klare farblose Flüssigkeit (Ausbeute: 71 %, Lit^[45]: 92 % Rohausbeute).

¹H-NMR

(CDCl₃):

δ [ppm] = 0.72 (dd, ³J_{HH} = 7,31 Hz, ³J_{HH} = 7,48 Hz 3 H, CH_aH_bCH₃), 1.58 (s, 3 H, C*CH₃), 1.79/1.80 (2 q, ³J_{HH} = 7,31/7,47 Hz, 1H, CH_aH_b), 7.14-7.33 (m, 5 H, Ph).

¹³C{¹H}-NMR

(CDCl₃):

δ [ppm] = 8.6 (s, CH₂-CH₃), 25.1 (s, CH₂-CH₃), 35.0 (s, C*-CH₃), 67.3 (s, C*), 125.6 (s, *o*-Ph), 127.2 (s, *p*-Ph), 128.4 (s, *m*-Ph), 143.3 (s, *i*-Ph).

IR (NaCl)

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3061 m, 2974 s, 2097 ss (N₃), 1495 s, 1447 s, 1262 m, 1074 m, 760 s, 699 s.

4.4.2 Reduktion von **2d** zu racemischen 2-Phenyl-2-aminobutan (*rac-3d*)

Zu einer Suspension von 5.0 g (125 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 250 ml Diethylether wird eine Lösung von 18.3 g (104 mmol) Azid *rac-2d* unter Rühren so zugetropft, daß die Lösung unter leichtem Rückfluß siedet. Danach werden weitere 2 h gerührt und unter Rückfluß erhitzt. Durch Zugabe von feuchtem Ether (ca. 1.5 % H₂O) wird überschüssiges Hydrid und durch Zugabe von 50 ml destilliertem Wasser werden die Aluminiumverbindungen hydrolysiert.

Abtrennen und Aufarbeitung der Etherphase durch Waschen mit Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat liefern etwa 12.0 g schwach gelbes Rohprodukt. Destillation bei 10 mbar ergibt bei 75 °C 11.5 g (77.1 mmol) *rac*-**3d** als farblose klare Flüssigkeit (Ausbeute: 77.5 %).

¹H-NMR

(CDCl₃):

δ [ppm] = 0.73 (t, ³J_{HH} = 7,5 Hz, CH₂-CH₃), 1.44 (s, 3 H, C*-CH₃), 1.50 (s, 2 H, NH₂), 1.67 - 1.83 (m [tqqt, ³J_{HH} = 7,5 Hz] 2H, CH₂), 7.19 (t, ³J_{HH} = 7,5 Hz, 1 H, *p*-Ph), 7.31 (t, ³J_{HH} = 7,5 Hz, 2 H, *m*-Ph), 7.43 (d, ³J_{HH} = 7,5 Hz, 2 H, *o*-Ph).

¹³C{¹H}-NMR

(CDCl₃):

δ [ppm] = 8.6 (s, CH₂-CH₃), 30.5 (s, C*-CH₃), 37.6 (s, CH₂-CH₃), 55.1 (s, C*), 125.2 (s, *o*-Ph), 125.9 (s, *p*-Ph), 128.0 (s, *m*-Ph), 148.7 (s, *i*-Ph).

IR (NaCl)

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3363 m (NH₂), 3060 m, 2967 s, 1602 m, 1495 m, 1446 s, 761 s, 701 s.

4.4.3 Racematspaltung von 2-Phenyl-2-aminobutan (*rac*-**3d**) zu (-)-**3d**

Eine Lösung von 11.3 g (78 mmol) *rac*-**3d** in 100 ml Diethylether wird unter Rühren mit einer Lösung von 7.3 g (48 mmol) D-(*R*)-Mandelsäure in 150 ml Diethylether und 10 ml Ethanol versetzt. Der farblose mikrokristalline Niederschlag wird abfiltriert. Umkristallieren des Rückstands in 100 ml Ethanol und 15 ml Wasser ergibt etwa 10 g farbloser feiner nadelförmiger Kristalle. Ein zweites Mal wird aus 120 ml Ethanol und 7 ml Wasser, ein drittes Mal aus 60 ml Ethanol und 5 ml Wasser umkristallisiert, wobei 3.3 g (11 mmol) farbloses mikrokristallines Mandelsäuresalz erhalten werden.

In einem Gemisch aus 80 ml Diethylether und 60 ml Wasser wird dieses Salz mit 1.0 g (25 mmol) Natriumhydroxid versetzt. Die abgetrennte Etherphase wird mit 10 ml gesättigter Natriumcarbonatlösung, dann mit 2.0 ml konz. Natriumchloridlösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Einengen der Etherphase im Wasserstrahlvakuum ergibt 0.9 g (6 mmol) einer farblosen, klaren Flüssigkeit, (-)-**3d** (Ausbeute: 8 %). Die NMR-Spektren sind identisch mit den Spektren von *rac*-**3d**.

$\alpha_{\text{D}}^{25} = -15^\circ$ (10 mg / ml in CH₂Cl₂).

4.4.4 1,4-Di-((S)-1-cyclohexylethyl)-1,4-diazabutadien [(SS)-4b]

11.7 ml (102 mmol) einer 40%igen wässrigen Lösung von Glyoxal werden mit 30 ml destilliertem Wasser verdünnt und durch heftiges Rühren mit 150 ml *n*-Hexan vermischt. Zu dieser Emulsion wird über 20 min eine Lösung von 25.9 g (204 mmol) (S)-1-Cyclohexylethylamin in 100 ml *n*-Hexan zugetropft und 1 h bei RT gerührt. Die Hexanphase wird abgetrennt, die wässrige Phase zweimal mit 20 ml *n*-Hexan extrahiert. Aufarbeiten der vereinigten Hexanphasen durch Waschen mit destilliertem Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat ergibt nach Einengen im HV 21.1 g (76.3 mmol) Diazabutadien (SS)-4b als farblosen mikrokristallinen Feststoff (Ausbeute 75 %).

In den meisten Fällen ist dieser Feststoff bereits analysenrein. In den anderen Fällen werden durch Umkristallisation aus Ethanol analysenreine farblose Kristalle in Form langer Nadeln erhalten (16 g Rohsubstanz in 50 ml Ethanol gelöst, nach 10 d bei 0 °C 10.0 g Kristalle).

¹H-NMR

(CDCl₃):

δ [ppm] = 0.80 - 0.98 (m, 4 H, *c*Hex), 1.05 - 1.30 (m, 6 H, *c*Hex), 1.16 (d, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 6 H, CH₃), 1.39 - 1.48 (m, 2 H, *c*Hex), 1.60 - 1.80 (m, 10 H, *c*Hex), 2.97 (m, 2 H, CHCH₃), 7.85 (s, 2 H, N=CH).

¹³C{¹H}-NMR

(CDCl₃):

δ [ppm] = 19.6 (s, CH₃), 26.2/26.3/26.5/29.5/29.8/43.4 (6 s, *c*Hex), 71.6 (s, CHCH₃), 160.2 (s, CH=N).

MS/EI,

m/z (%): 276 (7, M⁺), 193 (100, M⁺ - *c*Hex).

CHN-Analyse:

	ber.:	C 78.20	H 11.67	N 10.13	%
C ₁₈ H ₃₂ N ₂ (276.5 g/mol)	gef.:	C 77.40	H 11.94	N 10.30	%

α_D²⁵ = + 34 ° (10 mg / ml in CH₂Cl₂).

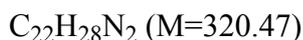
4.4.5 1,4-Bis-(2-phenylbutyl)-1,4-diazabutadien (*rac/meso*-4d)

4.1 ml (36 mmol) Glyoxal 40 % aq. werden mit 5 ml dest. Wasser verdünnt. Unter starkem Rühren wird eine Lösung von 10.8 g (72 mmol) Amin *rac*-3d in 10 min zugetropft. Nachdem die anfängliche Trübung nach etwa 60 min wieder verschwunden ist, trennt man die beiden

Phasen. Die wässrige Phase wird mit 10 ml *n*-Hexan extrahiert, die vereinigten Hexanphasen mit dest. Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Einengen im Hochvakuum führt zu 10.2 g einer milchig farblosen Flüssigkeit.

Aufreinigung 1: Destillation von 2.6 g Rohprodukt bei 135 °C und 0.02 mbar liefert 2.0 g (6.2 mmol) ananalysenreinem *rac/meso*-**4d** als farblose Flüssigkeit. (Ausbeute: 68 % d. Th., *rac/meso* = 50/50).

Aufreinigung 2: 11.9 g (79.7 mmol) *rac*-**3d** + 4.6 ml Glyoxal 40 % aq. ergibt 12.2 g rohes *rac*-**4d**. Zweimaliges Kristallisieren aus *n*-Pentan (8 ml, 12 ml) bei 0 °C ergibt 5.6 g farblose Plättchen (17.5 mmol) (Ausbeute 44 %, *rac/meso* = 20/80).



Rohprodukt **4d**: *meso*- und *rac*-Zuordnung der NMR-Signale nach Vergleich mit Spektren von *meso*-**4d** und (+)-**4d**.

¹H-NMR

(CDCl₃):

δ [ppm] = 0.781 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 3H, *meso*-CH₂CH₃), 0.784 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 3H, *rac*-CH₂CH₃), 1.56 (s, 6 H, C*CH₃), 1.98 - 2.05 (m, 4 H, CH₂CH₃), 7.20 - 7.55 (m, 2 H, *p*-Ph), 7.31 - 7.38 (m, 8 H, *m*-Ph, *o*-Ph), 7.98 (s, 2 H, N=CH).

¹³C{¹H}-NMR

(CDCl₃):

δ [ppm] = 8.6 (s, CH₂CH₃), 24.92 (s, *rac*-C*CH₃), 24.94 (s, *meso*-C*CH₃), 35.5 (s, CH₂CH₃), 66.5 (s, C*), 126.4 (s, Ph) 128.1 (s, Ph), 145.6 (s, *i*-Ph), 159.9 (N=CH).

Aufreinigung 1 (Destillation):

¹H-NMR

(C₆D₆):

δ [ppm] = 0.72 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 6 H [54 %], *meso*-CH₂CH₃), 0.73 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 6 H [46 %], *rac*-CH₂CH₃) 1.32 (s, 6 H C*CH₃), 1.79-1.87 (m, 2 H, CH^a₂CH₃), 1.88 - 1.97 (m, 2 H, CH^b₂CH₃), 7.04-7.08 (m, 2 H, *p*-Ph), 7.14 - 7.19 (m, 4 H, *m*-Ph), 7.34 - 7.38 (m, 4 H, *o*-Ph), 8.17 (s, 2 H, N=CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR(C₆D₆):

δ [ppm] = 8.9 (s, CH₂CH₃), 24.92 (s, *meso*-C*CH₃), 24.96 (s, *rac*-C*CH₃), 36.51 (s, *rac*-CH₂CH₃), 36.54 (s, *meso*-CH₂CH₃), 66.5 (s, C*), 126.6 (s, *p*-Ph) 126.9 (s, Ph), 128.4 (s, Ph), 146.5 (s, *i*-Ph), 159.7 (N=CH).

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3446 m, 2965 s, 1635 s, 1490 s, 1445 s, 1158 s, 696 s.

MS/EI,

m/z (%): 320 (1.2, M⁺), 291 (1.9, M⁺-Et), 187 (5, M⁺- 2-PhBu), 133 (100, 2-PhBu).

MS/CI,

m/z (%): 321 (100, HM⁺), 133 (67, 2-PhBu).

CHN-Analyse:

ber.: C 82.45 H 8.81 N 8.74 %

C₁₈H₃₂N₂ (276.5 g/mol)

gef.: C 82.33 H 8.62 N 8.80 %

Aufreinigung 2 (Kristallisation): Daten für die Hauptkomponente (*meso-4d*)

 ^1H -NMR(C₆D₆):

δ [ppm] = 0.72 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 6 H [80 %], *meso*-CH₂CH₃), 0.73 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 6 H [20 %], *rac*-CH₂CH₃) 1.32 (s, 6 H C*CH₃), 1.79-1.87/ 1.88 - 1.97 (2 m, 2 H, CH^aH^b₂CH₃), 7.04-7.08 (m, 2 H, *p*-Ph), 7.14 - 7.19 (m, 4 H, *m*-Ph), 7.34 - 7.38 (m, 4 H, *o*-Ph), 8.17 (s, 2 H, N=CH).

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR(C₆D₆):

δ [ppm] = 8.9 (s, CH₂CH₃), 24.92 (s, C*CH₃), 36.54 (s, CH₂CH₃), 66.5 (s, C*), 126.6 (s, *p*-Ph) 126.9 (s, Ph), 128.4 (s, Ph), 146.5 (s, *i*-Ph), 159.7 (N=CH).

Signale für *meso-4d* sind stärker, Aufspaltung der diastereotopen Methylenprotonen bleibt bei einem 50:50 Verhältnis.

4.4.6 (+)-1,4-Bis-(2-phenylbutyl)-1,4-diazabutadien [(+)-4d]

Die Darstellung verläuft entsprechend der Darstellung von **4d** mit 0.87 g (5.8 mmol) optisch reinem (-)-**3d**, 0.67 ml (2.9 mmol) Glyoxal 40 % aq. in 30 ml *n*-Hexan. Erhalten werden 1.00 g einer trüben farblose Flüssigkeit.

Spektren siehe 4.4.8. Aufspaltungen der Methylprotonen der Ethylgruppe im ^1H - und der Methyl und Methylenkohlenstoffe im ^{13}C -NMR-Spektrum nun ohne *meso*-Signale. Die Aufspaltung für diastereotope Methylenprotonen der Ethylgruppe bleibt.

$\alpha_{\text{D}}^{25} = +7^\circ$ (10 mg / ml in CH_2Cl_2).

4.4.7 *rac-/meso*-1,4-Bis-(2-cyclopropylbutyl)-1,4-diazabutadien (*rac-/meso-4e*)

Zu 0.74 ml (6.5 mmol) Glyoxal 40 % aq. wird bei 0 °C unter Rühren eine Lösung von 1.50 g (13 mmol) an *rac-3e* in 25 ml *n*-Hexan getropft. 16 h wird bei RT gerührt. Aufarbeitung der abgetrennten Hexanphasen durch Waschen mit Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat ergibt 1.35 g einer klaren braungelben Flüssigkeit.

Einfache Destillation dieses Rohproduktes bei 0.01 mbar und etwa 80 °C ergibt 1.00 g (4.0 mmol) analysenreines flüssiges Diazabutadien *rac-/meso-4e* (Ausbeute: 62 %).

^1H -NMR

(CDCl_3):

δ [ppm] = 0.12 - 0.22 (m, 2 H, CH_2CH_2), 0.29 - 0.40 (m, 6 H, CH_2CH_2), 0.82 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 6 H, CH_2CH_3), 0.88 - 1.00 (m, 1 H, C^*CH), 0.94 (s, CH_3), 1.54 - 1.75 (m, 4H, 6 H, CH_2CH_3), 7.92 (s, 2 H, $\text{N}=\text{CH}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR

(CDCl_3):

δ [ppm] = 0.5 (s, CH_2CH_2), 0.7 (s, CH_2CH_2), 8.3 (s, CH_2CH_3), 19.8 (s, C^*CH_3), 20.9 (s, C^*CH), 34.9 (s, CH_2CH_3), 62.0 (s, C^*), 159.2 ($\text{CH}=\text{N}$).

CHN-Analyse:

	ber.:	C 77.36	H 11.36	N 11.28 %
$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_2$ (248.41 g/mol)	gef.:	C 77.36	H 11.60	N 11.28 %

4.4.8 1,3-Bis-(1-cyclohexylethyl)-2-dibrom-1,3,2-diazaboroliumbromid [(*SS*)-5b]

Zu 100 ml *n*-Hexan werden unter Rühren langsam und gleichzeitig bei 0 °C Lösungen von 8.0 g (29 mmol) Diazabutadien (*SS-4b*) und 7.5 g (30 mmol) Bortribromid in je 100 ml *n*-Hexan zugetropft. Nach 1 h Rühren bei RT wird filtriert, der Rückstand mit 100 ml *n*-Pentan gewaschen und im HV getrocknet. Zurück bleiben 14.5 g (27.5 mmol) orangefarbenes Pulver (*SS-5b*) (Ausbeute: 95 %).

^1H -NMR(C₆D₆): δ [ppm] = 0.69 - 2.00 (m, 22 H, *c*Hex), 1.41 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6 H, CH₃), 3.76 (m, 2 H, C*H), 9.12 (s, 2 H, N=CH). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR**(C₆D₆): δ [ppm] = 18.4 (s, CH₃), 26.23/26.28 (2 s, *m-c*Hex-C^{a/b}), 26.3 (s, *p-c*Hex), 29.0/31.5 (2 s, *o-c*Hex-C^{a/b}), 42.2 (s, *i-c*Hex), 60.9 (s, C*), 146.7 (s, N=CH). **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR**(C₆D₆): δ [ppm] = 0.6 (s), -23.8 (s, BBr₄⁻).*n*-Hexan): δ [ppm] = 0.2 (s), -24.3 (s, BBr₄⁻).**4.4.9 1,3-Bis-(1-phenylethyl)-2-dibrom-1,3,2-diazaboroliumbromid [(*SS*)-**5c**]**

Die Umsetzung entsprechend der Darstellung von (*SS*)-**5b** mit 10.4 g (40 mmol) Diazabutadien (*S,S*)-**4c** und 10.0 g (40 mmol) BBr₃ ergibt 19.0 g eines orangefarbenen Feststoffs (*SS*)-**5c** (Ausbeute: 92 %).

Weder das Reaktionsgemisch noch der entstandene Feststoff zeigen ein ^{11}B -NMR-Signal.

4.4.10 1,3-Bis-(2-phenylbutyl)-2-dibrom-1,3,2-diazaboroliumbromid [5d**]**

Umsetzung entsprechend (*SS*)-**5b**-Darstellung mit 2.0 g (6.2 mmol) Diazabutadien (*SS*)-**4d** und 1.6 g (6.2 mmol) Bortribromid ergibt 2.7 g (4.7 mmol) eines braungelben Feststoffs **5d** (Ausbeute: 76 %).

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (C₆D₆) sind nicht auswertbar.

 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR:(C₆D₆): δ [ppm] = -0.9 (s, N₂BBr₂), -23.0 (BBr₄⁻).(CH₂Cl₂): δ [ppm] = -1.1 (s).*n*-Hexan, Reaktionsgemisch): δ [ppm] = -0.7 (s).

4.4.11 2-Brom-1,3-bis-(1-cyclohexylethyl)-2,3-dihydro-1*H*-diazaborol [(*SS*)-6b**]**

Zu einem Amalgam aus 1.3 g (55 mmol) Natrium und 130 g Quecksilber werden 9.5 g (18 mmol) Diazaboroliumsalz (*SS*)-**5b** gegeben. Diese Komponenten werden in 200 ml *n*-Hexan 3 d bei RT stark gerührt. Danach läßt man den unlöslichen Niederschlag absetzen und dekantiert die überstehende klare, gelbe Lösung. Sie enthält bis zu 20 mg/ml 2-Brom-diazaborol (*SS*)-**6b**. Für die meisten weiteren Umsetzungen wird diese Lösung direkt eingesetzt, die Ausbeute beträgt dabei 3.9 g (10.6 mmol) (*SS*)-**6b** (59 %).

Beim Entfernen des Lösemittels kristallisiert ein Teil des Rohproduktes in farblosen Kristallen aus, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Sublimation von 0.5 g Rohprodukt bei $5 \cdot 10^{-3}$ mbar und 80 °C ergibt 0.2 g farbloses analysenreines (*SS*)-**6b**. Durch Umkristallisation des Rohproduktes in *n*-Pentan bei -20 °C werden farblose analysenreine Kristalle gewonnen.

¹H-NMR

(C₆D₆):

δ [ppm] = 0.73 - 1.69 (m, 22 H, *c*Hex), 1.15 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 6 H, CH₃), 3.63 (m, 2 H, C*H), 6.13 (s, 2 H, N=CH).

(CDCl₃):

δ [ppm] = 0.76 - 1.83 (m, 22 H, *c*Hex), 1.25 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 6 H, CH₃), 3.46 (m, 2 H, C*H), 6.17 (s, 2 H, N=CH).

¹³C{¹H}-NMR

(C₆D₆):

δ [ppm] = 19.7 (s, CH₃), 26.5 (s, *m-c*Hex-C), 26.6 (s, *p-c*Hex), 30.3/30.5 (2 s, *o-c*Hex-C^{a/b}), 44.3 (s, *i-c*Hex), 55.9 (s, C*), 114.0 (s, N=CH).

(CDCl₃):

δ [ppm] = 19.6 (s, CH₃), 26.16/26.22 (s, *m-c*Hex-C^{a/b}), 26.3 (s, *p-c*Hex), 29.9/30.3 (2 s, *o-c*Hex-C^{a/b}), 44.1 (s, *i-c*Hex), 55.6 (s, C*), 113.5 (s, N=CH).

¹¹B{¹H}-NMR

(C₆D₆): δ [ppm] = 18.7 (s)

(CDCl₃): δ [ppm] = 18.2 (s).

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3128 w, 2933 s, 2856 s, 2676 m, 1488 s, 1417 s, 1262 s, 966 m, 684 s, 616 s.

MS/EI, ber. 366.184, gef. 366.209

m/z (%) = 366 (26, M⁺), 283 (100, M⁺ - *c*Hex).

MS/CI, m/z (%) = 367 (9, HM⁺), 128 (100).

CHN-Analyse:	ber.:	C 58.88	H 8.78	N 7.63 %
C ₁₈ H ₃₂ BBrN ₂ (367.18 g/mol)	gef.:	C 58.44	H 9.17	N 7.48 %

Röntgenstrukturanalyse: Einkristalle von (SS)-**6b** in Form farbloser Quader wurden durch Einengen der Hexanlösung im Hochvakuum erhalten. Abmessungen des Einkristalls 0.27 x 0.24 x 0.15 mm³. T = 100 K, Graphitmonochromator $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, tetragonal, Raumgruppe P 41 21 2, Zelldimensionen a = 10.88700(10) Å, b = 10.88700(10) Å, c = 16.05100(10) Å, V = 1902.47(3) Å³, Z = 4, $\rho_{\text{ber.}} = 1.275 \text{ g / cm}^3$, Datensammlung: $2.93^\circ \leq 2\Theta \leq 29.99^\circ$, $-15 \leq h \leq 15$, $-10 \leq k \leq 10$, $-22 \leq l \leq 22$. Reflexe: 56253, davon symmetrieabhängig: 2761 ($R_{\text{int}} = 0.049$), 102 Parameter, Absorptionskorrektur: semiempirisch, Strukturlösung nach der direkten Methode, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Nichtwasserstoffe anisotrop, Wasserstoffatome an den berechneten Positionen nach dem Riding-Modell, R1 = 0.0242, wR2 = 0.0630 für 2651 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, R1 (alle Daten) 0.0261, max./min. Restelektronendichte: 0.561 / -0.596 e·Å⁻³.

4.4.12 2-Brom-1,3- bis-(1-phenylethyl)-2,3-dihydro-1H-diazaborol [(SS)-**6c**]

Zu einer frisch zubereiteten Legierung aus 1.4 g (61 mmol) Na und 140 g Quecksilber werden bei RT 10 g (20 mmol) Boroliumsalz (SS)-**6b** gegeben. Nach Zugabe von 200 ml *n*-Hexan wird 3 d kräftig gerührt. Die klare leicht gelbe Lösung wird dekantiert (170 ml), der Rückstand mit 150 ml *n*-Hexan extrahiert und die flüssige Phase erneut dekantiert. Einengen der vereinigten *n*-Hexanlösungen im Hochvakuum ergibt 2.9 g (8 mmol) Diazaborol (SS)-**6c** Rohprodukt als grünliches Wachs (Ausbeute: 40 %).

Bei Raumtemperatur läßt sich innerhalb 30 min eine deutliche Braunfärbung des Rohproduktes beobachten. Über dem Reduktionsansatz oder bei -20 °C läßt sich die Substanz unzersetzt aufbewahren.

¹H-NMR

(C₆D₆):

δ [ppm] = 1.38 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$, 6 H, CH₃), 5.14 (q, $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$, 2 H, C*H), 6.13 (s, 2 H, N=CH), 6.90 - 7.20 (m, 10 H, Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR(C₆D₆):

δ [ppm] = 21.5 (s, CH₃), 53.9 (s, C*), 114.6 (s, N=CH), 126.7 (s, *o*-Ph), 127.1 (s, *p*-Ph), 128.6 (s, *m*-Ph), 144.3 (s, *i*-Ph).

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

δ [ppm]: (C₆D₆) = 19.0 (s), (CDCl₃) = 18.6 (s), (*n*-Hexan) = 19.8 (s).

4.4.13 2-Brom-1,3- bis-(2-phenylbutyl)-2,3-dihydro-1*H*-diazaborol [(*rac/meso*)-6d**]**

Zu einem Amalgam aus 1.2 g (50 mmol) Natrium und 120 g Quecksilber werden 5.9 g (10 mmol) Boroliumsals **5d** gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 3d bei Raumtemperatur in 220 ml *n*-Hexan gerührt. Die Hexanlösung wird dekantiert und im Hochvakuum zur Trockne eingengt. Zurück bleiben 1.79 g (4.4 mmol) eines grünen Öls (*rac/meso*)-**6d** (Ausbeute: 44 %).

Bei RT ist innerhalb von Stunden Zersetzung unter Braunfärbung zu beobachten

 ^1H -NMR(C₆D₆):

δ [ppm] = 0.77 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 6 H, CH₂CH₃), 1.60 (s, 6 H C*CH₃), 1.86 - 1.94 (m, 2 H, CH^a₂CH₃), 2.38 - 2.47 (m, 2 H, CH^b₂CH₃), 6.25 (2 s, 1 H, N=CH^{a/b}), 7.01-7.06 (m, 2 H, *p*-Ph), 7.13 - 7.17 (m, 4 H, *m*-Ph), 7.18 - 7.22 (m, 4 H, *o*-Ph).

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR(C₆D₆):

δ [ppm] = 8.7 (s, CH₂CH₃), 28.5 (s, *meso*-C*CH₃), 28.6 (s, *rac*-C*CH₃), 33.8 (s, *rac*-CH₂CH₃), 33.9 (s, *meso*-CH₂CH₃), 62.0 (s, C*), 115.1 (C^a=C^b), 115.2 (C^a=C^b), 126.1 (s, *o*-Ph), 126.5 (s, *p*-Ph), 128.2 (s, *m*-Ph), 149.57 (s, *i*-Ph^a), 149.60 (s, *i*-Ph^b).

rac/meso-Zuordnungen analog *rac*- und (-)-**4d**.

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

(C₆D₆): δ [ppm] = 19.0 (s).

MS/EI, ber. (C₂₂H₂₈BBrN₂): 410.153, gef. 410.154, korrektes Isotopenmuster.

m/z (%): 410 (7, M⁺), 278 (2, M⁺-PhBu), 146 (30, M⁺- 2-PhBu), 133 (72, 2-PhBu), 91 (100).

4.4.14 Alternative Darstellung von 2-Chlor-1,3-di-*tert*-butyl-2,3-dihydro-1*H*-diazaborol (7a)

0.45 g (1.1 mmol) 1,3-Di-*tert*-butyl-2-dibrom-1,3,2-diazaboroliumbromid **5a** und 0.20 g (1.1 mmol) Zinndichlorid werden in 20 ml *n*-Pentan suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird 2 h bei RT im Ultraschallbad gerührt, filtriert und das Filtrat bei 0.1 mbar eingeeengt. Der farblose feste Rückstand schmilzt bei Raumtemperatur (Ausbeute 0.10 g, 46 %).

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturwerten für **7a**^[17].

4.4.15 2-Cyano-1,3-bis-(1-cyclohexylethyl)-2,3-dihydro-1*H*-diazaborol [(*SS*)-8b**]**

Zu einer Suspension von 0.45 g (3.3 mmol) Silbercyanid in 20 ml Acetonitril wird eine Lösung von 1.10 g (3.0 mmol) Bromdiazaborol (*SS*)-**6b** in 30 ml *n*-Hexan zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei RT 16 h gerührt, das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand zweimal mit 30 ml *n*-Pentan extrahiert. Das Extrakt wird auf 3 ml eingeeengt und bei -20 °C gelagert. Nach 3 d wird die Lösung dekantiert, wobei 0.72 g (2.3 mmol) mikrokristallines farbloses Cyanoborol (*SS*)-**8b** (Ausbeute 70 %) zurückbleiben.

$M(C_{19}H_{32}BN_3) = 313,30 \text{ g/mol}$

¹H-NMR

(C₆D₆):

δ [ppm] = 0.64 - 1.62 (m, 22 H, *c*Hex), 1.12 (d, ³ $J_{HH} = 6.9 \text{ Hz}$, 6 H, CH₃), 3.43 (m, 2 H, C*H), 5.98 (s, 2 H, N=CH).

¹³C{¹H}-NMR

(C₆D₆):

δ [ppm] = 19.9 (s, CH₃), 26.30/26.32 (2 s, *m-c*Hex-C^{a/b}), 26.4 (s, *p-c*Hex), 30.0/ 30.2 (2 s, *o-c*Hex-C^{a/b}), 44.5 (s, *i-c*Hex), 58.0 (s, C*), 115.7 (s, N=CH).

¹¹B{¹H}-NMR

(C₆D₆): δ [ppm] = 16.4 (s, BCN).

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2930 s, 2853 s, 2373 w, 2336 w, 2190 w [v (C≡N)], 1450 s, 1421 s, 1263 m, 1234 m, 893 m, 893 m, 650 s.

MS/EI, ber. (C₁₉H₃₂BN₃): ber. 313.269, gef. 313.270, Isotopenmuster entspricht.

m/z (%): 313 (23, M⁺), 230 (100, M⁺- cHex), 193 (10, M⁺- BCN).

CHN-Analyse:	ber.:	C 72.84	H 10.30	N 13.41 %
C ₁₉ H ₃₂ BN ₃ (313.29 g/mol)	gef.:	C 73.40	H 10.28	N 13.75 %

4.4.16 2-Cyano-1,3-bis(2-phenylbutyl)-2,3-dihydro-1H-diazaborol [*rac/meso*-**8d**]

In einer Lösung von 0.93 g (2.3 mmol) Bromdiazaborol *rac/meso*-**6d** in 50 ml Acetonitril werden 0.31 g (2.3 mmol) Silbercyanid suspendiert und 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird im Hochvakuum vom Lösemittel befreit und der Rückstand 16 h mit 80 ml *n*-Hexan extrahiert. Filtration und Entfernen flüchtiger Bestandteile im Vakuum ergeben 0.83 g orangefarbenes Öl. Aus diesem Rohprodukt wird durch Heißluftdestillation bei etwa 120 °C und 0.01 mbar 0.41 g (1.15 mmol) analysenreines (*rac*)-**8d** als farbloses Öl isoliert (Ausbeute 50 %).

M(C₂₃H₂₈BN₃) = 357.3 g/mol

¹H-NMR

(C₆D₆):

δ [ppm] = 0.69 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 6 H, CH₂CH₃), 1.68/1.69 (2 s, 6 H, *rac/meso*-C*CH₃), 1.92 - 2.02/2.14 - 2.23 (2 m, 2 H, CH^aH^bCH₃), 5.83/5.84 (2 s, 1 H, N=CH^{a/b}), 7.01-7.06 (m, 2 H, *p*-Ph), 7.09 - 7.13 (m, 8 H, *m*-Ph, *o*-Ph).

¹³C{¹H}-NMR

(C₆D₆): *rac/meso*-Zuordnungen analog *rac*- und (-)-**5d**.

δ [ppm] = 8.6 (s, CH₂CH₃), 28.36 (s, *meso*-C*CH₃), 28.38 (s, *rac*-C*CH₃), 34.4 (s, CH₂CH₃), 62.6/62.7 (2 s, *rac/meso*-C*), 116.96 (C^a=C^b), 117.04 (C^a=C^b), 126.1 (s, *o*-Ph), 127.0 (s, *p*-Ph), 128.5 (s, *m*-Ph), 148.3 (s, *i*-Ph).

rac-meso-Zuordnungen analog *rac*- und (-)-**5d**.

¹¹B{¹H}-NMR

(C₆D₆): δ [ppm] = 13.5 (s).

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3059 m, 2973 s, 2939 s, 2881 s, 2212 w [ν (C≡N)], 1493 s, 1450 s, 1401 s, 1196 s, 763 s, 700 s, 656 s.

MS/EI, ber. (C₂₃H₂₈BN₃): 357.238, gef. 357.240, korrektes Isotopenmuster
m/z (%): 357 (15, M⁺), 225 (6, M⁺ - PhBu), 133 (100, PhBu).

CHN-Analyse:	ber.:	C 77.32	H 7.90	N 11.76 %
C ₂₃ H ₂₈ BN ₃ (357.24)	gef.:	C 77.49	H 8.25	N 11.29 %

4.4.17 2-Hydro-1,3-bis-(1-cyclohexylethyl)-2,3-dihydro-1*H*-diazaborol [(*SS*)-**9b**]

Eine Lösung von 0.38 g (1.0 mmol) Bromdiazaborol (*SS*)-**6b** in 10 ml *n*-Hexan wird auf 0 °C gekühlt, mit 5 ml Tetrahydrofuran und 0.06 g Lithiumaluminiumhydrid versetzt und 30 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wird bei 0.1 mbar vom Lösemittel befreit, der Rückstand mit 40 ml *n*-Hexan extrahiert. Einengen der Hexanlösung ergibt 0.32 g eines farblosen Wachses. Aus diesem Rohprodukt wird durch Heißluftsublimation bei 0.01 mbar und 75 °C 0.24 g (0.84 mmol) farbloses, teilweise kristallines Hydrodiazaborol (*SS*)-**9b** isoliert (Ausbeute 84 %).

M(C₁₈H₃₃BN₃) = 288.28 g/mol

¹H-NMR

(C₆D₆):

δ [ppm] = 0.79 - 1.70 (m, 22 H, *c*Hex), 1.26 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6 H, CH₃), 3.31 (m, 2 H, C*H),
4.66 (m [q, ¹J_B ≈ 130 Hz], 1 H, BH), 6.19 (s, 2 H, N=CH).

¹³C{¹H}-NMR

(C₆D₆):

δ [ppm] = 20.3 (s, CH₃), 26.6 (s, *m-c*Hex-C), 26.8 (s, *p-c*Hex), 30.1/30.2 (2 s, *o-c*Hex-C^{a/b}),
45.1 (s, *i-c*Hex), 58.2 (s, C*), 115.4 (s, N=CH).

¹¹B{¹H}-NMR

(C₆D₆): δ [ppm] = 20.3 (s).

¹¹B-NMR (¹H-gekoppelt)

(C₆D₆): δ [ppm] = 20.3 (d, ¹J_{HH} = 138.9 Hz).

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2986 m, 2924 s, 2852 s, 2651 w, 2559 m (v [B-H]), 1556 w, 1419 s, 1417 s, 1259 s,
890 m, 671 s, 573 m, 554 m.

MS/CI, ber. 289.281, gef. 289.325

m/z (%): 289 (100, HM⁺), 205 (11, M⁺ - *c*Hex).

CHN-Analyse:	ber.: C 75.00	H 11.54	N 9.72 %
C ₁₈ H ₃₃ BN ₂ (288.28 g/mol)	gef.: C 71.64	H 11.03	N 9.04 %

Obwohl die Kristalle spektroskopisch sauber und zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurde von diesem Material keine mit der Theorie übereinstimmende Elementaranalyse erhalten.

Röntgenstrukturanalyse: Farblose Einkristalle von (SS)-**9b** wurden durch Sublimation im Hochvakuum erhalten. Abmessungen des Einkristalls 0.30 x 0.24 x 0.09 mm³. T = 100 K, Graphitmonochromator $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, monoklin, Raumgruppe P 21, Zelldimensionen a = 6.5620(13) \AA , b = 9.07000(18) \AA , c = 15.215(3) \AA , $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 101.5(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, V = 887.4(3) \AA^3 , Z = 2, $\rho_{\text{ber.}} = 1.079 \text{ g / cm}^3$, Datensammlung: $3.17^\circ \leq 2\Theta \leq 22.50^\circ$, $-7 \leq h \leq 7$, $-9 \leq k \leq 9$, $-16 \leq l \leq 16$. Reflexe: 6909, davon symmetrieabhängig: 2109 ($R_{\text{int}} = 0.156$), 323 Parameter, Absorptionskorrektur: semiempirisch, Strukturlösung nach der direkten Methode, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Nichtwasserstoffe anisotrop, Wasserstoffatome an den berechneten Positionen nach dem Riding-Modell, R1 = 0.0763, wR2 = 0.1267 für 1433 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, R1 (alle Daten) 0.1350, max./min. Restelektronendichte: 0.152 / -0.186 e $\cdot\text{\AA}^{-3}$.

$\alpha_{\text{D}}^{25} = +40^\circ$ (10 mg / ml in CH₂Cl₂).

4.4.18 2-Hydro-1,3-bis-(2-phenylethyl)-2,3-dihydro-1H-diazaborol [(SS)-**9c**]

Zu einer Lösung von 0.52 g (1.4 mmol) Bromdiazaborol (SS)-**6c** im Gemisch von 10 ml *n*-Hexan und 5 ml THF werden 0.06 g (1.5 mmol) Lithiumaluminiumhydrid gegeben und 2.5 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wird im Hochvakuum eingeengt und der Rückstand mit 30 ml *n*-Pentan extrahiert. Einengen der Pentanlösung ergibt 0.4 g hellgelbes, öliges Rohprodukt.

Durch Heißluftdestillation bei 0.01 mbar und 60 °C werden 0.13 g (0.47 mmol) Hydrodiazaborol (SS)-**9c** als farblose klare Flüssigkeit isoliert (Ausbeute: 34 %).

M (C₁₈H₂₁BN₂) = 276.19 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) : δ [ppm] = 1.59 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6 H, CH_3), 4.69 (q, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 2 H, C^*H), 4.89 (m [q, $^1J_{\text{BH}} \approx 130$ Hz], 1 H, BH), 6.06 (s, 2 H, $\text{N}=\text{CH}$), 7.01 - 7.06 (m, 2 H, *p*-Ph), 7.09 - 7.13 (m, 8 H, *o*-/*m*-Ph). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (C_6D_6) : δ [ppm] = 24.3 (s, CH_3), 56.9 (s, C^*), 117.4 (s, $\text{N}=\text{CH}$), 126.5 (s, *o*-Ph), 127.0 (s, *p*-Ph), 128.6 (s, *m*-Ph), 146.3 (s, *i*-Ph). **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (C_6D_6) : δ [ppm] = 20.2 (s). **$^{11}\text{B-NMR}$ (^1H -gekoppelt)** (C_6D_6) : δ [ppm] = 20.2 (d, $^1J_{\text{HB}} = 130$ Hz).**4.4.19 2-*tert*-Butylamino-1,3-bis(1-cyclohexylethyl)-2,3-dihydro-1*H*-diazaborol [(*SS*)-**11b**]**

Zu 0.70 g (1.9 mmol) (*SS*)-**6b** in 25 ml *n*-Hexan werden bei RT 0.29 g (4.0 mmol) *tert*-Butylamin gegeben und 10 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, das Filtrat im Hochvakuum vom Lösemittel befreit. Heißluftdestillation bei 150 °C und 0.05 mbar ergibt 0.40 g (1.1 mmol) 2-*tert*-Butylaminodiazaborol (*SS*)-**11b** als farbloses Öl (Ausbeute 59 %).

 $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) : δ [ppm] = 0.84 - 1.76 (m, 22 H, *c*Hex), 1.23 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6 H, CH_3), 1.30 (s, 9 H, *t*Bu), 3.38 (m, 2 H, C^*H), 6.08 (s, 2 H, $\text{N}=\text{CH}$). (CDCl_3) : δ [ppm] = 0.87 - 1.80 (m, 22 H, *c*Hex), 1.20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6 H, CH_3), 1.21 (s, 9 H, *t*Bu), 3.25 (m, 2 H, C^*H), 5.95 (s, 2 H, $\text{N}=\text{CH}$). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (C_6D_6) : δ [ppm] = 20.2 (s, CH_3), 26.7 (s, *m-c*Hex-C), 26.9 (s, *p-c*Hex), 30.7/31.2 (2 s, *o-c*Hex- $\text{C}^{\text{a/b}}$), 33.8 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 44.9 (s, *i-c*Hex), 49.0 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 54.7 (s, C^*), 111.1 (s, $\text{N}=\text{CH}$). **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$:** (C_6D_6) : δ [ppm] = 22.4 (s); (CDCl_3) : δ [ppm] = 22.1 (s); (*n*-Hexan): δ [ppm] = 23.4 (s).

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3419 w, 3091 w, 2923 s, 2843 s, 2657 m, 1446 s, 1229 s, 981 m, 890 s, 657s.

MS/CI, [HM⁺] ber. 360.355, gef. 360.450, [M⁺ - cHex] ber. 276.261 gef. 276.325

m/z (%) = 360 (87, HM⁺), 359 (100, M⁺), 276 (33, M⁺ - cHex), 220 (22, M⁺ - cHex - *t*Bu).

CHN-Analyse:	ber.:	C 73.52	H 11.78	N 11.69 %
C ₂₂ H ₄₂ BN ₃ (359.4 g/mol)	gef.:	C 73.23	H 12.06	N 11.40 %

4.4.20 2-tert-Butylamino-1,3-bis(1-phenylethyl)-2,3-dihydro-1H-diazaborol [(SS)-11c]

Eine Lösung von 0.76 g (2.1 mmol) (SS)-6c in 20 ml *n*-Hexan wird bei RT mit 0.33 g (4.5 mmol) *tert*-Butylamin versetzt und 10 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und das klare rote Filtrat im Hochvakuum vom Lösemittel befreit. Heißluftdestillation bei 120 °C und 0.05 mbar ergibt 0.4 g (1.2 mmol) hellgelbes viskoses 2-*tert*-Butylamino-diazaborol (SS)-11c (Ausbeute 59 %).

¹H-NMR

(CDCl₃):

δ [ppm] = 1.15 (s, 9H, *t*Bu), 1.70 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6 H, CH₃), 3.38 (q, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2 H, C*H), 6.12 (s, 2 H, N=CH), 7.2-7.39 (m, Ph).

¹³C{¹H}-NMR

(C₆D₆):

δ [ppm] = 22.4 (s, CH₃), 33.4 (s, C(CH₃)₃), 49.1 (s, C(CH₃)₃), 52.4 (s, C*), 111.9 (s, N=CH), 126.1, 126.4, 128.2, 145.7 (4s, Ph) .

¹¹B{¹H}-NMR:

(CDCl₃): δ [ppm] = 22.5 (s); (*n*-Hexan): δ [ppm] = 23.2 (s).

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3414 w (v [N-H]), 3026 m, 2969 s, 2871 m, 1946 w, 1602 m, 1448 s, 1243 s, 1027 m, 699 s.

CHN-Analyse:	ber.:	C 76.08	H 8.71	N 12.10 %
C ₂₂ H ₃₀ BN ₃ (347.3 g/mol)	gef.:	C 75.90	H 8.93	N 11.66 %

4.4.21 2-(1-Phenylethylamino)-1,3-di-*tert*-butyl-2,3-dihydro-1*H*-diazaborol [(*S*)-12a**]**

In 70 ml *n*-Hexan werden 2.3 g (9.0 mmol) 2-Bromdiazaborol **6a** und 0.91 g (1.25 ml, 9.0 mmol) Triethylamin gelöst. Bei RT werden 1.1 g (1.15 ml, 9.0 mmol) (*S*)-1-Phenylethylamin zugegeben und das Reaktionsgemisch 15 min gerührt. Filtration des Reaktionsgemisches und Einengen des Filtrates im HV ergibt 2.3 g einer trüben Flüssigkeit. Durch Heißluftdestillation bei 0.01 mbar und 200 °C werden daraus 2.0 g (6.7 mmol) analysenreines (1-Phenylethylamino)-diazaborol [(*S*)-**12a**] als klare leicht gelbe Flüssigkeit isoliert (Ausbeute 75 %).

$$M(\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{BN}_3) = 299.27 \text{ g/mol}$$

¹H-NMR(C₆D₆):

δ [ppm] = 1.31 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 1.47 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 3 H, C*CH₃), 1.90 (d, ³J_{HH} = 11.3 Hz, H, NH), 4.64 (m, 1 H, C*H), 6.19 (s, 2 H, =C(H)N), 7.01 (m, 1 H, *p*-Ph), 7.18 (m, 2 H, *m*-Ph), 7.36 (m, 2 H, *o*-Ph).

¹³C{¹H}-NMR(C₆D₆):

δ [ppm] = 26.4 (s, C*CH₃), 31.8 (s, C(CH₃)₃), 51.9 (s, C(CH₃)₃), 54.6 (s, C*), 111.3 (s, =C(H)N), 126.3 (s, Ph), 126.4-126.7 (m, Ph), 128.6 (s, Ph), 148.3 (s, *i*-Ph).

¹¹B{¹H}-NMR(C₆D₆): δ [ppm] = 22.3 (s).**IR (NaCl)**

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3443 w (ν N-H), 2971 s, 2930 s, 2861 m, 2657 m, 1601 w, 1395 s, 1365 s, 1268 m, 1233 s, 1133 s, 1021 w, 699 s, 631m.

MS/CI, ber.: 300.261, gef.: 300.255 für HM⁺ = C₁₈H₃₁BN₃

m/z (%) = 300 (100, HM⁺), 244 (56, HM⁺ - *t*Bu).

CHN-Analyse:

	ber.:	C 72.24	H 10.10	N 14.04 %
C ₁₈ H ₃₀ BN ₃ (299.27 g/mol)	gef.:	C 71.88	H 10.18	N 13.85 %

$\alpha_{\text{D}}^{25} = -29^\circ$ (10 mg / ml in CH₂Cl₂).

4.4.22 2-(1-Cyclohexylethylamino)-1,3-di-*tert*-butyl-2,3-dihydro-1*H*-diazaborol [(*S*)-13a**]**

Zu einer Lösung von 0.93 g (3.6 mmol) Bromdiazaborol **6a** in 70 ml *n*-Hexan werden 0.5 ml Triethylamin und danach 0.5 ml (0.46 g, 3.6 mmol) (*S*)-1-Cyclohexylethylamin gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 30 min bei RT gerührt, anschließend filtriert und das Filtrat im HV eingengt. Zurück bleibt 1.10 g farblose Flüssigkeit. Aus 0.32 g dieses Rohprodukts wird durch Heißluftdestillation bei 0.002 mbar und 150 °C 0.23 g (0.8 mmol) analysenreines Aminodiazaborol (*S*)-**13a** als farblose, hochviskose Flüssigkeit gewonnen (Ausbeute 76 %).

$$M(C_{18}H_{36}BN_3) = 305.32 \text{ g/mol}$$

¹H-NMR(CDCl₃):

δ [ppm] = 0.95 - 1.78 (m, 11 H, *c*Hex), 1.04 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 3 H, C*CH₃), 1.40 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 1.84 (d, ³J_{HH} = 13 Hz, 1 H, NH), 3.28 (m, 1 H, C*H), 6.06 (s, 2 H, =C(H)N).

¹³C{¹H}-NMR(CDCl₃):

δ [ppm] = 21.5 (s, C*CH₃), 26.57/26.68/26.75 (3 s, *m-c*Hex^{a/b}, *p-c*Hex), 28.6/30.1 (2 s, *o-c*Hex^{a/b}), 31.4 (s, C(CH₃)₃), 46.5 (s, *i-c*Hex), 51.7 (s, C(CH₃)₃), 53.7 (s, C*), 110.0 (s, =C(H)N).

¹¹B{¹H}-NMR(CDCl₃): δ [ppm] = 22.0 (s).**IR (NaCl)**

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3450 w (v N-H), 2925 s, 2853 m, 2657 m, 1396 s, 1365 s, 1233 s, 1133 m, 821 w, 625 m.

MS/EI, ber.: 305.300, gef.: 305.305 für M⁺ = C₁₈H₃₆BN₃

m/z (%) = 305 (62, M⁺).

CHN-Analyse:

ber.:	C 70.81	H 11.89	N 13.76 %
C ₁₈ H ₃₆ BN ₃ (305.32 g/mol)	gef.: C 70.75	H 12.04	N 13.73 %

$\alpha_D^{25} = -6^\circ$ (10 mg / ml in CH₂Cl₂).

4.4.23 2-Methyl-1,3-bis-(1-cyclohexylethyl)-2,3-dihydro-1H-diazaborol [(SS)-14b]

4.70 ml (7.5 mmol) einer 1.6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether werden mit 20 ml THF verdünnt und langsam zu einer auf 0 °C gekühlten Suspension von 2.30 g (6.3 mmol) Bromdiazaborol (SS)-6b in 30 ml *n*-Hexan getropft und 15 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wird im Hochvakuum eingeeengt, der Rückstand zweimal mit 30 ml Pentan extrahiert. Nach Einengen des Extrakts im Hochvakuum verbleiben 1.70 g orangefarbenes öliges Rohprodukt. Aufarbeitung des Rohproduktes durch Heißluftdestillation bei 70 °C und 0.005 mbar ergibt 0.35 g (1.2 mmol) Methylidiazaborol (SS)-14b als farblosen Feststoff (Ausbeute 19 %).

$$M(C_{19}H_{35}BN_2) = 302.32 \text{ g/mol}$$

¹H-NMR

(C₆D₆):

δ [ppm] = 0.63 (s, 3 H, BCH₃), 0.75 - 1.74 (m, 22 H, *c*Hex), 1.21 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6 H, C*CH₃), 3.30 (m, 2 H, C*H), 6.18 (s, 2 H, N=CH).

(CDCl₃):

δ [ppm] = 0.36 (s, 3 H, BCH₃), 0.67 - 1.47 (m, 22 H, *c*Hex), 1.24 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6 H, C*CH₃), 3.24 (m, 2 H, C*H), 6.08 (s, 2 H, N=CH).

¹³C{¹H}-NMR

(C₆D₆):

δ [ppm] = 20.3 (s, C*CH₃), 26.63/26.65/26.76 (3 s, *m-c*Hex-C^{a/b}, *p-c*Hex), 30.4/30.8 (2 s, *o-c*Hex-C^{a/b}), 44.8 (s, *i-c*Hex), 55.7 (s, C*), 112.7 (s, N=CH).

(CDCl₃):

δ [ppm] = 20.1 (s, C*CH₃), 26.3/26.4/26.5 (3 s, *m-c*Hex-C^{a/b}, *p-c*Hex), 30.1/30.6 (2 s, *o-c*Hex-C^{a/b}), 44.5 (s, *i-c*Hex), 55.5 (s, C*), 112.2 (s, N=CH).

¹¹B{¹H}-NMR

(C₆D₆): δ [ppm] = 25.9 (s); (CDCl₃): δ [ppm] = 25.9 (s).

IR (NaCl)

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2925 s, 2851 s, 1450 s, 1408 s, 1230 s, 966 w, 891 m, 669 s, 615 s.

MS/EI, ber. 302.289, gef. 302.314, für M⁺ = C₁₉H₃₅BN₂

m/z (%): 302 (17, M⁺), 219 (74, M⁺ - *c*Hex), 40 (100).

Aufgrund der Instabilität (starke Braunfärbung des klaren Destillats bei RT) der Verbindung wurde keine verlässlichen Elementaranalysen erhalten.

Folgende Verunreinigungen wurden über NMR-Spektren identifiziert:

<u>Im Rohprodukt:</u>	20 % Edukt 6b ($\delta^{11}\text{B}$: 18.7 ppm, $\delta^1\text{H}$: 6.13, 3.62 ppm)
	2 % Diazabutadien 4b ($\delta^1\text{H}$ -NMR (C_6D_6): 2.83, 8.00 ppm)
<u>Nach Sublimation:</u>	10 % Diazabutadien 4b ($\delta^1\text{H}$ -NMR (CDCl_3): 2.98, 7.85 ppm)
<u>Nach Heißluftdestillation:</u>	2 % Diazabutadien 4b ($\delta^1\text{H}$ -NMR (C_6D_6): 2.83, 8.00 ppm)

4.4.24 2-*n*-Butyl-1,3-bis(1-cyclohexylethyl)-2,3-dihydro-1*H*-diazaborol [(*SS*)-**15b**]

2.3 ml (3.7 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan werden mit 20 ml *n*-Hexan verdünnt und langsam zu einer auf -15 °C gekühlten Suspension von 0.76 g (2.1 mmol) Bromdiazaborol (*SS*)-**6b** in 50 ml *n*-Hexan getropft und 48 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wird im Hochvakuum eingeengt. Extraktion des Rückstands mit 30 ml *n*-Pentan ergibt 0.75 g gelbes öliges Rohprodukt. Heißluftdestillation bei 0.005 mbar und 100 °C liefert eine klare leicht gelbe Flüssigkeit (Ausbeute 0.32 (*SS*)-**15b**, 44 %).

$$M(\text{C}_{22}\text{H}_{41}\text{BN}_2) = 344.40 \text{ g/mol}$$

¹H-NMR,

(C_6D_6):

δ [ppm] = 0.77 - 1.78 (m, 31 H, *c*Hex, *n*Bu), 1.24 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6 H, C*CH₃), 3.37 (m, 2 H, C*H), 6.19 (s, 2 H, N=CH).

¹³C{¹H}-NMR,

(C_6D_6):

δ [ppm] = 11.0 (s, 1-Bu), 14.4 (s, 4-Bu), 20.9 (s, C*CH₃), 26.5 (s, 2-Bu), 26.70/26.72/26.77 (3 s, *m-c*Hex-C^{a/b}, *p-c*Hex), 30.3 (s, 3-Bu), 30.7/30.9 (2 s, *o-c*Hex-C^{a/b}), 44.5 (s, *i-c*Hex), 55.6 (s, C*), 112.4 (s, N=CH).

¹¹B{¹H}-NMR

(C_6D_6): δ [ppm] = 26.4 (s).

MS/EI, ber. 344.337, gef. 344.340,

m/z (%): 344 (50, M⁺), 261 (100, M⁺ - *c*Hex).

CHN-Analyse:	ber.:	C 76.73	H 12.00	N 8.13 %
C ₂₂ H ₄₁ BN ₂ (344.385 g/mol)	gef.:	C 76.47	H 12.12	N 7.88 %

$\alpha_{\text{D}}^{25} = -18^\circ$ (10 mg / ml in CH₂Cl₂).

4.4.25 Alternative Darstellung von Triisobutylboran (16a)

In Anlehnung an eine Methode^[50] für homologe Verbindungen (Originalvorschrift für **16a**: Lit.^[72]).

8.8 g (360 mmol) Magnesiumspäne werden im Hochvakuum erhitzt und unter Schutzgas auf RT abgekühlt. Dazu werden 12.8 g (11.5 ml, 90 mmol) Bortrifluoridetherat, ein Jodkristall und 100 ml Diethylether gegeben. Unter Rühren wird durch Zugabe der ersten 5 ml einer Lösung von 37.3 g (271 mmol) Isobutylbromid in 50 ml Diethylether die Reaktion gestartet. Die restliche Halogenalkanlösung wird so zugetropft, daß das Reaktionsgemisch mäßig siedet, anschließend wird weitere 90 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit 1.8 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung versetzt. Nach Absetzen des Niederschlags wird die Etherphase dekantiert. Der Rückstand wird mit 100 ml Diethylether gewaschen und die vereinigten Etherphasen werden durch Destillation bei Normaldruck vom Ether befreit. Destillation des Rohprodukts bei 20 mbar und 73 °C ergibt 9.6 g (53 mmol) Triisobutylboran **16a** als klare farblose Flüssigkeit (Ausbeute: 59 %, Lit.^[72]: „fast quantitativ“).

¹H-NMR

(C₆D₆):

δ [ppm] = 0.92 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 18 H, CH(CH₃)₂), 1.20 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6 H, BCH₂),
2.06 (m, 3 H, CH(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR

(C₆D₆):

δ [ppm] = 25.8 (s, CH(CH₃)₂), 26.1 (s, CH(CH₃)₂).

¹¹B{¹H}-NMR

(C₆D₆): δ [ppm] = 87.6 (s)

4.4.26 Alternative Darstellung von Tris(trimethylsilylmethyl)boran (16b)

In Anlehnung an eine Methode^[50] für homologe Verbindungen (Originalvorschrift für **16b** Lit.^[73]).

In einem Kolben mit Kühler und Tropftrichter werden 11.7 g (482 mmol) Magnesium im Vakuum erhitzt und unter Schutzgas auf RT abgekühlt. Dazu werden 17.1 g (15.1 ml, 120 mmol) Bortrifluoridetherat, ein Iodkristall und 150 ml Diethylether gegeben. Durch langsames Zutropfen einer Lösung von 44.3 g (360 mmol) Trimethylsilylmethylchlorid in 100 ml Diethylether wird die Reaktion gestartet und das Gemisch mäßig am Sieden gehalten. Nach weiteren 2 h Rühren bei RT wird das Reaktionsgemisch mit 2.5 ml einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung hydrolysiert. Das Lösemittel wird dekantiert und der Rückstand mit Diethylether extrahiert. Einengen der vereinigten Etherphasen im Vakuum ergibt 22 g einer farblosen pyrophoren Flüssigkeit. Durch Destillation bei 2 mbar gewinnt man bei 60 °C 14.2 g (52 mmol) **16b** als klare farblose Flüssigkeit (Ausbeute: 43%, Lit.^[73]:83%).

$$M(\text{C}_{12}\text{H}_{33}\text{BSi}_3) = 272.46 \text{ g/mol}$$

¹H-NMR

(C₆D₆): δ [ppm] = 0.12 (s, 27 H, Si(CH₃)₃), 0.93 (s, 6 H, CH₂).

¹³C{¹H}-NMR

(C₆D₆): δ [ppm] = 1.6 (s, Si(CH₃)₃).

¹¹B{¹H}-NMR

(C₆D₆): δ [ppm] = 78.9 (s)

MS/EI, kein Molekülpeak M⁺ gefunden.

M⁺ - CH₂SiMe₃ = [(Me₃Si)₂B]⁺ ber. 185.135 gef. 185.150

korrektes Isotopenmuster.

m/z (%): 185 (54, M⁺ - CH₂SiMe₃), 73 (100, SiMe₃).

4.4.27 Alternative Darstellung von Isobutylbordibromid (17a)

In Anlehnung an eine Methode^[51] für homologe Verbindungen (Originalvorschrift für **17a** Lit.^[74]).

Eine Lösung von 3.6 g (20 mmol) Triisobutylboran **16a** in 30 ml *n*-Pentan wird auf 0 °C gekühlt und mit 10.0 g (40 mmol) Bortribromid versetzt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 1.8 ml (1.4 mmol) einer 0.8 M Lösung von Boran-Dimethylsulfid in *n*-Hexan gestartet und 24 h bei RT gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels bei 25 mbar bleiben 11.4 g einer farblosen

Flüssigkeit zurück. Destillation bei 44 mbar im Temperaturbereich von 55-60 °C ergibt 7.3 g (32 mmol) (**17a**) als farblose klare Flüssigkeit (Ausbeute 53 %, Lit.^[74] 73 %).

$$M(\text{C}_4\text{H}_9\text{BBr}_2) = 227.73 \text{ g/mol}$$

¹H-NMR

(C₆D₆):

δ [ppm] = 0.74 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6 H, CH(CH₃)₂), 1.19 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2 H, BCH₂),
1.97 (m, 1 H, CH(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR

(C₆D₆):

δ [ppm] = 24.6 (s, CH(CH₃)₂), 27.3 (s, CH(CH₃)₂), 45.5 - 47.5 (m, BC).

¹¹B{¹H}-NMR

(C₆D₆):

δ [ppm] = 64.7 (s) (C₆D₆).

4.4.28 Trimethylsilylmethyl-bordibromid (**17b**)

Es wurde in Anlehnung an eine Methode nach Lit.^[51] gearbeitet.

Zu einer Lösung von 7.0 g (25.7 mmol) Tris(trimethylsilylmethyl)boran **16b** in 50 ml *n*-Hexan werden 12.5 g (4.7 ml, 50 mmol) Bortribromid gegeben. Nach Zugabe von 2.4 ml einer 0.8 M Lösung von Borandimethylsulfid in *n*-Hexan unter Rühren bei 0 °C setzt eine heftige Reaktion ein. Nach 2 d Rühren bei RT wird das Reaktionsgemisch bei 0 °C bei einem Vakuum von 5 mbar eingengt bis das ¹¹B-NMR nur noch ein Signal bei 59 ppm zeigt. Zurück bleiben 18.9 g einer farblosen an Luft rauchenden Flüssigkeit. Destillation bei 40 mbar und 56 °C liefert eine Fraktion von 10.9 g (43 mmol) reines Trimethylsilylmethyl-bordibromid (**17b**) (Ausbeute: 57 %).

¹H-NMR (C₆D₆): δ [ppm] = - 0.01 (s, 9H, CH₃), 1.58 (s, 2 H, CH₂).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm] = 0.2 (s, CH₃), 35.2 (m, CH₂).

¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm] = 58.9.

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm] = - 0.65.

MS (EI)($M^+ = 255.909$)

$m/z =$ 327 [18%, kein Br, 3 B, $(Me_3SiCH_2B)_3O_2H^+$?] 242.9 [11%, $M^+ - Me_3$],
213 [41%, 327 - Me_3SiCH_2BO], 73.06 [100%, $SiMe_3^+$].

4.4.29 2-Brom-2-*iso*-butyl-1,3-di-*tert*-butyl-diazaboroliumbromid (**18a**)

Unter Rühren werden zu 30 ml *n*-Hexan bei 0 °C gleichzeitig zwei Lösungen von 2.3 g (10 mmol) Isobutylbordiobromid **17a** und von 1.7 g (10 mmol) 1,4-Di-*tert*butyl-1,4-diazabutadien **4a** in je 30 ml *n*-Hexan zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird filtriert. Sowohl der schwarze Rückstand (0.8 g) als auch das klare orangefarbene Filtrat zeigen als Acetonitrillösung ein ^{11}B -Signal bei 7 ppm. Einengen des Filtrats im HV ergibt 2.0 g (5.1 mmol) orangefarbenes pulveriges Boroliumbromid **18a** (Ausbeute 51 %).

$M(C_{14}H_{29}BBr_2N_2) = 396.01$ g/mol

1H -NMR

(D_3CCN):

δ [ppm] = 0.82 (d, $^3J_{HH} = 6.3$ Hz, 6 H, $CH(CH_3)_2$), 1.27 (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 2 H, BCH_2), 1.36 (m, 1 H, $CH(CH_3)_2$), 1.67 (s, 18 H, *t*Bu), 9.17 (s, 2H, C=CH).

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

(D_3CCN): δ [ppm] = 6.9 (s).

4.4.30 2-Brom-2-isobutyl-1,3-bis-(1-cyclohexylethyl)-diazaboroliumbromid [(*SS*)-**18b**]

Zu 100 ml *n*-Hexan werden unter Rühren bei 0 °C gleichzeitig zwei Lösungen von 4.9 g (21.6 mmol) Isobutylbordiobromid **17a** und von 6.0 g (21.6 mmol) Diazabutadien **4b** in je 50 ml *n*-Hexan zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird weitere 30 min bei 0 °C gerührt. Der ausgefallene orangefarbene Feststoff wird abfiltriert, mit 40 ml *n*-Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet (Ausbeute 10.6 g gelbrotes (*SS*)-**18b**; 97 %).

$M(C_{22}H_{41}BBr_2N_2) = 504.21$ g/mol

1H -NMR

(C_6D_6): doppelte Signalsätze für alle Signale im Verhältnis 1.0 : 1.0.

δ [ppm] = 0.71 - 2.22 (m, 25 H, *c*Hex, B CH_2CH), 1.17/1.22 (2 d, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 6 H, CH(CH $_3$) $_2$), 1.44/1.47 (2 d, $^3J_{\text{HH}} = 6.3/6.9$ Hz, 6 H, C*CH $_3$), 3.66-3.78 (m, 2 H, C*H), 9.65/9.73 (2 s, 2 H, N=CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR

(C $_6\text{D}_6$): 2 Signalsätze für alle identifizierbaren Signale, Zuordnung zweifelhaft.

δ [ppm] = 17.8/19.7 (2s, C*CH $_3$), 25.3/27.2 (2s, CH(CH $_3$) $_2$), 26.3 (s, *m*-*c*Hex-C), 26.4/26.6 (s, *p*-*c*Hex), 26.9/27.0 (2s, CH(CH $_3$) $_2$), 28.98/29.03/31.3/31.9 (4 s, *o*-*c*Hex-C^{a/b}), 42.5/42.6 (s, *i*-*c*Hex), 61.2/61.7 (2 s, C*), 153.4/154.8 (2 s, N=CH).

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

(C $_6\text{D}_6$): 4 Signale, die beiden im Hochfeld scharf, die anderen beiden breit.

δ [ppm] = -23.1 (s, BBr $_4^-$), 1.3 (s), 7.3 (bs, N(N)B(Br)*t*Bu), 33.4 (bs, ?).

MS/EI,

m/z (%): 503 (1, M $^+$ -H), 342 (31, M $^+$ - 2 HBr), 259 (94, , M $^+$ -2 HBr - *c*Hex), 44 (100).

4.4.31 2-Brom-2-trimethylsilylmethyl-1,3-di-*tert*-butyl-diazaboroliumbromid (19a)

Unter Rühren werden zu 100 ml *n*-Hexan bei 0 °C gleichzeitig über 20 min zwei Lösungen von 3.3 g (13 mmol) Trimethylsilylmethylbordibromid **17b** und von 2.2 g (13 mmol) 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-diazabutadien **4a** in je 40 ml *n*-Hexan zugetropft. Aus der Lösung fällt etwas leuchtend gelber Niederschlag aus, das ^{11}B -NMR des Reaktionsgemisches in *n*-Hexan zeigt kein Signal, in CD $_3\text{CN}$ drei Signale. Da aus der Umsetzung des kompletten Reaktionsgemisches durch Reduktion mit Natriumamalgam 6.4 mmol Borol **21a** zu gewinnen sind, beträgt die Ausbeute mindestens 49 % Boroliumsanz analog zu **19a**.

M (C $_{14}\text{H}_{33}\text{BN}_2\text{Br}_2\text{Si}$) = 428.13 g/mol

^1H -NMR

(CDCl $_3$): 2 Signalsätze mit Integralen A:B = 10:6, ungewöhnlich breite Ringprotonensignale. Zusatzpeak bei 13.28 mit Integral von 2 Satz B-Protonen.

δ [ppm] =

A: 0.01 (s, 9H, SiMe $_3$), 0.58 (s, 2 H, CH $_2$), 1.74 (s, 18 H, *t*Bu), 9.20 (s, 2H, C=CH).

B: 0.03/0.04 (2s, 9H, SiMe $_3$), 0.24 (s, 2 H, CH $_2$), 1.59 (s, 18 H, *t*Bu), 8.79 (s, 2H, HC=CH).

(CD₃CN): 2 Signalsätze mit Integralen A:B = 10 : 60, breite Ringprotonen und breiter Zusatzpeak bei 13.02 ppm mit Integral von 2 Satz B-Protonen.

δ [ppm] =

A: 0.01 (s, 9H, SiMe₃), 0.62 (s, 2 H, CH₂), 1.70 (s, 18 H, *t*Bu), 9.03 (s, 2H, C=CH).

B: 0.04 (s, 9H, SiMe₃), 0.21 (s, 2 H, CH₂), 1.51 (s, 18 H, *t*Bu), 8.54 (s, 2H, C=CH).

¹³C{¹H}-NMR

(CD₃CN): Intensitätsverhältnis A:B = 10 : 60

δ [ppm] =

A: 1.8 (s, Si(CH₃)₃), 30.1 (s, C(CH₃)₃), 64.6 (s, C((CH₃)₃), 155.2 (s, C=CH).

B: 0.4 (s, Si(CH₃)₃), 26.7 (s, C(CH₃)₃), 61.3 (s, C((CH₃)₃), 138.2 (s, C=CH).

¹¹B{¹H}-NMR (CD₃CN): δ [ppm] = 6.7, 10.5, 32.7.

(das Signal bei tiefstem Feld hat die deutlich größte Intensität)

ESI- MS: gefunden $m/z = 397.31278$, Isotopenmuster weist auf 2 Boratome pro Signal hin.

Beste berechnete Summenformeln:

berechnet m/z (C₂₁H₃₉B₂N₄Si⁺) = 397.312

oder als m/z (C₁₈H₃₉B₂N₄O₄⁺) = 397.315,

keine plausiblen Strukturen gefunden.

4.4.32 2-Brom-2-trimethylsilylmethyl-1,3-bis(1-cyclohexylethyl)-

diazaboroliumbromid [(*SS*)-**19b**]

Zu 200 ml *n*-Hexan werden bei 0 °C unter Rühren eine Lösung von 4.7 g (17 mmol) Diazabutadien (***SS***-**4b**) in 50 ml und eine Lösung von 4.38 g (17 mmol) Trimethylsilylmethylbordibromid (**17b**) in 50 ml *n*-Hexan gleichzeitig über 20 min zugetropft. Die entstandene orangene Suspension wird noch 2 h bei RT gerührt. Im ¹¹B-NMR zeigt das *n*-Hexan-Reaktionsgemisch kein Signal, eine Probe in Acetonitril ein breites Signal bei 33 ppm. Da eine Filtration des Reaktionsgemisches nur einen Rückstand im 0.1 g - Bereich ergibt, wird der gesamte Ansatz ohne Aufarbeitung zur Reduktion über Natriumamalgam eingesetzt.

**4.4.33 2-Brom-2-trimethylsilylmethyl-1,3-bis-(2-phenylbutyl)-
diazaboroliumbromid [(rac/meso)-19d]**

In 60 ml auf 0 °C abgekühltes *n*-Hexan werden unter Rühren gleichzeitig je 50 ml einer Lösung von 2.91 g (9.1 mmol) (*rac/meso*)-**4d** und einer Lösung von 2.35 g (9.1 ml) Trimethylsilylmethylbromid (**17b**) in *n*-Hexan zugetropft. Nach 2 h Rühren bei RT wird filtriert. Als Rückstand werden 2.25 g (3.9 mmol) orangefarbenes festes (*rac/meso*)-**19d** gewonnen (Ausbeute: 43 %). Aufgrund von Unlöslichkeit oder Zersetzung der Proben bei Lösungsversuchen konnten keine analytischen Daten aufgenommen werden.

4.4.34 2-iso-Butyl-1,3-di-tert-butyl-2,3-dihydro-1H-diazaborol (20a)

Weg A: Zu einer Lösung von 1.72 g (6.6 mmol) 2-Brom-2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaborol **6a** in 60 ml *n*-Hexan werden unter Rühren bei RT 12 ml einer 0.6 M Lösung von Isobutyllithium in *n*-Hexan zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 16 h gerührt, vom farblosen Niederschlag abfiltriert. Einengen des Filtrats im Hochvakuum ergibt 2.4 g eines gelben, öligen Rohprodukts. Heißluftdestillation bei 80 °C und $2 \cdot 10^{-3}$ mbar ergibt 1.27 g (5.37 mmol) **20a** als klare farblose Flüssigkeit (Ausbeute: 81 %).

Weg C: Aus 0.5 g (22 mmol) Natrium und 60 g Quecksilber wird ein Amalgam frisch zubereitet und auf RT abgekühlt. 1.7 g (4.3 mmol) Diazaboroliumbromid **18a** werden zu dem Amalgam gegeben und in 100 ml *n*-Hexan gerührt. Nach 48 h zeigt das ^{11}B -NMR nur noch ein Signal bei 26.6 ppm. Vollständiges Einengen der dekantierten klaren Lösung ergibt 0.76 g (3.2 mmol) **20a** als farblose Flüssigkeit (Ausbeute: 74 %).

^1H -NMR

(C_6D_6):

δ [ppm] = 1.06 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.37 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.47 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2 H, BCH_2), 2.13 (m, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.32 (s, 2 H, $=\text{C}(\text{H})\text{N}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR

(C_6D_6):

δ [ppm] = 25.2 (m, BC), 25.8 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.6 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 32.4 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 53.1 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 113.2 ($=\text{C}(\text{H})\text{N}$).

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

(C_6D_6): δ [ppm] = 26.7 (s).

IR (NaCl)

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2956 s, 2867 m, 2657 m, 1463 m, 1396 s, 1366 s, 1238 s, 1132 s, 824 w, 657 m.

MS/CI, ber. (für $M^+ = C_{14}H_{30}BN_2$): 237.250, gef. 237.352,
korrektes Isotopenmuster.

m/z (%): 237 (100, HM^+), 181 (81, $HM^+ - C_4H_8$).

CHN-Analyse:	ber.:	C 71.11	H 12.37	N 11.85 %
$C_{18}H_{32}N_2$ (276.5 g/mol)	gef.:	C 70.80	H 12.41	N 11.58 %

4.4.35 2-iso-Butyl-1,3-bis(1-cyclohexylethyl)-2,3-dihydro-1H-diazaborol [(SS)-20b]

Weg A: Einer Lösung von 1.00 g (2.7 mmol) Bromdiazaborol (SS)-**6b** in 50 ml Diethylether wird bei RT und unter Rühren 4.5 ml (2.7 mmol) einer 0.6 M Lösung von *iso*-Butyllithium in Diethylether zugegeben. Es wird mit 50 ml THF verdünnt und 2 d bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wird im Hochvakuum vom Lösemittel befreit, der Rückstand zweimal mit 30 ml *n*-Pentan extrahiert. Nach Einengen der vereinigten *n*-Pentanphasen bleiben 0.91 g rotbraunes öliges Rohprodukt zurück. Heißluftdestillation bei 0.01 mbar und 100 °C ergibt 0.57 g (1.66 mmol) (SS)-**20b** als leicht gelbes klares Öl (Ausbeute: 61 % bez. auf (SS)-**6b**).

Weg C: Auf ein frisch zubereitetes, auf RT abgekühltes Amalgam aus 1.4 g (60 mmol) Natrium in 140 g Quecksilber werden 10.6 g (20 mmol) 2-Alkyldiazaboroliumbromid (SS)-**18b** gegeben und in 300 ml *n*-Hexan bei RT 3 d kräftig gerührt. Einengen von 58 ml der dekantierten klaren Hexanlösung im Hochvakuum ergeben 1.69 g rotes Öl. Heißluftdestillation dieses Rohproduktes ergibt 0.90 g (2.6 mmol) (SS)-**20b**, das bei RT zu einem farblosen Wachs erstarrt (Ausbeute: 67 % bez. auf (SS)-**18b**).

 1H -NMR

(C_6D_6):

δ [ppm] = 0.77 - 1.77 (m, 24 H, *c*Hex, BCH_2), 1.09 (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 3 H, $CH_2CH(CH_3)^a$),
1.14 (d, $^3J_{HH} = 6.2$ Hz, 3 H, $CH_2CH(CH_3)^b$), 1.23 (d, $^3J_{HH} = 6.3$ Hz, 6 H, C^*CH_3),
2.03 (m, 1 H, CH_2CH), 3.39 (m, 2 H, C^*H), 6.21 (s, 2 H, $N=CH$).

 $^{13}C\{^1H\}$ -NMR

(C_6D_6): Kein Signal für das *iso*-Butyl-CH im erwarteten Bereich von 23-26 ppm.

δ [ppm] = 21.0 (s, C^*CH_3), 21.9 (m, BC), 25.3 (s, $CH_2CHC^aH_3$), 26.74 (s, *m-c*Hex), 26.77 (*p-c*Hex), 27.9 (s, $CH_2CHC^bH_3$), 30.7/30.9 (2 s, *o-c*Hex- $C^{a/b}$), 44.5 (s, *i-c*Hex), 55.5 (s, C^*), 112.3 (s, $N=CH$).

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

(C_6D_6): δ [ppm] = 26.7 (s).

MS/EI, ber. 344.336, gef. 344.408,

m/z (%): 344 (23, M^+), 261 (39, $\text{M}^+ - c\text{Hex}$), 40 (100).

IR (NaCl)

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2922 s, 2853 s, 1449 s, 1410 s, 1257 m, 1231 m, 1173 s, 891 w, 656 s, 596 w.

CHN-Analyse:	ber.:	C 76.73	H 12.00	N 8.13 %
$\text{C}_{22}\text{H}_{41}\text{BN}_2$ (344,39)	gef.:	C 76.22	H 12.23	N 8.01 %

4.4.36 2-Iso-butyl-1,3-bis-(2,2-phenylbutyl)-2,3-dihydro-1H-diazaborol [(rac)-20d]

Weg B: Zu einer Lösung von 0.41 g (1.2 mmol) Cyanodiazaborol (*rac*)-**8d** in 40 ml *n*-Pentan wird bei RT 1.8 ml (1.2 mmol) eine 0.65 M Lösung von Isobutyllithium in *n*-Hexan zugegeben und 2 h gerührt. Abfiltrieren des grauen Niederschlags und Einengen des Filtrats im Hochvakuum ergibt 0.53 g eines braungelben Waxes.

Durch Heißluftdestillation dieses Rohprodukts bei 0.002 mbar und 170 °C werden 0.38 g (1.0 mmol) (*rac*)-**20d** als gelbe klare Flüssigkeit isoliert, die laut Elementaranalyse und NMR noch leicht verunreinigt ist (Ausbeute 83 %).

 ^1H -NMR (C_6D_6):

^1H zeigt 2 Signalsätze (1 x *rac*, 1 x *meso*), Intensität z. B. für die 4,5-Borolprotonen = 4 H
 δ [ppm] = 0.56-0.66/0.79-0.84 (2 m, 28 H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, CH_2CH_3), 1.57/1.58 (2 s, 12 H, C^*CH_3), 1.79-1.87 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.90 - 1.99/2.15 - 2.25 (2 m, 8 H, CH_2CH_3), 6.37/ 6.38 (2 s, 4 H, $\text{N}=\text{CH}$), 7.00-7.04 (m, 4 H, *p*-Ph), 7.12 - 7.16 (m, 8 H, *o*-Ph), 7.22-7.25 (m, 8 H *m*-Ph).

Ein Isobutylproton wird von den CH_2 -Multipletts der Phenylbutyl-Substituenten verdeckt.

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR

(C_6D_6): außer bei den anders angegebenen immer *rac/meso*-Satz

δ [ppm] = 8.88/8.89 (2 s, CH_2CH_3), 25.4/25.9 (2 s, *rac*- $\text{CH}(\text{C}^{\text{a/b}}\text{H}_3)_2$), 25.7 (s, *meso*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.9/27.0 (2 s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.9/29.1 (2 s, C^*CH_3), 34.6/34.9 (2 s, CH_2CH_3), 61.2/61.3 (2 s, C^*), 114.17/114.20 (2 s, $\text{C}=\text{C}$), 126.0/126.1 (2 s, *o*-Ph), 126.3 (s, *p*-Ph), 128.1 (s, *m*-Ph), 151.1/151.2 (2 s, *i*-Ph).

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

(C_6D_6): δ [ppm] = 23.4 (bs), 28.6 (s, N_2BC).

MS/EI, ber. ($\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{BN}_2$) = 388.305, gef. 388.307, korrektes Isotopenmuster.

m/z (%): 388 (38, M^+), 359 (3, $\text{M}^+ - \text{Et}$), 256 (13, $\text{M}^+ - \text{PhBu}$), 227 (11, $\text{M}^+ - \text{Et} - \text{PhBu}$),
91 (100).

CHN-Analyse:	ber.:	C 80.40	H 9.60	N 7.21 %
$\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{BN}_2$ (388.40 g/mol)	gef.:	C 78.43	H 9.88	N 7.07 %

4.4.37 2-Trimethylsilylmethyl-1,3-di-*tert*-butyl-2,3-dihydro-1*H*-diazaborol (21a)

Weg A: Eine Suspension von 1.5 g (5.8 mmol) Bromdiazaborol **6a** in 50 ml *n*-Hexan wird mit 11.6 ml (5.8 mmol) einer 0.5 M Lösung von Trimethylsilylmethylolithium in *n*-Pentan versetzt. Das Reaktionsgemisch wird mit 20 ml THF verdünnt und 8 h unter Rückfluß gerührt.

Aufarbeitung durch Einengen, Extrahieren des Rückstands mit zweimal 30 ml *n*-Pentan und Einengen des *n*-Pentans im HV ergibt 1.1 g rotbraunen Rückstand. Heißluftdestillation dieses Rückstands bei 0.002 mbar und 200 °C ergibt heller rotbraunes Öl.

M ($\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{BN}_2\text{Si}$) = 266.306 g / mol, m/z (M^+) = 266.235

Weg C: 5.5 g (13 mmol) Diazaboroliumbromid (*SS*)-**19b** wird auf frisch zubereitetes auf RT abgekühltes Amalgam aus 0.90 g (40 mmol) Natrium und 100 g Quecksilber gegeben. Zusammen mit 200 ml *n*-Hexan wird 3 d bei RT kräftig gerührt. Abdekantieren der Hexanlösung vom Niederschlag und Einengen der Hexanlösung ergibt 2.50 g rotes Öl. Umkristallisation dieses Öls in Isopropanol bei -30 °C ergibt 1.70 g (6.4 mmol) Diazaborol **21a** in Form farbloser nadelförmige Kristalle mit einem Schmelzpunkt < 0 °C. (Ausbeute: 49 %).

 ^1H -NMR

(C_6D_6):

δ [ppm] = 0.20 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.92 (s, 2 H, CH_2Si), 1.35 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$),
6.31 (s, 2 H, $=\text{C}(\text{H})\text{N}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR(C₆D₆): δ [ppm] = 2.3 (s, Si(CH₃)₃), 3.0 - 4.4 (m, BC), 32.4 (s, C(CH₃)₃), 52.8 (s, C(CH₃)₃),
113.1 (=C(H)N). **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR**(C₆D₆): δ [ppm] = 26.4 (s).**IR (NaCl)** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2956 s, 2867 m, 2657 m, 1463 m, 1396 s, 1366 s, 1238 s, 1132 s, 824 w, 657 m.**MS/EI**, ber. 266.235, gef. 266.284,m/z (%): 266 (95, M⁺), 251 (39, M⁺ - Me), 73 (100, SiMe₃), 57 (65, *t*Bu).**MS/CI**m/z (%): 267 (100, HM⁺).**CHN-Analyse**C₁₄H₃₁BN₂Si (266.306 g/mol),

Weg A: Aufgrund des nicht aufzureinigenden Produktgemisches konnte keine verlässliche CHN-Analyse durchgeführt werden.

Weg B: Obwohl die Kristalle spektroskopisch sauber und zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurde von diesem Material keine mit der Theorie übereinstimmende Elementaranalyse erhalten:

ber.:	C 63.14	H 11.73	N 10.52 %
gef.:	C 60.64	H 11.53	N 8.22 %

Röntgenstrukturanalyse: Einkristalle von **21a** in Form farbloser Nadeln wurden durch Umkristallisation in trockenem Isopropanol erhalten. Abmessungen des Einkristalls 0.30 x 0.30 x 0.30 mm³. T = 100 K, Graphitmonochromator $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, monoklin, Raumgruppe P 21/c, Zelldimensionen a = 14.0310(2) \AA , b = 7.07500(10) \AA , c = 17.8610(3) \AA , $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 108^\circ$, V = 1683.14(4) \AA^3 , Z = 4, $\rho_{\text{ber.}} = 1.051 \text{ g / cm}^3$, Datensammlung: $2.9^\circ \leq 2\Theta \leq 27.5^\circ$, $-18 \leq h \leq 18$, $-9 \leq k \leq 9$, $-23 \leq l \leq 23$. Reflexe: 40925, davon symmetrieabhängig: 3840 ($R_{\text{int}} = 0.031$), 172 Parameter, Absorptionskorrektur: multi-scan, Strukturlösung nach der direkten Methode, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Nichtwasserstoffe anisotrop, Wasserstoffatome an den berechneten Positionen nach dem Riding-Modell, R1 = 0.0307, wR2 = 0.0794 für 3483 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, R1 (alle Daten) 0.0348, max./min. Restelektronendichte: 0.290 / -0.199 e $\cdot\text{\AA}^{-3}$.

4.4.38 2-Trimethylsilylmethyl-1,3-bis(1-cyclohexylethyl)-**2,3-dihydro-1H-diazaborol[(SS)-21b]**

Weg C: 9.6 g (17 mmol) Alkyldiazaboroliumbromid (SS)-**19b** wird bei RT auf frisch zubereitetes Amalgam aus 1.70 g (94 mmol) Natrium und 190 g Quecksilber gegeben. Zusammen mit 250 ml *n*-Hexan wird 3 d bei RT kräftig gerührt.

(SS)-**21b** löst sich sehr gut in *n*-Hexan (1g/ml, RT), weniger gut in Isopropanol (0.1 g/ml, RT).

Aufarbeitung *n*-Hexan: 90 ml des Reduktionsansatzes werden abdekantiert und im HV zu 1.20 g braunem Kristallbrei eingengt. Dieser wird in 20 ml *n*-Hexan gelöst, über Zellstoffflocken filtriert. Über Nacht bei 0 °C kristallisieren 0.53 g (1.4 mmol) leicht gelbliche Nadeln (SS)-**21b** aus, die für Elementaranalysen und eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind (Ausbeute: 23 % bezogen auf 6.1 mmol Anteil an Edukt).

Aufarbeitung Isopropanol: 160 ml Reduktionsansatz werden abdekantiert und im HV zu 2.30 g Rückstand eingengt. Dieser wird bei 40 °C in 15 ml Isopropanol gelöst. Nach 2 d sind 0.90 g (2.4 mmol) farblose nadelförmige Kristalle an (SS)-**21b** ausgefallen. Einengen der Mutterlauge im HV ergibt 1.40 g braunen Rückstand. Lösen des Rückstands in 1.4 ml *n*-Pentan liefert eine klare rotbraune Lösung. Diese Lösung wird mit 5.6 ml Isopropanol verdünnt, anschließend unter Rühren im verminderten Vakuum auf 4 ml eingengt, dabei fällt 1.05 g (2.8 mmol) farbloses mikrokristallines (SS)-**21b** aus (Ausbeute: 48% bezogen auf 10.9 mmol Anteil an Edukt).

¹H-NMR

(C₆D₆):

δ [ppm] = 0.19 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 0.49 (s, 2 H, CH₂Si), 0.79 - 1.79 (m, 22 H, *c*Hex), 1.23 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6 H, C*CH₃), 3.29 (m, 2 H, C*H), 6.19 (s, 2 H, N=CH).

Verunreinigung: Diazabutadien **4b** (8.01 ppm, s, 0.02 H Weg A und 0.04 H Weg B)

¹³C{¹H}-NMR

(C₆D₆):

δ [ppm] = - 0.5 (m, BC), 1.5 (s, Si(CH₃)₃), 20.8 (s, C*CH₃), 26.75/26.78/26.82 (3 s, *m-c*Hex^{a/b}, *p-c*Hex), 30.9 (s, *o-c*Hex-C), 44.7 (s, *i-c*Hex), 55.5 (s, C*), 112.4 (s, N=CH).

¹¹B{¹H}-NMR

(C₆D₆): δ [ppm] = 26.9 (s).

MS/EI, ber. 374.329, gef. 374.301,

m/z (%): 374 (52, M⁺), 359 (4, M⁺ - Me), 291 (100, M⁺ - cHex).

CHN-Analyse:	ber.:	C 70.56	H 11.57	N 7.48 %
C ₂₂ H ₄₃ BN ₂ Si (374.49)	gef.:	C 70.39	H 11.30	N 7.42 %

$\alpha_D^{25} = -15^\circ$ (10 mg / ml in CH₂Cl₂)

Röntgenstrukturanalyse:

Einkristalle von **(SS)-21b** in Form farbloser Nadeln wurden aus einer Hexanlösung gezüchtet. Abmessungen des Einkristalls 0.30 x 0.20 x 0.20 mm³. T = 100(2) K, Graphitmonochromator $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, monoklin, Raumgruppe P 21, Zelldimensionen a = 6.7150(5) \AA , b = 29.829(3) \AA , c = 12.0454(16) \AA , $\beta = 90.638(10)^\circ$, V = 2412.6(4) \AA^3 , Z = 4, $\rho_{\text{ber.}} = 1.031 \text{ g / cm}^3$, Datensammlung: $3.1^\circ \leq 2\Theta \leq 30.0^\circ$, $-9 \leq h \leq 9$, $-41 \leq k \leq 41$, $-16 \leq l \leq 16$. Reflexe: 53720, davon symmetrieabhängig: 13970 ($R_{\text{int}} = 0.0424$), 479 Parameter, Absorptionskorrektur: multi-scan, Strukturlösung nach der direkten Methode, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Nichtwasserstoffe anisotrop, Wasserstoffatome an den berechneten Positionen nach dem Riding-Modell, R1 = 0.0400, wR2 = 0.0810 für 11584 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, R1 (alle Daten) 0.0574, max./min. Restelektronendichte: 0.252 / -0.202 e $\cdot\text{\AA}^{-3}$.

4.4.39 2-Trimethylsilylmethyl-1,3-bis-(2-phenylbutyl)-2,3-dihydro-1H-diazaborol

[(*meso*)-21d]

Weg C: 2.25 g (3.9 mmol) des orangefarbenen Boroliums Salzes (*rac/meso*)-**19d** wird auf frisch zubereitetes Natriumamalgam aus 0.46 g (20 mmol) Natrium und 50 g Quecksilber gegeben und zusammen mit 80 ml *n*-Hexan 3 d bei RT gerührt. Vom Reaktionsgemisch werden 50 ml klare gelbe Lösung abdekantiert, der Rückstand mit 60 ml *n*-Hexan extrahiert. Filtration der vereinigten Hexanphasen und Einengen des Filtrats im Hochvakuum ergibt 1.33 g rotbraunes Öl.

Umkristallisation dieses Rohprodukts in 1 ml *n*-Pentan bei -24 °C ergibt nach 10 d etwa 1.0 g rohe gelbe Kristalle. Die Mutterlauge wird verworfen, der Feststoff in 1.3 ml *n*-Pentan gelöst. Nach 14 d bei -24 °C wird die Lösung mit 5 ml Isopropanol und Einengen der Lösung im HV auf 3 ml ergibt nach 9 d bei 0 °C 0.78 g (1.9 mmol) farblose Kristalle (*meso*)-**21d** (Ausbeute: 47.8 %).

¹H-NMR

(C₆D₆): zeigt 1 Signalsatz (*meso*),

δ [ppm] = 0.03 (s, 9 H, SiMe₃), 0.15 (s, 2 H, BCH₂),
 0.82 (t, 6 H, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 6 H, CH₂CH₃), 1.53 (s, 6 H, C*CH₃),
 1.92 - 2.01 (m, 2 H, CH^aH^bCH₃), 2.06 - 2.15 (m 2 H, CH^aH^bCH₃),
 6.22 (s, 2 H, HC=CH), 7.04 (m [pseudo-t, ³J_{HH} = 7.2 Hz], 2 H, *p*-Ph),
 7.18 (m [pseudo-t, ³J_{HH} = 7.9 Hz], 4 H, *m*-Ph),
 7.25 (m [pseudo-dd, ³J_{HH} = 7.2 Hz], 4 H, *o*-Ph).

¹³C{¹H}-NMR

(C₆D₆):(meso).

δ [ppm] = 2.2 (s, SiMe₃), 8.9 (s, CH₂CH₃), 29.1 (s, C*CH₃),
 34.8 (s, CH₂CH₃), 61.3 (s, C*), 114.5 (s, C=C), 126.3 (s, *o*-Ph), 126.4 (s, *p*-Ph),
 128.2 (s, *m*-Ph), 151.1 (s, *i*-Ph).

¹¹B{¹H}-NMR

(C₆D₆): δ [ppm] = 28.4 (s).

MS/EI, ber. 418.298, gef. 418.433,

m/z (%): 418 (76, M⁺), 403 (5, M⁺ - Me), 389 (8, M⁺ - Et), 286 (26, M⁺ - PhBu),
 154 (100, M⁺ - 2 PhBu).

CHN-Analyse:	ber.:	C 74.62	H 9.39	N 6.69 %
C ₂₆ H ₃₉ BN ₂ Si (418.5 g/mol)	gef.:	C 74.33	H 9.19	N 6.57 %

Röntgenstrukturanalyse:

Einkristalle von (*SS*)-**21d** in Form farbloser Nadeln wurden durch Umkristallisation in Isopropanol erhalten. Abmessungen des Einkristalls 0.30 x 0.06 x 0.02 mm³. T = 100(2) K, Graphitmonochromator $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, monoklin, Raumgruppe P 21/c, Zelldimensionen a = 20.5810(10) \AA , b = 7.0630(3) \AA , c = 17.9330(7) \AA , $\beta = 106.801(3)^\circ$, V = 2495.53(19) \AA^3 , Z = 4, $\rho_{\text{ber.}} = 1.114 \text{ g / cm}^3$, Datensammlung: $3.1^\circ \leq 2\Theta \leq 25.0^\circ$, $-24 \leq h \leq 24$, $-8 \leq k \leq 8$, $-21 \leq l \leq 21$. Reflexe: 32602, davon symmetrieabhängig: 4400 ($R_{\text{int}} = 0.103$), 278 Parameter, Absorptionskorrektur: multi-scan, Strukturlösung nach der direkten Methode, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Nichtwasserstoffe anisotrop, Wasserstoffatome an den berechneten Positionen nach dem Riding-Modell, R1 = 0.0452, wR2 = 0.1006 für 3092 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, R1 (alle Daten) 0.0763, max./min. Restelektronendichte: 0.278 / -0.281 e· \AA^{-3} .

4.4.40 2-Trimethylstannyl-1,3-bis-(1-cyclohexylethyl)-2,3-dihydro-1H-diazaborol [(SS)-22b]

Weg A: In einer Lösung von 0.77 g (3.9 mmol) Trimethylzinnchlorid in 40 ml Tetrahydrofuran werden bei RT durch Rühren 0.14 g (20 mmol) Lithiumsand suspendiert und 2 h mit Ultraschall behandelt. Dem Reaktionsgemisch wird eine Lösung von 1.45 g (3.9 mmol) Bromdiazaborol (SS)-6b in 20 ml *n*-Hexan zugegeben, dann eine weitere Stunde gerührt. Das Lösemittelgemisch wird im HV vollständig entfernt, der Rückstand in 30 ml *n*-Hexan suspendiert. Filtration und Einengen des Filtrats im HV ergibt 1.7 g trübes, gelbes Öl. Aus diesem Rohprodukt werden durch Heißluftdestillation bei 250 °C und 10⁻² mbar 1.02 g (2.3 mmol) analysenreines (SS)-22b als farblose Flüssigkeit isoliert (Ausbeute: 58 %).

¹H-NMR(C₆D₆):

δ [ppm] = 0.40 (s, d, ²J_{SnH} = 45.2 Hz, 9 H, SnMe₃), 0.68 - 1.88 (m, 22 H, *c*Hex),
1.22 (d, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 6 H, C*CH₃), 3.49 (m, 2 H, C*H),
6.37 (s, d, ⁴J_{SnH} = 12.6 Hz, 2 H, N=CH).

Verunreinigung mit Diazabutadien 4b (8.01 ppm, s, 0.02 H)

(CD₂Cl₂):

δ [ppm] = 0.10 (s, d, ²J_{SnH} = 46.4 Hz, 9 H, SnMe₃), 0.78 - 1.74 (m, 22 H, *c*Hex), 1.28 (d, ³J_{HH}
= 6.9 Hz, 6 H, C*CH₃), 3.36 (m, 2 H, C*H), 6.38 (s, d, ⁴J_{SnH} = 12.6 Hz, 2 H,
N=CH).

Verunreinigung mit Diazabutadien 4b (7.82 ppm, s, 0.02 H)

¹³C{¹H}-NMR(C₆D₆):

δ [ppm] = -9.7 (s, d, ¹J_{SnC} = 269 Hz, SnMe₃), 20.9 (s, C*CH₃), 26.6 (s, *m-c*Hex), 26.7
(*p-c*Hex), 30.68/30.72 (2 s, *o-c*Hex-C^{a/b}), 44.7 (s, *i-c*Hex), 58.4 (s, C*), 115.4 (s, d,
³J_{SnC} = 37.9 Hz, N=CH).

(CD₂Cl₂):

δ [ppm] = -10.0 (s, d, ¹J_{SnC} = 268 Hz, SnMe₃), 21.0 (s, C*CH₃), 26.73/26.76/26.81 (3 s,
*m-c*Hex^{a/b}, *p-c*Hex), 30.7/30.8 (2 s, *o-c*Hex-C^{a/b}), 44.8 (s, *i-c*Hex), 58.4 (s, C*),
115.2 (s,d, ³J_{SnC} = 36.8 Hz, N=CH).

¹¹B{¹H}-NMR(C₆D₆): δ [ppm] = 30.8 (s, d, ¹J_{SnB} = 986 Hz).

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

(C_6D_6): δ [ppm] = -149.1 (q, $^1J_{\text{BSn}} = 986$ Hz).

IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

2979 m, 2924 s, 2853 s, 1449 s, 1398 s, 1256 m, 1225 m, 1198 m, 1174 m, 891 w, 764 m, 686 m, 617 w, 513 m.

MS/CI, ber. ($\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{BN}_2\text{Sn}$): 453.246, gef. 453.387,

m/z (%): 453 (100, HM^+), 437 (10, $\text{M}^+ \cdot \text{Me}$, EI-Fragment), 302 (98, $\text{M}^+ \cdot \text{SnMe}_2$).

CHN-Analyse:

	ber.:	C 55.92	H 9.16	N 6.21 %
$\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{BN}_2\text{Sn}$ (451,08 g/mol)	gef.:	C 56.11	H 9.05	N 6.21 %

$\alpha_{\text{D}}^{25} = -44^\circ$ (10 mg / ml in CH_2Cl_2).

4.4.41 1,2-Bis-(1,3-di-*tert*-butyl-1,3-dihydro-[1,3,2]diazaborol-2-yl)3-methyl-1-azabuten [23a]

Einer Lösung von 0.9 g (4.5 mmol) Cyanoborol **8a** in 50 ml *n*-Hexan werden bei 0 °C unter Rühren 7.0 ml (2.3 mmol) einer 0.33 M Lösung von Isopropyllithium in *n*-Hexan zugetropft. Es wird 2 h gerührt und auf RT erwärmt. Filtration und Einengen des Filtrats ergibt 0.47 g eines trüben roten Öls. Durch Heißluftdestillation bei ca. 200 °C und 10^{-3} mbar wird 0.38 g rotes Wachs gewonnen. Umkristallisation in 5 ml *n*-Hexan bei -16 °C ergibt nach 16 h 0.32 g rote Kristalle des Bisborolylimins **23a** (Ausbeute 33 %).

 ^1H -NMR

(C_6D_6):

δ [ppm] = 1.27 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.36/1.37 (2 s, 36 H, *t*Bu),
3.17 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.30/6.35 (2 s, 4 H, $\text{HC}=\text{CH}$).

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR

(C_6D_6):

δ [ppm] = 19.6 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.3 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 32.1/32.6 (2 s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$),
52.3/53.3 (2 s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 112.3/113.5 (2 s, $\text{HC}=\text{CH}$).

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

(C_6D_6): δ [ppm] = 24.6 (s), 26.8 (s).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 1660 (C=N).

MS/EI,

m/z (%): 427 (10, M⁺), 384 (100, M⁺ - *i*Pr).

CHN-Analyse:	ber.:	C 67.46	H 11.09	N 16.39 %
C ₂₄ H ₄₇ B ₂ N ₅ (427.29 g/mol)	gef.:	C 67.49	H 11.11	N 15.84 %

Röntgenstrukturanalyse: Einkristalle von **23a** in Form orangefarbener Blöcke wurden durch Kristallisation aus *n*-Hexan erhalten. Abmessungen des Einkristalls 0.26 x 0.20 x 0.20 mm³. T = 140 K, Graphitmonochromator $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, tetragonal, Raumgruppe P 43 21 2, Zelldimensionen a = 9.68700(10) \AA , b = 9.68700(10) \AA , c = 28.0480(4) \AA , V = 2631.97(5) \AA^3 , Z = 4, $\rho_{\text{ber.}} = 1.078 \text{ g/cm}^3$, Datensammlung: $3.0^\circ \leq 2\Theta \leq 25.0^\circ$, $-11 \leq h \leq 11$, $-8 \leq k \leq 8$, $-33 \leq l \leq 33$. Reflexe: 46430, davon symmetrieabhängig: 2328 ($R_{\text{int}} = 0.0247$), 164 Parameter, Absorptionskorrektur: multi-scan, Strukturlösung nach der direkten Methode, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Nichtwasserstoffe anisotrop, Wasserstoffatome an den berechneten Positionen nach dem Riding-Modell, R1 = 0.0439, wR2 = 0.0929 für 1340 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, R1 (alle Daten) 0.0808, max./min. Restelektronendichte: 0.122 / -0.116 e $\cdot\text{\AA}^{-3}$. Fehlordnung von C(4)-C(6) 50:50, N(3) C(11)-C(14) 50:50. Aufgrund der Fehlordnung sind die Angaben bezüglich der Bindungslängen und -winkel an N(3) und C(11) nicht zur Diskussion in Veröffentlichungen geeignet.

4.4.42 2-(*tert*-Butylamino)-5-benzhydryliden-3-(1-cyclohexylethyl)-4-(E)-(1-cyclohexylethyl)iminomethyl-[1,3,2]oxazaborolidin (**110b**)

Einer auf -70 °C gekühlten Lösung von 0.67 g (1.86 mmol) Aminoborol (*SS*)-**11b** in 60 ml *n*-Hexan wird unter Rühren eine auf -70 °C gekühlte Lösung von 0.36 g (1.86 mmol) Diphenylketen in 20 ml *n*-Hexan zugetropft und 2 h bei -15 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird 12 d bei -30 °C gelagert. Die überstehende Lösung wird vom farblosen Niederschlag abdekantiert und im Hochvakuum zu 1.01 g (1.82 mmol) hellbraunem Pulver eingeengt (Ausbeute 98 %).

¹H-NMR

(C₆D₆):

δ [ppm] = 0.65 - 1.7 (m, 22 H, *c*Hex), 0.97/1.11 (2 d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$, 6 H, CH₃), 1.30 (s, 9 H, *t*Bu), 2.29 (s, 1 H, NH), 2.52/2.71 (2 m, 2 H, HC*(Me)*c*Hex), 4.95 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$, 1 H, OCC*H), 7.00 - 7.28 (m, 9 H, Ph, N=CH), 7.73 (m, 2 H, Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR(C₆D₆):

δ [ppm] = 18.9/19.2 (2 s, C*CH₃), 26.6-27.2 (6 s, *m-cHex/p-cHex*), 28.9/29.7/30.6/30.7 (4 s, *o-cHex-C^{a/b}*), 32.6 (s, C(CH₃)₃), 43.6/43.9 (2 s, *i-cHex*), 48.9 (s, C(CH₃)₃), 53.5/70.4 (2 s, NCcHex*), 66.3 (s, OCC*), 116.9 (s, Ph₂C), 126.2/126.8 (2 s, *p-Ph*), 127.9/128.8 (2 s, *o-Ph*), 130.1/131.3 (2 s, *m-Ph*), 140.1/140.8 (2 s, *i-Ph*), 151.4 (s, BOC), 158.3 (N=C).

m,p- und *o*-Cyclohexylsingulets jeweils als *exo/endo* Isomere und ^{a/b}-Diastereomere

 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR(C₆D₆): δ [ppm] = 24.6 (b-s).

MS/EI, ber. (C₃₆H₅₂BN₃O): 553.420, nicht gef. (Lösungsmittel *n*-Hexan, H₂O oder D₂O)

m/z (%): 591 (18 %), 472 (61, M⁺ - BNH*t*Bu + H₂), 389 (32), 277 (38), 167 (76), 165 (92), 69 (100).

MS/CI, ber. (C₃₆H₅₃BN₃O): 554.428, gef. 553.383 (EI-Anteil) (Lösungsmittel *n*-Hexan)

m/z (%): 591 (59 %), 553 (M⁺, 1), 473 (14, HM⁺ - BX + H₂), 305 (37, 473 - Ph₂C), 167 (100, Ph₂CH⁺).

CHN-Analyse:	ber.:	C 78.10	H 9.47	N 7.59 %
C ₃₆ H ₅₂ BN ₃ O (553.65 g/mol)	gef.:	C 77.75	H 9.63	N 7.28 %

4.4.43 2-(*tert*-Butylamino)-5-benzhydryliden-3-(1-phenylethyl)-4-(*E*)-(1-phenylethyl)iminomethyl-[1,3,2]oxazaborolidin (**110c**)

Zu einer auf -50 °C gekühlten Lösung von 0.45 g (1.3 mmol) Aminoborol (*SS*)-**11c** in 60 ml *n*-Hexan wird unter Rühren eine auf -50 °C gekühlte Lösung von 0.26 g (1.3 mmol) Diphenylketen in 10 ml *n*-Hexan gegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf 0 °C erwärmt und 2 h gerührt. Filtration ergibt 0.05 g gelben Rückstand **111a**, nach Lagerung über 16 h bei -25 °C können weitere 0.06 g **111a** abfiltriert werden. Einengen des Filtrats ergibt 0.57 g als orangefarbenes Wachs. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt eine Zusammensetzung aus **110c** und **111a** im Verhältnis 80 : 20, entsprechend 0.9 mmol **110c** (entsprechend 72 % Ausbeute im Reaktionsgemisch).

 ^1H -NMR(C₆D₆): nur ein Isomer zu beobachten: *de* > 95 %

δ [ppm] = 1.14/1.44 (2 d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6 H, CH₃), 1.27 (s, 9 H, *t*Bu), 2.32 (s, 1 H, NH), 3.74/4.27 (2 q, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2 H, HC*(Me)Ph), 4.89 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 1 H, OCC*H), 6.66 - 7.78 (m, Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR(C₆D₆):

δ [ppm] = 21.6/25.3 (2 s, C*CH₃), 32.5 (s, C(CH₃)₃), 48.9 (s, C(CH₃)₃), 51.7/69.4 (2 s, NCPH), 65.7 (s, OCC*), 117.0 (s, Ph₂C), 126.2 - 131.3 (ms, *o*-, *m*-, *p*-Ph), 139.1/140.2 (2 s, C=C-(*i*-Ph)₂), 145.0/145.1 (2 s, NC(*i*-Ph)), 150.6 (s, BOC), 158.8 (N=C).

 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR(C₆D₆): δ [ppm] = 24.4 (s).**MS/EI,**M⁺ nicht gefunden.[M-BtBu + 2 H]⁺ ber. (C₃₂H₃₂N₂O): 460.251, gef. 460.248,

m/z (%): 460 (9, [M - BtBu + 2 H]⁺), 355 (8, 460 - PhEt), 167 (97, Ph₂C(H)⁺),
105 (100, PhEt).

CHN-Analyse:

	ber.:	C 79.85	H 7.44	N 7.76 %
C ₃₆ H ₄₀ BN ₃ O (541.6 g/mol)	gef.:	C 74.28	H 7.46	N 5.77 %

4.4.44 2-(1-Phenylethylamino)-4-(*R/S*)-5-benzhydrylidin-3-*tert*-butyl-4-(*E*)-*tert*-butyliminomethyl-[1,3,2]oxazaborolidin **120a**

Zu einer Lösung von 1.0 g (3.3 mmol) 2-(1-Phenylethylamino)-diazaborol (*S*)-**12a** in 50 ml *n*-Hexan wird unter Rühren bei -75 °C eine Lösung von 0.65 g (3.3 mmol) Diphenylketen in 20 ml *n*-Hexan langsam zugetropft. Die Lösung wird im Hochvakuum eingeengt. Zurück bleibt 1.70 g (3.3 mmol) Oxazaborolidin **120a** als farbloses Wachs. (Ausbeute: 100 %). Kristallisationsversuche in *n*-Pentan/Toluol bei -4 °C führen nach 20 d zur Bildung von runden amorphen Perlen von **120a**, die zur Röntgenstrukturanalyse ungeeignet sind und bei der Elementaranalyse noch weniger als die Rohsubstanz mit den berechneten Werten, obwohl im ¹³C- und ¹H-NMR eine deutliche Aufreinigung zu beobachten ist. Kristalle dagegen werden von Nebenprodukt N-(1-Phenylethylamino)-diphenylelessigsäureamid **111c**^[69] beobachtet, das im CI-MS und APCI-MS den Basispeak HM⁺ mit m/z = 317 stellt.

Im ¹H-NMR Verhältnis min/maj = 24/76 = 52 % de.

min-Isomer:**¹H-NMR**(C₆D₆):

δ [ppm] = 0.85 (s, 9 H, BNC(CH₃)₃), 1.15 (s, 9 H, C=NC(CH₃)₃), 1.27 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 3 H, NC*CH₃), 2.60 (d, ³J_{HH} = 9.4 Hz, 1 H, NH), 4.70 (m, 1 H, NC*(H)MePh), 5.14 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 1 H, OCC*H), 7.0 - 7.3 (m, 15 H), 7.60 - 7.66 (m, 2 H).

¹³C{¹H}-NMR(C₆D₆):

δ [ppm] = 26.4 (s, C*CH₃), 29.0/31.2 (2 s, C(CH₃)₃), 51.0/56.2 (2 s, C(CH₃)₃), 51.6 (s, C*CH₃), 66.2 (s, BNC*CO), 116.7 (s, Ph₂C), 140.1/140.6 (2 s, C(*i*-Ph)₂), 148.4 (s, C*(*i*-Ph), 150.6 (s, BOC), 155.6 (N=C).

maj-Isomer:**¹H-NMR**(C₆D₆):

δ [ppm] = 0.97 (s, 9 H, BNC(CH₃)₃), 1.12 (s, 9 H, C=NC(CH₃)₃), 1.36 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 3 H, NC*CH₃), 2.62 (d, ³J_{HH} = 8.8 Hz, 1 H, NH), 4.76 (m, 1 H, NC*(H)MePh), 4.96 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 1 H, OCC*H), 7.0 - 7.3 (m, 15 H, Ph), 7.60 - 7.66 (m, 2 H, Ph).

¹³C{¹H}-NMR(C₆D₆):

δ [ppm] = 26.2 (s, C*CH₃), 29.1/31.15 (2 s, C(CH₃)₃), 50.9/56.4 (2 s, C(CH₃)₃), 51.6 (s, C*CH₃), 66.2 (s, BNC*CO), 116.8 (s, Ph₂C), Sätze für *o,m,p*-Phenylmultipletts nicht auflösbar, 139.8/140.5 (2 s, C(*i*-Ph)₂), 148.2 (s, C*(*i*-Ph), 150.6 (s, BOC), 156.1 (N=C).

Für beide Isomere:

¹¹B{¹H}-NMR(C₆D₆): δ [ppm] = 24.6 (s).**MS/EI,**ber. (C₃₂H₄₀BN₃O): 493.326, nicht gef. ,m/z (%): 364 (20, M⁺ - BNH-PhEt + 2H), 307 (8, 364 - *t*Bu), 167 (100, Ph₂CH⁺).

MS/CI, ber. (C₃₂H₄₁BN₃O): 494.334, gef. ----

m/z (%): 365 (11, HM⁺ - BNH-PhEt + H₂), 363 (9, HM⁺ - BNH-PhEt), 316 (100, Amid **111c**), 167 (19, Ph₂CH⁺).

CHN-Analyse:	ber.:	C 77.88	H 8.17	N 8.51 %
C ₃₂ H ₄₀ BN ₃ O (493.49 g/mol)	gef.:	C 76.44	H 7.96	N 7.94 %

Bei aufeinanderfolgenden Messungen der gleichen Probe werden zeitlich sinkende C- und N-Werte beobachtet.

Nach mehreren Wochen Lagerung in Toluol bei -4 °C sind farblose Kristalle von N-1-Phenylethyl-diphenyllessigsäureamid **111c**^[69] ausgefallen.

4.4.45 2-(1-Cyclohexylethylamino)-4-(rac)-5-benzhydryliden-3-tert-butyl-4-(E)-tert-butyliminomethyl-[1,3,2]oxazaborolidin (**130a**)

Weg A: Eine Lösung von 0.72 g (2.4 mmol) Aminodiazaborol (*S*)-**13a** in 50 ml *n*-Hexan wird auf -70 °C gekühlt und mit einer Lösung von 0.45 g (2.4 mmol) Diphenylketen in 20 ml *n*-Hexan versetzt. Die Lösung wird 2 h gerührt und dabei auf RT erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert. Beim Einengen des Filtrats im HV bläht sich der Rückstand zu einem farblosen Schaum auf, der bei Normaldruck zu 0.35 g (0.7 mmol) farblosen Wachs **130a** zusammenfällt (Ausbeute 29 %, Verhältnis min/maj=34/66 = 32 % de.). Kristallisationsversuche aus *n*-Pentan, *n*-Hexan, Toluol oder Methylcyclohexan blieben erfolglos.

Weg B: Zu einer Lösung von 0.4 g (0.9 mmol) Bromoxazaborolidin **060a** in 40 ml *n*-Hexan wird bei RT unter Rühren eine Lösung von 0.22 g (1.8 mmol) (*S*)-(+)-1-Cyclohexylethylamin in 10 ml *n*-Hexan gegeben. Filtration des Reaktionsgemisches und Einengen des Filtrats im Hochvakuum ergibt 0.40 g (0.8 mmol) eines trüben gelben Öls **130a** (Ausbeute 91 %, Verhältnis min/maj=50/50 = 0 % de.).

M (C₃₂H₄₆BN₃O) = 499.55 g/mol

min-Isomer:

¹H-NMR

(C₆D₆):

δ [ppm] = 0.92 (s, 9 H, BNC(CH₃)₃), 1.00 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 3 H, NC*CH₃), 1.16 (s, 9 H, C=NC(CH₃)₃), 2.09 (d, ³J_{HH} = 10.7 Hz, 1 H, NH), 3.40 (m, 1 H, NC*H(Me)_cHex),

5.10 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 1 H, OCC*H), 7.0-7.27 (m, *m,p*-Ph), 7.79 (m, 2 H, *o*-Ph, 1 E/Z-Isomer).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR

(C_6D_6):

δ [ppm] = 21.7 (s, C*CH₃), 26.82/26.86 (2 s, *m*-cHex^{a/b}), 27.1 (s, *p*-cHex), 29.0/29.9 (2 s, *o*-cHex), 29.1/31.2 (2 s, C(CH₃)₃), 45.9 (s, *i*-cHex), 50.8/56.3 (2 s, C(CH₃)₃), 52.14 (s, C*CH₃), 66.1 (s, BNC*CO), 116.4 (s, Ph₂C), 126.0/126.8 (2 s, *p*-Ph), 127.9/128.74 (2 s, *o*-Ph), 129.82/131.6 (2 s, *m*-Ph), 140.1/140.7 (2 s, C(*i*-Ph)₂), 150.9 (s, BOC), 155.7 (N=C).

maj-Isomer:

^1H -NMR

(C_6D_6):

δ [ppm] = 0.94 (s, 9 H, BNC(CH₃)₃), 1.09 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3 H, NC*CH₃), 1.18 (s, 9 H, C=NC(CH₃)₃), 2.10 (d, $^3J_{\text{HH}} = 10.7$ Hz, 1 H, NH), 3.47 (m, 1 H, NC*(H)MePh), 5.05 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 1 H, OCC*H), 7.0-7.27 (m, *m,p*-Ph), 7.81 (m, 2 H, *o*-Ph, 1 E/Z-Isomer).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR

(C_6D_6):

δ [ppm] = 21.6 (s, C*CH₃), 26.69/26.74 (2 s, *m*-cHex^{a/b}), 27.0 (s, *p*-cHex), 29.0/29.8 (2 s, *o*-cHex), 29.1/31.2 (2 s, C(CH₃)₃), 45.8 (s, *i*-cHex), 50.86/56.4 (2 s, C(CH₃)₃), 52.16 (s, C*CH₃), 66.3 (s, BNC*CO), 116.5 (s, Ph₂C), 126.0/126.8 (2 s, *p*-Ph), 127.9/128.68 (2 s, *o*-Ph), 129.76/131.6 (2 s, *m*-Ph), 139.9/140.6 (2 s, C(*i*-Ph)₂), 150.9 (s, BOC), 156.0 (N=C).

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

(C_6D_6): δ [ppm] = 24.6 (s).

4.4.46 2-*n*-Butyl-4-(*R/S*)-5-benzhydryliden-3-(1-cyclohexylethyl)-4-(*E*)- N-(1-cyclohexylethyl)iminomethyl-[1,3,2]oxazaborolidin (**150b**)

Eine Lösung von 0.25 g (0.7 mmol) *n*-Butyldiazaborol (*SS*)-**15b** in 25 ml *n*-Hexan wird auf -70 °C gekühlt und mit einer Lösung von 0.14 g (0.7 mmol) Diphenylketen in 5 ml *n*-Hexan versetzt. Die Lösung wird 45 min gerührt und dabei auf RT erwärmt. Die überstehende Lösung wird vom Reaktionsgemisch abdekantiert und im HV eingengt. Zurück bleiben 0.31 g (0.6

mmol) eines farblosen Wachs **150b**. Nach NMR-Spektrum ist dieses Wachs ein Gemisch der Zusammensetzung (Edukt **15b** : min-isomer : maj-isomer = 17/29/100). (Ausbeute Isomerenmisch: 75 %).

¹H-NMR

(C₆D₆):

maj-Isomer:

δ [ppm] = 0.62 - 1.91 (mm, *c*Hex, *n*Bu), 0.96 (t, d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3 H, 4-*n*Bu), 0.97 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3 H, C*CH₃), 1.12 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3 H, C*CH₃), 2.54/2.82 (2 m, 2 H, C*H), 4.96 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 1 H, OCC*H), 7.01 - 7.26 (mm, Ph), 7.76 (d, $^3J_{\text{H}} = 6.9$ Hz, 2 H, Ph).

min-Isomer im Integralverhältnis 29:100

δ [ppm] = Alkylsignale im Cyclohexylrauschen nicht zu identifizieren.

2.70/2.75-2.85 (2 m, 2 H, C*H), 5.00 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 1 H, OCC*H),
7.01 - 7.26 (mm, Ph), 7.74 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 2 H, Ph).

¹³C{¹H}-NMR

(C₆D₆):

maj-Isomer:

δ [ppm] = 14.3 (s, 4-Bu), 18.8/19.8 (2 s, C*CH₃), 26.0 (s, 2-Bu),
26.5/26.6/26.7/26.9/27.0/27.2 (6 s, *m-c*Hex, *p-c*Hex), 28.9/29.7 (2s 3-Bu),
30.4/30.5 (2s, *o-c*Hex-C^{a/b}), 43.6/44.0 (2 s, *i-c*Hex), 54.1/67.8 (2s, (*c*Hex)C*),
70.4 (s, OCC*), 117.5 (s, Ph₂C), 126.3/127.0 (2 s, *p*-Ph), 128.0/128.9 (2 s, *o*-Ph),
129.9/131.3 (2 s, *m*-Ph), 140.0/140.4 (2 s, *i*-Ph), 151.85 (s, BOC), 157.6 (N=C).

min-Isomer: „?“: aufgrund des maj-Isomer-Signalmusters erwartete aber nicht beobachtete Signale

δ [ppm] = 14.4 (s, 4-Bu), ?/? (2 s, C*CH₃), ? (s, 2-Bu), ? (6 s, *m-c*Hex, *p-c*Hex), ? (2s, 3-Bu),
? (2s, *o-c*Hex-C^{a/b}), ? (2 s, *i-c*Hex), 54.6/65.7 (2s, (*c*Hex)C*), 70.1 (s, OCC*), 117.7
(s, Ph₂C), ?/? (2 s, *p*-Ph), ?/? (2 s, *o*-Ph), 130.0/131.4 (2 s, *m*-Ph), ?/? (2 s, *i*-Ph),
151.90 (s, BOC), 158.7 (N=C).

¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆)

δ [ppm]: 5.9 (s, quartäres Alkyl-B), 26.4 (s, **15b**), 33.9 (sb-s, **150b**).

MS/CI, ber. (C₃₆H₅₂BN₂O): 539.417, gef. 539.421.

m/z (%): 539 (3, HM⁺), 473 (23, HM⁺ - BiBu + H₂), 471 (18), 128 (100).

4.4.47 4-(rac)-5-Benzhydryliden-2-iso-butyl-3-tert-butyl-4-(E)-tert-butyyliminomethyl-[1,3,2]oxazaborolidin (**200a**)

Eine Lösung von 0.47 g (2.4 mmol) Diphenylketen in 20 ml *n*-Hexan wird zu einer auf -20 °C gekühlten Lösung von 0.57 g (2.4 mmol) Isobutyldiazaborol **20a** in 60 ml *n*-Hexan getropft. Es entsteht eine klare, gelbe Lösung, die sich auch nach 16 h Rühren bei RT nicht verändert. Nach 5 d bei -4 °C ist etwas farbloser Feststoff ausgefallen. Die überstehende klare Lösung wird abgenommen und im Hochvakuum auf 5 ml eingeeengt. Nach 4 Tagen bei -25 °C sind 0.47 g (1.1 mmol) farblose Kristalle Oxazaborolidin **200a** ausgefallen (Ausbeute: 45 %).

¹H-NMR

(CD₂Cl₂):

δ [ppm] = 1.02 (s, 9 H, C=NC(CH₃)₃), 1.04/1.06 (2 d, ³J_{HH} = 6.3/6.9 Hz, 6 H, CH(CH₃)^{a/b}₂), 1.11/1.12 (2 d, ³J_{HH} = 7.5/6.3 Hz, 2 H, BCH₂^{a/b}), 1.25 (s, 9 H, BNC(CH₃)₃), 2.05 (m, 1 H, CH(CH₃)₂), 4.86 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 1 H, OCCH), 7.15 (m, 3.7 H, Z- *p,m*-Ph), 7.25 (m, 2.4 H, E-*m*-Ph), 7.29 (m, 1.3 H, E-*p*-Ph), 7.34 (m, 2.4 H, Z-*o*-Ph), 7.41 (m, 2.2 H, E-*o*-Ph).

¹³C{¹H}-NMR

(CD₂Cl₂):

δ [ppm] = 25.5 (s, CH(CH₃)₂), 25.94/25.95 (2 s, CH(C^{a/b}H₃)₂), 29.1/31.8 (2 s, C(CH₃)₃), 52.0/56.9 (2 s, C(CH₃)₃), 66.5 (s, BNC*H), 116.6 (s, Ph₂C), 126.1/127.1 (2 s, *p*-Ph), 127.9/128.9 (2 s, *o*-Ph), 129.5/131.5 (2 s, *m*-Ph), 139.8/140.2 (2 s, *i*-Ph), 151.6 (s, BOC), 156.0 (N=C).

¹¹B{¹H}-NMR

(CD₂Cl₂) δ [ppm] = 34.9 (s).

IR (NaCl)

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2968 s, 1596 s, 1495 m, 1396 s, 1367 s, 1201 s, 1034 m, 815 w, 741 m, 701 m.

MS/EI, ber. (C₂₈H₃₉BN₂O): 430.316, nicht gef. ,

m/z (%): 364 (100, M⁺ - BiBu + H₂)

MS/CI, ber. (C₂₈H₄₀BN₂O): 431.323, gef. 431.338

m/z (%): 431 (HM⁺, 26), 365 (100, HM⁺ - BiBu + H₂O).

CHN-Analyse:	ber.:	C 78.13	H 9.13	N 6.51 %
C ₂₈ H ₃₉ BN ₂ O (430.45 g/mol)	gef.:	C 78.13	H 9.01	N 6.42 %

Röntgenstrukturanalyse:

Farblose Einkristalle von **200a** wurden durch Kristallisation aus *n*-Hexan erhalten. Abmessungen des Einkristalls 0.27 x 0.16 x 0.10 mm³. T = 150 (2) K, Graphitmonochromator λ(Mo-K_α) = 0.71073 Å, triklin, Raumgruppe P -1, Zelldimensionen a = 10.2380(2) Å, b = 11.5250(2) Å, c = 12.7530(2) Å, α = 69.067(7)°, β = 70.9960(7)°, γ = 88.2100(9)°, V = 1322.75(4) Å³, Z = 2, ρ_{ber.} = 1.081 g / cm³, Datensammlung: 3.0° ≤ 2Θ ≤ 27.5°, -12 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 14, -161 ≤ l ≤ 16. Reflexe: 24207, davon symmetrieabhängig: 5904 (R_{int} = 0.033), 297 Parameter, Absorptionskorrektur: multi-scan, Strukturlösung nach der direkten Methode, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Nichtwasserstoffe anisotrop, Wasserstoffatome an den berechneten Positionen nach dem Riding-Modell, R1 = 0.0490, wR2 = 0.1249 für 4403 Reflexe mit I > 2σ(I), R1 (alle Daten) 0.0686, max./min. Restelektronendichte: 0.318 / -0.250 e·Å⁻³.

4.4.48 2-iso-Butyl-5-benzhydryliden-3-(S)-(1-cyclohexylethyl)-4-(E)-(S)-(1-cyclohexylethyl)iminomethyl-[1,3,2]oxazaborolidin (**200b**)

Zu einer Suspension von 0.46 g (1.3 mmol) *iso*-Butyldiazaborol **20b** in 20 ml *n*-Hexan wird bei -40 °C eine Lösung von 0.25 g (1.3 mmol) Diphenylketen in 5 ml *n*-Hexan gegeben, 2 h gerührt und dabei auf RT erwärmt. Die klare Lösung wird vom ausgefallenen farblosen Niederschlag abdekantiert und im Hochvakuum eingeeengt. Zurück bleiben 0.64 g eines farblosen Öls. Im ¹H-NMR ist ein Gemisch von Edukt:min-Isomer:maj-Isomer=15/15/100 zu erkennen (Ausbeute Isomergemisch: 1.1 mmol, 85 %).

M (C₃₆H₅₁BN₂O) = 538.61 g/mol

¹H-NMR

(C₆D₆):

maj-Isomer:

δ [ppm] = 0.62 - 1.91 (mm, *c*Hex, *n*Bu), 0.96 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 3 H, C*CH₃), 1.05 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 3 H, C*CH₃), 1.11 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6 H, CH(CH₃)₂), 2.18 (m, 1 H, CH(CH₃)₂), 2.54/2.81 (2 m, 2 H, C*H), 4.95 (d, ³J_H = 6.9 Hz, 1 H, OCC*H), 7.01 - 7.26 (mm, Ph), 7.74 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2 H, Ph).

min-Isomer im Integralverhältnis 15:100

δ [ppm] = Alkylsignale im Cyclohexylrauschen nicht zu identifizieren.
5.00 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 1 H, OCC*H), 7.01 - 7.26 (mm, Ph),

7.70 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$, 2 H, Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR

(C_6D_6),

maj-Isomer:

δ [ppm] = 18.8/19.9 (2 s, C^*CH_3), 25.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.50/26.52/26.6/26.7/26.9/27.0 (6 s, *m-cHex*, *p-cHex*), 28.9/29.7/30.5/30.6 (4 s, *o-cHex-C^{a/b}*), 43.6/44.1 (2 s, *i-cHex*), 54.2/67.8 (2s, (*cHex*) C^*), 70.4 (s, OCC*), 117.6 (s, Ph_2C), 126.3/127.0 (2 s, *p-Ph*), 128.0/128.8 (2 s, *o-Ph*), 129.9/131.2 (2 s, *m-Ph*), 140.0/140.4 (2 s, *i-Ph*), 151.8 (s, BOC), 157.5 (N=C).

min-Isomer: Signale im Alkylbereich sind nicht erkennbar

δ [ppm] = 55.5/65.2 (2 s, (*cHex*) C^*), 70.1 (s, OCC*), 122.1 (s, Ph_2C), 126.7/127.2 (2 s, *p-Ph*), ?? (2 s, *o-Ph*), 130.0/131.4 (2 s, *m-Ph*), 140.0/140.5 (2 s, *i-Ph*), 151.9 (s, BOC), 157.6 (N=C).

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

(C_6D_6): δ [ppm] = 9.6 (s, quartäres Alkyl-B), 26.4 (s, **20b**), 35.8 (sb-s, **200b**).

MS/EI,

ber. ($\text{C}_{36}\text{H}_{51}\text{BN}_2\text{O}$): 538.409, gef. 538.475, korrektes Isotopenmuster.

m/z (%): 538 (27, M^+), 472 (91, $\text{M}^+ - \text{BiBu} + 2 \text{ H}$), 389 (62, 472 - *cHex*), 277 (56), 167 (100, Ph_2CH^+).

CHN-Analyse:

	ber.:	C 80.28	H 9.54	N 5.20 %
$\text{C}_{36}\text{H}_{51}\text{BN}_2\text{O}$ (538.61 g/mol)	gef.:	C 77.24	H 9.27	N 4.15 %

4.4.49 2-Trimethylsilylmethyl-5-benzhydryliden-3-(S)-(1-cyclohexylethyl)-4-(E)-(S)-(1-cyclohexylethyl)iminomethyl-[1,3,2]oxazaborolidin (**210b**)

Zu einer Lösung von 1.44 g (3.9 mmol) Trimethylsilylmethyldiazaborol **21b** in 40 ml *n*-Hexan wird bei $-70 \text{ }^\circ\text{C}$ eine auf $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlte Lösung von 0.75 g (3.9 mmol) Diphenylketen in 40 ml *n*-Hexan zugetropft, 2 h gerührt und dabei auf $0 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Das Reaktionsgemisch entfärbt sich dabei und klart auf. Eine Probe dieser Lösung wird spektroskopisch untersucht. Das verbliebene Reaktionsgemisch wird auf 20 ml eingeeengt und filtriert. Aus dem orangefarbenen Filtrat scheiden sich nach 60 d bei $+4 \text{ }^\circ\text{C}$ 0.2 g farblose Kristalle **111b** ab.

¹H-NMR, (C₆D₆):

maj-Isomer:

δ [ppm] = 0.21 (s, 9 H, SiMe₃), 0.64 - 1.72 (m, *c*Hex), 0.98 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 3 H, C*CH₃),
1.15 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 3 H, C*CH₃), 2.56/2.83 (2 m, 2 H, C*H), 4.99 (d, ³J_{HH} = 6.9
Hz, 1 H, OCC*H), 6.97 - 7.26 (m, Ph), 7.70 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2H, Ph).

min-Isomer: im Integralverhältnis 11:100

δ [ppm] = 2.77/2.94 (2 m, 2 H, C*H), 5.02 (d, ³J_H = 6.9 Hz, 1H, OCC*H),
7.69 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2 H, Ph).

¹³C{¹H}-NMR,

(C₆D₆),

maj-Isomer:

δ [ppm] = 0.9 (s, SiMe₃), 18.9/20.1 (2 s, C*CH₃), 26.50/26.52/26.6/26.7/26.9/27.0 (6 s,
*m-c*Hex, *p-c*Hex), 28.9/29.7/30.6/30.7 (4 s, *o-c*Hex-C), 43.6/44.2 (2 s, *i-c*Hex),
54.4/67.6 (2s, (*c*Hex)C*), 70.6 (s, OCC*), 117.3 (s, Ph₂C), 126.3/126.9 (2 s, *p*-Ph),
127.9/128.3 (2 s, *o*-Ph), 128.9/130.1 (2 s, *m*-Ph), 140.1/140.4 (2 s, *i*-Ph), 151.8 (s,
BOC), 157.5 (N=C).

min-Isomer: Integralverhältnis 1:10

δ [ppm] = 0.8 (s, SiMe₃) - alle anderen min-Signale nicht sicher zu identifizieren.

¹¹B{¹H}-NMR

(C₆D₆): δ [ppm] = 6.3 (s, quartäres Alkyl-B), 33.5 (sb-s, **210b**).

MS/EI, m/z (%): 568 (30, M⁺), 472 (100, M⁺-BCH₂SiMe₃ + 2H).

spektroskopische Daten für N-(1-Cyclohexylethyl)-diphenylelessigsäureamid (**S**)-111b

¹H-NMR

(C₆D₆):

δ [ppm] = 0.64 - 1.58 (m, 11 H, *c*Hex), 0.83 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 3 H, C*CH₃), 4.01 (m, 1 H,
C*H), 4.69 (s, 1 H, Ph₂CH), 5.12 (d, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 1 H, NH), 7.02 (m, 2 H, *p*-Ph),
7.12, (m, 4 H, *m*-Ph), 7.35 (dd, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 4 H, *o*-Ph).

¹³C{¹H}-NMR

(C₆D₆),

δ [ppm] = 18.0 (s, CH₃), 26.4 (s, *m-c*Hex-C), 26.7 (s, *p-c*Hex), 29.0 (s, *o-c*Hex-C^a),
29.3 (s, *o-c*Hex-C^b), 43.0 (s, *i-c*Hex), 49.5 (s, Ph₂C), 59.5 (s, C*), 127.2 (s, *p*-Ph),
128.74/128.76 (2 s, *m*-Ph), 129.32/129.34 (2 s, *o*-Ph), 140.8 (s, *i*-Ph),
170.2 (s, C=O).

MS/EI, ber. (C₂₂H₂₇NO): 321.209, gef. 321.155.

m/z (%): 321 (3, M⁺), 168 (100, Ph₂CH₂⁺).

4.4.50 Versuche zur Darstellung der Oxazaborolidine **060b**, **090b**, **110f**, **140b**, **220b**:

Mehrere Versuche der Darstellung von Bromoxazaborolidin **060b** durch Umsetzung von 2-Brom-1,3-bis-(1-cyclohexylethyl)-2,3-dihydro-1*H*-diazaborol (**SS**)-**6b** mit Diphenylketen in *n*-Hexan oder Toluol im Temperaturintervall von -70 bis + 20 °C schlugen fehl. Im Produktgemisch waren weder Edukt noch das erwartete Produkt nachzuweisen. Reproduzierbar nachzuweisen war nur die Masse vom „Hydrolyseprodukt“ **112b** (EI-MS: m/z =472).

Der Versuch der Darstellung von Hydrooxazaborolidin **090b** aus 2-Hydro-1,3-bis-(1-cyclohexylethyl)-2,3-dihydro-1*H*-diazaborol (**SS**)-**09b** und Diphenylketen führte zu keiner Umsetzung des Diazaborols.

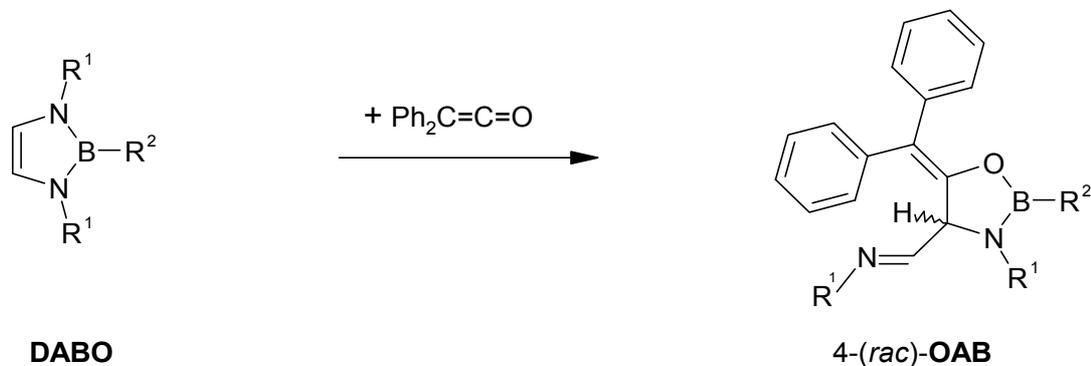
Der Versuch der Darstellung von 2-(*tert*-Butylimino)-4-(*rac*)-5-benzhydryliden-3-*tert*-butyl-4-(*E*)-(1-phenylethyl)-iminomethyl-[1,3,2]oxazaborolidin **110f** durch Umsetzung von Diazaborol (*S*)-**11f** mit Diphenylketen schlug fehl. Als einziges Produkt konnte das *N-tert*-butyl-diphenylessigsäureamid **111a** identifiziert werden.

Der Versuch der Darstellung von Methyloxazaborolidin **140b** durch Umsetzung von 2-Methyl-1,3-bis-(1-cyclohexylethyl)-2,3-dihydro-1*H*-diazaborol (*SS*)-**14b** mit Diphenylketen schlug fehl.

Versuche zur Darstellung von Stannyloxazaborolidin **220b** durch Umsetzung von 2-Trimethylstannyl-1,3-bis-(1-cyclohexylethyl)-2,3-dihydro-1*H*-diazaborol (*SS*)-**22b** mit Diphenylketen schlugen fehl.

5. Zusammenfassung

Stand der Forschung zu Beginn dieser Arbeit war die Addition von Diphenylketen an achirale Diazaborole **DABO** zu den racemischen Oxazaborolidinen **OAB**.

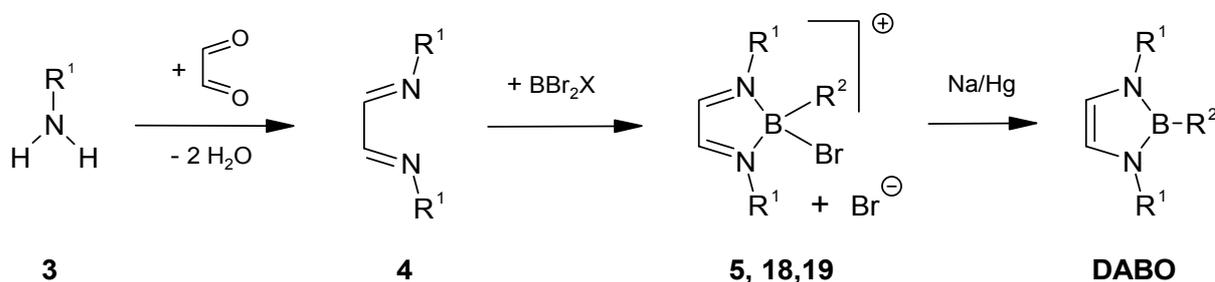


Schema 5.01

Ziel dieser Arbeit war eine diastereoselektive Reaktionsführung durch den Einsatz chiraler Diazaborole **DABO** zu erreichen. Der erste Teil dieser Zusammenfassung gibt einen Überblick über die in dieser Arbeit dargestellten neuartigen chiralen Diazaborole **DABO**, der zweite Teil über die Ergebnisse der diastereoselektiven Ketenaddition zu den Oxazaborolidinen **OAB**.

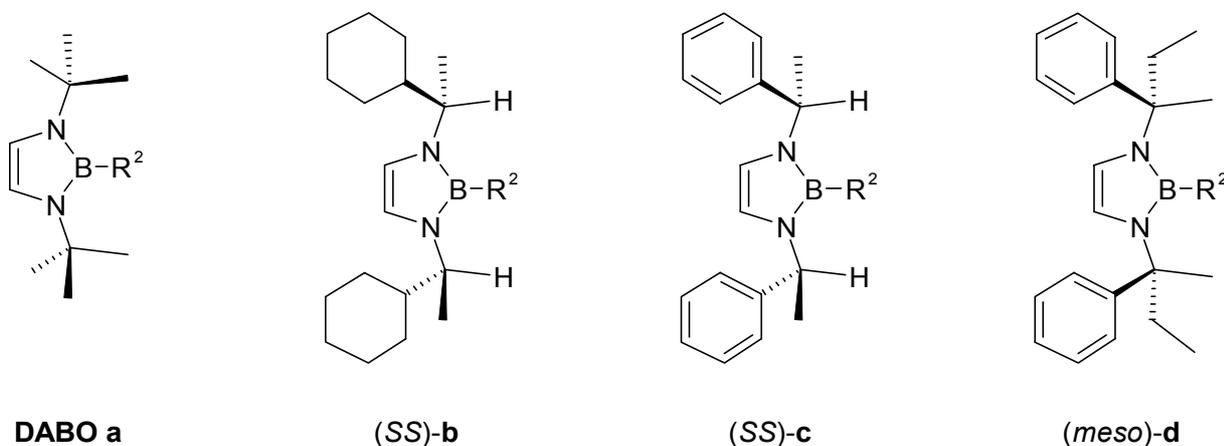
5.1 Chirale Diazaborole

Die chiralen Diazaborole **DABO** wurden ausgehend von den chiralen primären Aminien **3**, über die Diazabutadiene **4** und die Diazaboroliumsalze **5**, **18** und **19**, dargestellt.

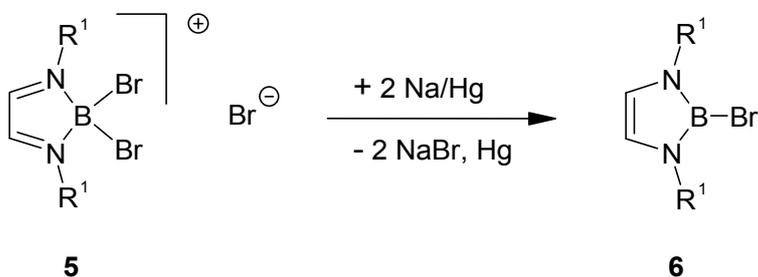


Schema 5.02

Die chirale Information wurde bei den Diazaborolen **b,c,d** durch chirale Substituenten R^1 an den Ringstickstoffatomen sowie bei den Diazaborolen **a** durch einen chiralen Borsubstituenten R^2 erreicht.



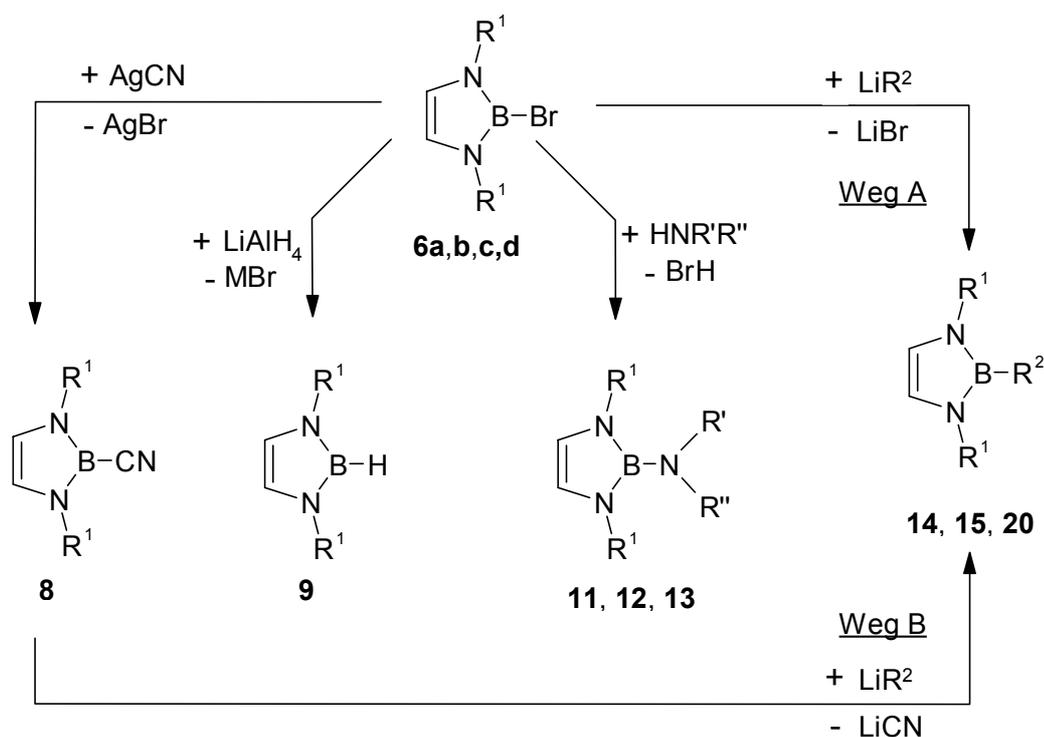
Die Ausgangsverbindungen für die Darstellung der meisten chiralen Diazaborole sind die Bromdiazaborole **6**. Sie werden durch Reduktion der Boroliumsalze **5** mit Natriumamalgam in inerten Kohlenwasserstoffen erhalten.



Schema 5.03

Die nucleophile Substitution der Bromdiazaborole **6** ergibt ein vielfältiges Spektrum chiraler Diazaborole. Durch Umsetzung mit Silbercyanid entstehen die Cyanodiazaborole **8**, mit Lithiumaluminiumhydrid die Hydrodiazaborole **9**. In Anlehnung an bekannte, erfolgreich durchgeführte Ketenadditionen an achirale Aminodiazaborole, werden durch Aminolyse die chiralen Aminodiazaborole **11**, **12** und **13** synthetisiert.

Um den sterischen Effekt in der diastereoselektive Ketenaddition untersuchen zu können, wird die Reihe der Alkyldiazaborole **14**, **15**, und **20** mit wachsendem sterischen Anspruch der Alkylsubstituenten R^2 dargestellt.



Schema 5.04

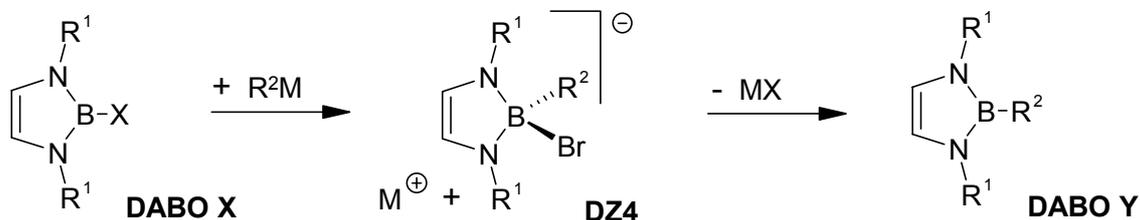
	(<i>SS</i>)- 8b	(<i>rac/meso</i>)- 8d	(<i>SS</i>)- 9b	(<i>SS</i>)- 9c
R^1	(<i>S</i>)-1- <i>c</i> HexEt	(<i>R/S</i>)-2-Ph-2-Bu	(<i>S</i>)-1- <i>c</i> HexEt	(<i>S</i>)-1-PhEt

	(<i>SS</i>)- 11b	(<i>SS</i>)- 11c	(<i>S</i>)- 12a	(<i>S</i>)- 13a
R^1	(<i>S</i>)-1- <i>c</i> HexEt	(<i>S</i>)-1-PhEt	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu
R^c	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	(<i>S</i>)-1-PhEt	(<i>S</i>)-1- <i>c</i> HexEt
R^{cc}	H	H	H	H

	(<i>SS</i>)- 14b	(<i>SS</i>)- 15b	20a	(<i>SS</i>)- 20b	(<i>SS</i>)- 20b
R^1	(<i>S</i>)-1- <i>c</i> HexEt	(<i>S</i>)-1- <i>c</i> HexEt	<i>t</i> Bu	(<i>S</i>)-1- <i>c</i> HexEt	(<i>S</i>)-1- <i>c</i> HexEt
R^2	Me	<i>n</i> Bu	<i>i</i> Bu	<i>i</i> Bu	<i>i</i> Bu

Die hier dargestellten neuartigen chiralen Diazaborole **b** und **d** zeigen weitgehend ähnliche Eigenschaften in Reaktivität und Spektroskopie wie die achiralen, teilweise bereits bekannten Diazaborole **a**. Damit unterscheiden sie sich von den instabilen und nur schwer aufzureinigenden chiralen Diazaborolen **c** und **f** (DABO **f**: $\text{R}^1 = \textit{t}Bu/1-PhEt), die teilweise schon in früheren Arbeiten behandelt wurden.$

Alle Synthesemethoden sind an achiralen Verbindungen gut studiert, als Mechanismus kann eine S_N2 -Substitution über ein tetravalentes Boranat **DZ4** als Zwischenstufe angenommen werden.

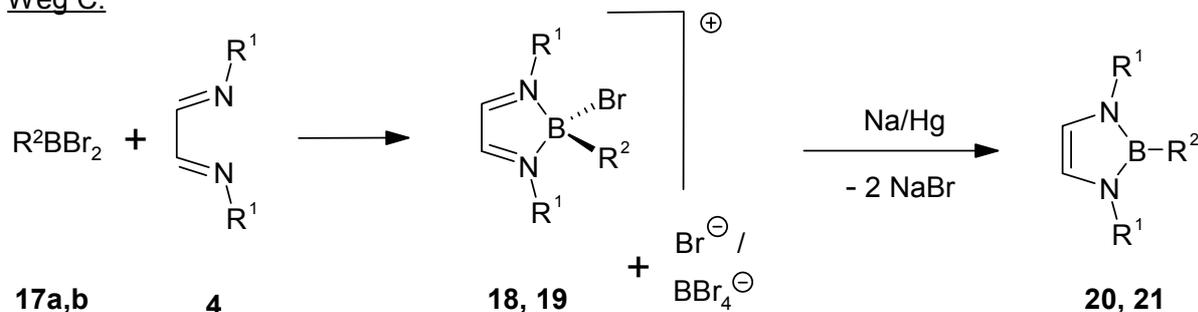


Schema 5.05

Der Einfluß des Bor-Substituenten R^2 zeigt sich deutlich in der Reihe der 2-Alkyl-1,3,2-diazaborole **14**, **15**, **20** und **21**. Mit wachsender Größe der Alkylreste R^2 stößt die Halogenid- (Weg A) oder Cyanid-Substitution (Weg B) an ihre Grenzen. Die Umsetzung der Halogenborole **6** mit Isobutyllithium ergibt noch die entsprechenden Isobutyldiazaborole **20**, allerdings schon mit abnehmender Ausbeute bei steigender Größe von R^1 . Die Umsetzung mit Trimethylsilylmethylolithium ergibt dagegen nur beim Bromdiazaborol **6a** noch spektroskopisch nachweisbare Mengen Substitutionsprodukt **21a**.

Für die Trimethylsilylmethyldiazaborole **21** wird daher die Syntheseroute Weg C gewählt.

Weg C:



Schema 5.06

	18a, 20a	<i>(SS)</i> - 18b, <i>(SS)</i> - 20b	19a, 21a	<i>(SS)</i> - 19b, <i>(SS)</i> - 21b	19d, <i>(meso)</i> - 21d	19e, 21e
R^1	<i>t</i> Bu	<i>(S)</i> -1- <i>c</i> HexEt	<i>t</i> Bu	<i>(S)</i> -1- <i>c</i> HexEt	<i>(R/S)</i> - 2-Ph-2-Bu	<i>(R/S)</i> - 2- <i>c</i> Pr-2-Bu
R^2	<i>i</i> Bu		CH_2SiMe_3			

Die Trimethylsilylmethyldiazaborole **21** zeigen gegenüber den mit kleineren Resten R^2 substituierten Homologen **14**, **15** und **20** eine erhöhte Stabilität, z.B. gegen die Alkoholyse der Borbindungen, eine sehr gute Löslichkeit in unpolaren Lösemitteln und eine starke Tendenz zur Kristallbildung.

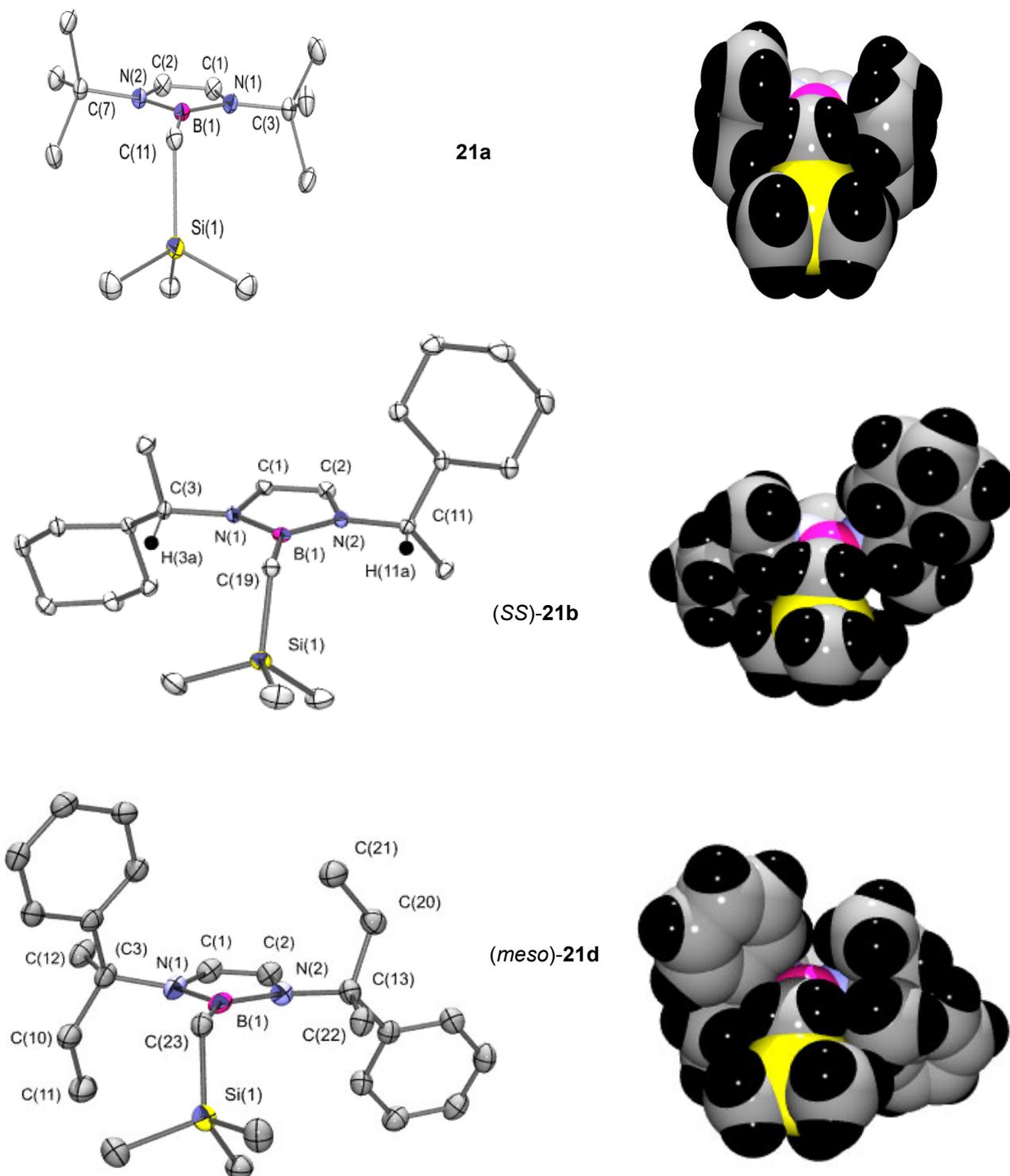
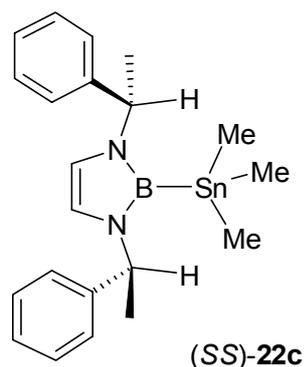
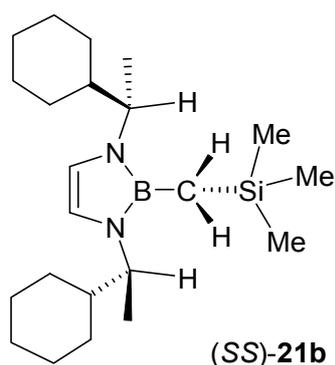


Abb. 5.01: Molekülstrukturen der Trimethylsilylmethyldiazaborole **21a,b,d** in der Darstellung als ORTEP-Diagramm und Kalottenmodell der van der Waals-Radien.

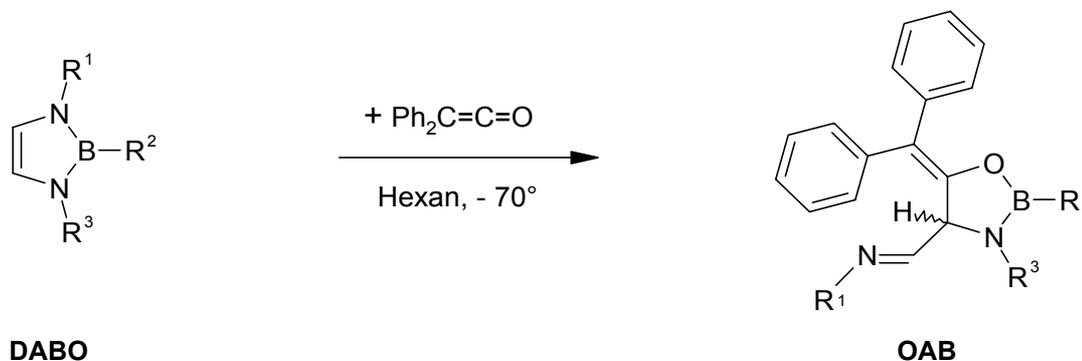
Die Kristallstrukturen zeigen sehr ähnliche Diazaborolringe. Die unterschiedlichen Eigenschaften resultieren aus der unterschiedlich starken Abschirmung des Diazaborolringes und der exocyclischen Bor-R²-Bindung.

Die nur durch die Wasserstoffatome abgeschirmte Bor-R²-Bindung in (SS)-**21d** erklärt die schlechtere Löslichkeit in unpolaren Lösemitteln. Die „freiliegende“ polare Bor-Brom-Bindung in (SS)-**6b** führt auch zu deutlich höherer Empfindlichkeit bei Aufreinigung und Lagerung als dies bei den entsprechenden Diazaborolen **a** der Fall ist. Auch für die schlechteren Ausbeuten der Substitutionsreaktionen wurde anfangs die ungeschützte Bor-R²-Bindung verantwortlich gemacht. Diese schlechteren Eigenschaften in Darstellung und Reaktivität finden sich noch drastischer bei den Bis-1,3-(1-Phenylethyl)diazaborolen **c**. Erst mit der besseren Abschirmung des Boratoms durch große und unpolare Reste R² steigt die Stabilität der Diazaborole **b** und **c** wieder, beste Beispiele sind hier das Trimethylsilylmethyldiazaborol (SS)-**21b** und das bereits früher von Wartig dargestellte Trimethylstannyldiazaborol **22c**.



5.2 Diastereoselektive Addition von Diphenylketen an chirale 1,3,2-Diazaborole

Die Addition von Diphenylketen an die chiralen 2,3-Dihydro-1*H*-1,3,2-diazaborole **DABO** führte diastereoselektiv zu den entsprechenden 1,3,2-Oxazaborolidinen **OAB**.



DABO	R ¹ , R ³	R ²	OAB (Ausbeute) *(als Rohprodukt)	de
- chirale Induktion über chirale Substituenten R ¹ und R ³ :				
(<i>SS</i>)- 15b	(<i>S</i>)-CH(Me) <i>c</i> Hex	- <i>n</i> Bu	150b *(75 %)	55 %
(<i>SS</i>)- 20b	(<i>S</i>)-CH(Me) <i>c</i> Hex	- <i>t</i> Bu	200b *(85 %)	74 %
(<i>SS</i>)- 21b	(<i>S</i>)-CH(Me) <i>c</i> Hex	-CH ₂ -SiMe ₃	210b *(70 %)	80 %
(<i>SS</i>)- 11b	(<i>S</i>)-CH(Me) <i>c</i> Hex	-NH- <i>t</i> Bu	110b (98 %)	> 95 %
(<i>SS</i>)- 11c	(<i>S</i>)-CH(Me)Ph	-NH- <i>t</i> Bu	110c *(72 %)	~ 95 %
- chirale Induktion über chiralen Substituenten R ²				
(<i>S</i>)- 12a	- <i>t</i> Bu	(<i>S</i>)-CH(Me) <i>c</i> Hex	120a *(100 %)	56 %
(<i>S</i>)- 13a	- <i>t</i> Bu	(<i>S</i>)-CH(Me)Ph	130a *(91 %)	32 %

Die chirale Induktion mittels chiraler Stickstoffsubstituenten R¹ und R³ der diastereomeren Diazaborole **b** und **c** führt zu höheren Diastereomerenüberschüssen (de) als über den chiralen Substituenten R² am Boratom der Diazaborole **a**. In der Reihe der 1,3-Di-(1-cyclohexylethyl)-1,3,2-diazaborole (**150/200/210/110**)**b** steigt die Diastereoselektivität mit dem sterischen Anspruch der Borsubstituenten R². Die höchsten Diastereomerenüberschüsse wurden bei der Darstellung der Oxazaborolidine **110b** und bedingt **110c** mit 94 % erreicht.

Neben der hohen Diastereoselektivität weist die Bildung von Oxazaborolidin **110b** auch die höchste Chemoselektivität auf. Mit 98 % Ausbeute ergibt die Reaktion direkt analysenreines Oxazaborolidin. Dies ist wichtig, da für die diastereoselektiv dargestellten Oxazaborolidine bis-

her noch keine Methoden zur Aufreinigung existieren. Destillation, Sublimation und Chromatographie führen zur Zersetzung der Proben.

6. Literatur

- ¹ N. Miyaura, T. Ishiyama, H. Sasaki, M. Ishikawa, M. Satoh, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 314 - 321
- ² A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147-168.
- ³ E. J. Corey, R. K. Bakshi, S. Shibata, C.-P. Chen, V. K. Singh, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7925 - 7926.
- ⁴ E. J. Corey, C. J. Helal, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2092 - 2118.
- ⁵ E. J. Corey, G. A. Reichard, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5207 - 5210.
- ⁶ S. R. Chemler, D. Trauner, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4676 - 4701.
- ⁷ S. Masamune, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4549.
- ⁸ E. J. Corey, R. Imwinkelried, S. Pikul, Y. B. Xiang, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5493 - 5495.
- ⁹ IUPAC, *Nomenclature of organic chemistry*, 1979 edition, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt **1979**, Sect. B-1.2, 54.
- ¹⁰ IUPAC, *Pure & Appl. Chem.* **1983**, *55* (2), 409 - 416.
- ¹¹ K. Niedenzu, J. S. Merriam, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *51*, C1-2.
- ¹² L. Weber, G. Schmid, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 467.
- ¹³ G. Schmid, J. Schulze, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2744.
- ¹⁴ J. Schulze, G. Schmid, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 495 - 504.
- ¹⁵ G. Schmid, M. Polk, R. Boese, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4421.
- ¹⁶ L. Weber, E. Dobbert, H. G. Stammer, B. Neumann, R. Boese, D. Bläser, *Chem Ber.* **1997**, *130*, 705-710.
- ¹⁷ L. Weber, E. Dobbert, R. Boese, M. T. Kirchner, D. Bläser, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1145.
- ¹⁸ L. Weber, M. Schnieder, R. Boese, D. Bläser, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, *4*, 378 - 382.
- ¹⁹ L. Weber, H. B. Wartig, H.-G. Stammer, B. Neumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2663 - 2668.

- 20 L. Weber, E. Dobbert, H. G. Stammler, B. Neumann, R. Boese, D. Bläser, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 491-497.
- 21 L. Weber, E. Dobbert, A. Rausch, H. G. Stammler, B. Neumann, *Z. Naturforsch.* **1999**, 54b, 363.
- 22 L. Weber, M. Schnieder, P. Lönnecke, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 3459 - 3464.
- 23 L. Weber, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 215, 39 - 77.
- 24 L. Weber, M. Schnieder, T. C. Maciel, H. B. Wartig, M. Schimmel, *Organometallics* **2000**, 5791-5794.
- 25 L. Weber, A. Rausch, H. B. Wartig, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 9, 2438-2446.
- 26 H. B. Wartig, *Dissertation*, **2002**, Univ. Bielefeld.
- 27 R. H. Cragg, A. F. Weston, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 93.
- 28 E. J. Corey, R. K. Bakshi, S. Shibata, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5551 - 5553.
- 29 S. Itsuno, M. Nakano, K. Miyazaki, H. Masuda, K. Ito, A. Hirao, S. Nakahama, *J. Chem. Soc. Perkins Trans. 1* **1985**, 2039 - 2044.
- 30 E. J. Corey, J. O. Link, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 4141 - 4144.
- 31 E. J. Corey, J. O. Link, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 601 - 604.
- 32 R. Berenguer, J. Garcia, J. Vilarrasa, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, 5, 165 - 168.
- 33 E. J. Corey, K. Y. Yi, S. P. T. Matsuda, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33(17), 2319 - 2322.
- 34 C. J. Helal, P. A. Magriotis, E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10938 - 10939.
- 35 T. K. Jones, J. J. Mohan, L. C. Xavier, T. J. Blacklock, D. J. Mathre, P. Sohar, E. T. Turner Jones, R. A. Reamer, F. E. Roberts, E. J. J. Grabowski, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 763 - 769.
- 36 N. N. Joshi, M. Srebnik, H. C. Brown, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 5551.
- 37 D. Sartour, J. Saffrich, G. Helmchen, C. J. Richards, H. Lambert, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, 2, 639.
- 38 E. J. Corey, T.-P. Loh, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8966.
- 39 S. Kobayashi, M. Murakami, T. Harada, T. Mukaiyama, *T. Chem. Lett.* **1991**, 1341.
- 40 W. Duisman, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 1083-1093.
- 41 L. H. Sommer, A. F. Carey, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 2473-2476.
- 42 D. J. Severn, E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 1710-1717.

- 43 J. P. Kutney, *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 3145-54.
- 44 S. N. Ege, K. W. Sherk, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 354.
- 45 D. Baldermann, A. Kalir, *Synthesis* **1978**, *1*, 24-26.
- 46 J. H. Boyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5865-5866.
- 47 L. A. Carpino, H.-G. Chao, S. Ghassemi, E. M. E. Mansour, C. Riemer, R. Warrass, D. Sadat-Aalae, G. A. Truran, H. Imazumi, A. El-Faham, D. Ionescu, M. Ismail, T. Kowaleski, C. H. Han, H. Wenschuh, M. Beyermann, M. Bienert, H. Shroff, F. Albericio, S. Triolo, N. A. Sole, S. A. Kates, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7718-7719.
- 48 H. tom Dieck, I. W. Renk, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 92-109.
- 49 H. tom Dieck, J. Dietrich, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 694-701.
- 50 H.C. Brown, U. S. Racherla, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 427-432.
- 51 H. C. Brown, N. G. Bhat, V. Somayaji, *Organometallics* **1983**, *2*, 1311-1316.
- 52 a) H. van der Poel, G. van Koten, K. Vrieze, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1145.
b) H. van der Poel, G. van Koten, D. M. Grove, P. S. Pregosin, K. A. O. Starzewski, *Helv. Chim. Act.* **1981**, *64*, 1174.
c) H. van der Poel, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *217*, 129.
- 53 A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 91.-100. Aufl. Walter de Gruyter Publ. Berlin, New York, **1985**, 133.
- 54 M. Möhlen, B. Neumüller, N. Faza, C. Müller, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1567 - 1576.
- 55 G. Linti, D. Loderer, H. Nöth, K. Polborn, W. Rattay, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1909 - 1922.
- 56 K. H. Hellwege, A. M. Hellwege (ed.), *Landolt-Bornstein: Group II: Atomic and Molecular Physics*, Springer-Verlag. Berlin **1976**, *Volume 7: Structure Data of Free Polyatomic Molecules*.
- 57 L. Nygaard, J. T. Nielsen, J. Kirchheiner, G. Maltesen, J. Rastrup-Andersen, G. O. Sorensen, Microwave Spectra of Isotopic Pyrroles. Molecular Structure, Dipole Moment, and ¹⁴N Quadrupole Coupling Constants of Pyrrole, *J. Mol. Struct.* **1969**, *3*, 491-506.
- 58 K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, 2. Aufl. VCH, Weinheim, New York, **1995**, 934.
- 59 L. Weber, H. B. Wartig, H.-G. Stammler, A. Stammler, B. Neumann, *Organometallics* **2000**, *19*, 2891.

- 60 L. Weber, I. Domke, A. Rausch, A. Chrostowska, A. Dargelos, *Dalton Trans.* **2004**, 2188 - 2191.
- 61 P. Y. Chavant, M. Vaultier, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 455, 37 - 46.
- 62 M. Schnieder, *Dissertation*, **2001**, Univ. Bielefeld.
- 63 E. J. Corey, J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8873 - 8874.
- 64 T. Fujisawa, Y. Onogawa, M. Shimizu, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39(33), 6019 - 6022.
- 65 G. Geisberger, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 953 - 961.
- 66 J. J. Ritter, F. X. Murphy, *J. Amer. Chem. Soc.* **1952**, 74, 736.
- 67 T. Minami, K. Yamataka, Y. Ohshiro, T. Agawa, N. Yasuoka, N. Kasai, *J. Org. Chem.* **1972**, 37(24), 3810-3818.
- 68 M. Eberlin, Y. Takahata, C. Kascheres, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 5150-5155.
- 69 S. B. Singh, K. N. Mehrotra, *Can. J. Chem.* **1981**, 59, 2475-2478.
- 70 H. Staudinger, *Chem. Ber.* **1911**, 44, 1619.
- 71 E. Müller, *Methoden der organischen Chemie / (Houben-Weyl)*, 4. Aufl. Bd. 13.1, Thieme, Stuttgart **1970**.
- 72 E. Krause, R. Nitsche, *Chem. Ber.* **1921**, 54, 2784-2791.
- 73 D. Seyferth, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 1844-1846.
- 74 P. A. McCusker, J. H. Bright, *J. inorg. nucl. Chem.* **1966**, 28, 2261-2266.

7. Anhang

7.1 Kristallographische Daten

Zuordnung der Verbindungsnummern zu den Bezeichnungen der Kristallstrukturen:

7.2.1	Verbindung 6b	andra 01
7.2.2	Verbindung 21a	andra 08
7.2.3	Verbindung 21b	andra 07
7.2.4	Verbindung 21d	andra 10
7.2.5	Verbindung 23a	andra 05
7.2.6	Verbindung 200a	andra 06

Table 7.1.1.1 Crystal data and structure refinement for andra01.

Identification code	andra01
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C ₁₈ H ₃₀ B Br N ₂
Formula weight	365.16
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Tetragonal P 41 21 2
Unit cell dimensions	a = 10.88700(10) Å α = 90 deg. b = 10.88700(10) Å β = 90 deg. c = 16.05100(10) Å γ = 90 deg.
Volume	1902.47(3) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.275 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.16 mm ⁻¹
F(000)	768
Crystal size, colour and habit	0.27 x 0.24 x 0.15 mm ³ , Colourless irregular
Theta range for data collection	2.93 to 29.99 deg.
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -10 ≤ k ≤ 10, -22 ≤ l ≤ 22
Reflections collected / unique	56253 / 2761 [R(int) = 0.049]
Completeness to theta = 29.99	99.3%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7377 and 0.5932
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2761 / 0 / 102
Goodness-of-fit on F ²	1.057
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0242, wR2 = 0.0630 [2651]
R indices (all data)	R1 = 0.0261, wR2 = 0.0643
Absolute structure Parameter	0.015(8)
Largest diff. peak and hole	0.561 and -0.596 e.Å ⁻³

Table 7.1.1.2 Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for andra01.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Br(1)	118(1)	118(1)	0	34(1)
N(1)	2185(1)	1643(1)	664(1)	19(1)
B(1)	1371(1)	1371(1)	0	20(1)
C(1)	2931(1)	2614(1)	392(1)	22(1)
C(2)	2305(1)	1098(1)	1498(1)	20(1)
C(3)	3616(1)	643(1)	1632(1)	29(1)
C(4)	1877(1)	2007(1)	2174(1)	18(1)
C(5)	561(1)	2451(1)	2026(1)	22(1)
G(6)	139(1)	3349(1)	2700(1)	27(1)
C(7)	253(1)	2795(1)	3570(1)	26(1)
C(8)	1558(1)	2346(1)	3723(1)	24(1)
C(9)	1962(1)	1439(1)	3050(1)	21(1)

Table 7.1.1.3 Bond lengths [\AA] and angles [deg] for andra01.

Br(1)-B(1)	1.9301(17)	C(1)-N(1)-B(1)	106.60(10)
N(1)-C(1)	1.4027(16)	C(1)-N(1)-C(2)	122.39(10)
N(1)-B(1)	1.4168(14)	B(1)-N(1)-C(2)	131.00(11)
N(1)-C(2)	1.4705(16)	N(1)#1-B(1)-N(1)	107.72(14)
B(1)-N(1)#1	1.4168(14)	N(1)#1-B(1)-Br(1)	126.14(7)
C(1)-C(1)#1	1.350(3)	N(1)-B(1)-Br(1)	126.14(7)
C(2)-C(3)	1.5269(18)	C(1)#1-C(1)-N(1)	109.53(7)
C(2)-C(4)	1.5410(16)	N(1)-C(2)-C(3)	110.02(10)
C(4)-C(5)	1.5303(17)	N(1)-C(2)-C(4)	110.85(10)
C(4)-C(9)	1.5383(16)	C(3)-C(2)-C(4)	113.05(11)
C(5)-C(6)	1.5292(17)	C(5)-C(4)-C(9)	109.03(10)
C(6)-C(7)	1.5254(18)	C(5)-C(4)-C(2)	112.11(10)
C(7)-C(8)	1.5227(19)	C(9)-C(4)-C(2)	111.57(10)
C(8)-C(9)	1.5273(18)	C(6)-C(5)-C(4)	111.93(11)
		C(7)-C(6)-C(5)	111.78(11)
		C(8)-C(7)-C(6)	110.50(11)
		C(7)-C(8)-C(9)	111.27(10)
		C(8)-C(9)-C(4)	111.64(10)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 y, x, -z

Table 7.1.1.4 Anisotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for andra01.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Br(1)	39(1)	39(1)	24(1)	-2(1)	2(1)	-23(1)
N(1)	21(1)	20(1)	18(1)	-1(1)	2(1)	-2(1)
B(1)	21(1)	21(1)	20(1)	-4(1)	4(1)	-5(1)
C(1)	20(1)	24(1)	24(1)	-3(1)	1(1)	-5(1)
C(2)	21(1)	20(1)	19(1)	-1(1)	2(1)	1(1)
C(3)	25(1)	33(1)	29(1)	0(1)	4(1)	10(1)
C(4)	20(1)	18(1)	17(1)	-1(1)	0(1)	1(1)
C(5)	24(1)	26(1)	17(1)	-2(1)	-3(1)	7(1)
C(6)	32(1)	28(1)	22(1)	-3(1)	-1(1)	12(1)
C(7)	26(1)	31(1)	19(1)	-3(1)	1(1)	5(1)
C(8)	26(1)	29(1)	16(1)	-1(1)	-2(1)	1(1)
C(9)	23(1)	22(1)	19(1)	1(1)	-1(1)	4(1)

Table 7.1.1.5 Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for andra01.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	3561	2992	712	27
H(2)	1749	367	1521	24
H(3A)	3893	197	1136	44
H(3B)	3639	93	2116	44
H(3C)	4159	1346	1732	44
H(5A)	514	2859	1476	27
H(5B)	1	1735	2016	27
H(6A)	640	4106	2669	33
H(6B)	-728	3578	2598	33
H(7A)	35	3422	3992	31
H(7B)	-327	2100	3627	31
H(8A)	1602	1943	4275	28
H(8B)	2125	3057	3728	28
H(9A)	1436	698	3076	26
H(9B)	2820	1183	3158	26

Table 7.1.2.1 Crystal data and structure refinement for andra08.

Identification code	andra08
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C ₁₄ H ₃₁ B N ₂ Si
Formula weight	266.31
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P 21/c
Unit cell dimensions	a = 14.0310(2) Å alpha = 90 deg. b = 7.07500(10) Å beta = 108.3240(10) deg. c = 17.8610(3) Å gamma = 90 deg.
Volume	1683.14(4) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.051 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.127 mm ⁻¹
F(000)	592
Crystal size, colour and habit	0.30 x 0.30 x 0.30 mm ³ , Colourless fragment
Theta range for data collection	3.06 to 27.47 deg.
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -9 ≤ k ≤ 9, -23 ≤ l ≤ 23
Reflections collected / unique	40925 / 3840 [R(int) = 0.031]
Completeness to theta = 27.47	99.7%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9628 and 0.9628
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3840 / 0 / 172
Goodness-of-fit on F ²	1.049
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0307, wR2 = 0.0794 [3483]
R indices (all data)	R1 = 0.0348, wR2 = 0.0820
Largest diff. peak and hole	0.290 and -0.199 e.Å ⁻³

Table 7.1.2.2 Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for andra08.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Si(1)	1629(1)	8390(1)	3309(1)	17(1)
N(1)	2659(1)	12245(1)	4839(1)	16(1)
N(2)	3742(1)	12048(1)	4103(1)	16(1)
B(1)	2695(1)	11796(1)	4056(1)	15(1)
C(1)	3644(1)	12660(1)	5309(1)	20(1)
C(2)	4272(1)	12568(1)	4878(1)	20(1)
C(3)	1849(1)	12284(1)	5211(1)	19(1)
C(4)	816(1)	12452(2)	4591(1)	24(1)
C(5)	1895(1)	10474(2)	5692(1)	26(1)
C(6)	1977(1)	14015(2)	5756(1)	30(1)
C(7)	4222(1)	12071(1)	3468(1)	18(1)
C(8)	5361(1)	12339(2)	3809(1)	24(1)
C(9)	3781(1)	13714(2)	2902(1)	24(1)
C(10)	4043(1)	10193(2)	3018(1)	23(1)
C(11)	1829(1)	11044(1)	3313(1)	16(1)
C(12)	1526(1)	7399(2)	2312(1)	26(1)
C(13)	424(1)	7769(2)	3498(1)	25(1)
C(14)	2681(1)	7206(2)	4078(1)	23(1)

Table 7.1.2.3 Bond lengths [\AA] and angles [deg] for andra08.

Si(1)-C(14)	1.8693(10)	C(14)-Si(1)-C(12)	109.72(5)
Si(1)-C(12)	1.8759(11)	C(14)-Si(1)-C(13)	108.10(5)
Si(1)-C(13)	1.8781(11)	C(12)-Si(1)-C(13)	106.13(5)
Si(1)-C(11)	1.8976(10)	C(14)-Si(1)-C(11)	111.03(4)
N(1)-C(1)	1.4036(13)	C(12)-Si(1)-C(11)	109.96(5)
N(1)-B(1)	1.4515(13)	C(13)-Si(1)-C(11)	111.75(5)
N(1)-C(3)	1.4863(12)	C(1)-N(1)-B(1)	107.20(8)
N(2)-C(2)	1.3996(13)	C(1)-N(1)-C(3)	118.46(8)
N(2)-B(1)	1.4549(13)	B(1)-N(1)-C(3)	134.31(8)
N(2)-C(7)	1.4900(12)	C(2)-N(2)-B(1)	107.58(8)
B(1)-C(11)	1.5834(14)	C(2)-N(2)-C(7)	121.51(8)
C(1)-C(2)	1.3425(14)	B(1)-N(2)-C(7)	130.35(8)
C(3)-C(4)	1.5271(14)	N(1)-B(1)-N(2)	104.99(8)
C(3)-C(5)	1.5317(14)	N(1)-B(1)-C(11)	129.10(9)
C(3)-C(6)	1.5395(14)	N(2)-B(1)-C(11)	125.76(8)
C(7)-C(10)	1.5316(14)	C(2)-C(1)-N(1)	110.34(9)
C(7)-C(8)	1.5321(14)	C(1)-C(2)-N(2)	109.84(9)
C(7)-C(9)	1.5366(14)	N(1)-C(3)-C(4)	111.18(8)

N(1)-C(3)-C(5)	109.38(8)
C(4)-C(3)-C(5)	109.59(9)
N(1)-C(3)-C(6)	110.12(8)
C(4)-C(3)-C(6)	106.99(9)
C(5)-C(3)-C(6)	109.55(9)
N(2)-C(7)-C(10)	110.51(8)
N(2)-C(7)-C(8)	111.33(8)
C(10)-C(7)-C(8)	107.14(8)
N(2)-C(7)-C(9)	108.86(8)
C(10)-C(7)-C(9)	110.22(8)
C(8)-C(7)-C(9)	108.76(8)
B(1)-C(11)-Si(1)	114.20(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 7.1.2.4 Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for andra08.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Si(1)	16(1)	16(1)	16(1)	-1(1)	4(1)	-1(1)
N(1)	17(1)	17(1)	15(1)	0(1)	6(1)	-1(1)
N(2)	16(1)	17(1)	16(1)	0(1)	6(1)	0(1)
B(1)	17(1)	13(1)	16(1)	2(1)	5(1)	1(1)
C(1)	21(1)	23(1)	16(1)	-2(1)	3(1)	-2(1)
C(2)	18(1)	23(1)	18(1)	-1(1)	2(1)	-3(1)
C(3)	21(1)	21(1)	17(1)	0(1)	9(1)	0(1)
C(4)	21(1)	33(1)	22(1)	2(1)	10(1)	4(1)
C(5)	28(1)	28(1)	25(1)	7(1)	13(1)	1(1)
C(6)	35(1)	30(1)	30(1)	-10(1)	17(1)	-1(1)
C(7)	17(1)	20(1)	19(1)	1(1)	9(1)	0(1)
C(8)	18(1)	27(1)	28(1)	-1(1)	10(1)	-2(1)
C(9)	25(1)	26(1)	26(1)	7(1)	13(1)	3(1)
C(10)	22(1)	25(1)	26(1)	-6(1)	12(1)	-1(1)
C(11)	16(1)	17(1)	16(1)	0(1)	5(1)	1(1)
C(12)	28(1)	26(1)	21(1)	-7(1)	5(1)	-3(1)
C(13)	21(1)	23(1)	30(1)	0(1)	7(1)	-3(1)
C(14)	23(1)	19(1)	24(1)	2(1)	4(1)	2(1)

Table 7.1.2.5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for andra08.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	3838	12962	5855	24
H(2)	4972	12819	5070	24
H(4A)	808	13547	4253	37
H(4B)	304	12615	4853	37
H(4C)	674	11303	4268	37
H(5A)	1777	9377	5340	39
H(5B)	1379	10520	5955	39
H(5C)	2559	10366	6089	39
H(6A)	2597	13883	6200	45
H(6B)	1403	14100	5956	45
H(6C)	2012	15164	5460	45
H(8A)	5505	13566	4075	35
H(8B)	5659	12294	3381	35
H(8C)	5646	11328	4188	35
H(9A)	3052	13563	2685	37
H(9B)	4075	13713	2472	37
H(9C)	3936	14913	3190	37
H(10A)	4351	9163	3380	35
H(10B)	4343	10248	2592	35
H(10C)	3319	9967	2795	35
H(11A)	1988	11399	2830	20
H(11B)	1194	11681	3295	20
H(12A)	2153	7631	2195	38
H(12B)	969	8013	1911	38
H(12C)	1402	6035	2309	38
H(13A)	274	6428	3381	37
H(13B)	-123	8541	3159	37
H(13C)	491	8015	4052	37
H(14A)	2563	5839	4061	34
H(14B)	2717	7693	4600	34
H(14C)	3316	7464	3976	34

Table 7.1.3.1 Crystal data and structure refinement for andra07.

Identification code	andra07	
Measurement device	Nonius KappaCCD	
Empirical formula	C ₂₂ H ₄₃ B N ₂ Si	
Formula weight	374.48	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic P 21	
Unit cell dimensions	a = 6.7150(5) Å b = 29.829(3) Å c = 12.0454(16) Å	α = 90 deg. β = 90.638(10) deg. γ = 90 deg.
Volume	2412.6(4) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.031 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.105 mm ⁻¹	
F(000)	832	
Crystal size, colour and habit	0.30 x 0.20 x 0.20 mm ³ , Colourless needle	
Theta range for data collection	3.11 to 30.00 deg.	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -41 ≤ k ≤ 41, -16 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected / unique	53720 / 13970 [R(int) = 0.0424]	
Completeness to theta = 30.00	99.9%	
Absorption correction	multi-scan (SADABS)	
Max. and min. transmission	1.000000 and 0.841672	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	13970 / 1 / 479	
Goodness-of-fit on F ²	1.019	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0400, wR2 = 0.0810 [11584]	
R indices (all data)	R1 = 0.0574, wR2 = 0.0866	
Absolute structure parameter	-0.07(5)	
Largest diff. peak and hole	0.252 and -0.202 e.Å ⁻³	

Table 7.1.3.2 Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for andra07. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
N(1)	4948(2)	2175(1)	5727(1)	13(1)
N(2)	3106(2)	2610(1)	4532(1)	13(1)
B(1)	4469(2)	2238(1)	4565(1)	14(1)
C(1)	3951(2)	2512(1)	6332(1)	14(1)
C(2)	2846(2)	2766(1)	5626(1)	15(1)
C(3)	6509(2)	1885(1)	6214(1)	14(1)
C(4)	8492(2)	2145(1)	6281(1)	19(1)
C(5)	5910(2)	1675(1)	7342(1)	14(1)
C(6)	3868(2)	1440(1)	7273(1)	18(1)
C(7)	3318(2)	1208(1)	8369(1)	22(1)
C(8)	4915(2)	866(1)	8710(1)	22(1)
C(9)	6959(2)	1094(1)	8813(1)	22(1)
C(10)	7525(2)	1343(1)	7745(1)	18(1)
C(11)	2226(2)	2836(1)	3557(1)	14(1)
C(12)	-62(2)	2809(1)	3581(1)	20(1)
C(13)	2984(2)	3324(1)	3417(1)	14(1)
C(14)	5266(2)	3349(1)	3551(1)	18(1)
Si(1)	3951(1)	1432(1)	3136(1)	17(1)
C(15)	6092(2)	3824(1)	3358(1)	23(1)
C(16)	5452(2)	4008(1)	2220(1)	27(1)
C(17)	3183(2)	3993(1)	2085(1)	27(1)
C(18)	2370(2)	3515(1)	2273(1)	20(1)
C(19)	5300(2)	1964(1)	3542(1)	15(1)
C(20)	4664(3)	1277(1)	1682(1)	31(1)
C(21)	1171(2)	1507(1)	3216(2)	30(1)
C(22)	4718(3)	957(1)	4070(2)	33(1)
Si(2)	-980(1)	4832(1)	9436(1)	20(1)
N(3)	-1877(2)	3643(1)	8091(1)	13(1)
N(4)	-63(2)	4072(1)	6894(1)	13(1)
B(2)	-503(2)	4015(1)	8051(1)	13(1)
C(23)	-2169(2)	3483(1)	6996(1)	14(1)
C(24)	-1067(2)	3734(1)	6290(1)	15(1)
C(25)	-2726(2)	3421(1)	9066(1)	14(1)
C(26)	-5015(2)	3448(1)	9044(1)	20(1)
C(27)	-1966(2)	2932(1)	9208(1)	14(1)
C(28)	-2549(2)	2740(1)	10352(1)	20(1)
C(29)	-1729(2)	2265(1)	10541(1)	26(1)
C(30)	536(2)	2246(1)	10406(1)	27(1)
C(31)	1135(2)	2429(1)	9269(1)	23(1)
C(32)	310(2)	2905(1)	9073(1)	18(1)
C(33)	1479(2)	4362(1)	6409(1)	15(1)
C(34)	3458(2)	4102(1)	6332(1)	19(1)
C(35)	831(2)	4578(1)	5292(1)	15(1)
C(36)	2411(2)	4921(1)	4923(1)	21(1)
C(37)	1821(2)	5175(1)	3856(1)	24(1)
C(38)	-230(2)	5396(1)	3957(1)	22(1)
C(39)	-1801(2)	5046(1)	4271(1)	21(1)
C(40)	-1227(2)	4805(1)	5361(1)	18(1)
C(41)	349(2)	4295(1)	9067(1)	16(1)
C(42)	-3745(2)	4767(1)	9196(2)	46(1)

C(43)	494(3)	4958(1)	10944(1)	30(1)
C(44)	-4(3)	5315(1)	8601(2)	36(1)

Table 7.1.3.3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for andra07.

Si(1)-C(22)	1.8778(17)	C(22)-Si(1)-C(20)	107.56(8)
Si(1)-C(20)	1.8797(16)	C(22)-Si(1)-C(21)	108.97(8)
Si(1)-C(21)	1.8832(15)	C(20)-Si(1)-C(21)	109.88(8)
Si(1)-C(19)	1.8877(14)	C(22)-Si(1)-C(19)	110.56(7)
N(1)-C(1)	1.4140(17)	C(20)-Si(1)-C(19)	108.74(7)
N(1)-B(1)	1.4439(19)	C(21)-Si(1)-C(19)	111.08(7)
N(1)-C(3)	1.4766(16)	C(1)-N(1)-B(1)	107.83(11)Ring
N(2)-C(2)	1.4091(17)	C(1)-N(1)-C(3)	123.38(11)
N(2)-B(1)	1.4393(19)	B(1)-N(1)-C(3)	127.60(11)N-exo
N(2)-C(11)	1.4724(16)	C(2)-N(2)-B(1)	108.34(11)Ring
B(1)-C(19)	1.586(2)	C(2)-N(2)-C(11)	122.77(11)
C(1)-C(2)	1.3540(18)	B(1)-N(2)-C(11)	128.66(11)N-exo
C(3)-C(4)	1.5430(18)	N(2)-B(1)-N(1)	105.11(12)Ring
C(3)-C(5)	1.5520(19)	N(2)-B(1)-C(19)	127.25(12)
C(5)-C(6)	1.5424(18)	N(1)-B(1)-C(19)	127.63(12)
C(5)-C(10)	1.5444(18)	C(2)-C(1)-N(1)	109.45(12)Ring
C(6)-C(7)	1.5385(19)	C(1)-C(2)-N(2)	109.23(12)Ring
C(7)-C(8)	1.533(2)	N(1)-C(3)-C(4)	109.48(11)
C(8)-C(9)	1.535(2)	N(1)-C(3)-C(5)	113.23(10)
C(9)-C(10)	1.537(2)	C(4)-C(3)-C(5)	112.91(11)
C(11)-C(12)	1.5386(18)	C(6)-C(5)-C(10)	110.16(11)
C(11)-C(13)	1.5517(18)	C(6)-C(5)-C(3)	112.06(11)
C(13)-C(14)	1.5411(18)	C(10)-C(5)-C(3)	110.22(10)
C(13)-C(18)	1.5432(19)	C(7)-C(6)-C(5)	112.33(11)
C(14)-C(15)	1.539(2)	C(8)-C(7)-C(6)	110.76(12)
C(15)-C(16)	1.533(2)	C(7)-C(8)-C(9)	110.47(12)
C(16)-C(17)	1.531(2)	C(8)-C(9)-C(10)	112.01(12)
C(17)-C(18)	1.543(2)	C(9)-C(10)-C(5)	113.22(11)
Si(2)-C(44)	1.8795(18)	N(2)-C(11)-C(12)	110.70(11)
Si(2)-C(43)	1.8802(17)	N(2)-C(11)-C(13)	112.77(10)
Si(2)-C(42)	1.8861(17)	C(12)-C(11)-C(13)	112.35(11)
Si(2)-C(41)	1.8881(14)	C(14)-C(13)-C(18)	109.34(11)
N(3)-C(23)	1.4145(17)	C(14)-C(13)-C(11)	111.25(10)
N(3)-B(2)	1.4453(19)	C(18)-C(13)-C(11)	111.09(11)
N(3)-C(25)	1.4693(17)	C(15)-C(14)-C(13)	112.92(12)
N(4)-C(24)	1.4105(17)	C(16)-C(15)-C(14)	111.48(12)
N(4)-B(2)	1.4374(19)	C(17)-C(16)-C(15)	110.68(12)
N(4)-C(33)	1.4749(16)	C(16)-C(17)-C(18)	111.40(12)
B(2)-C(41)	1.582(2)	C(13)-C(18)-C(17)	112.39(12)
C(23)-C(24)	1.3590(19)	B(1)-C(19)-Si(1)	117.53(9)
C(25)-C(26)	1.5390(17)	C(44)-Si(2)-C(43)	107.75(8)

C(25)-C(27)	1.5538(19)	C(44)-Si(2)-C(42)	110.18(10)
C(27)-C(32)	1.5406(18)	C(43)-Si(2)-C(42)	109.17(9)
C(27)-C(28)	1.5454(19)	C(44)-Si(2)-C(41)	110.85(7)
C(28)-C(29)	1.538(2)	C(43)-Si(2)-C(41)	108.68(7)
C(29)-C(30)	1.532(2)	C(42)-Si(2)-C(41)	110.15(7)
C(30)-C(31)	1.532(2)	C(23)-N(3)-B(2)	108.05(11)
C(31)-C(32)	1.543(2)	C(23)-N(3)-C(25)	122.83(11)
C(33)-C(34)	1.5415(18)	B(2)-N(3)-C(25)	128.86(11)
C(33)-C(35)	1.5496(19)	C(24)-N(4)-B(2)	108.31(11)
C(35)-C(40)	1.5421(18)	C(24)-N(4)-C(33)	123.22(11)
C(35)-C(36)	1.5438(18)	B(2)-N(4)-C(33)	127.30(11)
C(36)-C(37)	1.539(2)	N(4)-B(2)-N(3)	105.14(11)
C(37)-C(38)	1.533(2)	N(4)-B(2)-C(41)	127.68(12)
C(38)-C(39)	1.534(2)	N(3)-B(2)-C(41)	127.17(12)
C(39)-C(40)	1.5417(19)	C(24)-C(23)-N(3)	109.08(12)
		C(23)-C(24)-N(4)	109.35(12)
		N(3)-C(25)-C(26)	110.97(11)
		N(3)-C(25)-C(27)	112.44(11)
		C(26)-C(25)-C(27)	112.29(11)
		C(32)-C(27)-C(28)	109.72(11)
		C(32)-C(27)-C(25)	111.16(11)
		C(28)-C(27)-C(25)	111.03(11)
		C(29)-C(28)-C(27)	112.30(12)
		C(30)-C(29)-C(28)	111.89(13)
		C(29)-C(30)-C(31)	110.65(12)
		C(30)-C(31)-C(32)	111.60(12)
		C(27)-C(32)-C(31)	112.67(11)
		N(4)-C(33)-C(34)	109.80(11)
		N(4)-C(33)-C(35)	113.33(10)
		C(34)-C(33)-C(35)	113.01(11)
		C(40)-C(35)-C(36)	110.02(11)
		C(40)-C(35)-C(33)	112.31(11)
		C(36)-C(35)-C(33)	109.79(11)
		C(37)-C(36)-C(35)	113.34(11)
		C(38)-C(37)-C(36)	111.61(12)
		C(37)-C(38)-C(39)	110.39(12)
		C(38)-C(39)-C(40)	111.18(11)
		C(39)-C(40)-C(35)	112.04(11)
		B(2)-C(41)-Si(2)	117.45(9)

Table 7.1.3.4 Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for andra07. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Si(1)	20(1)	17(1)	15(1)	-3(1)	1(1)	0(1)
N(1)	14(1)	13(1)	13(1)	1(1)	-1(1)	1(1)
N(2)	14(1)	14(1)	11(1)	1(1)	0(1)	-1(1)
B(1)	13(1)	13(1)	16(1)	0(1)	1(1)	-3(1)
C(1)	17(1)	13(1)	13(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
C(2)	16(1)	15(1)	14(1)	-1(1)	2(1)	1(1)
C(3)	14(1)	15(1)	14(1)	0(1)	-2(1)	4(1)
C(4)	16(1)	23(1)	18(1)	3(1)	-1(1)	-2(1)
C(5)	16(1)	12(1)	13(1)	1(1)	0(1)	1(1)
C(6)	17(1)	21(1)	17(1)	4(1)	-1(1)	-1(1)
C(7)	23(1)	22(1)	20(1)	4(1)	4(1)	-2(1)
C(8)	31(1)	17(1)	19(1)	4(1)	4(1)	-1(1)
C(9)	25(1)	18(1)	22(1)	7(1)	-2(1)	5(1)
C(10)	17(1)	16(1)	21(1)	3(1)	0(1)	3(1)
C(11)	14(1)	16(1)	13(1)	1(1)	-1(1)	0(1)
C(12)	15(1)	24(1)	20(1)	6(1)	-2(1)	-3(1)
C(13)	14(1)	16(1)	14(1)	2(1)	1(1)	2(1)
C(14)	16(1)	20(1)	20(1)	3(1)	0(1)	-1(1)
C(15)	24(1)	26(1)	20(1)	2(1)	1(1)	-7(1)
C(16)	35(1)	24(1)	22(1)	5(1)	3(1)	-11(1)
C(17)	37(1)	23(1)	22(1)	9(1)	-4(1)	0(1)
C(18)	22(1)	20(1)	18(1)	4(1)	-3(1)	0(1)
C(19)	16(1)	16(1)	14(1)	1(1)	0(1)	0(1)
C(20)	39(1)	31(1)	25(1)	-11(1)	7(1)	-4(1)
C(21)	23(1)	30(1)	38(1)	-8(1)	2(1)	-4(1)
C(22)	50(1)	19(1)	30(1)	1(1)	-6(1)	-2(1)
Si(2)	20(1)	18(1)	22(1)	-7(1)	-4(1)	2(1)
N(3)	15(1)	14(1)	11(1)	1(1)	1(1)	0(1)
N(4)	15(1)	13(1)	13(1)	1(1)	1(1)	-2(1)
B(2)	12(1)	12(1)	15(1)	1(1)	1(1)	2(1)
C(23)	15(1)	14(1)	14(1)	-1(1)	-2(1)	-1(1)
C(24)	17(1)	14(1)	14(1)	-1(1)	0(1)	0(1)
C(25)	13(1)	16(1)	12(1)	2(1)	1(1)	-1(1)
C(26)	14(1)	26(1)	20(1)	6(1)	3(1)	1(1)
C(27)	15(1)	14(1)	14(1)	1(1)	0(1)	-2(1)
C(28)	22(1)	21(1)	17(1)	5(1)	3(1)	-2(1)
C(29)	37(1)	21(1)	21(1)	9(1)	3(1)	1(1)
C(30)	36(1)	24(1)	22(1)	5(1)	-3(1)	9(1)
C(31)	25(1)	22(1)	21(1)	2(1)	0(1)	7(1)
C(32)	15(1)	19(1)	20(1)	3(1)	1(1)	1(1)
C(33)	15(1)	14(1)	15(1)	2(1)	2(1)	-2(1)
C(34)	16(1)	22(1)	20(1)	6(1)	1(1)	1(1)
C(35)	15(1)	15(1)	15(1)	2(1)	2(1)	-2(1)
C(36)	17(1)	21(1)	26(1)	9(1)	2(1)	-2(1)
C(37)	25(1)	22(1)	26(1)	11(1)	5(1)	-2(1)
C(38)	25(1)	17(1)	23(1)	8(1)	-1(1)	1(1)
C(39)	19(1)	21(1)	22(1)	5(1)	-2(1)	1(1)
C(40)	16(1)	20(1)	18(1)	2(1)	2(1)	-1(1)
C(41)	16(1)	16(1)	16(1)	0(1)	0(1)	0(1)

C(42)	25(1)	40(1)	72(1)	-33(1)	-15(1)	12(1)
C(43)	37(1)	26(1)	25(1)	-9(1)	2(1)	-1(1)
C(44)	63(1)	18(1)	28(1)	0(1)	-2(1)	5(1)

Table 7.1.3.5 Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for andra07.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	4043	2554	7112	17
H(2A)	2024	3010	5834	18
H(3A)	6710	1631	5685	17
H(4A)	8785	2274	5552	29
H(4B)	9567	1941	6502	29
H(4C)	8383	2386	6830	29
H(5A)	5818	1922	7900	17
H(6A)	2831	1663	7081	22
H(6B)	3893	1213	6672	22
H(7A)	3186	1436	8961	26
H(7B)	2020	1055	8280	26
H(8A)	4974	625	8147	27
H(8B)	4561	729	9430	27
H(9A)	7983	864	8982	26
H(9B)	6939	1309	9438	26
H(10A)	7767	1120	7151	22
H(10B)	8782	1508	7877	22
H(11A)	2663	2665	2889	17
H(12A)	-472	2494	3631	29
H(12B)	-616	2941	2900	29
H(12C)	-553	2973	4226	29
H(13A)	2370	3513	4005	17
H(14A)	5643	3250	4309	22
H(14B)	5887	3141	3018	22
H(15A)	5606	4027	3947	28
H(15B)	7564	3816	3407	28
H(16A)	5919	4321	2144	32
H(16B)	6072	3827	1627	32
H(17A)	2808	4095	1329	33
H(17B)	2572	4200	2625	33
H(18A)	898	3521	2214	24
H(18B)	2872	3315	1683	24
H(19A)	6705	1885	3707	18
H(19B)	5298	2165	2889	18
H(20A)	4007	996	1471	47
H(20B)	6111	1239	1645	47
H(20C)	4244	1515	1170	47
H(21A)	506	1229	2992	45
H(21B)	755	1751	2719	45
H(21C)	806	1582	3980	45
H(22A)	4112	678	3802	50

H(22B)	4271	1018	4827	50
H(22C)	6172	928	4069	50
H(23A)	-3002	3239	6788	17
H(24A)	-986	3689	5511	18
H(25A)	-2258	3592	9734	16
H(26A)	-5425	3762	8971	30
H(26B)	-5540	3324	9734	30
H(26C)	-5536	3276	8411	30
H(27A)	-2604	2743	8618	17
H(28A)	-2033	2941	10943	24
H(28B)	-4019	2734	10405	24
H(29A)	-2074	2164	11298	31
H(29B)	-2366	2057	10004	31
H(30A)	995	1932	10481	33
H(30B)	1187	2425	10999	33
H(31A)	623	2226	8680	27
H(31B)	2606	2435	9221	27
H(32A)	955	3114	9605	22
H(32B)	656	3004	8314	22
H(33A)	1710	4613	6944	17
H(34A)	3782	3969	7056	29
H(34B)	4524	4308	6117	29
H(34C)	3326	3864	5775	29
H(35A)	749	4336	4718	18
H(36A)	2631	5141	5528	25
H(36B)	3684	4763	4799	25
H(37A)	2831	5409	3704	29
H(37B)	1802	4964	3223	29
H(38A)	-607	5537	3241	27
H(38B)	-174	5633	4531	27
H(39A)	-1933	4823	3666	25
H(39B)	-3106	5196	4359	25
H(40A)	-2246	4576	5528	22
H(40B)	-1210	5025	5976	22
H(41A)	1754	4369	8910	19
H(41B)	348	4098	9729	19
H(42A)	-4421	5046	9398	69
H(42B)	-4246	4521	9654	69
H(42D)	-4006	4700	8411	69
H(43A)	-1208	5232	11151	44
H(43B)	938	5002	11068	44
H(43C)	-958	4707	11398	44
H(44A)	-571	5595	8878	54
H(44B)	-382	5275	7819	54
H(44C)	1451	5326	8670	54

Table 7.1.4.1. Crystal data and structure refinement for andra10.

Identification code	andra10	
Measurement device	Nonius KappaCCD	
Empirical formula	C ₂₆ H ₃₉ B N ₂ Si	
Formula weight	418.49	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic P 21/c	
Unit cell dimensions	a = 20.5810(10) Å b = 7.0630(3) Å c = 17.9330(7) Å	α = 90 deg. β = 106.801(3) deg. γ = 90 deg.
Volume	2495.53(19) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.114 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.109 mm ⁻¹	
F(000)	912	
Crystal size, colour and habit	0.30 x 0.06 x 0.02 mm ³ , Colourless needle	
Theta range for data collection	3.06 to 25.00 deg.	
Index ranges	-24 ≤ h ≤ 24, -8 ≤ k ≤ 8, -21 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected / unique	32602 / 4400 [R(int) = 0.103]	
Completeness to theta = 25.00	99.8%	
Absorption correction	multi-scan	
Max. and min. transmission	0.9978 and 0.9681	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4400 / 0 / 278	
Goodness-of-fit on F ²	1.015	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0452, wR2 = 0.1006 [3092]	
R indices (all data)	R1 = 0.0763, wR2 = 0.1138	
Largest diff. peak and hole	0.278 and -0.281 e.Å ⁻³	

Table 7.1.4.2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for andra10. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Si(1)	2324(1)	5080(1)	1547(1)	27(1)
B(1)	2473(1)	2957(3)	155(1)	26(1)
N(1)	2017(1)	1465(2)	-246(1)	27(1)
N(2)	3141(1)	2299(2)	169(1)	24(1)
C(1)	2411(1)	52(3)	-453(1)	30(1)
C(2)	3064(1)	539(3)	-212(1)	29(1)
C(3)	1265(1)	1534(3)	-576(1)	29(1)
C(4)	1074(1)	3178(3)	-1160(1)	25(1)
C(5)	1499(1)	3607(3)	-1618(1)	29(1)
C(6)	1326(1)	4984(3)	-2190(1)	30(1)
C(7)	717(1)	5954(3)	-2326(1)	30(1)
C(8)	293(1)	5552(3)	-1881(1)	30(1)
C(9)	469(1)	4181(3)	-1301(1)	28(1)
C(10)	927(1)	1703(4)	79(1)	38(1)
C(11)	1109(1)	122(4)	678(1)	51(1)
C(12)	999(1)	-274(3)	-1049(1)	37(1)
C(13)	3829(1)	3150(3)	379(1)	26(1)
C(14)	4341(1)	1755(3)	904(1)	25(1)
C(15)	4138(1)	530(3)	1403(1)	29(1)
C(16)	4603(1)	-645(3)	1913(1)	35(1)
C(17)	5279(1)	-616(3)	1935(1)	35(1)
C(18)	5489(1)	595(3)	1449(1)	34(1)
C(19)	5026(1)	1763(3)	938(1)	32(1)
C(20)	4016(1)	3592(3)	-379(1)	32(1)
C(21)	3511(1)	4856(4)	-955(1)	40(1)
C(22)	3869(1)	4971(3)	852(1)	29(1)
C(23)	2251(1)	4856(3)	471(1)	25(1)
C(24)	1465(1)	5222(3)	1706(1)	36(1)
C(25)	2793(1)	7303(3)	1946(1)	37(1)
C(26)	2766(1)	3037(3)	2146(1)	33(1)

Table 7.1.5.1 Crystal data and structure refinement for andra05b.

Identification code	andra05	
Measurement device	Nonius KappaCCD	
Empirical formula	C ₂₄ H ₄₇ B ₂ N ₅	
Formula weight	427.29	
Temperature	140(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Tetragonal P 43 21 2	
Unit cell dimensions	a = 9.68700(10) Å b = 9.68700(10) Å c = 28.0480(4) Å	α = 90 deg. β = 90 deg. γ = 90 deg.
Volume	2631.97(5) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.078 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.063 mm ⁻¹	
F(000)	944	
Crystal size, colour and habit	0.26 x 0.20 x 0.20 mm ³ , orange irregular	
Theta range for data collection	2.97 to 25.00 deg.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -8 ≤ k ≤ 8, -33 ≤ l ≤ 33	
Reflections collected / unique	46430 / 2328 [R(int) = 0.0247]	
Completeness to theta = 25.00	99.6%	
Absorption correction	multi-scan	
Max. and min. transmission	0.9875 and 0.9837	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2328 / 0 / 164	
Goodness-of-fit on F ²	0.961	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0439, wR2 = 0.0929 [1340]	
R indices (all data)	R1 = 0.0808, wR2 = 0.1008	
Absolute structure parameter	-4(4)	
Largest diff. peak and hole	0.122 and -0.116 e.Å ⁻³	
remarks	Fehlordnung von C(4)-C(6)50:50, N(3) C(11)-C(14) 50:50	

Aufgrund der Fehlordnung sind die Angaben bezüglich der Bindungslängen und -winkel an N(3) und C(11) nicht zur Diskussion in Veröffentlichung geeignet.

Table 7.1.5.2 Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for andra05b. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	3539(2)	7947(2)	32(1)	50(1)
N(2)	5165(2)	7588(2)	623(1)	45(1)
B(1)	4466(3)	6901(3)	233(1)	42(1)
C(1)	3744(3)	9157(3)	297(1)	57(1)
C(2)	4696(3)	8943(3)	638(1)	54(1)
C(3)	2506(3)	8007(3)	-359(1)	57(1)
C(4)	994(6)	7790(6)	-162(2)	61(1)
C(5)	2617(7)	9205(6)	-662(2)	54(1)
C(6)	2644(5)	6668(5)	-735(2)	41(1)
C(4A)	1215(7)	8768(7)	-139(2)	66(1)
C(5A)	3175(7)	9062(6)	-745(2)	50(1)
C(6A)	2231(6)	6723(6)	-510(2)	53(1)
C(7)	6249(2)	7083(3)	960(1)	45(1)
C(8)	7543(3)	6760(3)	681(1)	57(1)
C(9)	5668(4)	5828(3)	1220(1)	67(1)
C(10)	6601(3)	8166(3)	1335(1)	50(1)
N(3)	4588(7)	5434(11)	82(3)	52(4)
C(11)	4476(16)	5405(15)	83(6)	75(7)
C(12)	3239(5)	4263(5)	85(2)	40(1)
C(13)	3177(5)	3647(6)	594(2)	46(1)
C(14)	3200(6)	3121(5)	-283(2)	46(1)

Table 7.1.5.3 Bond lengths [\AA] and angles [deg] for andra05b.

N(1)-C(1)	1.402(4)	C(1)-N(1)-B(1)	106.7(2)
N(1)-B(1)	1.467(3)	C(1)-N(1)-C(3)	117.0(2)
N(1)-C(3)	1.486(3)	B(1)-N(1)-C(3)	136.3(2)
N(2)-C(2)	1.390(4)	C(2)-N(2)-B(1)	107.7(2)
N(2)-B(1)	1.447(3)	C(2)-N(2)-C(7)	121.3(2)
N(2)-C(7)	1.495(3)	B(1)-N(2)-C(7)	131.0(2)
B(1)-N(3)	1.488(11)	N(2)-B(1)-N(1)	105.0(2)
B(1)-C(11)	1.509(15)	N(2)-B(1)-N(3)	128.2(3)
C(1)-C(2)	1.344(4)	N(1)-B(1)-N(3)	126.8(3)
C(3)-C(6A)	1.341(6)	N(2)-B(1)-C(11)	130.5(6)
C(3)-C(5)	1.443(7)	N(1)-B(1)-C(11)	124.1(6)
C(3)-C(4A)	1.577(7)	N(3)-B(1)-C(11)	4.2(8)

C(3)-C(4)	1.579(7)	C(2)-C(1)-N(1)	110.1(2)
C(3)-C(5A)	1.625(6)	C(1)-C(2)-N(2)	110.4(3)
C(3)-C(6)	1.677(5)	C(6A)-C(3)-C(5)	125.1(4)
C(7)-C(8)	1.510(4)	C(6A)-C(3)-N(1)	109.3(3)
C(7)-C(10)	1.524(3)	C(5)-C(3)-N(1)	114.6(3)
C(7)-C(9)	1.526(4)	C(6A)-C(3)-C(4A)	113.6(4)
C(11)-C(12)	1.631(17)	C(5)-C(3)-C(4A)	85.0(4)
C(12)-C(14)	1.515(7)	N(1)-C(3)-C(4A)	105.3(3)
C(12)-C(13)	1.549(7)	C(6A)-C(3)-C(4)	78.6(4)
		C(5)-C(3)-C(4)	112.5(4)
		N(1)-C(3)-C(4)	111.2(3)
		C(4A)-C(3)-C(4)	36.0(3)
		C(6A)-C(3)-C(5A)	116.8(4)
		C(5)-C(3)-C(5A)	21.7(3)
		N(1)-C(3)-C(5A)	104.4(3)
		C(4A)-C(3)-C(5A)	106.4(4)
		C(4)-C(3)-C(5A)	133.3(4)
		C(6A)-C(3)-C(6)	25.8(3)
		C(5)-C(3)-C(6)	104.2(3)
		N(1)-C(3)-C(6)	112.4(2)
		C(4A)-C(3)-C(6)	132.1(4)
		C(4)-C(3)-C(6)	101.0(3)
		C(5A)-C(3)-C(6)	92.0(3)
		N(2)-C(7)-C(8)	108.9(2)
		N(2)-C(7)-C(10)	111.7(2)
		C(8)-C(7)-C(10)	108.3(2)
		N(2)-C(7)-C(9)	107.70(19)
		C(8)-C(7)-C(9)	112.9(3)
		C(10)-C(7)-C(9)	107.5(2)
		B(1)-C(11)-C(12)	130.2(11)
		C(14)-C(12)-C(13)	110.3(4)
		C(14)-C(12)-C(11)	120.7(7)
		C(13)-C(12)-C(11)	107.1(7)

Table 7.1.5.4 Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for andra05b.The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(1)	42(1)	64(1)	46(1)	10(1)	5(1)	13(1)
N(2)	38(1)	53(1)	43(1)	9(1)	1(1)	2(1)
B(1)	34(1)	52(2)	38(1)	15(1)	8(1)	6(1)
C(1)	61(2)	58(2)	52(2)	12(1)	5(1)	22(1)
C(2)	56(2)	55(2)	50(2)	11(1)	5(1)	6(1)
C(3)	54(2)	68(2)	49(1)	14(1)	-1(1)	20(1)
C(7)	37(1)	48(1)	49(1)	3(1)	-9(1)	-7(1)

C(8)	40(1)	70(2)	60(2)	-24(1)	-11(1)	6(1)
C(9)	74(2)	61(2)	67(2)	25(1)	-33(2)	-20(2)
C(10)	48(1)	57(1)	46(1)	-4(1)	-1(1)	1(1)
N(3)	10(2)	115(8)	30(4)	50(4)	-9(2)	-7(2)
C(12)	35(2)	40(3)	44(2)	2(2)	-4(2)	4(2)
C(13)	38(2)	56(3)	44(3)	2(2)	-1(2)	-6(2)
C(14)	49(3)	41(3)	48(3)	2(2)	-12(3)	-4(2)

Table 7.1.5.5 Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for andra05b.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	3278	10006	243	69
H(2A)	5004	9622	858	65
H(4A)	891	6839	-48	92
H(4B)	327	7964	-418	92
H(4C)	825	8432	102	92
H(5A)	2228	10009	-497	80
H(5B)	2108	9043	-958	80
H(5C)	3591	9378	-735	80
H(6A)	3568	6662	-877	62
H(6B)	1950	6755	-987	62
H(6C)	2495	5805	-560	62
H(4D)	1460	9727	-65	98
H(4E)	930	8297	154	98
H(4F)	454	8755	-369	98
H(5D)	3387	9942	-590	75
H(5E)	2516	9218	-1005	75
H(5F)	4025	8662	-875	75
H(6D)	3077	6301	-634	79
H(6E)	1534	6758	-763	79
H(6F)	1881	6171	-243	79
H(8A)	7335	6065	438	85
H(8B)	8251	6402	898	85
H(8C)	7881	7603	527	85
H(9A)	5326	5157	987	101
H(9B)	4907	6117	1428	101
H(9C)	6396	5403	1413	101
H(10A)	6944	9001	1178	76
H(10B)	7313	7802	1549	76
H(10C)	5771	8390	1520	76
H(12A)	2362	4795	43	47
H(13A)	2445	2949	609	68
H(13B)	2980	4383	824	68
H(13C)	4065	3218	672	68
H(14A)	2406	2520	-222	69
H(14B)	4053	2579	-264	69
H(14C)	3117	3525	-602	69

Table 7.1.6.1 Crystal data and structure refinement for andra06.

Identification code	andra06	
Measurement device	Nonius KappaCCD	
Empirical formula	C ₂₈ H ₃₉ B N ₂ O	
Formula weight	430.42	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Triclinic P -1	
Unit cell dimensions	a = 10.2380(2) Å b = 11.5250(2) Å c = 12.7530(2) Å	α = 69.0760(7) deg. β = 70.9960(7) deg. γ = 88.2100(9) deg.
Volume	1322.75(4) Å ³	
Z, Calculated density	2, 1.081 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.064 mm ⁻¹	
F(000)	468	
Crystal size, colour and habit	0.27 x 0.16 x 0.10 mm ³ , Colourless irregular	
Theta range for data collection	2.98 to 27.49 deg.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected / unique	24207 / 5904 [R(int) = 0.033]	
Completeness to theta = 27.49	97.1%	
Absorption correction	multi-scan	
Max. and min. transmission	0.9936 and 0.9829	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5904 / 0 / 297	
Goodness-of-fit on F ²	1.039	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0490, wR2 = 0.1249 [4403]	
R indices (all data)	R1 = 0.0686, wR2 = 0.1382	
Largest diff. peak and hole	0.318 and -0.250 e.Å ⁻³	

Table 7.1.6.2 Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for andra06. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	7716(1)	555(1)	114(1)	31(1)
N(1)	9294(1)	874(1)	-1745(1)	28(1)
N(2)	8204(1)	3539(1)	-3447(1)	32(1)
B(1)	8566(2)	-33(1)	-626(1)	28(1)
C(1)	7918(1)	1831(1)	-489(1)	28(1)
C(2)	8790(1)	2105(1)	-1785(1)	28(1)
C(3)	7391(1)	2643(1)	37(1)	28(1)
C(4)	6522(1)	2266(1)	1316(1)	29(1)
C(5)	6611(2)	3028(1)	1936(1)	37(1)
C(6)	5852(2)	2705(2)	3133(1)	46(1)
C(7)	4967(2)	1626(2)	3743(1)	48(1)
C(8)	4842(2)	868(2)	3140(1)	46(1)
C(9)	5608(2)	1177(1)	1942(1)	37(1)
C(10)	7724(1)	4011(1)	-679(1)	29(1)
C(11)	9053(2)	4586(1)	-1022(1)	37(1)
C(12)	9364(2)	5850(2)	-1703(1)	44(1)
C(13)	8356(2)	6556(1)	-2043(1)	46(1)
C(14)	7027(2)	6008(1)	-1686(1)	44(1)
C(15)	6710(2)	4741(1)	-999(1)	35(1)
C(16)	7899(1)	2516(1)	-2573(1)	29(1)
C(17)	7361(2)	3935(1)	-4242(1)	36(1)
C(18)	6801(2)	5147(2)	-4130(2)	48(1)
C(19)	6168(2)	2992(2)	-3963(1)	45(1)
C(20)	8388(2)	4201(2)	-5499(1)	49(1)
C(21)	10295(2)	746(1)	-2836(1)	34(1)
C(22)	11241(2)	1949(2)	-3595(2)	53(1)
C(23)	9493(2)	456(2)	-3559(2)	52(1)
C(24)	11167(2)	-321(2)	-2484(1)	48(1)
C(25)	8521(1)	-1492(1)	-68(1)	31(1)
C(26)	7125(1)	-2130(1)	881(1)	34(1)
C(27)	5982(2)	-1890(2)	329(2)	48(1)
C(28)	7211(2)	-3529(1)	1449(2)	51(1)

Table 7.1.6.3 Bond lengths [Å] and angles [deg] for andra06.

O(1)-C(1)	1.3793(15)	C(1)-O(1)-B(1)	109.36(10)
O(1)-B(1)	1.4116(17)	B(1)-N(1)-C(2)	108.84(10)
N(1)-B(1)	1.4056(19)	B(1)-N(1)-C(21)	130.78(11)
N(1)-C(2)	1.4827(16)	C(2)-N(1)-C(21)	120.02(10)
N(1)-C(21)	1.4888(16)	C(16)-N(2)-C(17)	121.40(12)
N(2)-C(16)	1.2595(17)	N(1)-B(1)-O(1)	109.41(11)
N(2)-C(17)	1.4817(17)	N(1)-B(1)-C(25)	133.95(12)
B(1)-C(25)	1.5703(19)	O(1)-B(1)-C(25)	116.64(12)
C(1)-C(3)	1.3409(18)	C(3)-C(1)-O(1)	122.91(12)
C(1)-C(2)	1.5212(17)	C(3)-C(1)-C(2)	128.36(12)
C(2)-C(16)	1.5157(18)	O(1)-C(1)-C(2)	108.73(10)
C(3)-C(4)	1.4870(18)	N(1)-C(2)-C(16)	111.21(10)
C(3)-C(10)	1.4965(18)	N(1)-C(2)-C(1)	102.13(10)
C(4)-C(5)	1.3971(19)	C(16)-C(2)-C(1)	110.46(10)
C(4)-C(9)	1.400(2)	C(1)-C(3)-C(4)	123.80(12)
C(5)-C(6)	1.383(2)	C(1)-C(3)-C(10)	118.92(11)
C(6)-C(7)	1.375(2)	C(4)-C(3)-C(10)	117.25(11)
C(7)-C(8)	1.386(2)	C(5)-C(4)-C(9)	117.59(12)
C(8)-C(9)	1.387(2)	C(5)-C(4)-C(3)	119.10(12)
C(10)-C(15)	1.3891(19)	C(9)-C(4)-C(3)	123.31(12)
C(10)-C(11)	1.394(2)	C(6)-C(5)-C(4)	121.39(14)
C(11)-C(12)	1.387(2)	C(7)-C(6)-C(5)	120.52(15)
C(12)-C(13)	1.379(2)	C(6)-C(7)-C(8)	119.09(14)
C(13)-C(14)	1.379(2)	C(7)-C(8)-C(9)	120.87(15)
C(14)-C(15)	1.392(2)	C(8)-C(9)-C(4)	120.51(14)
C(17)-C(19)	1.526(2)	C(15)-C(10)-C(11)	118.50(13)
C(17)-C(18)	1.529(2)	C(15)-C(10)-C(3)	120.70(12)
C(17)-C(20)	1.530(2)	C(11)-C(10)-C(3)	120.79(12)
C(21)-C(24)	1.520(2)	C(12)-C(11)-C(10)	120.57(14)
C(21)-C(22)	1.521(2)	C(13)-C(12)-C(11)	120.25(14)
C(21)-C(23)	1.538(2)	C(14)-C(13)-C(12)	119.91(14)
C(25)-C(26)	1.5335(19)	C(13)-C(14)-C(15)	120.03(15)
C(26)-C(27)	1.522(2)	C(10)-C(15)-C(14)	120.68(14)
C(26)-C(28)	1.527(2)	N(2)-C(16)-C(2)	120.94(12)
		N(2)-C(17)-C(19)	115.27(12)
		N(2)-C(17)-C(18)	105.65(12)
		C(19)-C(17)-C(18)	110.09(13)
		N(2)-C(17)-C(20)	105.24(12)
		C(19)-C(17)-C(20)	110.38(13)
		C(18)-C(17)-C(20)	109.98(13)
		N(1)-C(21)-C(24)	109.66(11)
		N(1)-C(21)-C(22)	110.00(11)
		C(24)-C(21)-C(22)	109.34(13)
		N(1)-C(21)-C(23)	109.46(12)
		C(24)-C(21)-C(23)	108.74(13)
		C(22)-C(21)-C(23)	109.61(14)

C(26)-C(25)-B(1)	113.91(11)
C(27)-C(26)-C(28)	110.63(13)
C(27)-C(26)-C(25)	110.16(12)
C(28)-C(26)-C(25)	110.37(11)

Table 7.1.6.4 Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for andra06. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	39(1)	23(1)	28(1)	-9(1)	-9(1)	6(1)
N(1)	31(1)	26(1)	27(1)	-12(1)	-10(1)	7(1)
N(2)	36(1)	30(1)	27(1)	-9(1)	-10(1)	6(1)
B(1)	30(1)	29(1)	29(1)	-13(1)	-13(1)	5(1)
C(1)	32(1)	24(1)	27(1)	-8(1)	-12(1)	4(1)
C(2)	31(1)	24(1)	28(1)	-10(1)	-10(1)	5(1)
C(3)	29(1)	26(1)	29(1)	-11(1)	-12(1)	6(1)
C(4)	30(1)	30(1)	30(1)	-11(1)	-11(1)	10(1)
C(5)	44(1)	35(1)	35(1)	-16(1)	-15(1)	10(1)
C(6)	58(1)	50(1)	36(1)	-23(1)	-18(1)	18(1)
C(7)	53(1)	52(1)	32(1)	-14(1)	-6(1)	16(1)
C(8)	42(1)	40(1)	41(1)	-8(1)	-2(1)	5(1)
C(9)	37(1)	34(1)	38(1)	-14(1)	-10(1)	7(1)
C(10)	34(1)	26(1)	27(1)	-13(1)	-9(1)	5(1)
C(11)	34(1)	35(1)	43(1)	-18(1)	-10(1)	5(1)
C(12)	44(1)	36(1)	46(1)	-19(1)	-1(1)	-6(1)
C(13)	70(1)	26(1)	37(1)	-11(1)	-12(1)	-2(1)
C(14)	63(1)	29(1)	47(1)	-16(1)	-29(1)	14(1)
C(15)	40(1)	30(1)	43(1)	-17(1)	-18(1)	8(1)
C(16)	29(1)	28(1)	28(1)	-11(1)	-9(1)	5(1)
C(17)	40(1)	39(1)	26(1)	-8(1)	-13(1)	7(1)
C(18)	55(1)	41(1)	44(1)	-10(1)	-20(1)	16(1)
C(19)	47(1)	53(1)	38(1)	-13(1)	-22(1)	5(1)
C(20)	54(1)	57(1)	29(1)	-8(1)	-13(1)	9(1)
C(21)	40(1)	33(1)	28(1)	-14(1)	-9(1)	10(1)
C(22)	49(1)	46(1)	47(1)	-17(1)	6(1)	2(1)
C(23)	66(1)	58(1)	45(1)	-32(1)	-25(1)	21(1)
C(24)	48(1)	51(1)	39(1)	-17(1)	-8(1)	23(1)
C(25)	33(1)	26(1)	34(1)	-12(1)	-11(1)	6(1)
C(26)	34(1)	28(1)	39(1)	-13(1)	-8(1)	5(1)
C(27)	37(1)	47(1)	71(1)	-30(1)	-21(1)	7(1)
C(28)	44(1)	30(1)	57(1)	-7(1)	1(1)	2(1)

Table 7.1.6.5 Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for andra06.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	9583	2747	-2054	33
H(5)	7206	3783	1527	44
H(6)	5943	3232	3538	55
H(7)	4448	1404	4566	58
H(8)	4223	128	3552	55
H(9)	5512	645	1544	44
H(11)	9752	4108	-787	44
H(12)	10275	6231	-1936	53
H(13)	8576	7418	-2522	55
H(14)	6328	6496	-1909	52
H(15)	5789	4371	-747	42
H(16)	7098	1995	-2406	34
H(18A)	6124	4965	-3330	72
H(18B)	6350	5524	-4726	72
H(18C)	7568	5727	-4262	72
H(19A)	6540	2231	-4066	68
H(19B)	5644	3349	-4506	68
H(19C)	5552	2789	-3138	68
H(20A)	9159	4794	-5659	74
H(20B)	7915	4557	-6082	74
H(20C)	8748	3421	-5561	74
H(22A)	10679	2642	-3808	80
H(22B)	11877	1866	-4322	80
H(22C)	11777	2116	-3143	80
H(23A)	8811	-267	-3042	77
H(23B)	10143	270	-4223	77
H(23C)	9013	1180	-3871	77
H(24A)	11582	-204	-1931	72
H(24B)	11905	-333	-3198	72
H(24C)	10578	-1114	-2095	72
H(25A)	8730	-1827	-714	37
H(25B)	9258	-1708	297	37
H(26)	6900	-1766	1516	41
H(27A)	6215	-2200	-326	72
H(27B)	5896	-992	22	72
H(27C)	5101	-2325	936	72
H(28A)	6303	-3929	2029	77
H(28B)	7901	-3666	1853	77
H(28C)	7486	-3890	828	77

7.2 Lebenslauf

Name Andreas Rausch
Anschrift Am Thelenhof 33
D-51377 Leverkusen

geboren am 27.12.1969 in Datteln (Kreis Recklinghausen)

Schulausbildung

1976 - 1989 Grundschule, Gymnasium Hammonense in Hamm
1989 Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst

6/1989 – 8/1990 Klarinettist im Luftwaffenmusikkorps in Hamburg

Hochschulausbildung

10/1990 – 2/2001 Chemiestudium an der Universität Bielefeld
8/2000 - 2/2001 Diplomarbeit „Chirale 1,3,2-Diazaborole“ in der Anorg. Chemie II bei Prof. Dr. L. Weber.
3/2001 - 2004 Promotion bei Prof. Dr. L. Weber, Thema: „Stereoselektive Synthese von 1,3,2-Oxazaborolidinen“.
Assistent in den anorganischen Praktika.

Veröffentlichungen

1. Synthese, Struktur und Reaktivität von 2-Amino- und 2-Imino-2,3-dihydro-1*H*-diazaborolen, L. Weber, E. Dobbert, A. Rausch, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Z. Naturforsch.* **1999**, 54b, 363.
2. Chiral 2,3-Dihydro-1*H*-1,3,2-diazaboroles, L. Weber, A. Rausch, H. B. Wartig, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2438-2446.
3. Lithium alkyl assisted coupling of a 2-cyano-2,3-dihydro-1*H*-1,3,2-diazaborole to give tBuNCHCHN(tBu)BC(iPr)N–BN(tBu)CHCHNtBu, L. Weber, I. Domke, A. Rausch, A. Chrostowska, A. Dargelos, *Dalton Trans.* **2004**, 2188-2191.
4. Synthese und Struktur hochfunktionalisierter 2,3-Dihydro-1*H*-1,3,2-diazaborole, L. Weber, A. Rausch, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Z. Anorg. Allg. Chem* **2004**, 630, 2657 - 2664.

5. Chirale 1,3,2-Oxazaborolidine aus chiralen 2,3-Dihydro-1*H*-1,3,2-diazaborolen und Diphenylketen, L. Weber, A. Rausch, H.-G. Stammer, B. Neumann, *Z. Anorg. Allg. Chem* **2005**, 631, 1633-1639.

Tätigkeiten im Bereich gefährliche Stoffe und Güter

10/1995 - 6/1998	Sonderabfallentsorgung der Universität Bielefeld
6/1998-2/2001	SITA Wiebe GmbH
7/2001-3/2004	Sicherheitsbeauftragter der Arbeitsgruppe Anorg. Chemie II
9/2003	Praktikum bei der Wincanton Transeuropean Management GmbH
seit 11/2004	Gefahrgutreferent bei der Bayer Business Services GmbH

Qualifikationen im Bereich gefährliche Stoffe und Güter

9/1998	beauftragte Person gemäß § 5 GbV
11/1998	ADR-Bescheinigung (nach ADR 8.2)
11/1998	Sachkunde für Fachkräfte gemäß TRGS 520
12/2002	Schulungsnachweis nach GbV: Gefahrgutbeauftragter (Straße)
2/2005- 6-2005	Schulungsnachweise (Schiene, Binnenschiff, See, Luft).

Weitere Aktivitäten

1992 – 1995	Studentisches Mitglied der Fakultätskonferenz
1992 - 2004	Klarinettist im Hochschulorchester der Universität Bielefeld, Engagement im Vorstand des Fördervereins
seit Mai 1997	Kursleiter im Bereich Radwandern beim Stadtsportbund

Fremdsprachen Englisch, gute Kenntnisse in Wort und Schrift.

EDV MS-, Open-, Papyrus-Office (Text, Tabellenkalkulation, Grafik und Präsentation), Chemie-spezifische Datenbanken (scifinder, beilstein crossfire) und Programme (Win-NMR, Isis Draw, MS-Auswertung)

Leverkusen, 17.11.2005