

**Oligomere und hochenergetische Borazide  
sowie  
elektrophile N<sup>+</sup>-F Fluorierungsmittel**

**Wolfgang Fraenk**

**2001**

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Ludwig-Maximilians-Universität München

**Oligomere und hochenergetische Borazide  
sowie  
elektrophile  $N^+ - F$  Fluorierungsmittel**

von  
Wolfgang Fraenk  
aus  
Hermannstadt

2001

## **Erklärung**

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Prof. Dr. Thomas M. Klapötke betreut.

## **Ehrenwörtliche Versicherung**

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 10.05.2001

.....  
(Unterschrift des Autors)

Dissertation eingereicht am 10.05.2001

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Thomas M. Klapötke
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. h. c. mult. Heinrich Nöth

Mündliche Prüfung am 06.06.2001

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1998 bis Mai 2001 am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter der Anleitung von

**Prof. Dr. Thomas M. Klapötke**

angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Thomas M. Klapötke danke ich für das entgegengebrachte Interesse an dieser Arbeit, die stete Bereitschaft zu Diskussionen, die Durchführung sämtlicher quantenmechanischer Berechnungen und für die mir gewährte Forschungsfreiheit. Nur aufgrund seiner großen Unterstützung, hatte ich die Möglichkeit an zahlreichen Konferenzen teilzunehmen und meine Ergebnisse im Rahmen eines Kolloquiums in Glasgow zu präsentieren.

Herrn Prof. Dr. H. Nöth danke ich für die Zweitberichterstattung der vorliegenden Dissertation, der Begutachtung der Publikationen sowie der Durchführung zahlreicher Röntgenstrukturanalysen.

Herrn Prof. Dr. Dr. E. Banks und Dr. M. K. Besheesh bedanke ich mich für die hervorragende Zusammenarbeit bei dem „N–F“ Projekt sowie für die Gastfreundschaft die mir bei meinen Aufenthalten in Manchester entgegengebracht wurde.

Mein besonderer Dank gilt all denjenigen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- ◆ Herrn Prof. Dr. H. Nöth und Prof. Dr. P. Klüfers und ihren Mitarbeitern Dr. T. Habereeder, M. Suter, M. Warchhold, Dr. P. Mayer, Dr. H. Piotrowski und M. Vogt sowie Dr. K. Polborn für die Durchführung zahlreicher Kristallstrukturanalysen.
- ◆ Dr. B. Krumm für die gute Zusammenarbeit, den zahlreichen Anregungen, der Geduld bei der Korrektur der Publikationen sowie für die Aufnahme unzähliger NMR Spektren.
- ◆ Herrn Prof. Dr. K. Karaghiosoff für die Beantwortung vieler Fragen, sowie für die Aufnahme der Tieftemperatur NMR Messungen.
- ◆ P. Mayer für die Aufnahme der NMR Spektren, Frau Kiesewetter für die Aufnahme der IR Spektren sowie Dr. G. Fischer für die Aufnahme der Massenspektren.
- ◆ G. Spieß für die Geduld bei der Aufnahme der Raman Spektren.
- ◆ Dr. A. Hammerl für die erfolgreiche Zusammenarbeit bei der Synthese von  $\text{LiB}(\text{N}_3)_4$ .
- ◆ Meinen F-Praktikanten A. Häußler, C. Capello und C. Hubrich für ihr Interesse und Engagement.
- ◆ Frau Scheckenbach für ihre unendliche Geduld im Kampf mit dem Papierkrieg.
- ◆ A. Burdzy für die Hilfe bei der Literatursuche.
- ◆ Meinen Laborkollegen O. Ruscitti, Dr. B. Krumm und Prof. Dr. K. Karaghiosoff sowie dem ganzen Arbeitskreis D. Adam, C. Aubauer, Dr. M. J. Crawford, Dr. J. Geith, Dr. A. Hammerl, A. Häußler, C. Nowak, C. Rienäcker, I. Scheckenbach, T. Schütt und G. Spiess für das angenehme Arbeitsklima sowie für die gute Zusammenarbeit.

<b>A Einleitung und Aufgabenstellung</b>	<b>1</b>
<b>B Allgemeiner Teil</b>	<b>3</b>
<b>1 Allgemeines</b>	<b>3</b>
1.1 Darstellung von Boraziden	3
1.2 Säure-Basen Reaktionen	3
<b>2 Cyclische Borazide R<sub>2</sub>BN<sub>3</sub> (R = Alkyl, Alkoxy, Amino)</b>	<b>5</b>
2.1 Catecholborazid und 1,3-Diphenyl-1,3,2-diazaborolidinazid	5
2.1.1 Darstellung und Charakterisierung	5
2.1.2 Säure-Base Reaktionen	8
2.1.2.1 Umsetzungen mit Pyridin	8
2.1.1.2 Umsetzung mit [Me <sub>4</sub> N][N <sub>3</sub> ]	9
2.2 Reaktion von 9-Borabicyclononylchlorid mit Me <sub>3</sub> SiN <sub>3</sub>	12
2.2.1 Diskussion der möglichen Reaktionsmechanismen	15
2.2.1.1 Tieftemperatur <sup>11</sup> B NMR Studie	15
2.2.1.2 „Synchronmechanismus“	17
2.2.1.3 „Iminoboranmechanismus“	18
<b>3 Oligomere Borazide</b>	<b>18</b>
3.1 Allgemeines	18
3.2 Untersuchungen an (BF <sub>2</sub> N <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	20
3.2.1 Darstellung und Charakterisierung	20
3.1.2 Quantenmechanische Berechnungen zur thermodynamischen Stabilität von BF <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	21
3.3 Bis(pentafluorphenyl)borazid (C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> BN <sub>3</sub>	24
3.3.1 Darstellung und Charakterisierung	24
3.3.2 Säure-Base Reaktionen	27
3.3.2.1 Umsetzung mit Pyridin	27
3.3.1.2 Umsetzung mit [Ph <sub>4</sub> P][N <sub>3</sub> ]	28
3.4 Pentafluorphenylbordiaxid C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> B(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	32
3.4.1 Darstellung und Charakterisierung	32
3.4.2 Säure-Base Reaktionen	35
3.4.2.1 Umsetzung mit Pyridin	35
3.4.2.2 Umsetzung mit [Ph <sub>4</sub> P][N <sub>3</sub> ]	37
3.5 Übersicht der charakteristischen Daten Pentafluorphenyl-substituierter Borazide	41
3.6 Fluorphenyl substituierte Borazide	42
3.6.1 Allgemeines	42
3.6.2 Synthesestrategie	43
3.6.3 Darstellung und Charakterisierung von (R <sub>F</sub> ) <sub>2</sub> SnMe <sub>2</sub>	44
3.6.4 Darstellung und Charakterisierung von (R <sub>F</sub> ) <sub>2</sub> BCl (R <sub>F</sub> = 2,4,6-[(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> ], C <sub>6</sub> F <sub>2</sub> H <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> FH <sub>4</sub> ) und R <sub>F</sub> BCl <sub>2</sub> (R <sub>F</sub> = C <sub>6</sub> F <sub>2</sub> H <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> FH <sub>4</sub> )	46

3.6.5	Darstellung und Charakterisierung von $(R_F)_2BN_3$ und $R_FB(N_3)_2$ ( $R_F = 2,4,6-[(CF_3)_3C_6H_2], C_6F_2H_3, C_6FH_4$ ) und $R_FB(N_3)_2$ ( $R_F = C_6F_2H_3, C_6FH_4$ )	49
3.6.6	Darstellung und Charakterisierung von $(R_F)_2BN_3 \cdot Py$ und $R_FB(N_3)_2 \cdot Py$ ( $R_F = C_6F_2H_3, C_6FH_4$ )	53
<b>3.7</b>	<b>Tris(pentafluorphenyl)boran (<math>C_6F_5</math>)<sub>3</sub>B</b>	<b>56</b>
3.7.1	Allgemeines	56
3.7.2	Darstellung und Charakterisierung von $(C_6F_5)_3B$	56
3.7.2.1	Umsetzung von $C_6F_5MgBr$ mit $BF_3 \cdot OEt_2$	56
3.7.2.2	Umsetzung von $C_6F_5Li$ mit $BCl_3$	61
3.7.3	Darstellung und Charakterisierung von $[Me_4N][(C_6X_5)_3BN_3]$ ( $X = F, H$ )	63
3.7.4	Lewis Säure-Base Addukte von $(C_6F_5)_3B$ mit ausgewählten Stickstoffbasen	67
3.7.4.1	Allgemeines	67
3.7.4.2	Umsetzung von $(C_6F_5)_3B$ mit $ICN$	68
3.7.4.3	Umsetzung von $(C_6F_5)_3B$ mit $NH_2CN$	70
3.7.4.4	Umsetzungen von $(C_6F_5)_3B$ mit $C_3N_3H_3$	72
<b>4</b>	<b>Hochenergetische, stickstoffreiche Borazide</b>	<b>78</b>
4.1	Allgemeines	78
4.2	Bortriazid-Addukte mit $sp^2$ Stickstoffdonoren, $B(N_3)_3 \cdot LB$	79
4.2.1	Darstellung und Charakterisierung	79
4.2.2	Quantenmechanische Untersuchungen	83
4.3	Das Tetraazidoborat Anion $[B(N_3)_4]^-$	85
4.3.1	Synthese und Charakterisierung von $Li[B(N_3)_4]$	85
4.3.2	Synthese und Charakterisierung von $[tmpH_2][B(N_3)_4]$	87
4.3.2.1	Versuch zur Darstellung von $tmp_2BN_3$	87
4.3.2.2	Umsetzung von $tmpB(N_3)_2$ mit $HN_3$	90
4.3.3	Quantenmechanische Untersuchungen	94
4.4	Explosionsverhalten	97
4.5	Versuchte Darstellung von $[tmpH_2][B(N_3)_2(CN)_2]$	97
4.5.1	Darstellung von $tmpB(CN)_2$	97
4.5.2	Umsetzung von $tmpB(CN)_2$ mit $HN_3$	100
<b>5</b>	<b>Untersuchungen zur elektrophilen Fluorierungskapazität von <math>[(ClCN)_3F][BF_4]</math></b>	<b>101</b>
5.1	Allgemeines	101
5.2	Die FPDE ( <i>Fluorine Plus Detachment Energy</i> ) Werte von $(XCN)_3F^+$ und $C_5X_5NF^+$ ( $X = H, F, Cl$ )	102
5.3	Synthese und Charakterisierung von $[(ClCN)_3F][BF_4]$	108
5.4	Reaktionen von $[(ClCN)_3F][BF_4]$ mit ausgewählten Aromaten	109
<b>C</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>111</b>
<b>D</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>116</b>

<b>6</b>	<b>Allgemeines</b>	<b>116</b>
6.1	Arbeitstechnik	116
6.2	Kernresonanzspektren	116
6.3	Infrarotspektren	117
6.4	Ramanspektren	117
6.5	Massenspektren	117
6.6	Elementaranalysen	117
6.7	Schmelzpunkte	118
6.8	Röntgenstrukturanalysen	118
6.9	Lösungsmittel	118
6.10	Theoretische Berechnungen	118
6.11	Ausgangskemikalien	119
6.11.1	Darstellung einer Lösung von $\text{HN}_3$ in Ether	119
6.12	Sicherheitshinweis	119
<b>7</b>	<b>Beschreibung der Versuche</b>	<b>120</b>
7.1	Umsetzungen von Catecholborchlorid und 1,3-Diphenyl-1,3,2-diazaborolidinchlorid	120
7.1.1	Catecholborazid	120
7.1.2	1,3-(Diphenyl)-1,3,2-diazaborolidinazid	121
7.1.3	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{BN}_3\cdot\text{Py}$	121
7.1.4	Versuchte Darstellung von $[\text{Me}_4\text{N}][(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)\text{B}(\text{N}_3)_2]$	122
7.2	Azidierung von 9-Borabicyclononylchlorid	123
7.3	Darstellung der oligomeren Borazide	124
7.3.1	$(\text{BF}_2\text{N}_3)_3$	124
7.3.2	Pentafluorphenyl substituierte Borazide	124
7.3.2.1	$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BN}_3]_2$ , $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BN}_3\cdot\text{Py}$ , $[\text{Ph}_4\text{P}][(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{B}(\text{N}_3)_2]$	124
7.3.2.2	$[\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{N}_3)_2]_3$ , $\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{N}_3)_2\cdot\text{Py}$ , $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{N}_3)_3]$	126
7.3.3	Fluorphenyl substituierte Borazide	128
7.3.3.1	$(\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3)_2\text{SnMe}_2$ , $(\text{C}_6\text{FH}_4)_2\text{SnMe}_2$	128
7.3.3.2	$(\text{R}_\text{F})_2\text{BCl}$ ( $\text{R}_\text{F} = \text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3$ , $\text{C}_6\text{FH}_4$ , 2,4,6- $(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ )	130
7.3.3.3	$\text{R}_\text{F}\text{BCl}_2$ ( $\text{R}_\text{F} = \text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3$ , $\text{C}_6\text{FH}_4$ )	131
7.3.3.4	$(\text{R}_\text{F})_2\text{BN}_3$ ( $\text{R}_\text{F} = \text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3$ , $\text{C}_6\text{FH}_4$ , 2,4,6- $(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ )	132
7.3.3.5	$\text{R}_\text{F}\text{B}(\text{N}_3)_2$ ( $\text{R}_\text{F} = \text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3$ , $\text{C}_6\text{FH}_4$ )	134
7.3.3.6	$(\text{R}_\text{F})_2\text{BN}_3\cdot\text{Py}$ und $\text{R}_\text{F}\text{B}(\text{N}_3)_2\cdot\text{Py}$ ( $\text{R}_\text{F} = \text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3$ , $\text{C}_6\text{FH}_4$ )	135
7.4	Darstellung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$	137
7.4.1	Reaktion von $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgBr}$ mit $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$	137
7.4.2	Reaktion von $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$ mit $\text{BCl}_3$	139

## Inhaltsverzeichnis

---

<b>7.5</b>	<b>Umsetzungen von <math>\text{BR}_3</math> (<math>\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{H}_5</math>) mit <math>[\text{Me}_4\text{N}][\text{N}_3]</math></b>	<b>139</b>
7.5.1	$[\text{Me}_4\text{N}][(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BN}_3]$ , $[\text{Me}_4\text{N}][(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BN}_3]$	139
<b>7.6</b>	<b>Darstellung der Lewis Säure Base Addukte von <math>(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}</math></b>	<b>140</b>
<b>7.7</b>	<b>Darstellung von <math>\text{B}(\text{N}_3)_3\cdot\text{LB}</math> und <math>[\text{B}(\text{N}_3)_4]^-</math></b>	<b>143</b>
7.7.1	$\text{B}(\text{N}_3)_3\cdot\text{Chin}$ , $[\text{B}(\text{N}_3)_3]_2\cdot\text{Pyr}$	143
7.7.2	Darstellung von $\text{Li}[\text{B}(\text{N}_3)_4]$	144
7.7.3	Versuchte Darstellung von $\text{tmp}_2\text{BN}_3$	144
7.7.4	Darstellung von $\text{tmpB}(\text{N}_3)_2$	145
7.7.5	Darstellung von $[\text{tmpH}_2][\text{B}(\text{N}_3)_4]$	145
<b>7.8</b>	<b>Versuche zur Darstellung von <math>[\text{tmpH}_2][\text{B}(\text{N}_3)_2(\text{CN})_2]</math></b>	<b>146</b>
7.8.1	$\text{tmpB}(\text{CN})_2$	146
7.8.2	Umsetzung von $\text{tmpB}(\text{CN})_2$ mit $\text{HN}_3$	147
<b>7.9</b>	<b>Versuche zur Untersuchung der elektrophilen Fluorierungskapazität von <math>[(\text{ClCN})_3\text{F}][\text{BF}_4]</math></b>	<b>147</b>
7.9.1	Darstellung von $[(\text{ClCN})_3\text{F}][\text{BF}_4]$	147
7.9.2	Umsetzungen von $[(\text{ClCN})_3\text{F}][\text{BF}_4]$ mit Anisol, Benzol, Chlorbenzol, Nitrobenzol	148
<b>E</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>149</b>
<b>F</b>	<b>Anhang</b>	<b>160</b>
<b>G</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>170</b>

## A Einleitung und Aufgabenstellung

T. Curtius berichtete im Jahr 1890 über die Erstsynthese einer Polystickstoffwasserstoffverbindung der Zusammensetzung  $\text{HN}_3$ , der Stickstoffwasserstoffsäure. <sup>[1]</sup> Durch diese Entdeckung war der Weg zur Synthese einer Vielzahl ionischer und kovalenter Azidverbindungen  $\text{R}^+\text{N}_3^-/\text{RN}_3$  frei. Durch Umsetzung von Alkalisalzen des  $\text{N}_3^-$  Ions (z. B.  $\text{LiN}_3$ ,  $\text{NaN}_3$ ) mit  $\text{XHal}$  ( $\text{X}$  = Element,  $\text{Hal}$  = Cl, Br, I) sind Elementazide in großer Zahl zugänglich. <sup>[2]</sup>

Seit gewisser Zeit beschäftigt sich unsere Arbeitsgruppe mit der Chemie von kovalenten Hauptgruppenelementaziden. Dabei handelt es sich oft um kleine hochenergetische Stoffe, die mit modernen spektroskopischen Methoden (z. B. NMR, Raman, Elektronenbeugung, Röntgenstrukturanalyse usw.) verbunden mit quantenmechanischen Berechnungen charakterisiert werden. Als Beispiele seien hier Strukturbestimmungen der Halogenazide  $\text{BrN}_3$  <sup>[3]</sup> und  $\text{IN}_3$  <sup>[4]</sup> sowie der Nachweis von  $\text{N}_4\text{O}$  <sup>[5]</sup> zu nennen. Ein weiteres Interesse liegt in der Entwicklung von hochenergetischen Azidverbindungen, die nur aus Stickstoff, Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff bestehen, da solche Verbindungen als potentielle neue Explosivstoffe in Frage kommen. Hier seien als Beispiel die Darstellung von substituierten Hexaazaisowurtzitanen, <sup>[6]</sup> Nitrophenylaziden <sup>[7]</sup> und Hydraziniumazid Derivaten <sup>[8]</sup> zu nennen.

Über die Synthese der ersten Vertreter der Borazide,  $\text{B}(\text{N}_3)_3$  und  $\text{Li}[\text{B}(\text{N}_3)_4]$ , berichtete E. Wiberg im Jahre 1954. <sup>[9]</sup> Die Chemie der Borazide wurde in der Folgezeit im Wesentlichen durch Paetzold *et al.* geprägt. <sup>[10]</sup> Dabei wird über die Synthese und Struktur einer Vielzahl unterschiedlich substituierter Borazide berichtet. Desweiteren wird ausführlich auf die bei der Thermolyse von Boraziden entstehenden Produkte und deren Zwischenstufen eingegangen. <sup>[11]</sup>

In der Literatur finden sich auch Berichte über die Darstellung von Borazinaziden. <sup>[12, 13]</sup> Über die Synthese, Struktur sowie das Explosionsverhalten des Borazintriazides wurde kürzlich von Paine *et al.* berichtet. <sup>[14]</sup> Es konnte gezeigt werden, daß bei der thermischen Zersetzung von hochenergetischem Borazintriazid Bornitrid erhalten wird.

---

Ein vorrangiges Ziel dieser Arbeit besteht in der Untersuchung von Fluorphenyl substituierten Boraziden  $(R_F)_2BN_3$  und  $R_FB(N_3)_2$  ( $R_F = C_6F_5, C_6F_2H_3, C_6FH_4$ ). Dabei soll der Einfluß dieser elektronenziehenden Substituenten auf die Struktur der Borazide näher untersucht werden. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit besteht in der Darstellung und Charakterisierung von neuen hochenergetischen Bortriazid-Addukten sowie dem Tetraazidoborat Anion.

Schließlich soll das elektrophile Fluorierungsmittel  $[(ClCN)_3F][BF_4]$  dargestellt und charakterisiert werden. Anhand von theoretischen und experimentellen Untersuchungen soll das elektrophile Fluorierungspotential von  $[(ClCN)_3F][BF_4]$  näher untersucht werden.

## B Allgemeiner Teil

### 1 Allgemeines

#### 1.1 Darstellung von Boraziden

Allgemein sind für die Darstellung von Boraziden bisher nur Verfahren bekannt, bei denen eine oder mehrere Azidgruppen durch Substitutionsreaktion an das Boratom gebunden werden können. Dabei können ionische ( $\text{LiN}_3$  <sup>[10]</sup>) oder kovalente Azide (z. B.  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ , <sup>[15]</sup>  $\text{ClN}_3$  und  $\text{BrN}_3$  <sup>[16]</sup>) eingesetzt werden, wobei von Borhalogeniden ausgegangen wird (Gl. 1).

Gl. 1:



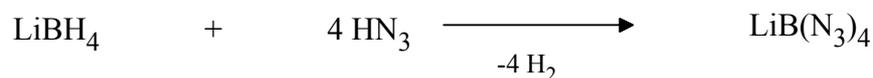
R = Alkyl, Aryl, Amino, Alkoxy

X = Cl, Br

R' = Li,  $\text{Me}_3\text{Si}$ , Cl, Br

Als weiteres Azidierungsmittel kann Stickstoffwasserstoffsäure ( $\text{HN}_3$ ) verwendet werden, wie an der Synthese von  $\text{LiB}(\text{N}_3)_4$  gezeigt werden konnte (Gl. 2). <sup>[9b]</sup>

Gl. 2:



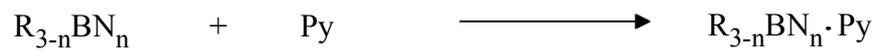
#### 1.2 Säure-Basen Reaktionen

Borazide des Typs  $\text{R}_{3-n}\text{BN}_n$  ( $n = 1, 2$ ; R = Hal, organischer Rest) enthalten am dreibindigen ungesättigten Boratom ein saures und am  $\text{N}_\alpha$  Atom der Azidgruppe ein basisches Zentrum. Dabei ist die Lewis-Acidität des Boratoms im starken Maße von den Substituenten abhängig.

---

Während Alkyl, Aryl oder Alkoxy substituierte Borazide genügend sauer sind um mit Basen wie Pyridin 1:1 Additionsverbindungen zu bilden, ist die Lewis Acidität am Boratom in Aminoboraziden so weit verringert, daß keine Pyridin Addukte gebildet werden (Gl. 3).

**Gl. 3:**



n = 1, 2

Eine Sonderstellung nehmen hierbei die trimeren Dihalogenborazide  $(\text{X}_2\text{BN}_3)_3$  (X = F, Cl, Br) und  $\text{Me}_2\text{BN}_3$  ein, auf die später im Detail eingegangen wird.

## 2 Cyclische Borazide $R_2BN_3$ (R = Alkyl, Alkoxy, Amino)

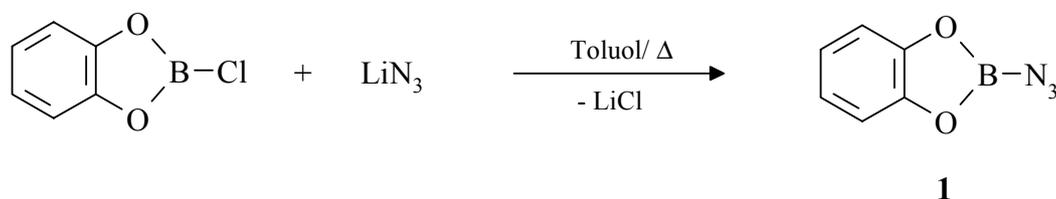
### 2.1 Catecholborazid und 1,3-Diphenyl-1,3,2-diazaborolidinazid

#### 2.1.1 Darstellung und Charakterisierung

Wie bereits unter 1.1 beschrieben, lassen sich Borhalogenide auf verschiedene Weise azidieren. Mit diesen bewährten Synthesemethoden sollte nun Catecholborazid **1** aus Catecholborchlorid synthetisiert werden.

Den allgemeinen Vorschriften von P. I. Paetzold folgend <sup>[17]</sup>, wird eine Lösung aus Catecholborchlorid mit einem 1.5 fachen Überschuß an sorgfältig bei 120 °C im HV getrocknetem Lithiumazid in Toluol zwei Tage unter Rückfluß gehalten (<sup>11</sup>B NMR Kontrolle) (Gl. 4). Nachdem ausgefallenes LiCl und überschüssiges LiN<sub>3</sub> abfiltriert wurde, konnte Catecholazid **1** in 60 % Ausbeute erhalten werden.

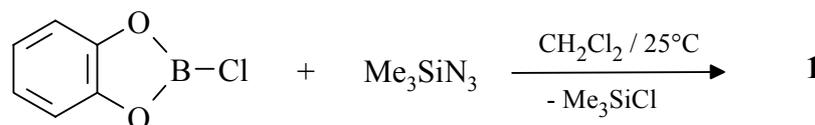
Gl. 4:



Mit Natriumazid als Azidierungsmittel findet keine Reaktion statt. Wahrscheinlich aufgrund der schlechten Löslichkeit von NaN<sub>3</sub> in Toluol, liegen die Edukte auch nach zwei-wöchigem Rückflußkochen in unveränderter Form vor.

Weiterhin wurde Catecholborchlorid mit kommerziell erhältlichem Trimethylsilylazid in Methylenechlorid umgesetzt (Gl. 5).

Gl. 5:

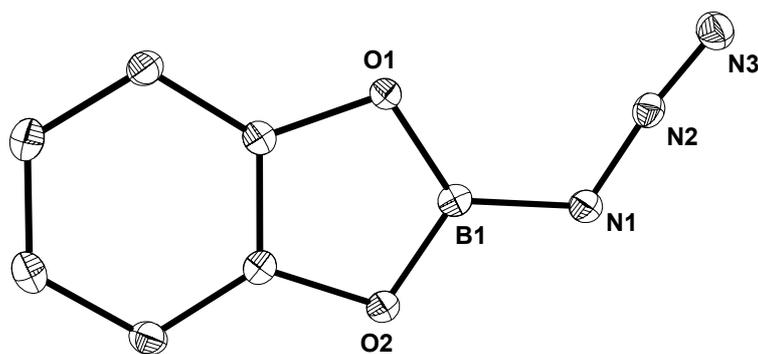


Zur Aufarbeitung werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgezogen und das erhaltene Rohprodukt aus Toluol umkristallisiert, wobei **1** in 80 % Ausbeute erhalten wird. Anhand dieser einfachen Umsetzung zeigt sich der Vorteil der Verwendung von  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  als Azidierungsmittel. Während die Umsetzung mit  $\text{LiN}_3$  drastische Reaktionsbedingungen und verhältnismäßig lange Reaktionszeiten benötigt, gelingt die Azidierung mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  schnell und präparativ einfach, da sowohl überschüssiges  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  als auch gebildetes  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  leicht im Vakuum abgetrennt werden können. Da zusätzlich das Trocknen von  $\text{LiN}_3$  nicht ungefährlich ist (Explosionsgefahr), werden in dieser Arbeit Borazide, soweit möglich aus der Reaktion von Borhalogeniden mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  dargestellt.

**1** wird in Form farbloser, hydrolyseempfindlicher Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 60–62 °C erhalten. Im  $^{11}\text{B}$  NMR Spektrum wird die Resonanz bei  $\delta = 26.1$  gefunden, einen typischen Bereich für pseudohalogen substituierte Catecholborane.<sup>[18]</sup> Im  $^{14}\text{N}$  NMR Spektrum findet man drei Resonanzen bei  $-148(\text{N}_\beta)$ ,  $-181(\text{N}_\gamma)$  und  $-317(\text{N}_\alpha)$ , die den drei nicht äquivalenten Stickstoffatomen der kovalent gebundenen Azidgruppe zugeordnet werden können [Konnektivität:  $\text{B}-\text{N}_\alpha-\text{N}_\beta-\text{N}_\gamma$ ]. Die Resonanzen sind aufgrund des Quadrupolmomentes des  $^{14}\text{N}$  Kernes mehr oder weniger stark verbreitert. Dabei findet man für  $\text{N}_\beta$ , das Stickstoffatom welches die größte symmetrische Umgebung hat, das schärfste Signal d. h. das Signal mit der kleinsten Halbhöhenbreite ( $\Delta\nu_{1/2} = 60$  Hz). Die Zuordnung der Resonanzen werden durch Vergleich mit anderen berichteten Verschiebungen für Borazide, und den Argumenten von Witanowski *et al.* folgend, getroffen.<sup>[19, 20]</sup> Für das Signal des am Bor gebundenen Stickstoffatoms  $\text{N}_\alpha$  findet man das breiteste Signal ( $\Delta\nu_{1/2} = 635$  Hz). Die  $^{13}\text{C}$  NMR Signale zeigen drei Resonanzen für den Catecholsubstituenten bei  $\delta = 112.3$ ,  $122.9$  und  $148.0$ . Die charakteristische antisymmetrische Valenzschwingung der Azidgruppe ( $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$ ) wird im IR Spektrum als starke Bande bei  $2169\text{ cm}^{-1}$ , im Raman Spektrum als Bande mittlerer Intensität bei  $2169\text{ cm}^{-1}$  gefunden. Die symmetrische Valenzschwingung der Azidgruppe ( $\nu_{\text{sym}}\text{N}_3$ ) ist wie bei den meisten Boraziden nicht charakteristisch, da in dem betreffenden Bereich um  $1300\text{ cm}^{-1}$  weitere Banden mit vergleichbarer Intensität anzutreffen sind.<sup>[10]</sup>

Durch langsames Abkühlen einer gesättigten Toluollösung, konnten von **1** Einkristalle erhalten werden. **1** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit  $Z = 8$  (Abb. 1). Der Kristallverband zeigt eine Reihe von planar, parallel angeordneten Moleküle und eine

weitere, die um einen halben B–B Abstand (3.25 Å) zur ersten versetzt angeordnet ist, wobei die Moleküle im Vergleich zur ersten Kette um 90° verdreht sind. Dabei sind jeweils die Azidgruppen und die Catecholreste zueinander orientiert.

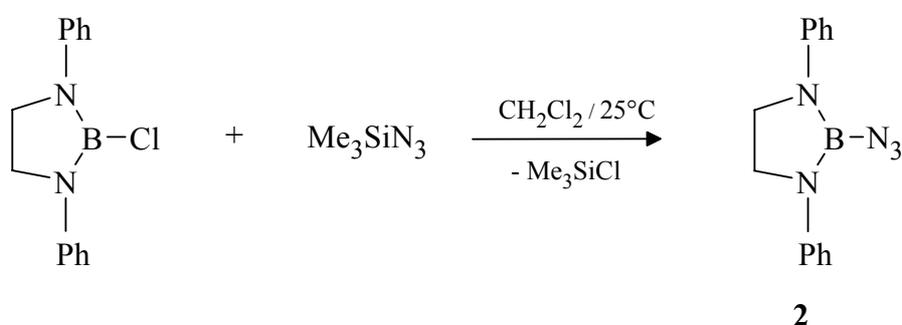


**Abb. 1:** ORTEP Darstellung der Molekülstruktur von **1**. Thermische Ellipsoide entsprechen 25 % Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): B(1)–N(1) 1.433(3), N(1)–N(2) 1.243(2), N(2)–N(3) 1.120(2), O(1)–B(1) 1.380(3), O(2)–B(1) 1.379(2); N(3)–N(2)–N(1) 173.1(2), N(2)–N(1)–B(1) 119.1(2), O(1)–B(1)–O(2) 113.3(2).

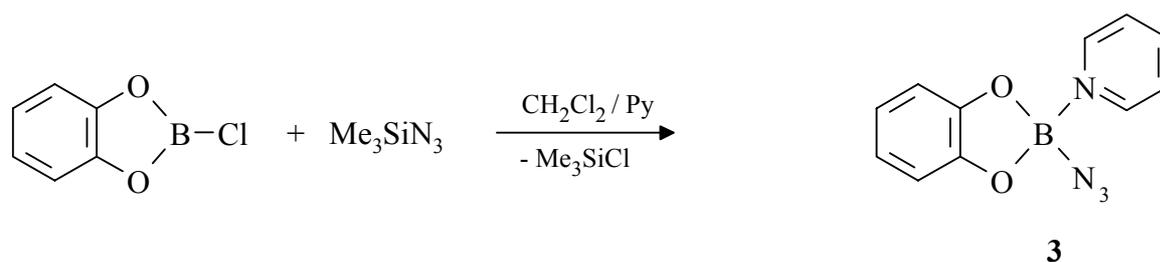
Der B(1)–N(1) Abstand von 1.433(3) Å liegt in der Größenordnung wie sie bei homoleptischen Trisamiden des Bors gefunden werden [1.45 Å].<sup>[21]</sup> Die Azidgruppe (N–N–N 173.1(2)°) ist, wie für kovalent gebundene Azide typisch, gewinkelt an dem Boratom angeordnet [N(2)–N(1)–B(1) 119.1(2)°]. Der N(1)–N(2) Abstand (1.243(2) Å) ist länger als der N(2)–N(3) Abstand (1.120(2) Å). Die gefundenen Abstände liegen zwischen denen einer N–N Doppel- (1.24 Å) und einer N–N Dreifachbindung (1.10 Å).<sup>[22, 23]</sup> Die gefundenen B–O Abstände betragen 1.38 Å und sind vergleichbar mit denen von anderen Catecholboranen.<sup>[24]</sup> Die verkürzten B–N und B–O Bindungslängen deuten auf Wechselwirkungen der freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome und des Stickstoffs mit dem leeren  $p_z$  Orbital des Boratoms.

In einer weiteren Reaktion wird 1,3-Diphenyl-1,3,2-diazaborolidinchlorid mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  in einer Lösung aus Dichlormethan bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht (Gl.

6). Nachdem das Lösungsmittel und alle flüchtigen Komponenten im Vakuum abgetrennt wurden und der zurückbleibende Feststoff zur Reinigung umkristallisiert wurde, konnte 1,3-Diphenyl-1,3,2-diazaborolidinazid (**2**) in 80 % Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten werden. **2** ist in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder THF gut, in Toluol oder Benzol mäßig und in Chloroform unter langsamer Zersetzung löslich. Das  $^{11}\text{B}$  NMR Spektrum weist ein Signal bei  $\delta = 23.2$  auf, die charakteristische antisymmetrische Valenzschwingung der Azidgruppe ( $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$ ) wird im IR Spektrum als sehr intensive Bande bei  $2152\text{ cm}^{-1}$ , im Raman Spektrum als Bande geringer Intensität bei  $2145\text{ cm}^{-1}$  gefunden.

**Gl. 6:****2.1.2 Säure-Base Reaktionen****2.1.2.1 Umsetzungen mit Pyridin**

Die Reaktionen wurden auch in der Anwesenheit von Pyridin durchgeführt. Dabei zeigt sich, daß **1** ein Lewis Säure-Base Addukt (**3**) mit Pyridin bildet (Gl. 7), während mit **2** kein Pyridin Addukt entsteht.

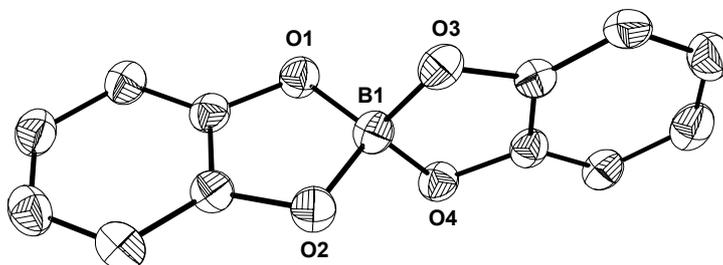
**Gl. 7:**

**3** wird als destillierbares Öl (Sdp.: 65–67 °C/10<sup>-3</sup> mbar) erhalten, das im Vergleich zum Catecholborazid **1** weniger hydrolyseempfindlich ist. **3** löst sich gut in Chloroform, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, unter langsamer Zersetzung in DMSO, mäßig gut in Benzol und Toluol und ist in Hexan unlöslich.

Das <sup>11</sup>B NMR Spektrum zeigt für **3** einen Wert von  $\delta = 9.9$ , der im Vergleich zum Wert von **1** um 16.2 ppm zu höherem Feld verschoben ist, und in einen Bereich von tetra-koordiniertem Bor fällt. <sup>[18]</sup> Die antisymmetrische Valenzschwingung der Azidgruppe ( $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$ ) wird im IR Spektrum als sehr starke Bande bei 2132 cm<sup>-1</sup> erhalten, während sie im Raman Spektrum als sehr schwache Bande bei 2131 cm<sup>-1</sup> erscheint. Ein weiterer Beweis für die Bildung des Adduktes **3** liefert das <sup>14</sup>N NMR Spektrum. Neben den drei Signalen für die kovalent gebundene Azidgruppe bei  $\delta = -141(\text{N}_\beta)$ ,  $-202(\text{N}_\gamma)$  und  $-315(\text{N}_\alpha)$  ist ein weiteres Signal bei  $\delta = -110$  zu erkennen, welches dem Stickstoffatom des koordinierten Pyridins zugeordnet wird. Im Vergleich zu freiem Pyridin ist der gefundene Wert um ca. 40 ppm zu hohem Feld verschoben und liegt im Bereich kationischer Pyridine. <sup>[25]</sup>

### 2.1.2.2 Umsetzung mit [Me<sub>4</sub>N][N<sub>3</sub>]

In einer weiteren Reaktion soll das Verhalten von **1** gegenüber salzartigen Aziden untersucht werden. Dazu wird eine Lösung aus **1** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit einer stöchiometrischen Menge an [Me<sub>4</sub>N][N<sub>3</sub>] bei 0 °C umgesetzt. Daß eine Reaktion stattgefunden hat, läßt sich leicht erkennen, da nach wenigen Sekunden eine klare Lösung erhalten wird ([Me<sub>4</sub>N][N<sub>3</sub>] ist in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sehr schwer löslich). Im <sup>11</sup>B NMR Spektrum werden drei Signale bei  $\delta = 13.8$ , 8.0 und 0.2 im Verhältnis von etwa 1:1:1 gefunden. Durch Einengen und Kühlen auf -25 °C konnten Einkristalle von einem der drei Reaktionsprodukte erhalten werden, die einer röntgenographischen Untersuchung genügten (Abb. 2).



**Abb. 2:** ORTEP Darstellung des  $[\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^- \equiv [\text{B}[\text{Cat}]_2]^-$ -Anions von **4**. Thermische Ellipsoide entsprechen 25 % Wahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit ist nur die  $[\text{B}[\text{Cat}]_2]^-$  Einheit dargestellt. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ( $^\circ$ ): B(1)–O(1) 1.483(6), B(1)–O(2) 1.490(6), B(1)–O(3) 1.453(7), B(1)–O(4) 1.501(7), C(1)–O(2) 1.375(6), C(2)–O(1) 1.348(6); O(1)–B(1)–O(2) 104.5(4), O(3)–B(1)–O(4) 105.3(4), O(1)–B(1)–O(3) 112.4(4), O(2)–B(1)–O(4) 110.1(4), C(2)–O(1)–B(1) 107.6(4), C(1)–O(2)–B(1) 106.5(3).

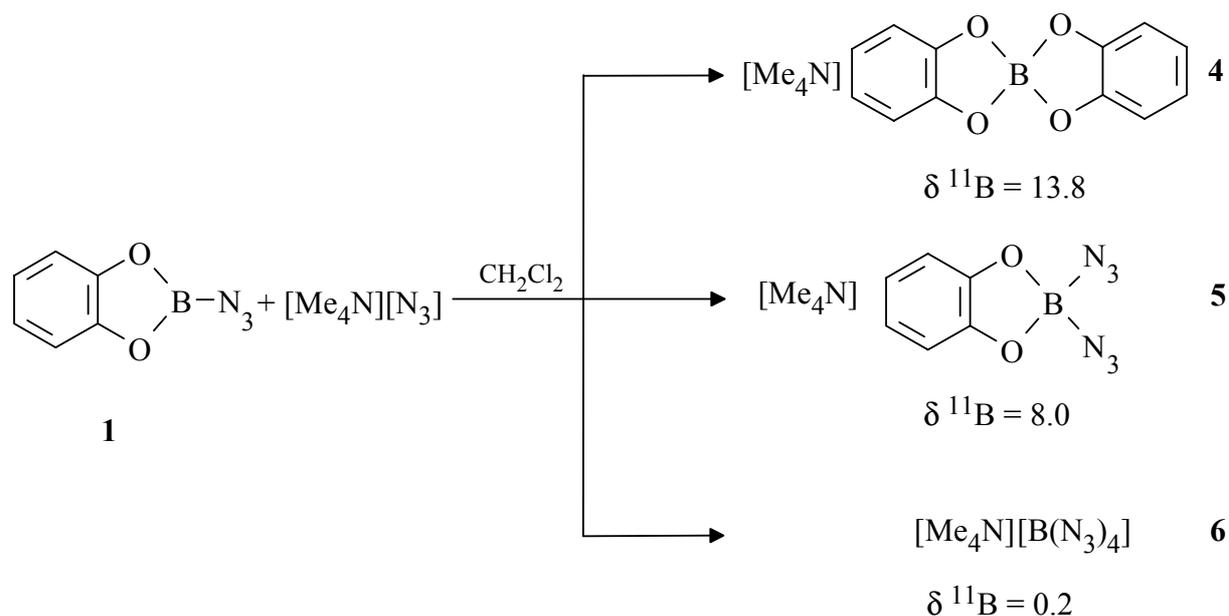
$3[\text{Me}_4\text{N}][\text{B}(\text{Cat})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**4**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $I_a$ . Die Bor–Sauerstoff Bindungslängen für die spirocyclische Verbindung liegen in einem Bereich von 1.436(9)–1.503(6) Å und sind vergleichbar mit den gefundenen Werten der verwandten Verbindungen  $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{B}(\text{Cat})_2] \cdot \text{H}_2\text{Cat}$  (B–O 1.473(7)–1.439(7) Å) <sup>[26]</sup>,  $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{BH}_2] \cdot [\text{B}(\text{Cat})_2]$  (B–O 1.49(2)–1.45(2) Å) <sup>[27]</sup>,  $\text{Li}[\text{B}(\text{Cat})_2] \cdot \text{Li}(\text{Br}_{0.4}\text{Cl}_{0.6}) \cdot 4\text{THF}$  (B–O 1.501(1)–1.468(1) Å) <sup>[28]</sup>, und dem Meullenhoff Salz  $2[\text{pyH}][\text{B}(\text{Cat})_2] \cdot \text{H}_2\text{Cat} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (B–O 1.495(8)–1.581(9) Å) <sup>[29, 30]</sup>, die C–O Bindungslängen 1.348(6)–1.375(6) in dem Bereich von C–O Einfachbindungen (1.43 Å <sup>[31]</sup>). Die 1,3–Dioxaborolan Fünfringe sind mit einer Winkelsumme von 540  $^\circ$  planar.

Die erhaltenen Kristalle wurden auch NMR spektroskopisch untersucht. Das  $^{11}\text{B}$  NMR Signal wurde bei  $\delta = 13.8$  gefunden, einen Wert der mit dem für das Meullenhoff'sche Salz ( $\delta = 13.5$ ) gefundenen gut übereinstimmt und im Vergleich zu anderen Boraten (z. B.  $\text{LiB}(\text{MeO})_4$ ,  $\delta = 2.7$ ) um ca. 11 ppm zu tieferem Feld verschoben ist. Ein Grund für die Entschirmung des Boratoms ist die Einbindung des Boratoms in die beiden Dioxaborolan Ringe. Im  $^{13}\text{C}$

Spektrum findet man die für die Catecholsubstituenten typischen drei Signale bei  $\delta = 150.9$ ,  $117.8$  und  $107.4$ .

Von der abgetrennten Lösung wurde das Lösungsmittel entfernt, und der erhaltene ölige Rückstand IR-, Raman- und  $^{11}\text{B}$  NMR spektroskopisch untersucht. Im IR Spektrum findet man mehrere Banden sehr starker Intensität im Bereich von  $2130\text{--}2110\text{ cm}^{-1}$ . Das Raman Spektrum zeigt Banden schwacher Intensität bei  $2131\text{--}2112\text{ cm}^{-1}$ , einen Bereich der für die antisymmetrische Valenzschwingung von kovalenten, am Bor gebundenen Azidgruppen ( $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$ ) typisch ist. Im  $^{11}\text{B}$  NMR Spektrum werden wieder die bereits beobachteten drei Signale bei  $\delta = 13.8$ ,  $8.0$  und  $0.2$  gefunden, jetzt in einem Intensitätsverhältnis von 1:2:2. Eine Isolierung der Azidoborate **5** und **6** durch fraktionierte Kristallisation ist nicht gelungen. Allerdings kann aus der Verschiebung der  $^{11}\text{B}$  NMR Signale und der Charakterisierung von **4** auf die Zusammensetzung der anderen beiden Produkte geschlossen werden (Gl. 8).

**Gl. 8:**

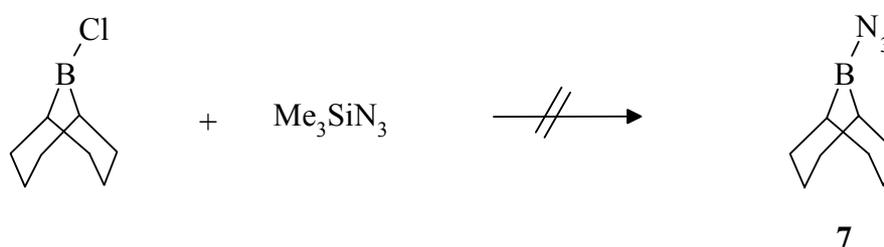


Das  $^{11}\text{B}$  NMR Signal bei  $\delta = 8.0$  wird dem Catecholdiazidoborat **5**, das bei  $\delta = 0.2$  gefundene dem Tetraazidoborat **6** zugeordnet. Neben der chemischen Verschiebung, sprechen auch die gefundenen Halbwertsbreiten der  $^{11}\text{B}$  NMR Signale für diese Zuordnung. So wird für das dem höher symmetrischen Boratom in **6** zugeordnete Signal ( $\Delta\nu_{1/2} = 30\text{ Hz}$ ) eine geringere Halbwertsbreite als dem weniger symmetrischen Boratom in **5** ( $\Delta\nu_{1/2} = 50\text{ Hz}$ ) gefunden.

## 2.2 Reaktion von 9-Borabicyclononylchlorid mit $\text{Me}_3\text{SiN}_3$

In einer weiteren Umsetzung soll das Verhalten eines cyclischen Chlorborans, wie es das 9-Borabicyclononylchlorid (9-BBN-Cl) darstellt, gegenüber  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  untersucht werden. <sup>[32]</sup> Dazu wurde eine auf  $-78\text{ °C}$  gekühlte Lösung aus 9-BBN-Cl in Toluol mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  versetzt, wobei beim Auftauen bei  $\sim -30\text{ °C}$  eine Gasentwicklung beobachtet wurde, was bereits andeutet, daß es sich bei dem Reaktionsprodukt nicht das erwartete 9-BBN-azid (**7**) handelt (Gl. 9).

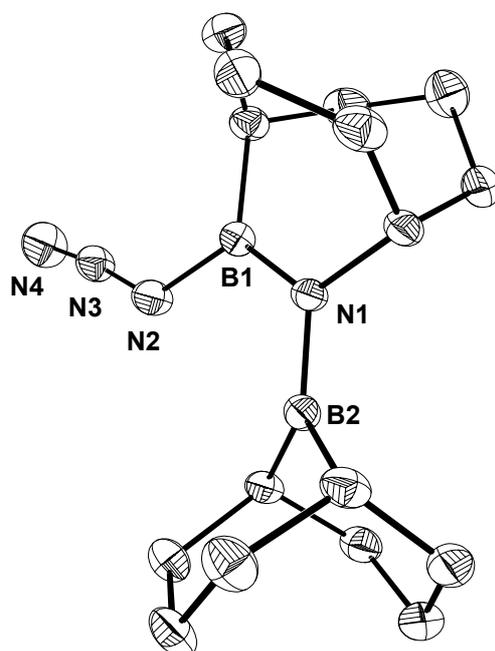
**Gl. 9:**



Dies wird durch die von der erhaltenen Reaktionslösung aufgenommenen NMR Spektren unterstützt. Im  $^{11}\text{B}$  NMR Spektrum findet man zwei Signale im Intensitätsverhältnis von 1:1 bei  $\delta = 62.5$  und  $43.0$ , das  $^{14}\text{N}$  NMR Spektrum zeigt vier Signale bei  $\delta = -142, -179, -237, -287$ . Das von dem erhaltenen Feststoff (**8**) aufgenommene IR Spektrum zeigt  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$  als eine sehr starke Bande bei  $2132\text{ cm}^{-1}$ , im Raman Spektrum wird  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$  als eine Bande schwacher Intensität bei  $2137\text{ cm}^{-1}$  gefunden. **8** löst sich in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Toluol, Benzol, Diethylether und Methylenchlorid, ist unlöslich in Hexan und zersetzt sich in Chloroform.

Durch Umkristallisieren einer auf  $-25\text{ °C}$  gekühlten Lösung aus **8** in Toluol konnten Einkristalle erhalten werden, die röntgenographisch untersucht wurden (Abb. 3).

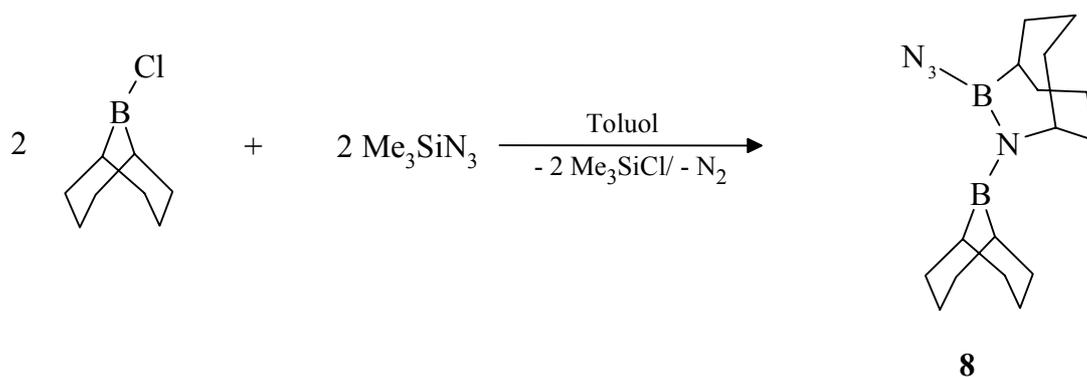
**8** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit  $Z = 8$ . Die kovalent gebundene Azidgruppe (N(2)–N(3)–N(4)  $172.4(3)^\circ$ ) ist gewinkelt an B(1) angeordnet (B(1)–N(2)–N(3)  $123.3(2)^\circ$ ), die N(3)–N(4) Bindungslänge ( $1.123(3)\text{ \AA}$ ) ist erwartungsgemäß kürzer als die N(2)–N(3) Bindungslänge (N(2)–N(3)  $1.222(3)\text{ \AA}$ ).



**Abb. 3:** ORTEP Darstellung der Molekülstruktur von **8**. Thermische Ellipsoide entsprechen 25 % Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): N(1)–B(1) 1.420(3), N(1)–B(2) 1.440(3), N(2)–B(1) 1.457(3), N(2)–N(3) 1.222(3), N(3)–N(4) 1.123(3); N(2)–N(3)–N(4) 172.4(3), B(1)–N(2)–N(3) 123.3(2), N(1)–B(1)–N(2) 115.2(2), B(1)–N(1)–B(2) 124.1(2).

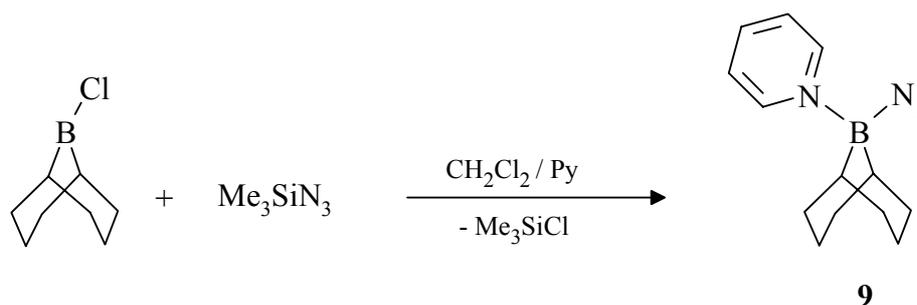
Die gefundenen B–N Abstände (1.420(3)–1.457(3) Å) sind gut vergleichbar mit dem entsprechenden Abstand in **1** (1.433(3) Å) und liegen in einem Bereich der für eine  $sp^2$ – $sp^2$  B–N Einfachbindung typisch ist. Zusammenfassend lässt sich für die Reaktion von 9-BBN-Cl mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  folgende Reaktionsgleichung formulieren.

**Gl. 10:**



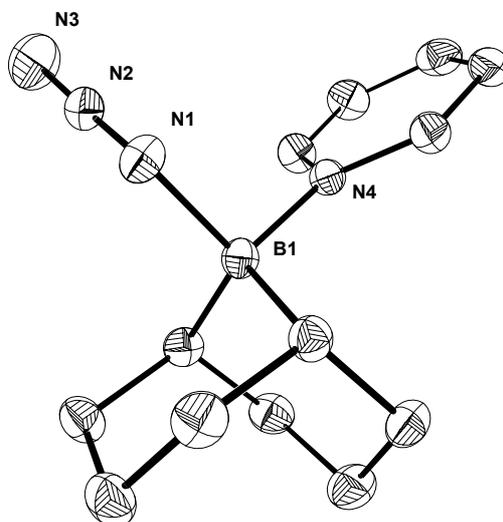
Die Reaktion wurde auch in der Anwesenheit stöchiometrischer Mengen Pyridin durchgeführt, wobei das erwartete 1:1 Säure-Base Addukt 9-BBN- $N_3$ ·Py (**9**) in hohen Ausbeuten isoliert werden konnte.

**Gl. 11:**



Im Gegensatz zu **8**, ist **9** nur noch wenig hydrolyseempfindlich und lässt sich unzersetzt in Chloroform und DMSO lösen. In Methanol zersetzt sich **9** erst nach mehreren Stunden (Bildung von  $HN_3$ ). Im  $^{11}B$  NMR Spektrum wird ein Signal bei  $\delta = 6.0$  gefunden, einen Wert, der im Vergleich zu B(1) in **8** ( $\delta = 43.0$ ) um 37 ppm zu höherem Feld verschoben ist und eine Tetrakoordination des Boratoms andeutet. Im  $^{14}N$  NMR Spektrum werden die Resonanzen für die Stickstoffatome der kovalent gebundene Azidgruppe bei  $\delta = -138$  ( $N_\beta$ ),  $-211$  ( $N_\gamma$ ),  $-303$  ( $N_\alpha$ ) und das Signal für das Stickstoffatom des koordinierten Pyridins bei  $\delta = -136$  gefunden. Die antisymmetrische Valenzschwingung der Azidgruppe wird im IR Spektrum als starke Bande bei  $2093\text{ cm}^{-1}$ , im Raman Spektrum als Bande sehr geringer Intensität bei  $2089\text{ cm}^{-1}$  gefunden. Durch Kühlen einer konzentrierten Lösung aus **9** in  $CH_2Cl_2$  wurden Kristalle erhalten, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren (Abb. 4).

**9** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $Z = 4$ . Das Boratom ist tetraedrisch von der Azidgruppe, dem Pyridin und dem 9-BBN Kohlenstoffgerüst umgeben. Der  $N(1)-N(2)-N(3)$  Winkel der Azidgruppe ist  $176.3(3)^\circ$  und damit weniger gewinkelt als die in den dreifachkoordinierten Boraziden **1** und **8**.



**Abb. 4:** ORTEP Darstellung der Molekülstruktur von **9**. Thermische Ellipsoide entsprechen 25 % Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): N(1)–B(1) 1.588(3), B(1)–N(4) 1.637(3), N(1)–N(2) 1.196(3), N(2)–N(3) 1.140(3); N(1)–N(2)–N(3) 176.3(3), B(1)–N(1)–N(2) 119.5(2), N(1)–B(1)–N(4) 101.9(2).

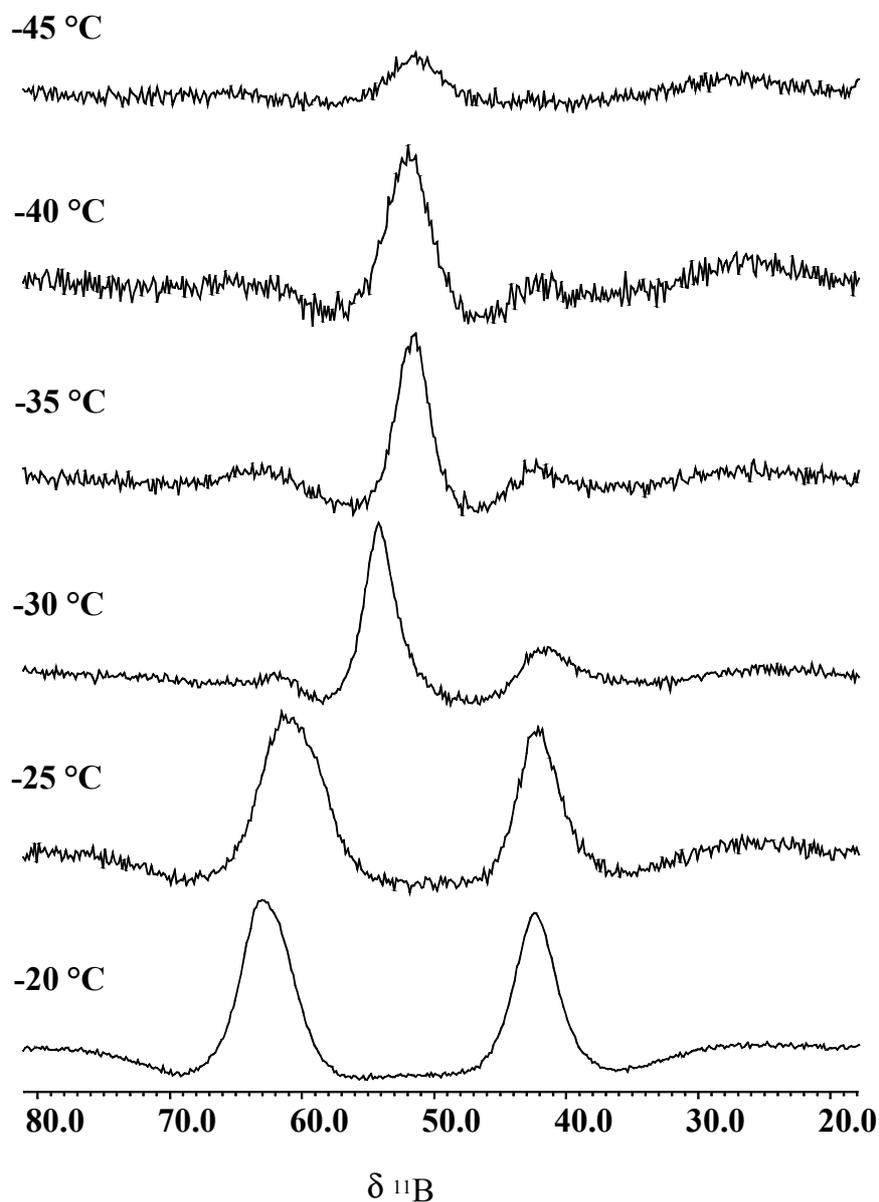
Der N(2)–N(3) Abstand ist 1.140(3) Å, der N(1)–N(2) 1.196(3) Å, wobei diese Abstände zwischen denen einer N–N Doppel [1.24 Å] und einer N–N Dreifachbindung [1.10 Å] liegen. Der B(1)–N(1) Abstand ist mit 1.588(3) Å aufgrund der Tetrakoordination des Boratoms deutlich größer als der in **1** und **8**. Noch länger ist die B(1)–N(4) Bindung (1.637(4) Å), welche die typische Größenordnung von Boran-Amin Addukten aufweist.

## 2.2.1 Diskussion der möglichen Reaktionsmechanismen

### 2.2.1.1 Tieftemperatur $^{11}\text{B}$ NMR Studie

Um die Bildung des unerwarteten Reaktionsproduktes **8** zu verstehen, wurde eine Tieftemperatur  $^{11}\text{B}$  NMR Studie der Reaktion von 9-BBN-Cl mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  durchgeführt. Dazu wurde eine gefrorene Lösung aus 9-BBN-Cl in Toluol ( $-196\text{ °C}$ ) mit stöchiometrischen Mengen an  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  in einem NMR Rohr versetzt und in dem NMR Spektrometer in  $5\text{ °C}$

Schritten aufgetaut, wobei man zwischen den einzelnen Messungen ein Zeitraum von jeweils 15 min verstrichen ließ. Die erhaltenen  $^{11}\text{B}$  NMR Spektren in dem Temperaturbereich von  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  sind in Abb. 5 dargestellt.

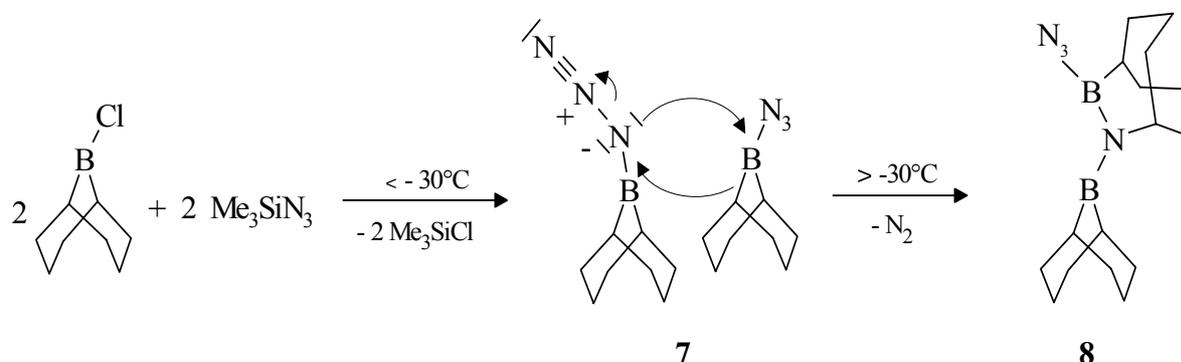


**Abb. 5:** Tieftemperatur  $^{11}\text{B}$  NMR Studie der Reaktion von 9-BBN-Cl mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ .

Wie aus Abb. 5 ersichtlich, wird bei Temperaturen unter  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  das Signal eines Zwischenproduktes gefunden. Dabei ist zu beachten, daß das Signal bei  $\delta = 80$  für das 9-BBN-Cl aufgrund dessen Unlöslichkeit bei tiefen Temperaturen in Toluol nicht sichtbar ist. Bei  $T > -25\text{ }^{\circ}\text{C}$  verschwindet das Signal bei  $\delta = 54\text{--}52$  und es werden die zwei Resonanzen für das Reaktionsendprodukt **8** bei  $\delta = 63$  und  $43$  gefunden.

### 2.2.1.2 „Synchronmechanismus“

Auf der Basis der Tieftemperatur  $^{11}\text{B}$  NMR Spektren, kann auf einen möglichen Reaktionsmechanismus geschlossen werden. Das bei Temperaturen von  $T < -30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gefundene  $^{11}\text{B}$  NMR Signal bei  $\delta = 54\text{--}52$  kann dem intermediär entstehenden 9-BBN- $\text{N}_3$  **7** zugeordnet werden. Dieses Signal ist im Vergleich zum Edukt ( $80\text{ ppm}$ ) zu höherem Feld verschoben, was beim Übergang von einem Chlorboran zum Borazid erwartet wird. <sup>[18]</sup> Bei höheren Temperaturen ( $T > -30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) reagieren 2 Moleküle **7** zu dem Reaktionsprodukt **8**, wie in Schema 1 abgebildet.



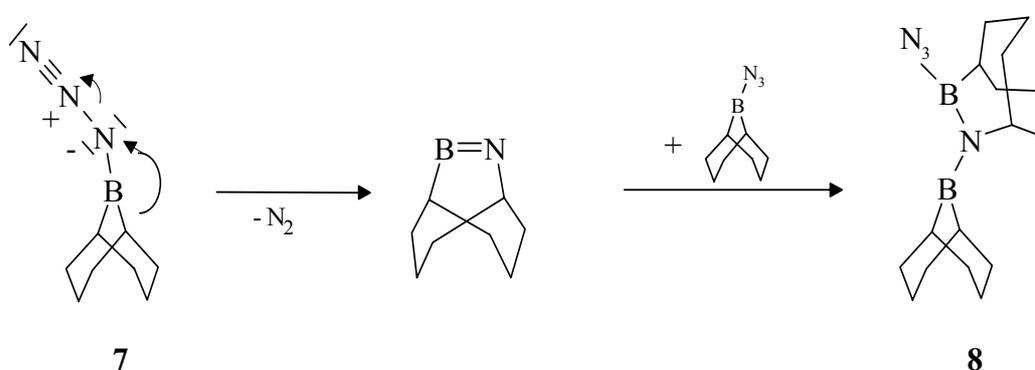
**Schema 1:** Vorgeschlagener „Synchronmechanismus“ für die Bildung von **8**.

Das  $\alpha$ -Stickstoffatom der Azidgruppe eines Moleküls **7** greift das elektronenarme Boratom des zweiten Moleküls an, während es zum Bruch einer B–C Bindung unter Bildung einer B–N Bindung kommt, wobei Stickstoff abgespalten wird. Da diese gleichzeitig ablaufenden Schritte sehr schnell sind, findet man im  $^{11}\text{B}$  NMR Spektrum kein Signal für ein tetrakoordiniertes Boratom. Wird die Reaktion in Anwesenheit von Pyridin, welches eine

stärkere Base als das  $\alpha$ -Stickstoffatom der Azidgruppe darstellt, durchgeführt, ist eine Umlagerung nicht mehr möglich und das Säure-Base Addukt **9** wird isoliert.

### 2.2.1.3 „Iminoboranmechanismus“

Ein zweiter, möglicher Reaktionsmechanismus, der das ungewöhnliche intermediäre Entstehen eines zyklischen Iminoborans bei tiefen Temperaturen fordert, ist in Schema 2 dargestellt. Daß Iminoborane bei der Thermolyse von Boraziden entstehen ist seit langem bekannt, und wurde im Wesentlichen von Paetzold *et al.* ausführlich beschrieben.<sup>[11, 33]</sup>



**Schema 2:** „Iminoboranmechanismus“ für die Bildung von **8**.

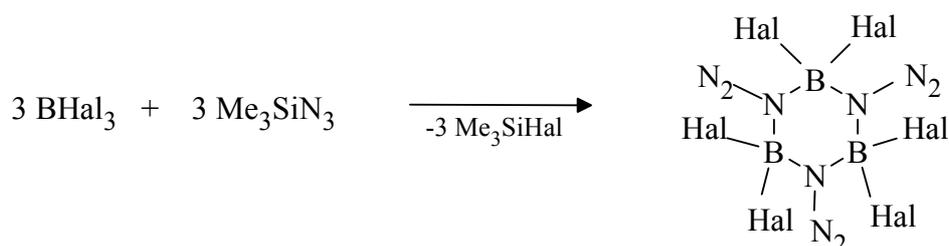
Das bei  $T < -30\text{ °C}$  gebildete 9-BBN- $\text{N}_3$  (**7**) lagert unter intramolekularer Abspaltung von  $\text{N}_2$  zu einem zyklischen Iminoboran um, welches sich in einem weiteren Schritt durch Addition eines weiteren Moleküls **7** unter Bildung von **8** stabilisiert. Für die Bildung des Iminoborans gibt es jedoch keinerlei Hinweise, da in dem für alkylsubstituierte Iminoborane in Frage kommenden Bereich von  $\delta = 10-0$ <sup>[11, 34, 35]</sup> in den  $^{11}\text{B}$  NMR Spektren kein Signal gefunden wurde und auch keine Oligomerisierungsprodukte des Iminoborans beobachtet wurden.

## 3 Oligomere Borazide

### 3.1 Allgemeines

Wie schon unter 1.2 erwähnt, ist das Boratom in Boraziden des Typs  $\text{R}_2\text{BN}_3$  und  $\text{RB}(\text{N}_3)_2$  ( $\text{R}$  = Alkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen) Lewis acide und vermag Säure-Base Addukte mit Lewis

Basen wie Pyridin einzugehen. Eine Besonderheit zeichnet die Borazide des Typs  $X_2BN_3$  ( $X = F$  [36],  $Cl$  [37],  $Br$  [16],  $Me$  [38]) aus. Bei der Reaktion von  $BHal_3$  ( $Hal = F, Cl, Br$ ) mit  $RN_3$  ( $R = Li, Me_3Si$ ) läßt sich auch bei Verwendung eines großen Überschußes  $RN_3$  nur ein Halogenatom durch eine Azidgruppe substituieren. Das Boratom in den intermediär entstehenden  $BHal_2N_3$  Molekülen weist eine so starke Lewis-Acidität auf, daß  $BHal_2N_3$  irreversibel unter Bildung von Trimeren  $(BHal_2N_3)_3$  assoziiert (Gl. 12).

**Gl. 12:**

Hal = F, Cl, Br

Für  $(BHal_2N_3)_3$  wird  $\nu_{asym}N_3$  für die verbrückenden Azidgruppen bei auffallend hohen Werten gefunden (IR: 2238–2200  $cm^{-1}$ ). Dies wird mit der *N*-Diazonium Struktur der Azidgruppe erklärt, bei welcher die  $N_\beta-N_\gamma$  Atome hohen Dreifachbindungscharakter aufweisen und in ihrem Schwingungsverhalten dem  $N_2$  Molekül ( $\nu$  2331  $cm^{-1}$  [39]) ähnlicher sind als den entsprechenden Stickstoffatomen terminaler Azide. Das Vorliegen von Trimeren wurde im Falle von  $(BCl_2N_3)_3$  mit einer Röntgenstrukturanalyse gesichert. [40]

In der Gasphase dagegen, konnten  $BCl_2N_3$  und  $BCl(N_3)_2$  durch Reaktion von  $BCl_3$  mit  $HN_3$  dargestellt und bei tiefen Temperaturen in einer Argonmatrix anhand ihrer IR Spektren charakterisiert werden. [41, 42]

Ein konzentrationsabhängiges Assoziationsgleichgewicht wurde für  $Me_2BN_3$   $^{11}B$  NMR spektroskopisch nachgewiesen. Während bei verdünnten Lösungen nur ein  $^{11}B$  NMR Signal bei  $\delta = 62.0$  (monomeres  $Me_2BN_3$ ) gefunden wird, werden bei konzentrierten Lösungen zwei Signale bei  $\delta = 62.0$  und 4.9 [oligomeres  $(Me_2BN_3)_n$ ] gefunden. [38] Allerdings reicht die Lewis-Acidität von  $Me_2BN_3$  nicht an die von  $BHal_2N_3$  heran, so daß  $Me_2BN_3$  eine Flüssigkeit mit hohem Dampfdruck ist. Im Gas-IR Spektrum wird  $\nu_{asym}N_3$  im typischen Bereich terminaler Borazide bei 2128  $cm^{-1}$  gefunden. Die durch Elektronenbeugung an gasförmigem  $Me_2BN_3$  durchgeführte Strukturbestimmung beweist das Vorliegen von Monomeren. [43]

Eine oligomere Struktur wird dem Bortriazid  $B(N_3)_3$  vorausgesagt, da die Substanz nicht wie erwartet eine Flüssigkeit mit hohem Dampfdruck, sondern ein kristalliner, nicht flüchtiger Feststoff ist. <sup>[9]</sup> Ein Beweis für den Strukturvorschlag konnte aber bisher wegen der extremen Explosivität von  $B(N_3)_3$  nicht gegeben werden.

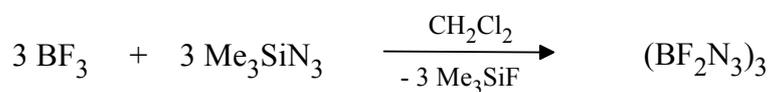
## 3.2 Untersuchungen an $(BF_2N_3)_3$

### 3.2.1 Darstellung und Charakterisierung

Während die Synthese und der Zerfall der Dihalogenborazide  $(BCl_2N_3)_3$  und  $(BBr_2N_3)_3$  in der Literatur ausführlich beschrieben sind, <sup>[10, 16, 37]</sup> findet man über die Synthese von  $(BF_2N_3)_3$  (**10**), dessen trimere Struktur aus ebullioskopischen Massenbestimmungen in  $CH_2Cl_2$  abgeleitet wurde, nur eine Referenz. <sup>[36]</sup> Da bei einem Thermolyseversuch von **10** eine heftige Explosion eingetreten war, wurden die Untersuchungen eingestellt.

Der Vorschrift von Wiberg *et al.* folgend wurde **10** aus  $BF_3$  und  $Me_3SiN_3$  synthetisiert und schwingungs- und NMR spektroskopisch charakterisiert.

**Gl. 13:**



**10**

Dabei läßt sich  $BF_3$  nur in einem nicht-koordinierenden Lösungsmittel wie  $CH_2Cl_2$  azidieren. Wird leichter zugängliches  $BF_3 \cdot OEt_2$  als Edukt verwendet, läßt sich sowohl durch Verwendung eines großen Überschusses  $Me_3SiN_3$  als auch durch Erhöhung der Temperatur keine Reaktion feststellen. Dies kann dadurch erklärt werden, daß im  $BF_3 \cdot OEt_2$  die vierte Koordinationsstelle durch ein Ethermolekül blockiert ist, sodaß ein Angriff von Azid nicht mehr stattfinden kann.

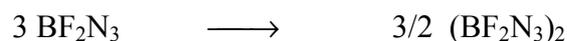
**10** wird als extrem hydrolyseempfindlicher, explosiver, leicht sublimierbarer Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 50 °C erhalten. Für **10** werden ähnliche Lösungseigenschaften wie für  $(BCl_2N_3)_3$  und  $(BBr_2N_3)_3$  gefunden. **10** löst sich gut in  $CH_2Cl_2$ , beschränkt in Benzol und Toluol und ist in gesättigten Kohlenwasserstoffen im Gegensatz zu  $BF_3$  unlöslich. Einen Hinweis auf das Vorliegen oligomerer Einheiten, zeigt auch die Unlöslichkeit in koordinierenden Lösungsmitteln wie THF und Diethylether.

Im IR Spektrum wird  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$  als sehr starke Bande bei  $2208\text{ cm}^{-1}$  und als Bande mittlerer Intensität bei  $2154\text{ cm}^{-1}$  gefunden. Im Raman Spektrum wird  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$  als Bande starker Intensität bei  $2236\text{ cm}^{-1}$  gefunden. Die Verschiebung von  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$  zu höheren Wellenzahlen kann, wie auch im Falle von  $(\text{BCl}_2\text{N}_3)_3$  und  $(\text{BBr}_2\text{N}_3)_3$ , durch das Vorliegen von verbrückenden Aziden erklärt werden. Im  $^{11}\text{B}$  NMR Spektrum wird ein Signal in einem Bereich für tetrasubstituiertes Bor bei  $\delta = 0.5$  gefunden. Im  $^{19}\text{F}$  NMR Spektrum wird das Signal der äquivalenten Fluoratome bei  $-147.6\text{ ppm}$  gefunden. Das Signal ist durch die Kopplung zu dem  $^{11}\text{B}$  Kern ( $I = 3/2$ ) zu einem Quartett (1:1:1:1) aufgespalten, die  $^1J_{\text{BF}}$  Kopplungskonstante beträgt  $^1J_{\text{BF}} = 25.8\text{ Hz}$  und liegt damit in der Größenordnung wie sie für das  $[\text{BF}_3\text{Cl}]^-$ -Anion ( $^1J_{\text{BF}} = 25.2\text{ Hz}$ ) gefunden wurde. <sup>[44]</sup> Im  $^{14}\text{N}$  NMR Spektrum finden sich die drei Signale der kovalent gebundenen Azidgruppe bei  $\delta = -154$  ( $\text{N}_\beta$ ),  $-175$  ( $\text{N}_\gamma$ ) und  $-300$  ( $\text{N}_\alpha$ ).

### 3.2.2 Quantenmechanische Berechnungen zur thermodynamischen Stabilität von $\text{BF}_2\text{N}_3$

Da sämtliche Versuche fehlschlagen, geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse von **10** zu erhalten, wurden quantenchemische Untersuchungen zur thermodynamischen Stabilität von  $\text{BF}_2\text{N}_3$  bezüglich der Dimerisierung zu  $(\text{BF}_2\text{N}_3)_2$  (Gl. 14), bezüglich der Dismutierung in  $\text{BF}_3$  und  $\text{B}(\text{N}_3)_3$  (Gl. 15) und Trimerisierung zu **10** (Gl. 16) durchgeführt. <sup>[45, 46]</sup>

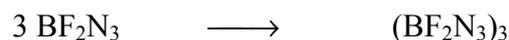
#### Gl. 14:



#### Gl. 15:



#### Gl. 16:



Dafür wurden die Gesamtenergien aller Verbindungen berechnet (Tabelle 1) und nach Korrektur der Nullpunktsschwingungsenergie, des Translationsterms ( $\Delta U(1)^{\text{tr}} = -9/4\text{ RT}$ ,  $\Delta U(2)^{\text{tr}} = 0\text{ RT}$ ,  $\Delta U(3)^{\text{tr}} = -3\text{ RT}$ ), des Rotationsterms ( $\Delta U(1)^{\text{rot}} = -9/4\text{ RT}$ ,  $\Delta U(2)^{\text{rot}} = 0\text{ RT}$ ,  $\Delta U(3)^{\text{rot}} = -3\text{ RT}$ ) und des Arbeitsterms ( $p\Delta V(1) = -3/2\text{ RT}$ ,  $p\Delta V(2) = 0\text{ RT}$ ,  $p\Delta V(3) =$

–2 RT) in die Reaktionsenthalpie ( $\Delta H$ ) bei 298 K umgerechnet. Es wurde angenommen, daß die Entropieänderungen klein sind d. h.  $\Delta H \approx \Delta G$ .

**Tabelle 1:** Ab initio berechnete Parameter für  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BF}_2\text{N}_3$ ,  $\text{B}(\text{N}_3)_3$ ,  $(\text{BF}_2\text{N}_3)_2$  und  $(\text{BF}_2\text{N}_3)_3$ .

	HF/6-31G(d)	MP2(FULL)/6-31G(d)
<b><math>\text{BF}_3</math></b>		
Symmetrie	$D_{3h}$	$D_{3h}$
–E / a.u.	323.195485	323.791537
<i>NIMAG</i>	0	0
<i>zpe</i> / kcal mol <sup>–1</sup>	8.4	7.9
<b><math>\text{BF}_2\text{N}_3</math></b>		
Symmetrie	$C_s$	$C_s$
–E / a.u.	387.000697	387.933396
<i>NIMAG</i>	0	0
<i>zpe</i> / kcal mol <sup>–1</sup>	15.9	14.6
<b><math>\text{B}(\text{N}_3)_3</math></b>		
Symmetrie	$C_{3h}$	$C_{3h}$
–E / a.u.	514.615233	516.229302
<i>NIMAG</i>	0	0
<i>zpe</i> / kcal mol <sup>–1</sup>	31.1	27.8
<b><math>(\text{BF}_2\text{N}_3)_2</math></b>		
Symmetrie	$C_{2h}$	$C_{2h}$
–E / a.u.	774.003148	775.875158
<i>NIMAG</i>	0	0
<i>zpe</i> / kcal mol <sup>–1</sup>	33.0	30.0
<b><math>(\text{BF}_2\text{N}_3)_3</math></b>		
Symmetrie	$C_1$ (optimiert zu $C_s$ )	$C_s$
–E / a.u.	1161.038166	1163.836008
<i>NIMAG</i>	0	0
<i>zpe</i> / kcal mol <sup>–1</sup>	50.5	44.6

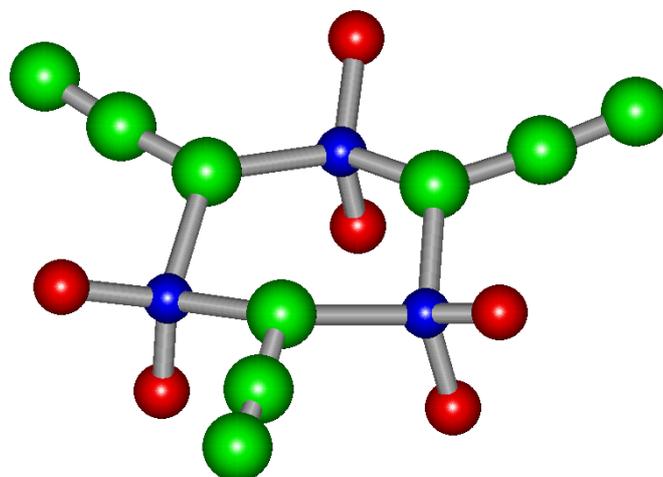
Während auf HF Niveau die Dimerisierungs- und die Dismutierungsreaktion annähernd thermoneutral ist (–3.5 bzw. –2.4 kcal mol<sup>–1</sup>), werden für beide Reaktionen auf MP2 Niveau deutlich kleinere Werte gefunden (–10.3 bzw. –7.8 kcal mol<sup>–1</sup>) (Tabelle 2). In allen Fällen ist die Trimerisierungsreaktion von  $\text{BF}_2\text{N}_3$  zu **10** gegenüber der Dimerisierung zu  $(\text{BF}_2\text{N}_3)_2$  und der Dismutierung zu  $\text{BF}_3$  und  $\text{B}(\text{N}_3)_3$  bevorzugt, was in Einklang mit den experimentell erhaltenen Daten ist. <sup>[36]</sup>

**Tabelle 2:** Ab initio berechnete Reaktionsenthalpien  $\Delta H^{298}$  für die Reaktionen 14–16.

	Rktn. (14)	Rktn. (15)	Rktn. (16)
$\Delta H^{298}$ [HF/6-31G(d,p)] <sup>a</sup>	-3.5	-2.4	-24.5
$\Delta H^{298}$ [MP2(FULL)/6-31G(d)] <sup>a</sup>	-10.3	-7.8	-26.4

<sup>a</sup>  $\Delta H^{298}$  Werte in kcal mol<sup>-1</sup>.

Die berechnete Struktur von **10** (Sessel Konformation) ist in Abb. 6 dargestellt. Die B–N Bindungslängen betragen 1.616 Å und sind vergleichbar mit den entsprechenden Längen in (BCl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (1.58 Å).<sup>[40]</sup> Der berechnete N(1)–N(2) Abstand ist 1.249 Å, der N(2)–N(3) Abstand 1.129 Å und der N(1)–N(2)–N(3) Winkel hat einen Wert von 179.8 °. Auch diese Werte sind gut mit den experimentell erhaltenen Werten für das strukturell verwandte (BCl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>)<sub>3</sub> vergleichbar (1.25 Å, 1.10 Å, 178°). Die B–F Abstände liegen in einem Bereich von 1.349–1.364 Å und sind damit länger als in BF<sub>3</sub> (1.30 Å) und deutlich kürzer als im Tetrafluoroborat Anion (1.45 Å).<sup>[47]</sup>



**Abb. 6:** Berechnete molekulare Struktur von  $(\text{BF}_2\text{N}_3)_3$  (**10**) [MP2(full)/6-31G(d)]: Ausgewählte berechnete Abstände (Å) und Winkel (°): N(1)–N(2) 1.249, N(2)–N(3) 1.129, B(1)–N(1) 1.616, B–F 1.349–1.364; N(1)–N(2)–N(3) 179.8.

### 3.3 Bis(pentafluorphenyl)borazid $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BN}_3$

#### 3.3.1 Darstellung und Charakterisierung

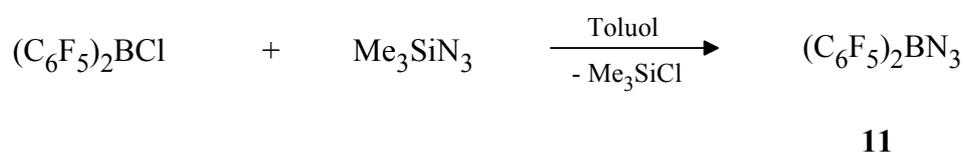
Wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, liegen Halogen substituierte Borazide  $(\text{BHal}_2\text{N}_3)_3$  im Feststoff trimer vor. Nun sollten Borazide mit elektronenziehenden organischen Substituenten synthetisiert und der Einfluß der Substituenten auf die Struktur der Borazide untersucht werden. Ein vielversprechender elektronenziehender Substituent stellt dabei die Pentafluorphenylgruppe  $(\text{C}_6\text{F}_5)$  dar, dessen Elektronegativität zwischen der von Chlor und Brom liegt. <sup>[48]</sup> In der Literatur findet man einen Bericht über die Existenz von  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BN}_3$ , jedoch ohne ausreichende spektroskopische Charakterisierung. <sup>[49]</sup>

Als geeignetes Edukt für die Synthese von  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BN}_3$  wurde dabei das in der Literatur beschriebene Chlorboran  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BCl}$  ausgewählt.  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BCl}$  wurde erstmals 1965 von Chambers und Chivers beschrieben, welche  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BCl}$  in 36 % Ausbeute aus der Umsetzung von  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{SnMe}_2$  und  $\text{BCl}_3$  ohne Lösungsmittel darstellten. <sup>[50]</sup> Eine verbesserte Synthese wird von Piers *et al.* beschrieben, die  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BCl}$  in 68 % Ausbeute durch die Reaktion von  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{SnMe}_2$  und  $\text{BCl}_3$  in Hexan bei 120 °C/48 h unter Druck darstellten. <sup>[51]</sup> Da bei der

Wiederholung dieses Versuches der Glasbehälter platzte, wurde  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BCl}$  durch 9 tägiges Erhitzen einer Lösung aus  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{SnMe}_2$  und  $\text{BCl}_3$  in Hexan auf  $60\text{ }^\circ\text{C}$  ( $^{19}\text{F}/^{11}\text{B}$  NMR Kontrolle) synthetisiert. Dabei zeigte sich, daß unter den gewählten milderen Reaktionsbedingungen die Ausbeute an analysenreinem  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BCl}$  auf 75 % gesteigert werden kann.

$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BN}_3$  (**11**) wurde nach der bewährten Methode aus  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BCl}$  mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  in Toluol bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten (Gl. 17).<sup>[52]</sup>

**Gl. 17:**

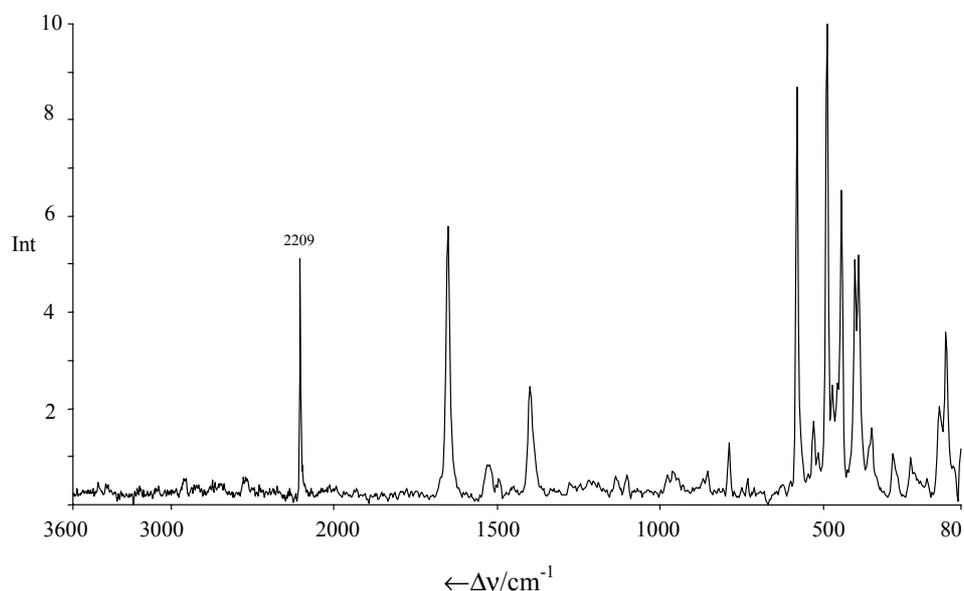


Die erhaltene Reaktionslösung wurde NMR spektroskopisch untersucht, wobei im  $^{11}\text{B}$  NMR Spektrum ein Signal bei  $\delta = 43.9$  gefunden wurde, welches im Vergleich zu  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BCl}$  um 12.1 ppm zu höherem Feld verschoben ist. Das  $^{19}\text{F}$  NMR zeigt drei Signale für die Pentafluorphenyl Substituenten bei  $-131.4$  (*o*-F),  $-146.4$  (*p*-F  $^3J_{\text{FF}} = 20.8$  Hz) und  $-161.0$  (*m*-F), wobei das charakteristische *o*-F Signal im Vergleich zu  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BCl}$  um 1.4 ppm hochfeldverschoben ist. Im  $^{14}\text{N}$  NMR Spektrum findet man drei Signale für die kovalent gebundene Azidgruppe bei  $\delta = -144$  ( $\text{N}_\beta$ ),  $-160$  ( $\text{N}_\gamma$ ) und  $-322$  ( $\text{N}_\alpha$ ). Die erhaltenen NMR Daten lassen eindeutig auf die Bildung von monomerem **11** schließen.

Nachdem das Lösungsmittel entfernt wurde, konnte **11a** (dimeres **11**) als farbloser Feststoff mit einem Zersetzungsbereich von  $76\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten werden. Einen ersten Hinweis darauf, daß **11a** im festen Zustand eine oligomere Struktur hat, wird in dem Löslichkeitsverhalten gefunden. Der erhaltene Feststoff **11a** ist in allen gängigen organischen Lösungsmittel unlöslich. Aus diesem Grund kann **11** nur aus der Reaktionslösung NMR spektroskopisch untersucht werden.

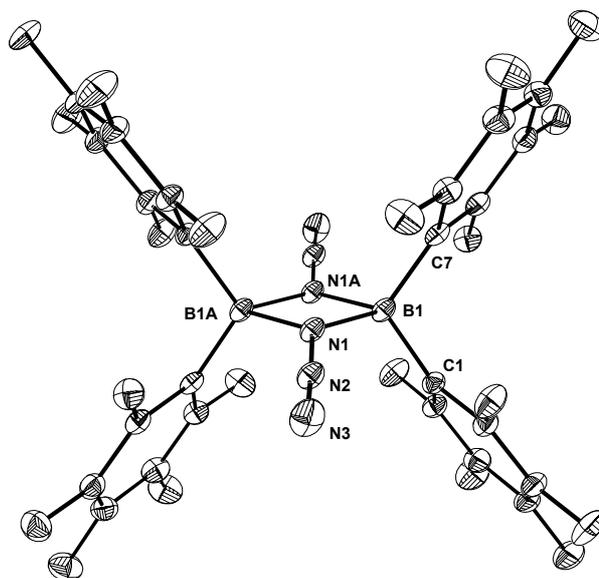
Im IR Spektrum wird  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$  als Bande sehr starker Intensität bei  $2202\text{ cm}^{-1}$ , im Raman Spektrum als Bande mittlerer Intensität bei  $2209\text{ cm}^{-1}$  gefunden (Abb. 7). Diese Werte sind besser mit denen der trimeren Dihalogenborazide  $(\text{BHal}_2\text{N}_3)_3$  (Hal = F, Cl, Br) als mit dem für  $\text{Ph}_2\text{BN}_3$  vergleichbar, bei welchem  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$  bei deutlich niedrigeren Wellenzahlen (IR:  $2120\text{ cm}^{-1}$ <sup>[53]</sup>) liegt. Somit liefern die schwingungsspektroskopischen Daten einen weiteren

Hinweis auf das Vorliegen von Oligomeren. Zur Bestimmung der Festkörperstruktur von **11a** wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Abb. 8).



**Abb. 7:** Raman Spektrum von **11a**.

**11a** kristallisiert in der Raumgruppe  $C2/c$  mit  $Z = 4$ . Der  $B_2N_2$  Vierring ist planar mit einem B–N–B Winkel von  $97.2(1)^\circ$  und einem N–B–N Winkel von  $82.8(1)^\circ$ . Die B–N Ring Abstände sind  $1.591(3)$  und  $1.601(2)$  Å und fallen damit in den Bereich, wie sie für Borazane und Cycloborazane gefunden werden. <sup>[54, 55]</sup> Die gefundenen Ringabstände sind deutlich länger als in alkyl- und arylsubstituierten Diazaboretidinen, in denen das Boratom dreifach koordiniert ist, wo ein durchschnittlicher B–N Abstand von  $1.46$  Å gefunden wird. <sup>[56]</sup> Die N(2)–N(3) Bindung ( $1.113(3)$  Å) ist signifikant kürzer als die von N(1)–N(2) ( $1.241(2)$  Å) und zeigt damit deutlichen N–N Dreifachbindungscharakter. Der N(1)–N(2)–N(3) Winkel beträgt  $177.5(2)^\circ$  und somit mit dem in  $(BCl_2N_3)_3$  ( $178.5^\circ$  <sup>[40]</sup>) vergleichbar.



**Abb. 8:** ORTEP Darstellung der Molekülstruktur von **11a**. Thermische Ellipsoide entsprechen 25 % Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): B(1)–N(1) 1.591(3), B(1A)–N(1) 1.601(2), N(1)–N(2) 1.241(2), N(2)–N(3) 1.113(3), B(1)–C(1) 1.607(3), C–F 1.33–1.35; N(1)–N(2)–N(3) 177.5(2), N(2)–N(1)–B(1) 130.3(2), N(1)–B(1)–N(1A) 82.8(1), B(1)–N(1)–B(1A) 97.2(1), C(7)–B(1)–C(1) 113.5(2), C(7)–B(1)–N(1) 115.2(2), C(1)–B(1)–N(1) 114.3(2), C(7)–B(1)–N(1A) 113.4(2).

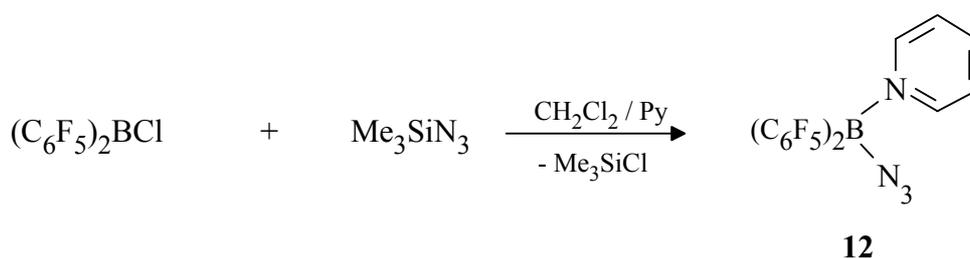
Aus den erhaltenen Ergebnissen, kann das dimeres Bis(pentafluorphenyl)borazid **11a** als erstes Beispiel eines *N,N'*-Diazo-diazadiboratocyclobutans angesehen werden. Die Dimerisierung kann mit dem elektronischen Charakter des Boratoms in **11** erklärt werden. Die elektronenziehenden C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Gruppen erzeugen ein stark Lewis acids Boratom, welches sich im Feststoff durch die Bildung eines Borates **11a** stabilisiert.

### 3.3.2 Säure-Base Reaktionen

#### 3.3.2.1 Umsetzung mit Pyridin

Die Reaktion wurde auch in der Anwesenheit von Pyridin durchgeführt (Gl. 18), wobei das Lewis Säure-Base Addukt **12** erhalten wurde.

## Gl. 18:



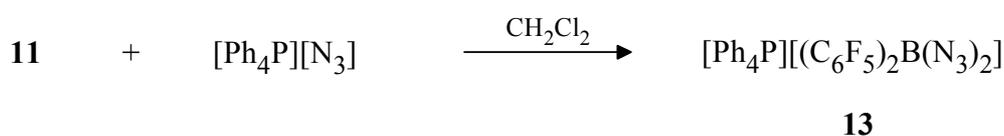
Alternativ kann **12** auch durch Zugabe stöchiometrischer Mengen Pyridin zu einer Suspension aus **11a** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  synthetisiert werden. **12** wird als farbloser Feststoff erhalten, der in polaren Lösungsmitteln wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Acetonitril, Chloroform und THF gut löslich ist und nur noch wenig hydrolyseempfindlich ist, sodaß er kurze Zeit an Luft gehandhabt werden kann. Dagegen zersetzt sich **12** in protischen Lösungsmitteln wie z. B. Methanol nach wenigen Minuten.

Im  $^{11}\text{B}$  NMR Spektrum wird ein Signal bei  $\delta = -0.5$  gefunden, das im Vergleich zu **11** um 44.4 ppm zu höherem Feld verschoben ist und eine Vierfach-Koordination des Boratoms belegt. Das  $^{14}\text{N}$  NMR Spektrum zeigt drei Signale für die kovalent gebundene Azidgruppe bei  $\delta = -144$  ( $\text{N}_\beta$ ),  $-204$  ( $\text{N}_\gamma$ ) und  $-308$  ( $\text{N}_\alpha$ ) sowie ein Signal bei  $\delta = -159$  ( $\text{N-Py}$ ) für das koordinierte Stickstoffatom des Pyridins. In den Schwingungsspektren wird  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$  bei  $2137\text{ cm}^{-1}$  (Raman) und  $2138\text{ cm}^{-1}$  (IR) gefunden, was in den erwarteten Bereich fällt ( $\text{Ph}_2\text{BN}_3\cdot\text{Py}$ :  $2110\text{ cm}^{-1}$  [57]).

3.3.2.2 Umsetzung mit  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{N}_3]$ 

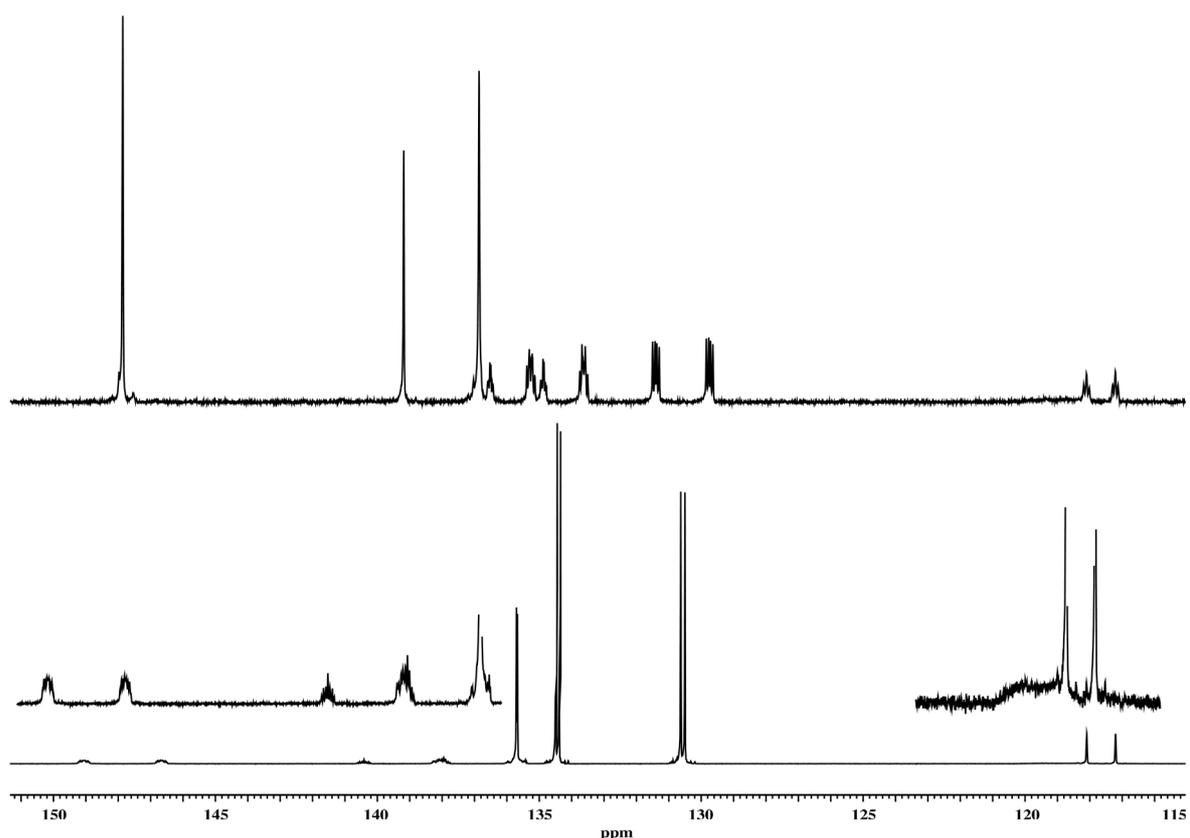
Da sich **11** unter Bildung von Dimerem **11a** stabilisiert, sollte untersucht werden, ob sich aus **11** unter Anlagerung einer weiteren Azidgruppe Bis(pentafluorphenyl)diazidoborat (**13**) darstellen läßt. Dazu wurde eine *in situ* hergestellte Lösung aus **11** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit äquimolaren Mengen an  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{N}_3]$  umgesetzt (Gl. 19), welches aus frisch gefälltem  $\text{AgN}_3$  und  $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Br}$  [58] erhältlich ist.

## Gl. 19:



Die Tatsache, daß **13** gebildet wurde, kann aus den NMR Spektren gefolgert werden. Im  $^{11}\text{B}$  NMR Spektrum wird ein Signal  $\delta = -3.0$  gefunden, das im Vergleich zu  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BCl}_2$  um 46.9 ppm zu höherem Feld verschoben ist und in den Bereich für tetra-koordiniertes Bor fällt. Einen weiteren Hinweis auf die Bildung von **13** liefert das  $^{19}\text{F}$  NMR Spektrum. Das Signal der *o*-F Atome der  $\text{C}_6\text{F}_5$  Substituenten wird bei  $\delta = -136.0$  gefunden und ist damit im Vergleich zu **11** ( $\delta = -131.4$ ) deutlich hochfeld verschoben. Im  $^{14}\text{N}$  NMR Spektrum findet man drei Signale für die Stickstoffatome der beiden äquivalenten Azidgruppen bei  $\delta = -140$  ( $\text{N}_\beta$ ),  $-210$  ( $\text{N}_\gamma$ ),  $-310$  ( $\text{N}_\alpha$ ).

Stellvertretend für die in dieser Arbeit dargestellten Pentafluorphenyl substituierten Borazide ist in Abb. 9 das  $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$  und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR Spektrum von **13** übereinanderliegend abgebildet.

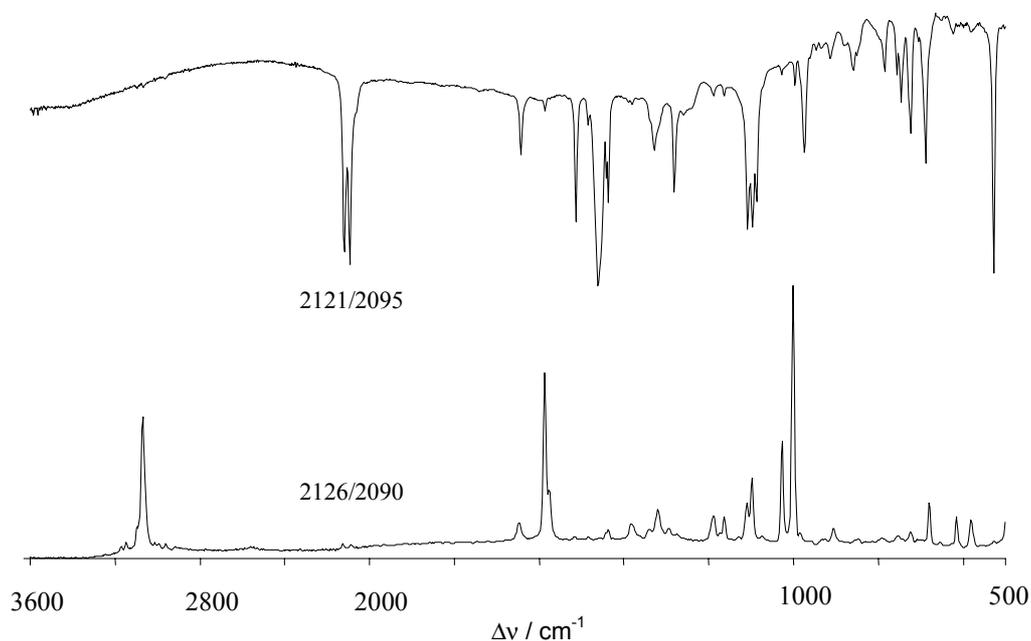


**Abb. 9:** Oben:  $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$  NMR Spektrum; unten:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR Spektrum von **13**.

Im  $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$  NMR Spektrum erscheinen die drei Signale der  $\text{C}_6\text{F}_5$  Substituenten als Singuletts bei  $\delta = 148.2$  (s, C-2),  $139.5$  (s, C-4),  $137.2$  (s, *m*-C). Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR Spektrum sind diese

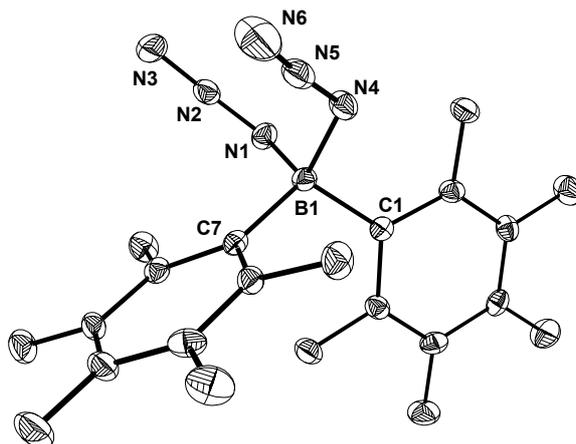
Signale aufgrund der  $^{13}\text{C}$ - $^{19}\text{F}$  Kopplung zu Dubletts von Multipletts aufgespalten, wobei die  $^1J_{\text{CF}}$  Kopplungskonstanten leicht ermittelt werden können. Für **13** betragen sie 250.2 Hz für die *o*-C, 251.7 Hz für die *p*-C und 253.3 Hz für die *m*-C Atome. Das Signal für die am Boratom gebundenen Kohlenstoffatome wird als sehr breites Signal bei  $\delta = 119$  gefunden. Die anderen vier Signale stammen vom  $[\text{Ph}_4\text{P}]$ -Kation. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR Spektrum sind die Signale aufgrund der  $^{13}\text{C}$ - $^{31}\text{P}$  Kopplung zu Dubletts aufgespalten, während im  $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$  NMR Spektrum die Signale zu Dubletts ( $^1J_{\text{CH}}$ ) von Multipletts aufspalten.

Die Schwingungsspektren (IR/Raman) von **13** sind in Abb. 10 dargestellt. Im IR Spektrum werden  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$  bei 2121 bzw. 2095  $\text{cm}^{-1}$  als Banden sehr starker Intensität gefunden, während sie im Raman Spektrum als Banden sehr schwacher Intensität bei 2126 bzw. 2090  $\text{cm}^{-1}$  erscheinen. Wie bei allen Phenyl substituierten Boraziden, ist  $\nu_{\text{sym}}\text{-N}_3$  nicht charakteristisch und kann daher in den linienreichen Spektren nicht ohne weiteres zugeordnet werden. <sup>[53]</sup>



**Abb. 10:** Oben: IR Spektrum; unten: Raman Spektrum von **13**.

Durch Umkristallisieren aus einer Mischung aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Hexan konnten Einkristalle erhalten werden, die röntgenographisch untersucht wurden und die Bildung von **13** beweisen (Abb. 11).



**Abb. 11:** ORTEP Darstellung der Molekülstruktur des  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{B}(\text{N}_3)_2]$ -Anions von **13**. Das  $[\text{Ph}_4\text{P}]$ -Kation wurde zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Thermische Ellipsoide entsprechen 25 % Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ( $^\circ$ ): B(1)–N(1) 1.562(4), B(1)–N(4) 1.574(4), N(1)–N(2) 1.214(4), N(2)–N(3) 1.140(4), B(1)–C(1) 1.627(4), B(1)–C(7) 1.633(5); N(1)–N(2)–N(3) 176.5(3), B(1)–N(1)–N(2) 117.3(2), B(1)–N(4)–N(5) 120.6(3), N(1)–B(1)–N(4) 107.6(3), N(1)–B(1)–C(1) 105.3(2), C(1)–B(1)–C(7) 113.4(3).

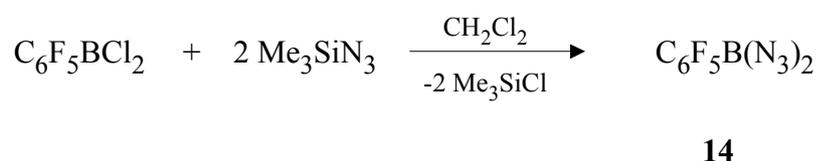
**13** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pna2_1$  mit  $Z = 4$ . Die  $[\text{Ph}_4\text{P}]$ -Kationen und  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{B}(\text{N}_3)_2]$ -Anionen sind räumlich voneinander getrennt, so daß zwischen ihnen erwartungsgemäß keine Wechselwirkungen existieren. Das Boratom im  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{B}(\text{N}_3)_2]$ -Anion ist tetraedrisch von den Substituenten umgeben. Die B–N Abstände (1.562(4) Å, 1.574(4) Å) haben B–N Einfachbindungscharakter sind vergleichbar mit der entsprechenden Länge in **9**. In den kovalent gebundenen Azidgruppen sind die  $\text{N}_\alpha$ – $\text{N}_\beta$  (1.21 Å) Abstände länger als diejenigen von  $\text{N}_\beta$ – $\text{N}_\gamma$  (1.14 Å), welche N–N Dreifachbindungscharakter zeigen. Die Azidgruppen (N–N–N  $175^\circ$ ) sind dabei gewinkelt an dem Boratom angeordnet (B–N–N  $119^\circ$ ) und die gefundenen B–C Abstände (1.63 Å) geringfügig länger als die in **11a** (1.61 Å).

### 3.4 Pentafluorphenylbordiaxid $C_6F_5B(N_3)_2$

#### 3.4.1 Darstellung und Charakterisierung

Da die Umsetzung von  $(C_6F_5)_2BCl$  mit  $Me_3SiN_3$  zu dimerem  $(C_6F_5)_2BN_3$  (**11a**) führte, sollte nun Pentafluorphenylbordiaxid (**14**) dargestellt und strukturell untersucht werden. Für die Darstellung von **14** wurde  $C_6F_5BCl_2$  nach der bewährten Methode mit zwei Äquivalenten  $Me_3SiN_3$  umgesetzt (Gl. 20).  $C_6F_5BCl_2$  wurde nach einer geringfügig modifizierten Literaturvorschrift aus  $(C_6F_5)_2SnMe_2$  und zwei Äquivalenten  $BCl_3$  in Hexan durch 14-tägiges Rühren bei Raumtemperatur dargestellt. <sup>[50]</sup>

#### Gl. 20:



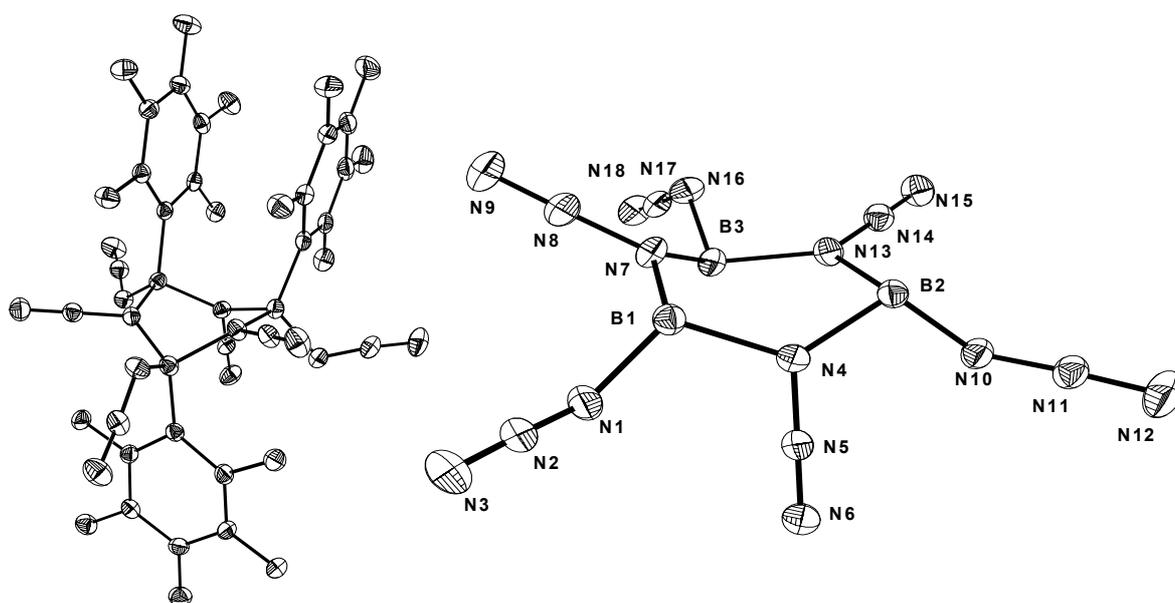
Trimeres Pentafluorphenylbordiaxid (**14a**) wird als explosiver, stark hydrolyseempfindlicher, niedrig schmelzender Feststoff (Smp. 35–37 °C) erhalten, der im Gegensatz zu **11a** in Benzol, Toluol und  $CH_2Cl_2$  löslich ist.

Das  $^{11}B$  NMR Spektrum von **14** zeigt ein zu  $C_6F_5BCl_2$  ( $^{11}B$  NMR:  $\delta = 51.5$ ) und **11** ( $^{11}B$  NMR:  $\delta = 43.9$ ) hochfeld verschobenes Signal bei  $\delta = 34.6$ . Dieser Wert ist annähernd identisch mit dem von  $PhB(N_3)_2$  ( $\delta = 36.4$ ). <sup>[59]</sup> Das  $^{19}F$  NMR Spektrum zeigt die drei Signale des Pentafluorphenylsubstituenten bei  $\delta = -131.7$  (*o*-F),  $-147.7$  (*p*-F),  $-160.6$  (*m*-F), das  $^{14}N$  NMR Spektrum drei Signale für die zwei äquivalenten, kovalent gebundenen Azidgruppen bei  $\delta = -149$  ( $N_\beta$ ),  $-168$  ( $N_\gamma$ ) und  $-277$  ( $N_\alpha$ ). Im  $^{13}C\{^{19}F\}$  NMR kann neben den drei Signalen bei  $\delta = 146.6$  (*o*-C),  $142.2$  (*p*-C),  $136.4$  (*m*-C) auch das Signal des Bor gebundenen Kohlenstoffs  $\delta = 103$  (br, CB) eindeutig zugeordnet werden, das in den drei bisher in der Literatur beschriebenen Diazidoboranen  $RB(N_3)_2$  (R = Ph, *t*Bu.,  $(Me_3Si)_3C$ ) nicht beobachtet werden konnte. <sup>[59]</sup>

Erste Hinweise darauf, daß **14a** (trimeres **14**) im Feststoff oligomer vorliegt, wird wieder in den Schwingungsspektren gefunden. In der für  $\nu_{asym}N_3$  charakteristischen Region findet man drei Banden bei 2200, 2180, 2135  $cm^{-1}$  (IR) und 2206, 2169, 2135  $cm^{-1}$  (Raman). Dabei

fallen die zu höheren Wellenzahlen verschobenen Banden bei 2200 bzw. 2206  $\text{cm}^{-1}$  auf, die in den Bereich von verbrückenden Aziden fallen, wie sie für die trimeren Bordihalogenaziden und **11a** gefunden wurden.

Um die aus den Schwingungsspektren abgeleitete Vermutungen zu bestätigen, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt, die das Vorliegen von trimeren  $\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{N}_3)_2$  Einheiten zeigt (Abb. 12).



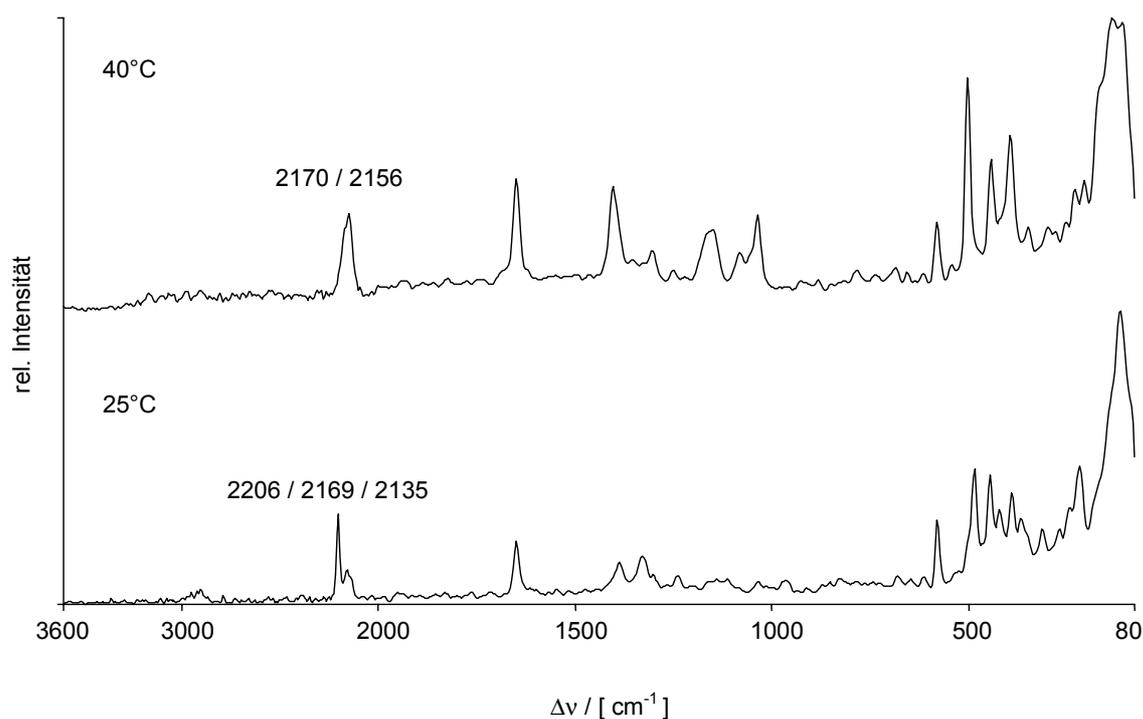
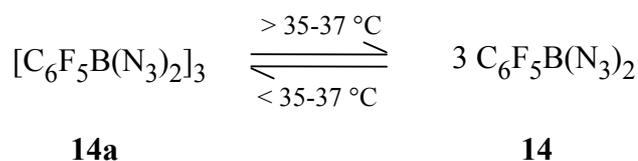
**Abb. 12:** Links: ORTEP Darstellung der Molekülstruktur von **14a**. Thermische Ellipsoide entsprechen 25 % Wahrscheinlichkeit. Rechts: Darstellung der  $\text{B}(\text{N}_3)_2$ -Einheit von **14a**, die den  $\text{B}_3\text{N}_3$  Heterozyklus darstellt, zeigt. Ausgewählte Abstände ( $\text{\AA}$ ) und Winkel ( $^\circ$ ): B(1)–N(1) 1.501(3), N(1)–N(2) 1.229(3), N(2)–N(3) 1.129(2), B(1)–N(4) 1.602(3), B(1)–N(7) 1.602(3), N(4)–N(5) 1.271(2), N(5)–N(6) 1.108(2), C(1)–B(1) 1.619(3); N(1)–N(2)–N(3) 174.6(2), N(4)–N(5)–N(6) 178.8(2), B(1)–N(1)–N(2) 121.4(2), B(1)–N(4)–N(5) 115.8(2), N(7)–B(1)–N(4) 98.5(2), B(1)–N(4)–B(2) 125.8(2).

Der Triazatriborata  $\text{B}_3\text{N}_3$  Heterozyklus zeigt eine leicht verzerrte Wannen-Konformation, die mit der in  $(\text{BCl}_2\text{N}_3)_3$  vergleichbar ist.<sup>[40]</sup> Aus den Bindungslängen und Winkel lassen sich für **14a** deutlich die Unterschiede zwischen verbrückenden und terminalen Azidgruppen erkennen. Die  $\text{B}-\text{N}_{\text{Ring}}$  Bindungslängen sind 1.60  $\text{\AA}$  und damit länger als die  $\text{B}-\text{N}$  Abstände für die terminalen Azidgruppen (1.50  $\text{\AA}$ ). Einen weiteren Unterschied kann man in den  $\text{N}-\text{N}$  Abständen in den Azidgruppen erkennen. Der  $\text{N}_\beta-\text{N}_\gamma$  Abstand in den verbrückenden

Azidengruppen (1.11 Å) ist kürzer als in den terminalen Azidgruppen (1.13 Å) und kommt damit einer *N*-Diazoniumstruktur mit einem hohen N–N Dreifachbindungsanteil näher. Während die verbrückenden Azidgruppen annähernd linear sind (178–179°), sind die terminalen Azidgruppen stärker gewinkelt (175°).

[C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>B(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (**14a**) hat einen auffallend niedrigen Schmelzpunkt, was eine Dissoziation in die Monomere C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>B(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**14**) nahelegt. Für diese Untersuchung scheint die Raman Spektroskopie gut geeignet, da ein Verschwinden von  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$  bei hohen Wellenzahlen (2206 cm<sup>-1</sup>) eine Dissoziation belegen kann. Das Raman Spektrum von **14a** bei 25 °C und oberhalb des Schmelzpunktes bei 40 °C ist in (Abb. 13) dargestellt. Um Explosionen während des Aufheizens zu vermeiden wurde die Probe langsam (2 °C / Minute) geschmolzen.

Wie aus Abb. 13 ersichtlich, kann in dem Bereich von  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$  eine deutliche Veränderung beobachtet werden. Die Bande, die der asymmetrischen Valenzschwingung der verbrückenden Azide zugeordnet wird, verschwindet und man beobachtet zwei neue Banden bei 2170 bzw. 2156 cm<sup>-1</sup>, die in den Bereich von  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$  terminaler Azide fallen und eine Dissoziation von **14a** in **14** belegen. Eine analoge Untersuchung an **11a** ist nicht möglich, da am Schmelzpunkt Zersetzung erfolgt.



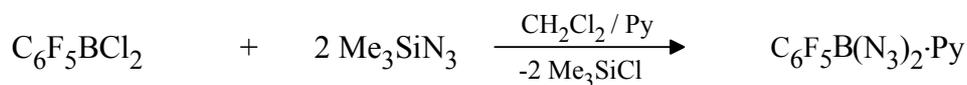
**Abb. 13:** Raman Spektrum von festem **14a** (unten), flüssigem **14** (oben).

### 3.4.2 Säure-Base Reaktionen

#### 3.4.2.1 Umsetzung mit Pyridin

Die Umsetzung von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{BCl}_2$  mit zwei Äquivalenten  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  wurde auch in der Anwesenheit von Pyridin durchgeführt, wobei das Säure-Base Addukt  $\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{N}_3)_2\cdot\text{Py}$  (**15**) erhalten wurde (Gl. 21). Wie im schon für **12** beschrieben, kann **15** auch durch die Reaktion von **14** mit äquimolaren Pyridin synthetisiert werden.

## Gl. 21:

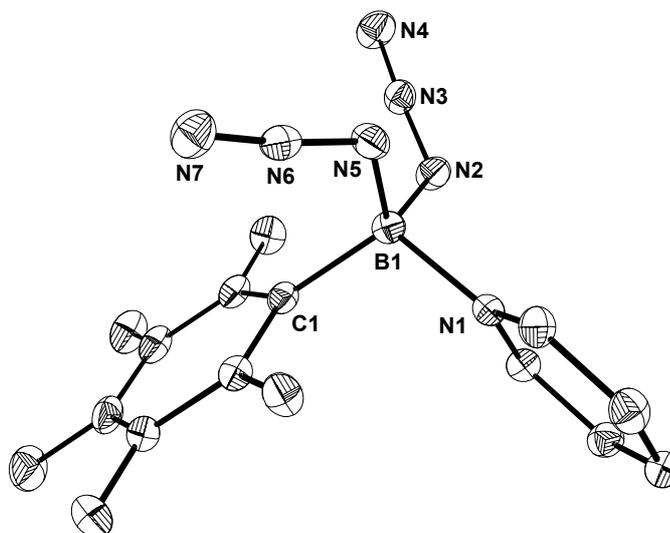
**15**

**15** wird als kristalliner Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 88-90 °C erhalten, dessen Lösungsverhalten mit dem von **12** identisch ist. Im Gegensatz zu **12** verpufft **15** wenn man Proben in die Flamme hält.

Im  $^{11}\text{B}$  NMR Spektrum wird ein Signal für tetra-koordiniertes Bor bei  $\delta = 1.4$  gefunden, das verglichen mit denen in der Literatur beschriebenen Diazidoboran-Pyridin Addukten *t*-BuB(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Py ( $\delta = 5.7$ ) und PhB(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Py ( $\delta = 4.1$ ) um wenige ppm zu höherem Feld verschoben ist. Für die Stickstoffatome der Azidgruppe finden sich im  $^{14}\text{N}$  NMR Spektrum die Signale bei  $\delta = -143$  (N<sub>β</sub>),  $-201$  (N<sub>γ</sub>),  $-316$  (N<sub>α</sub>); das Signal des koordinierten Pyridins wird als breites Signal bei  $\delta = -145$  (N-Py) gefunden. Im IR Spektrum werden  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$  als sehr starke Banden bei 2147 und 2130 cm<sup>-1</sup> (Gleich- und Gegentaktschwingung für zwei N<sub>3</sub>) gefunden. Im Raman Spektrum findet man diese Banden mit sehr schwacher Intensität bei gleichen Wellenzahlen.

Durch Umkristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden Einkristalle erhalten, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren (Abb. 14).

Das Boratom in **15** ist von den vier Substituenten tetraedrisch umgeben. Die B–N Abstände (1.537(3), 1.546(3) Å) sind kürzer als der entsprechende Abstand in **9** (1.588(3) Å) und haben B–N Einfachbindungscharakter. In den kovalent gebundenen Azidgruppen sind die N<sub>α</sub>–N<sub>β</sub> Abstände (1.21 Å) länger als die N<sub>β</sub>–N<sub>γ</sub> Abstände (1.14 Å). Der koordinative B(1)–N(1) Abstand (1.612(3) Å) ist erwartungsgemäß länger als die B–N<sub>Azid</sub> Abstände. Der B(1)–C(1) Abstand ist 1.633(3) Å und damit etwas länger als der in **14a** (1.62 Å) und **11a** (1.61 Å). Die gewinkelten Azidgruppen (N–N–N 173.9°) sind am Boratom annähernd in einem 120° Winkel angeordnet (B–N–N 121.3°).



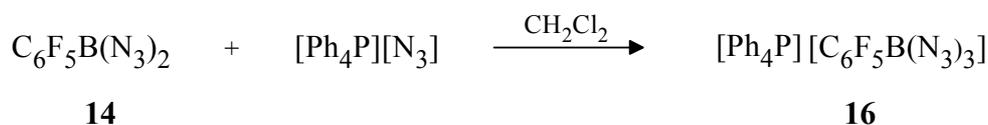
**Abb. 14:** ORTEP Darstellung der Molekülstruktur von **15**. Thermische Ellipsoide entsprechen 25 % Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): B(1)–N(2) 1.537(3), B(1)–N(5) 1.546(3), N(2)–N(3) 1.211(3), N(3)–N(4) 1.130(3), B(1)–N(1) 1.612(3), B(1)–C(1) 1.633(3); N(2)–N(3)–N(4) 174.3(2), B(1)–N(2)–N(3) 121.0(2), N(1)–B(1)–N(2) 101.6(2), N(2)–B(1)–N(5) 109.5(2).

### 3.4.2.2 Umsetzung mit [Ph<sub>4</sub>P][N<sub>3</sub>]

Durch Umsetzung von **14a** mit ionischen Aziden soll untersucht werden, ob analog Gl. 19 Pentafluorphenyltriazidoborat **16** zugänglich ist. Prinzipiell würden sich für die Umsetzung alle ionischen Azide der Form R<sup>+</sup>N<sub>3</sub><sup>-</sup> (z. B. R = Na, K, [Me<sub>4</sub>N], [Ph<sub>4</sub>P]) eignen. Die Reaktion wird auch in diesem Fall mit [Ph<sub>4</sub>P][N<sub>3</sub>] durchgeführt, da die vier Phenylgruppen die Löslichkeit des Salzes in vielen organischen Standardlösungsmitteln sicher stellen.

*In situ* aus C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>BCl<sub>2</sub> und zwei Äquivalenten Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> hergestelltes **14** wurde mit äquimolaren Mengen [Ph<sub>4</sub>P][N<sub>3</sub>] in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umgesetzt (Gl. 22).

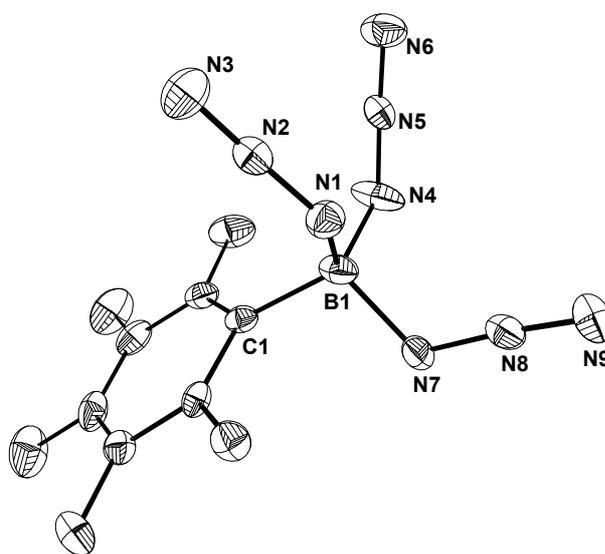
## Gl. 22:



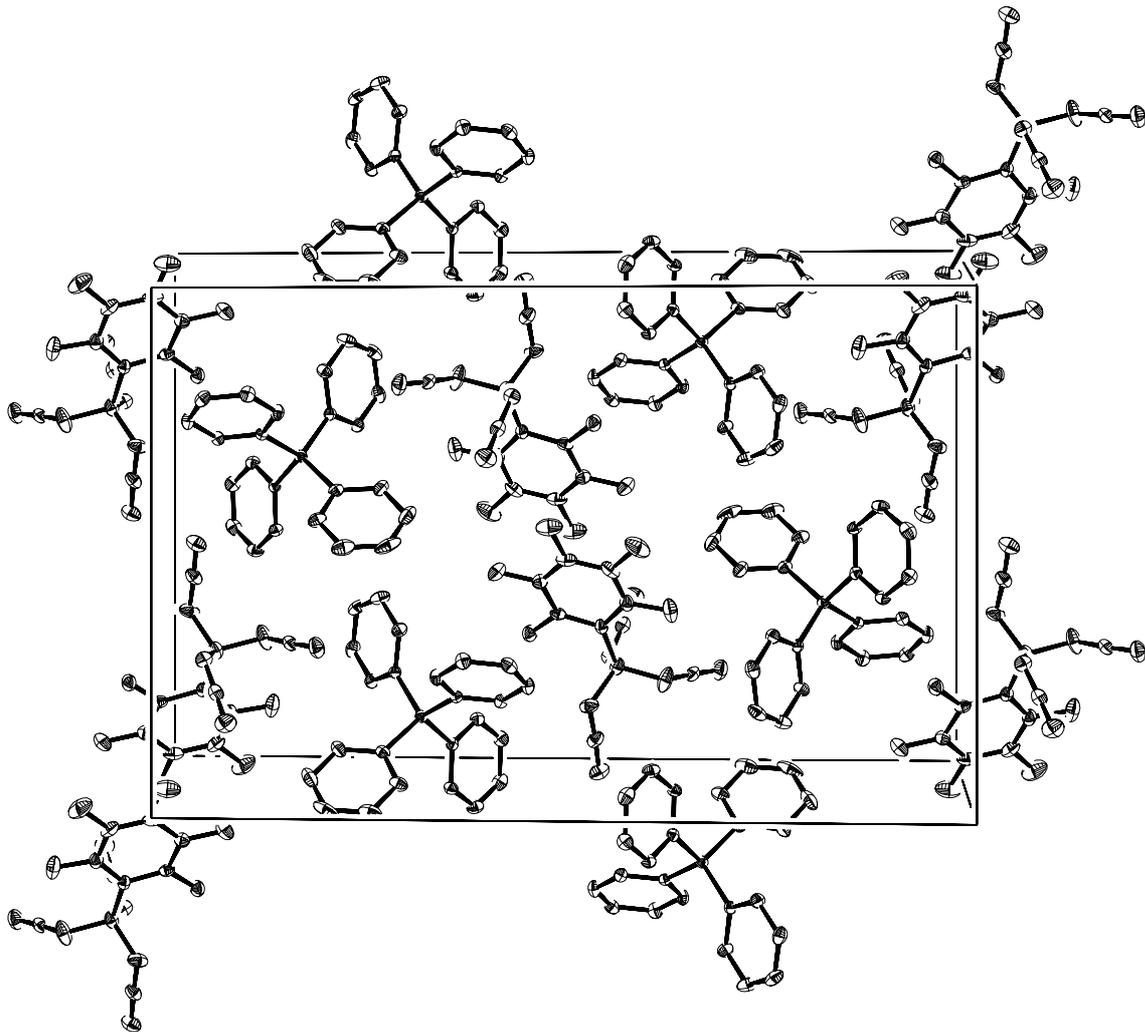
Es wird eine sofortige Reaktion beobachtet, da das in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  schwerlösliche  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{N}_3]$  nach wenigen Sekunden in Lösung geht. **16** wird als farbloser, nicht explosiver Feststoff erhalten, der in organischen Lösungsmittel wie Toluol, Benzol,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Acetonitril und  $\text{Et}_2\text{O}$  gut löslich ist. Im Gegensatz zu **13** hydrolysiert **16** an die Luft gebracht augenblicklich. Dieses Verhalten kann gut mit den Eigenschaften der Pyridin-Addukte des Typs  $\text{Ph}_{3-n}\text{B}(\text{N}_3)_n \cdot \text{Py}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) verglichen werden. Während die Verbindungen mit  $n = 1, 2$  weniger hydrolyseempfindlich sind, kann das hoch azidierte  $\text{B}(\text{N}_3)_3 \cdot \text{Py}$  nur unter strengem Ausschluß von Feuchtigkeit gehandhabt werden.<sup>[10]</sup> Die erhaltenen spektroskopischen Daten sind gut mit denen für **13** gefundenen vergleichbar. Das  $^{11}\text{B}$  NMR Spektrum zeigt für das tetra-substituierte Boratom ein Signal bei  $\delta = -1.0$ , im  $^{19}\text{F}$  NMR Spektrum wird für die *o*-F Atome des  $\text{C}_6\text{F}_5$  Substituenten ein Signal bei  $\delta = -135.8$ , im  $^{14}\text{N}$  NMR Spektrum drei Signale für die kovalent gebundenen Azidgruppen bei  $\delta = -140$  ( $50, \text{N}_\beta$ ),  $-208$  ( $90, \text{N}_\gamma$ ),  $-310$  ( $600, \text{N}_\alpha$ ) gefunden. Aufgrund der hohen Löslichkeit von **16** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  konnte in einer längeren Messung (drei Tage) ein  $^{15}\text{N}$  NMR Spektrum aufgenommen werden, so daß die genauen chemischen Verschiebungen der Stickstoffatome bei  $\delta = -140.1$  ( $\text{N}_\beta$ ),  $-207.8$  ( $\text{N}_\gamma$ ),  $-311.0$  ( $\text{N}_\alpha$ ) ermittelt wurden. Im IR Spektrum werden für  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$  sehr starke Banden bei  $2132$  und  $2109 \text{ cm}^{-1}$ , im Raman Spektrum drei sehr schwache Banden bei  $2143$ ,  $2131$  und  $2115 \text{ cm}^{-1}$  gefunden.

Eine durchgeführte Röntgenstrukturanalyse bestätigt schließlich die Bildung des Triazidoborates **16** (Abb. 15). Einkristalle wurden durch langsames Kühlen einer  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$  (10:1) Mischung gewonnen. **16** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die relativ hohe kinetische Stabilität von **16** kann durch die Anwesenheit der großen und sperrigen  $[\text{Ph}_4\text{P}]$ -Kationen erklärt werden, welche die  $[\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{N}_3)_3]$ -Anionen räumlich trennen und damit eine hohe Aktivierungsbarriere für den exothermen Zerfall bilden (Abb. 16). Diese Beobachtung wurde z. B. auch bei  $[\text{I}(\text{N}_3)_2]^-$ ,<sup>[60]</sup>  $[\text{Au}(\text{N}_3)_4]^-$ ,<sup>[61]</sup>  $[\text{As}(\text{N}_3)_6]^-$ <sup>[62]</sup> und  $[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]^-$ <sup>[63]</sup> gemacht, die trotz des hohen Azidierungsgrades als Tetraphenylphosphoniumsalze thermisch stabil sind.

Das Boratom wird von den drei Azidgruppen und dem C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> Substituenten tetraedrisch umgeben. Die B–N Abstände (1.55 Å) sind vergleichbar mit den entsprechenden Längen in **13** (1.57 Å). Erwartungsgemäß sind die drei nicht linearen Azidgruppen (175.2°) gewinkelt am Boratom angeordnet (B–N–N 120.5°), wobei die N<sub>α</sub>–N<sub>β</sub> (1.21 Å) Abstände länger als die N<sub>β</sub>–N<sub>γ</sub> (1.13 Å) Abstände sind. Die gefundenen Bindungslängen sind dabei innerhalb der Standardabweichung fast identisch mit den in **13**.



**Abb. 15:** ORTEP Darstellung der Molekülstruktur des [C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>B(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]-Anions von **16**. Das [Ph<sub>4</sub>P]-Kation wurde zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Thermische Ellipsoide entsprechen 25 % Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): B(1)–N(1) 1.552(6), B(1)–N(4) 1.550(7), B(1)–N(7) 1.545(7), N(1)–N(2) 1.208(5), N(2)–N(3) 1.132(5), B(1)–C(1) 1.619(7); N(1)–N(2)–N(3) 174.6(4), B(1)–N(1)–N(2) 121.0(4), N(1)–B(1)–N(4) 109.9(4), N(1)–B(1)–N(7) 107.2(4), N(4)–B(1)–N(7) 106.6(4), N(1)–B(1)–C(1) 112.5(4), N(7)–B(1)–C(1) 107.0(4).



**Abb. 16:** Darstellung der Elementarzelle von **16**, bei der die räumliche Trennung von Kationen und Anionen verdeutlicht wird. Blick entlang der a-Achse.

### 3.5 Übersicht der charakteristischen Daten Pentafluorphenyl-substituierter Borazide

Im Rahmen dieser Arbeit konnten alle möglichen Kombinationen Pentafluorphenyl-substituierter Borazide sowie deren Pyridin-Addukte dargestellt und charakterisiert werden. Die charakteristischen spektroskopischen Daten sowie die wichtigsten Bindungslängen sind zur besseren Übersicht in Tabelle 3 und Tabelle 4 zusammengefasst. Die Darstellung und Charakterisierung von  $[\text{Me}_4\text{N}][(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BN}_3]$  (**35**) wird in 3.7.3 beschrieben.

**Tabelle 3:** Übersicht der charakteristischen spektroskopischen Daten sowie die Schmelzpunkte Pentafluorphenyl-substituierter Borazide.

	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{19}\text{F}$ ( <i>o</i> -F)	$\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] IR/ Raman	Smp. [ $^{\circ}\text{C}$ ]
$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BN}_3^-$ ( <b>35</b> ) <sup>1</sup>	-9.0	-135.3	2113/2118	179–180
$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BN}_3]_2$ ( <b>11a</b> ) <sup>2</sup>	43.9	-131.4	2202/2208	76–80
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ ( <b>12</b> )	-0.5	-134.1	2137/2138	80–82
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{B}(\text{N}_3)_2^-$ ( <b>13</b> ) <sup>3</sup>	-3.0	-136.0	2121, 2095/2126, 2090	113–115
$[\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{N}_3)_2]_3$ ( <b>14a</b> ) <sup>2,4</sup>	34.6	-131.7	2200, 2180, 2142/ 2206, 2169, 2135	35–37
$\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Py}$ ( <b>15</b> )	1.4	-135.4	2146, 2130/2146, 2130	88–90
$\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{N}_3)_3^-$ ( <b>16</b> ) <sup>3</sup>	-1.0	-135.8	2132, 2109/ 2143, 2131, 2115	98–101

<sup>1</sup> als  $[\text{Me}_4\text{N}]$ -Salz

<sup>2</sup> in Lösung monomer

<sup>3</sup> als  $[\text{Ph}_4\text{P}]$ -Salz

<sup>4</sup> Raman (40  $^{\circ}\text{C}$ ): 2170, 2156 ( $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$ )

**Tabelle 4:** Übersicht über die wichtigsten Bindungslängen [Å] und Winkel [°] röntgenographisch untersuchter Pentafluorphenyl-substituierter Borazide. <sup>1</sup>

	B–N	N <sub>α</sub> –N <sub>β</sub>	N <sub>β</sub> –N <sub>γ</sub>	N–N–N	B–N–N
(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> BN <sub>3</sub> <sup>–</sup> ( <b>35</b> ) <sup>2</sup>	1.584(4)	1.206(4)	1.137(4)	176.2(3)	122.4(3)
[(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> BN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>11a</b> )	1.60	1.24	1.11	178	130
(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> B(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>–</sup> ( <b>13</b> ) <sup>3</sup>	1.57	1.21	1.14	176	119
[C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> B(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> ( <b>14a</b> ) <sup>4</sup>	1.50	1.23	1.13	175	121
	1.60	1.27	1.11	179	116
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> B(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·Py ( <b>15</b> ) <sup>5</sup>	1.54	1.21	1.13	174	121
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> B(N <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>–</sup> ( <b>16</b> ) <sup>3</sup>	1.55	1.21	1.13	175	121

<sup>1</sup> für **11a**, **13**, **14a**, **15**, **16** Mittelwerte

<sup>2</sup> als [Me<sub>4</sub>N]-Salz

<sup>3</sup> als [Ph<sub>4</sub>P]-Salz

<sup>4</sup> obere Zeile: terminale Azidgruppen; untere Zeile: verbrückende Azidgruppen.

<sup>5</sup> B–N<sub>Py</sub> 1.612(3) Å.

## 3.6 Fluorphenyl substituierte Borazide

### 3.6.1 Allgemeines

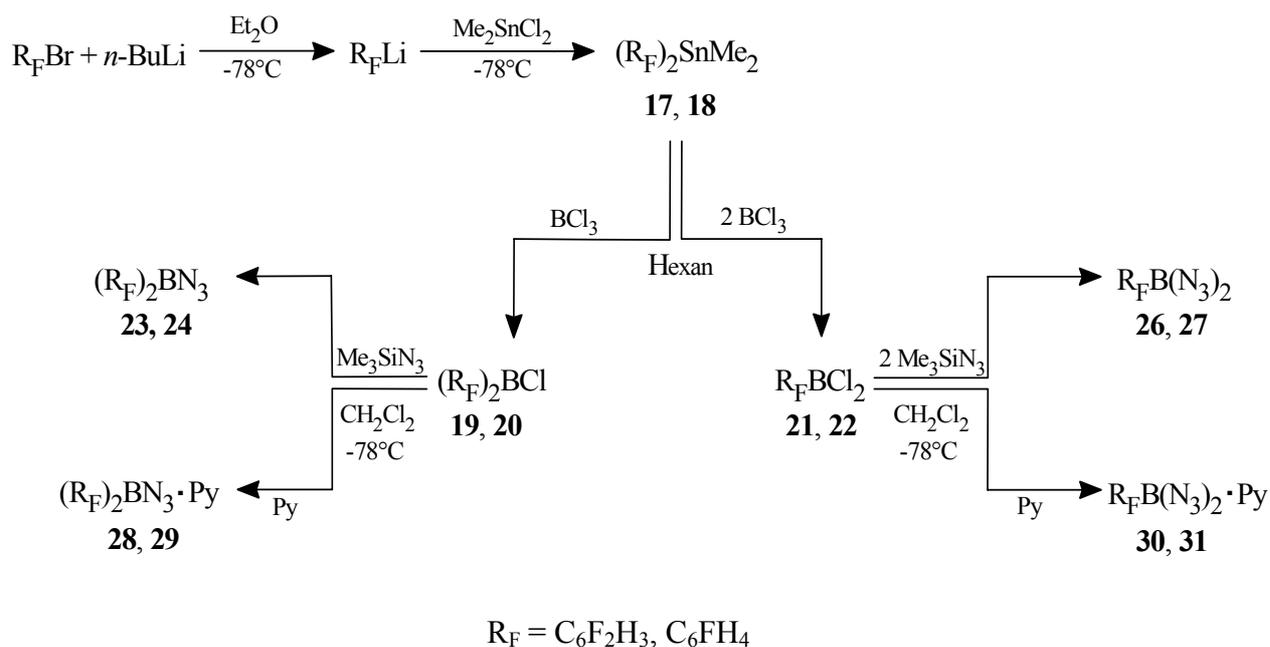
Wie in den Abschnitten 3.3.1 und 3.4.1 beschrieben, liegen die Pentafluorphenyl substituierten Borazide (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3-n</sub>B(N<sub>3</sub>)<sub>n</sub> [n = 1 (**11a**), 2 (**14a**)] im Festkörper als Oligomere vor. Nun sollten Borazide/diazide und ihre Pyridin-Addukte mit anderen schwächer elektronenziehenden fluorhaltigen Phenyl-Substituenten dargestellt und der Einfluß dieser Gruppen auf die Struktur der erhaltenen Borazide untersucht werden. Als Substituenten wurden 2,6-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 2-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, und 2,4,6-(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> gewählt. <sup>[64]</sup>

Während die Chemie der Phenyl-substituierten Borazide umfassend in der Literatur untersucht wurde, <sup>[10, 11, 17]</sup> ist die Chemie der Borazide mit fluorhaltigen Substituenten auf wenige Beispiele beschränkt. Neben den bereits diskutierten Verbindungen **10** und **11a** war zu Beginn der Arbeit nur (3-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(Ph)BN<sub>3</sub> beschrieben. <sup>[65]</sup>

### 3.6.2 Synthesestrategie

Wie in den vergangenen Kapiteln gezeigt, sind Chlorborane als Edukte für den Aufbau von Boraziden gut geeignet. Während die Synthese der Trisborane (R<sub>F</sub>)<sub>3</sub>B (R<sub>F</sub> = 2-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2,6-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) in der Literatur beschrieben wurden, <sup>[66]</sup> sind die entsprechenden Chlorborane (R<sub>F</sub>)<sub>2</sub>BCl und Dichlorborane R<sub>F</sub>BCl<sub>2</sub> (R<sub>F</sub> = 2,6-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 2-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) unbekannt. Kürzlich wurde über die Synthese einer Serie von Difluorboranen RBF<sub>2</sub> (R = C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, 2-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2,6-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 3,5-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 2,4,6-F<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, 3,4,5-F<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, 2,3,5-F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H) berichtet. RBF<sub>2</sub> wurden durch Reaktion von K[RBF<sub>3</sub>] mit BF<sub>3</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dargestellt. <sup>[67, 68, 69]</sup> Zur Darstellung von (R<sub>F</sub>)<sub>2</sub>BCl und R<sub>F</sub>BCl<sub>2</sub> wurde hier eine andere Synthesestrategie gewählt (Schema 3).

#### Schema 3: Synthesestrategie zum Aufbau der Borazide, Bordiazide und deren Pyridin-Addukte.



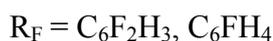
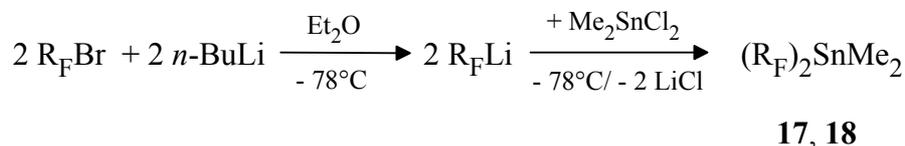
Dabei sollten zuerst die Chlorborane  $(R_F)_2BCl$  [ $C_6F_2H_3$  (**19**),  $C_6FH_4$  (**20**)] und Dichlorborane  $R_FBCl_2$  [ $C_6F_2H_3$  (**21**),  $C_6FH_4$  (**22**)] in einer zweistufigen Synthese durch Reaktion der Phenylübertragungsreagentien  $(R_F)_2SnMe_2$  [ $C_6F_2H_3$  (**17**),  $C_6FH_4$  (**18**)] mit  $BCl_3$  hergestellt werden. Durch Reaktion von  $(R_F)_2BCl$  (**19**, **20**) und  $R_FBCl_2$  (**21**, **22**) mit  $Me_3SiN_3$  sollten dann die Borazide  $(R_F)_2BN_3$  (**23**, **24**) und  $R_FB(N_3)_2$  (**26**, **27**) leicht zugänglich sein.

$2,4,6-[(CF_3)_3C_6H_2]_2BCl$  ist nach Literaturvorschrift durch Reaktion von  $2,4,6-(CF_3)_3C_6H_2Li$  mit  $BCl_3$  erhältlich. <sup>[70]</sup>

### 3.6.3 Darstellung und Charakterisierung von $(R_F)_2SnMe_2$

In Anlehnung an die Darstellung von  $(C_6F_5)_2SnMe_2$  <sup>[51, 71]</sup> wird eine Lösung aus  $C_6F_2H_3Br$  in Diethylether bei  $-78\text{ }^\circ C$  mit äquimolaren Mengen  $n-BuLi$  versetzt. Das erzeugte  $C_6F_2H_3Li$  Reagenz wird dann *in situ* mit  $Me_2SnCl_2$  umgesetzt, wobei unter  $LiCl$ -Abspaltung **17** in fast quantitativer Ausbeute erhalten wird (Gl. 23).

**Gl. 23:**



Während  $C_6F_2H_3Br$  mit  $n-BuLi$  glatt zu  $C_6F_2H_3Li$  reagiert, muß bei der Synthese von  $C_6FH_4Li$  stark auf die Reaktionsbedingungen geachtet werden, da  $C_6FH_4Li$  leicht unter  $LiF$  Abspaltung Arine bildet, die unter Reaktion mit  $C_6FH_4Br$  Biphenyle bilden. <sup>[72, 73, 74]</sup> Die Synthese von **18** gelingt nur, wenn zu einer auf  $-78\text{ }^\circ C$  gekühlten Lösung aus  $n-BuLi$  in Diethylether  $C_6FH_4Br$  sehr langsam getropft wird, so daß in dem Reaktionsgefäß nie ein großer Überschuß an  $C_6FH_4Br$  vorhanden ist. Unter diesen Reaktionsbedingungen ist es möglich, **18** in 55 % Ausbeute zu erhalten.

Die bisher nicht beschriebenen  $(R_F)_2SnMe_2$  (**17**, **18**) sind in allen gängigen organischen Lösungsmittel löslich und hydrolysieren nur sehr langsam an der Luft. In den  $^{19}F$  NMR Spektren werden die Signale bei  $\delta = -92.7$  (**17**) und  $\delta = -94.4$  (**18**) gefunden. Aufgrund der Kopplung zu den *o*-Fluor Atomen der Substituenten, wird im  $^{119}Sn\{^1H\}$  NMR Spektrum für

**17** ein Quintett bei  $\delta = -78.9$  ( ${}^3J_{\text{SnF}} = 53.2$  Hz) und für **18** ein Triplett bei  $\delta = -58.9$  ( ${}^3J_{\text{SnF}} = 68.2$  Hz) gefunden. Die Resonanzen sind im Vergleich zu den entsprechenden Trimethylstannanen  $\text{R}_\text{F}\text{SnMe}_3$  zu höherem Feld verschoben. <sup>[75]</sup> Die  ${}^{13}\text{C}$  NMR Verschiebungen sowie die  ${}^{13}\text{C}$ - ${}^{19}\text{F}$  Kopplungskonstanten dagegen liegen in dem Bereich, wie sie für  $\text{R}_\text{F}\text{SnMe}_3$  beschrieben sind. <sup>[76]</sup> Im Raman Spektrum werden die charakteristischen Sn-CH<sub>3</sub> Streckschwingungen ( $\nu_{\text{asym}}\text{SnC}/\nu_{\text{sym}}\text{SnC}$ ) <sup>[77]</sup> bei 552 und 533  $\text{cm}^{-1}$  (**17**) und 539, 524  $\text{cm}^{-1}$  (**18**) gefunden. Im IR Spektrum liegen diese Banden bei 543 und 527  $\text{cm}^{-1}$  (**17**) bzw. 538 und 528  $\text{cm}^{-1}$  (**18**). Tabelle 5 faßt die charakteristischen spektroskopischen Daten von  $(\text{R}_\text{F})_2\text{SnMe}_2$  ( $\text{R}_\text{F} = \text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3, \text{C}_6\text{FH}_4$ ) zusammen.

**Tabelle 5:** Charakteristische spektroskopische Daten von  $(\text{R}_\text{F})_2\text{SnMe}_2$  ( $\text{R}_\text{F} = \text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3, \text{C}_6\text{FH}_4$ ).

$(\text{R}_\text{F})_2\text{SnMe}_2$	Raman ( $\nu_{\text{SnC}}$ ) [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\delta$ ${}^{119}\text{Sn}$	$\delta$ ${}^{19}\text{F}$ ( <i>o</i> -F)
$\text{C}_6\text{F}_5$	550, 529	-61.6 (m)	-122.1 (m)
$\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3$ ( <b>17</b> )	552, 533	-78.6 (quin, ${}^3J_{\text{SnF}} = 53.2$ Hz)	-92.7 (m)
$\text{C}_6\text{FH}_4$ ( <b>18</b> )	539, 524	-58.9 (t, ${}^3J_{\text{SnF}} = 68.2$ Hz)	-94.4 (m)

Durch Sublimation (35 °C /  $10^{-2}$  mbar) konnten Einkristalle von **17** erhalten werden, die röntgenographisch untersucht wurden (Abb. 17).

**17** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit  $Z = 4$ . Das Zinn Atom ist von den vier Substituenten tetraedrisch umgeben (C-Sn-C 109.6 °). Die durchschnittlichen Sn-C Abstände sind 2.14 Å, was gut mit den entsprechenden Werten in  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sn}$  (2.14 Å) <sup>[78, 79]</sup> und  $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Sn}$  (2.13 Å) <sup>[80]</sup> verglichen werden kann. In **17** werden vier schwache intramolekulare Sn···F Kontakte gefunden (Sn···F = 3.24 Å), die kürzer als der Sn-F van der Waals Radius (3.640 Å) <sup>[81]</sup>, aber deutlich länger als die Sn···F Kontakte in 2,4,6- $[(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2]_2\text{Sn}$  (2.745 Å) <sup>[82]</sup> sind.



Das bei der Reaktion als Nebenprodukt entstandene  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  kann dabei bis zu 80 % wiedergewonnen und zur Darstellung von neuem  $(\text{R}_F)_2\text{SnMe}_2$  (**17**, **18**) verwendet werden.

$[\text{2,4,6-(CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2]_2\text{BCl}$  wurde nach Literaturvorschrift <sup>[70]</sup> direkt aus  $2,4,6\text{-(CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Li}$  und  $\text{BCl}_3$  synthetisiert. Im Unterschied zu  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$ , das nur bei tiefen Temperaturen gehandhabt werden sollte <sup>[83, 84]</sup>, wird  $2,4,6\text{-}[(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2]\text{Li}$  bei Raumtemperatur durch Reaktion von  $1,3,5\text{-}[(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2]\text{H}$  mit  $n\text{-BuLi}$  *in situ* erzeugt. <sup>[85]</sup>

Während **19** und  $[\text{2,4,6-(CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2]_2\text{BCl}$  sublimierbare Feststoffe sind, wurden **20–22** als destillierbare Flüssigkeiten gewonnen. Bei allen Verbindungen handelt es sich um hydrolyseempfindliche Substanzen, die in allen gängigen organischen Lösungsmittel löslich sind. Im  $^{11}\text{B}$  NMR Spektrum finden sich die Signale für **19**, **20** bei  $\delta = 60.5, 61.0$ . Die Signale für **21** und **22** sind erwartungsgemäß zu etwas höherem Feld verschoben und werden bei  $\delta = 54.0, 53.0$  gefunden. Für  $[\text{2,4,6-(CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2]_2\text{BCl}$  wird im  $^{11}\text{B}$  NMR ein breites Signal bei  $\delta = 46.0$  ( $\nu_{1/2} = 800$  Hz) beobachtet; für die *o*- $\text{CF}_3$  Gruppen werden im  $^{19}\text{F}$  NMR Spektrum zwei Signale bei  $\delta = -57.35, -57.40$  gefunden, welche durch gehinderte Rotation der sperrigen Substituenten zustande kommen.

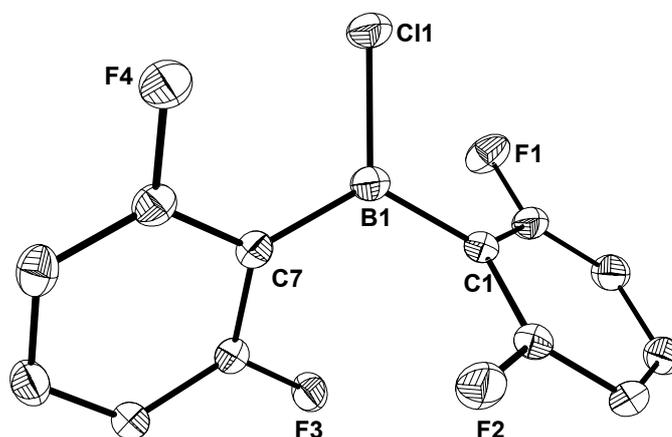
Die charakteristischen Daten von **19–22** im Vergleich zu  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BCl}$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5\text{BCl}_2$  und  $[\text{2,4,6-(CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2]_2\text{BCl}$  sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

**Tabelle 6:** Charakteristische Daten von **19–22**.

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{19}\text{F}$ ( <i>o</i> -F)	Smp. [°C]; Sdp. [°C]/mbar
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BCl}$	56.0	-130.0	75–76; 85 °C/10 <sup>-2</sup>
$(\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3)_2\text{BCl}$ ( <b>19</b> )	60.5	-99.9	58–61; 60 °C/10 <sup>-2</sup>
$(\text{C}_6\text{FH}_4)_2\text{BCl}$ ( <b>20</b> )	61.0	-99.8	56–59 °C/10 <sup>-2</sup>
$[\text{2,4,6-(CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2]_2\text{BCl}$	46.0 <sup>1</sup>	-57.35/ -57.40	62–65
$\text{C}_6\text{F}_5\text{BCl}_2$	51.5	-128.9 (m)	75–76/36
$\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3\text{BCl}_2$ ( <b>21</b> )	54.0	-98.7 (m)	74–76/40
$\text{C}_6\text{FH}_4\text{BCl}_2$ ( <b>22</b> )	53.0	-97.9 (m)	61–65/24

<sup>1</sup>  $\nu_{1/2} = 800$  Hz

Durch Sublimation ( $50\text{ °C}/10^{-2}\text{ mbar}$ ) konnten von **19** Einkristalle erhalten werden, die kristallographisch untersucht wurden (Abb. 18).



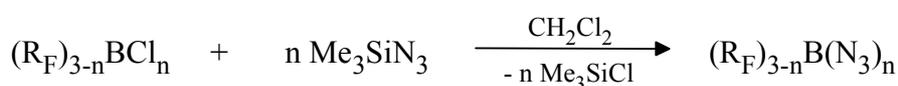
**Abb. 18:** ORTEP Darstellung der Molekülstruktur von **19**. Thermische Ellipsoide entsprechen 25 % Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): B(1)–Cl(1) 1.755(2), B(1)–C(1) 1.561(3), B(1)–C(7) 1.556(3); C(1)–B(1)–Cl(1) 117.6(2), C(7)–B(1)–Cl(1) 119.4(2), C(1)–B(1)–C(7) 123.1(2).

**19** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $Z = 4$ . Die Winkelsumme am Boratom beträgt  $360\text{ °C}$ . Für die B(1)–Cl(1) (1.755(2) Å) sowie die B–C Abstände (1.56 Å) werden ähnliche Werte wie für  $(C_6F_5)_2BCl$  gefunden (1.746(5) Å, 1.56 Å<sup>[86]</sup>). Die BCl Bindung des  $sp^2$  hybridisierten Boratoms ist nur geringfügig länger als in  $BCl_3$  (1.73 Å).<sup>[87]</sup> Obwohl die Difluorphenylsubstituenten wegen sterischer Abstoßung der F(2) und F(3) Atome (F(2), F(3) Abstand 3.10 Å) aus der C(1)–C(7)–B(1)–Cl(1) Ebene gedreht sind, sprechen die gefundenen kurzen B–C Abstände für eine Wechselwirkung zwischen dem Boratom und dem  $\pi$ -System der Arylsubstituenten. Ähnlich kurze B–C Abstände wurden auch bei  $(C_6F_5)_2B(C_{12}F_9)$  (1.56 Å)<sup>[88]</sup> und  $1,2-C_6F_4-[B(C_6F_5)_2]_2$  (1.55 Å)<sup>[89]</sup> beobachtet.

### 3.6.5 Darstellung und Charakterisierung von $(R_F)_2BN_3$ und $R_FB(N_3)_2$ ( $R_F = 2,4,6-[(CF_3)_3C_6H_2]$ , $C_6F_2H_3$ , $C_6FH_4$ ) und $R_FB(N_3)_2$ ( $R_F = C_6F_2H_3$ , $C_6FH_4$ )

Die erhaltenen Chlorborane **19–22** wurden nach der bewährten Methode mit den entsprechenden Mengen an  $Me_3SiN_3$  versetzt, wobei die Borazide  $(C_6F_2H_3)_2BN_3$  (**23**),  $(C_6FH_4)_2BN_3$  (**24**),  $[2,4,6-(CF_3)_3C_6H_2]_2BN_3$  (**25**) und die Bordiazide  $C_6F_2H_3B(N_3)_2$  (**26**) und  $C_6F_2H_3B(N_3)_2$  (**27**) in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten wurden (Gl. 25).

Gl. 25:



$n = 1, 2$

**19–22**

**23, 24, 26, 27**

Während die Reaktion von **19–22** mit  $Me_3SiN_3$  schnell verlaufen, ist die Reaktionszeit von  $[2,4,6-(CF_3)_3C_6H_2]_2BCl$  (14 Tage bei 25 °C,  $^{19}F$  NMR Kontrolle), aufgrund der sperrigen Nonafluormesityl-Substituenten, deutlich verlängert. Die Azide wurden als hydrolyseempfindliche Feststoffe (**23a**, **25**) oder destillierbare farblose Flüssigkeiten (**24**, **26**, **27**) erhalten, die in Benzol, Toluol und  $CH_2Cl_2$  gut löslich sind. In Lösung liegen **23–27** monomer vor, was aus den  $^{11}B$  NMR Spektren hervorgeht, in denen die Signale in dem typischen Bereich von dreifach-koordiniertem Bor gefunden wurden.<sup>[18]</sup> Im  $^{19}F$  NMR Spektrum von **27** wird für die *o*- $CF_3$  Gruppen im Gegensatz zu  $[2,4,6-(CF_3)_3C_6H_2]_2BCl$  nur ein Signal bei  $\delta = -56.9$  gefunden. Dies läßt sich dadurch erklären, daß die Azidgruppe im Vergleich zum Chloratom kleiner ist, und somit eine freie Rotation der Nonafluormesityl-Substituenten möglich ist.

Wie schon für **10**, **11a** und **14a** gezeigt, liefert die Lage von  $\nu_{asym}N_3$  Hinweise auf die Struktur der Borazide im Feststoff. Im Raman Spektrum (25 °C bis -100 °C) wird  $\nu_{asym}N_3$  für **24**, **25** und **27** in der typischen Region für terminale Borazide (2168–2138  $cm^{-1}$ ) gefunden. In **23a** wird  $\nu_{asym}N_3$  bei höheren Wellenzahlen gefunden (IR 2202  $cm^{-1}$ ), was das Vorliegen von Oligomeren nahelegt. Für **26** findet man, abhängig vom Aggregatzustand (flüssig **26**, fest **26a**), unterschiedliche Ramanspektren. Bei 25 °C (flüssiges **26**) wurde  $\nu_{asym}N_3$  bei 2168, 2157

und  $2145\text{ cm}^{-1}$  gefunden, während bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes ( $0\text{ °C}$  bis  $-100\text{ °C}$ , festes **26a**)  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$  bei  $2208$ ,  $2167$  und  $2146\text{ cm}^{-1}$  liegt, was auf eine oligomere Festkörperstruktur schließen läßt. Sämtliche Versuche, Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, welche die Festkörperstruktur von **26a** aufklären würde, schlugen fehl. Die charakteristischen Daten von **23–27** sind in Tabelle 7 zusammengefaßt.

**Tabelle 7:** Charakteristische Daten von **23–27**.

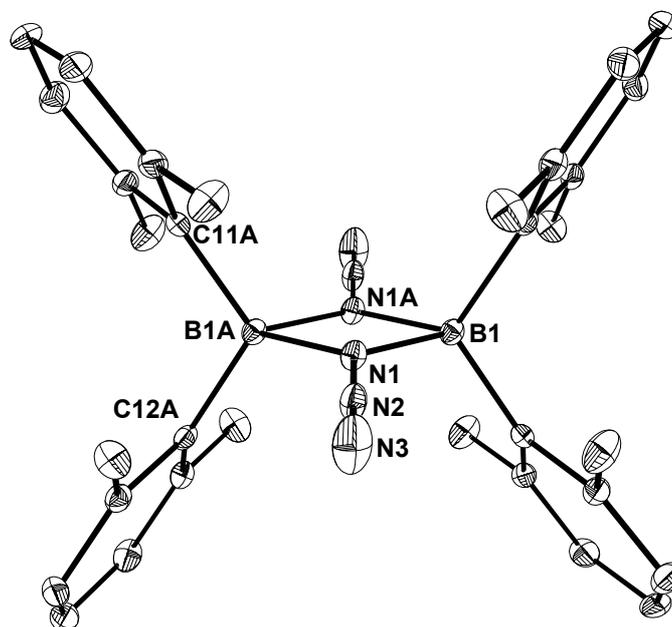
Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{19}\text{F}$ ( <i>o</i> -F)	$\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Smp. [ $^{\circ}\text{C}$ ];
			IR/ Raman	Sdp. [ $^{\circ}\text{C}$ ]/mbar
$[(\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3)_2\text{BN}_3]_2$ ( <b>23a</b> )	44.5 <sup>1</sup>	-103.9	2202/ 2207	104–107
$(\text{C}_6\text{FH}_4)_2\text{BN}_3$ ( <b>24</b> )	47.5	-103.1	2165, 2135/ 2140	90–93/ $10^{-3}$
$[2,4,6-(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2]_2\text{BN}_3$ ( <b>25</b> )	49.3	-56.9	2143/ 2149	59–62
$\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3\text{B}(\text{N}_3)_2$ ( <b>26</b> )	36.5	-102.2	2146/ 2168, 2157, 2145 <sup>2</sup>	0–2; 80–85/ $10^{-3}$
$\text{C}_6\text{FH}_4\text{B}(\text{N}_3)_2$ ( <b>27</b> )	36.0	-102.2	2141/ 2165, 2147, 2138	79–84/ $10^{-3}$

<sup>1</sup> in Lösung monomer

<sup>2</sup> Raman ( $0\text{ °C}$ ):  $2208$ ,  $2166$ ,  $2146\text{ cm}^{-1}$

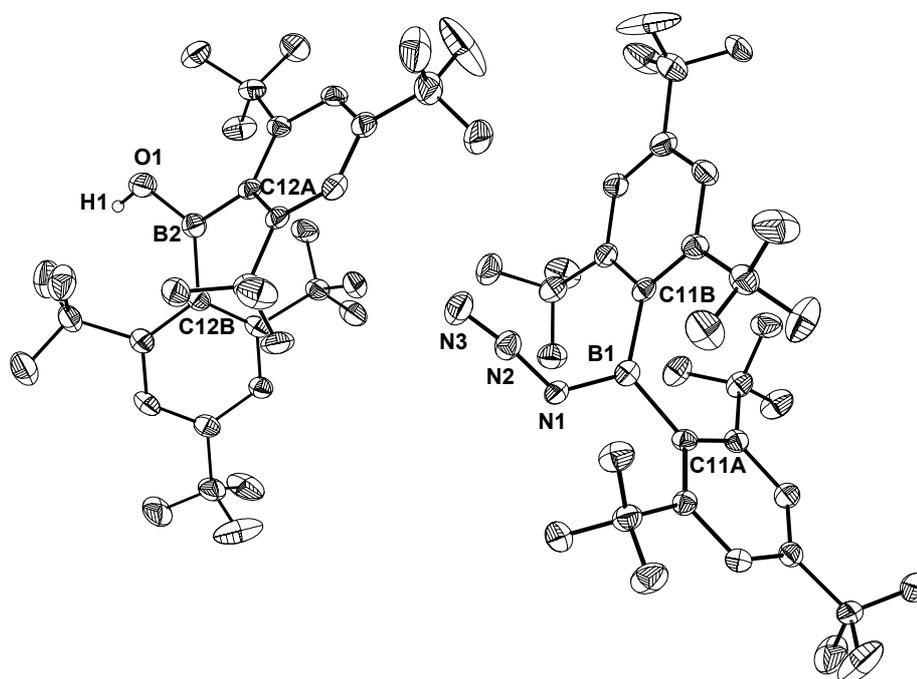
Eine Röntgenstrukturbestimmung von **23a** bestätigt die aus den Schwingungsspektren gezogenen Schlußfolgerungen (Abb. 19).

**23a** kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Das Molekül ist im festen Zustand ein Dimer mit einer dimeren Einheit in der Elementarzelle. Daraus folgt, daß das Molekül zentrosymmetrisch ist und  $C_i$  Symmetrie aufweist. Der  $\text{B}_2\text{N}_2$  Ring ist planar, der B–N–B Winkel ist  $97.9(1)^\circ$  und der N–B–N Winkel ist  $82.1(1)^\circ$ . Die Azidgruppe ist leicht gewinkelt (N(1)–N(2)–N(3)  $178.0(2)^\circ$ ), der N(1)–N(2) Abstand ( $1.242(2)\text{ Å}$ ) ist länger als der N(2)–N(3) Abstand ( $1.112(3)\text{ Å}$ ), der deutlichen N–N Dreifachbindungscharakter zeigt. Im festen Zustand stellt das dimere Borazid **23a** das zweite Beispiel eines  $N,N'$ -Diazo-diazadiborata-cyclobutans dar. Während die Bindungslängen und Winkel gut mit denen in **11a** übereinstimmen, ist **23a** im Gegensatz zum unlöslichen **11a** in Benzol, Toluol und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  löslich.



**Abb. 19:** ORTEP Darstellung der Molekülstruktur von **23a**. Thermische Ellipsoide entsprechen 25 % Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): B(1)–N(1) 1.592(3), B(1a)–N(1) 1.600(2), N(1)–N(2) 1.242(2), N(2)–N(3) 1.112(3), B(1)–C(11) 1.608(3); N(1)–N(2)–N(3) 178.0(2), N(2)–N(1)–B(1) 130.3(2), N(1)–B(1)–N(1a) 82.1(1), B(1)–N(1)–B(1a) 97.9(1).

Um den Einfluß von stark elektronenziehenden Substituenten auf die Bindungslängen bzw. Winkel einer nicht verbrückenden, terminalen Azidgruppe zu untersuchen, wurde versucht, von **25** Einkristalle für eine Röntgenstrukturuntersuchung zu erhalten. Trotz zahlreicher Versuche konnte **25** nur in mikrokristalliner Form erhalten werden. Schließlich wurde durch Kühlen einer gesättigten Lösung aus **25** in Hexan Einkristalle von partiell hydrolysiertem **25a** erhalten, die einer röntgenographischen Untersuchung genügten (Abb. 20).



**Abb. 20:** ORTEP Darstellung der Molekülstruktur von **25a**. Thermische Ellipsoide entsprechen 25 % Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome der Nonafluormesitylsubstituenten sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): B(1)–N(1) 1.404(6), B(1)–C(11A) 1.620(6), N(1)–N(2) 1.251(2), N(2)–N(3) 1.126(5); N(1)–N(2)–N(3) 172.9(5), B(1)–N(1)–N(2) 122.3(4), C(11A)–B(1)–N(1) 115.0(4), B(2)–O(1) 1.350(6), B(2)–C(12A) 1.599(7), C(12A)–B(2)–O(1) 113.8(4).

**25a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $Z = 4$ . Zwischen den  $[(CF_3)_3C_6H_2]_2BN_3$  (Molekül 1) und  $[(CF_3)_3C_6H_2]_2BOH$  (Molekül 2) bestehen keinerlei Wechselwirkungen, so daß die erhaltene Strukturbestimmung zur Untersuchung der Bindungsverhältnisse in der Azidgruppe geeignet ist. Wie schon aus den Schwingungsspektren abgeleitet, in denen  $\nu_{\text{asym}}N_3$  (IR 2143  $\text{cm}^{-1}$ ) in dem Bereich terminaler Borazide gefunden wurde, ist das Azid im Feststoff monomer. Der B(1)–N(1) Abstand (1.404(6) Å) ist kürzer als der in **1** (1.433(3) Å). Dies kann man auf den elektronenziehenden Effekt der Nonafluormesityl-Substituenten zurückführen, die ein elektronenarmes Boratom erzeugen, welches sich durch Rückbindung mit dem  $N_\alpha$  Atom der Azidgruppe stabilisiert.

Eine Stabilisierung unter Ausbildung von Oligomeren wie bei **10**, **11a**, **14a** und **23a** ist aus sterischen Gründen durch die sperrigen Nonafluormesityl-Substituenten ausgeschlossen. Die kovalent gebundene Azidgruppe (B(1)–N(1)–N(2) 122.3(4)°) ist gewinkelt (N(1)–N(2)–N(3) 172.9(5)°) und der N(1)–N(2) Abstand (1.251(2) Å) ist erwartungsgemäß länger als der N(2)–N(3) Abstand (1.126(5) Å). Das Boratom ist sp<sup>2</sup> hybridisiert, die um das Boratom anliegenden Winkel haben eine Winkelsumme von 359.9 °.

In Molekül 2 beträgt der B(2)–O(1) Abstand 1.350(6) Å und liegt damit zwischen dem einer B–O Einfach [1.47] und einer B–O Doppelbindung [1.27].<sup>[31]</sup> Die durchschnittlichen B–C Abstände (1.60 Å) sind ein wenig kürzer als die in Molekül 1 (1.62 Å). Das Boratom ist wie in Molekül 1 sp<sup>2</sup> hybridisiert, die um das Boratom anliegenden Winkel haben eine Winkelsumme von 360.0°. In Molekül 2 findet man eine intramolekulare OH⋯F Brückenbindung der OH Gruppe zu dem F(82B) Atom der CF<sub>3</sub> Gruppe. Der O–H Abstand ist 0.84 Å, der H⋯F(82B) Abstand 2.09 Å und der O(1)–H⋯F(82B) Winkel ist 147°.

### 3.6.6 Darstellung und Charakterisierung von (R<sub>F</sub>)<sub>2</sub>BN<sub>3</sub>·Py und R<sub>F</sub>B(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·Py (R<sub>F</sub> = C<sub>6</sub>F<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>FH<sub>4</sub>)

Alle in 3.6.5 beschriebenen Umsetzungen wurden auch in der Anwesenheit von Pyridin durchgeführt (Gl. 26). Alternativ sind die Pyridin-Addukte **28–31** auch durch Reaktion von **23a**, **24**, **26** und **27** mit äquimolaren Mengen an Pyridin zugänglich. Aufgrund der sperrigen Nonafluormesityl-Substituenten bildet **25** kein Pyridin-Addukt.

**Gl. 26:**



n = 1, 2

**19–22**

**28–31**

**28–31** zeigen ähnliche Eigenschaften wie die bereits in dieser Arbeit beschriebenen Pyridinaddukte **3**, **9**, **12** und **15**. Es handelt sich um kristalline farblose Verbindungen, die in organischen Lösungsmittel wie Toluol, Benzol, Chloroform, und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gut, in unpolaren Lösungsmittel wie Hexan dagegen unlöslich sind. Im Vergleich zu **23a–27** sind sie nicht

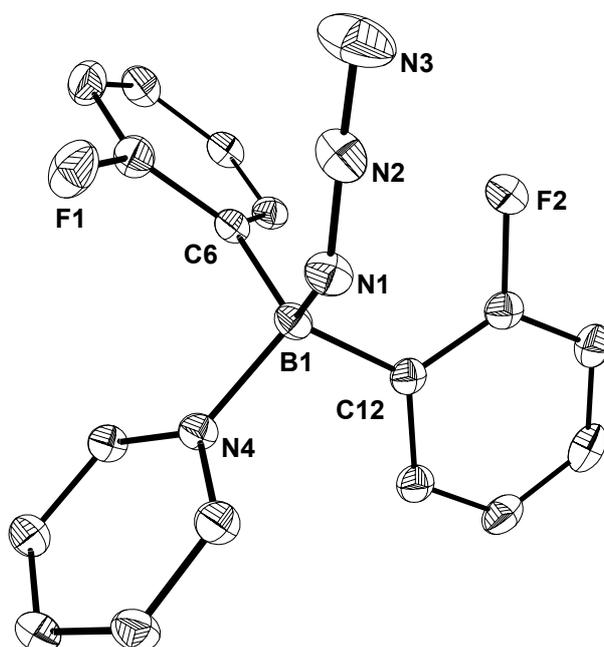
mehr so stark hydrolyseempfindlich, so daß sie für kurze Zeit an der Luft handhabbar sind. Dies läßt sich dadurch erklären, daß in den Addukten die vierte Koordinationsstelle des Boratoms durch das Stickstoffatom des Pyridins blockiert ist, was es gegenüber Feuchtigkeit unempfindlicher macht. In Methanol gelöst, beobachtet man aber bereits nach wenigen Minuten das Entstehen von  $\text{HN}_3$  ( $^{14}\text{N}$  NMR).

In den  $^{11}\text{B}$  NMR Spektren ( $\delta = -2.5$  bis  $3.0$ ) findet man den erwarteten Hochfeldshift von dreifach koordiniertem Bor in **23**, **24**, **26** und **27** zu vierfach koordiniertem Boratom in den Pyridin-Addukten **28–31**. In den  $^{19}\text{F}$  NMR Spektren sind die Signale mit Ausnahme von **28** im Vergleich zu den dreifach koordinierten Boraziden um wenige ppm zu höherem Feld verschoben. Die  $^{14}\text{N}$  NMR Spektren zeigen alle vier Signale für die drei Stickstoffatome der Azidgruppe und das Stickstoffatom des koordinierten Pyridins. Die Zuordnung wird nach Lit. <sup>[20]</sup> getroffen, wobei die Stickstoffatome mit höchster symmetrischer Umgebung ( $N_\beta > N_\gamma > N_\alpha > N_{\text{Py}}$ ) die kleinsten Halbwertsbreiten haben. In den linienreichen Schwingungsspektren (IR, Raman) wird  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$  in dem erwarteten Bereich von  $2144\text{--}2112\text{ cm}^{-1}$  gefunden. In den IR Spektren wird  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$  als Bande sehr starker bzw. starker Intensität, im Raman Spektrum als Bande sehr geringer Intensität gefunden. Die charakteristischen Daten von **28–31** sind in Tabelle 8 zusammengefaßt.

**Tabelle 8:** Charakteristische Daten von **28–31**.

	$\delta$ $^{11}\text{B}$	$\delta$ $^{19}\text{F}$	$\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] IR/ Raman	Smp. [ $^\circ\text{C}$ ]
$(\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3)_2\text{BN}_3\cdot\text{Py}$ ( <b>28</b> )	-2.5	-103.7	2127/ 2123	100–105
$(\text{C}_6\text{FH}_4)_2\text{BN}_3\cdot\text{Py}$ ( <b>29</b> )	2.0	-104.7	2125/ 2128	98–102
$\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3\text{B}(\text{N}_3)_2\cdot\text{Py}$ ( <b>30</b> )	2.0	-105.0	2144, 2128/ 2142, 2118	67–70
$\text{C}_6\text{FH}_4\text{B}(\text{N}_3)_2\cdot\text{Py}$ ( <b>31</b> )	3.0	-108.6	2127/ 2139, 2130, 2112	65–70

Um die aus den NMR und Schwingungsdaten abgeleiteten Strukturen zu bestätigen, wurde von **29** stellvertretend für die Addukte **28–31** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Einkristalle wurden durch Kühlen einer konzentrierten Lösung von **29** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten (Abb. 21).



**Abb. 21:** ORTEP Darstellung der Molekülstruktur von **29**. Thermische Ellipsoide entsprechen 25 % Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): B(1)–N(1) 1.558(3), B(1)–N(4) 1.621(3), N(1)–N(2) 1.208(3), N(2)–N(3) 1.146(3), B(1)–C(6) 1.615(4); N(1)–N(2)–N(3) 175.5(3), B(1)–N(1)–N(2) 123.0(2), N(4)–B(1)–N(1) 102.7(2), C(6)–B(1)–C(12) 113.5(2), N(1)–B(1)–C(12) 108.8(2).

**29** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Boratom ist von den vier Substituenten tetraedrisch umgeben. Der B(1)–N(1) Abstand 1.558(3) Å hat die typische Länge einer  $sp^3$ – $sp^3$  B–N Einfachbindung, während der B(1)–N(4) Abstand 1.621(3) Å länger ist und die koordinative Bindung des Pyridins zeigt. Wie für kovalente Azidgruppen typisch, ist der N(2)–N(3) Abstand (1.146(3) Å) kürzer als der N(1)–N(2) Abstand (1.208(3) Å) und die Azidgruppe leicht gewinkelt (N(1)–N(2)–N(3) 175.5(3) Å).

### 3.7 Tris(pentafluorphenyl)boran (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B

#### 3.7.1 Allgemeines

Der erste Bericht über die Existenz von (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B (**32**) geht in das Jahr 1963 zurück, bei welchem **32** als Intermediat für die Synthese von Li[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], K[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] und [Et<sub>4</sub>N][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] verwendet wurde. <sup>[90]</sup> Kurze Zeit später wird über die Darstellung von **32** aus C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>MgBr und BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> berichtet. <sup>[91]</sup> **32** ist eine relativ starke Lewis Säure, deren Säurestärke mit der von BF<sub>3</sub> verglichen werden kann. <sup>[48, 92, 93]</sup> Wird die Säurestärke von BBr<sub>3</sub> gleich 1 gesetzt, ergibt sich für BF<sub>3</sub> ein Wert von 0.77 und für **32** ein Wert von 0.72.

In den letzten Jahren stieg das Interesse an **32**, da es als Cokatalysator in der homogenen Ziegler-Natta Olefin Katalyse eingesetzt werden kann. Im Gegensatz zu BF<sub>3</sub>, das als Gas schwierig zu handhaben ist und leicht unter HF-Bildung hydrolysiert, ist **32** ein Feststoff, der im Vergleich zu BF<sub>3</sub> erheblich leichter zu handhaben ist. Eine Auswahl an Arbeiten, welche die Verwendung von **32** als Cokatalysator in der homogenen Katalyse beschreiben ist in Lit. <sup>[94]</sup> gegeben.

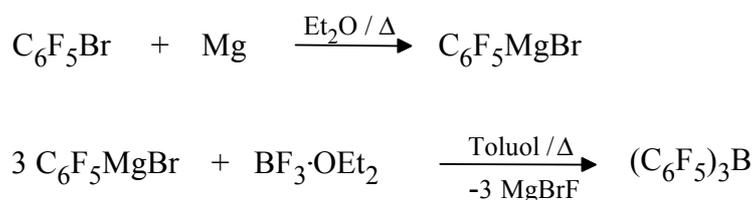
**32** ist kommerziell erhältlich, aber sehr teuer. <sup>[95]</sup> Deshalb sollte zunächst **32** synthetisiert und anschließend die Chemie bezüglich einiger ausgewählter Lewis-Basen untersucht werden.

#### 3.7.2 Darstellung und Charakterisierung von (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B

##### 3.7.2.1 Umsetzung von C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>MgBr mit BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>

Zuerst wurde versucht, **32** nach Literaturvorschrift zu synthetisieren, welche **32** in 88 % Ausbeute liefern soll (Gl. 27). <sup>[91]</sup>

Gl. 27:



**32**

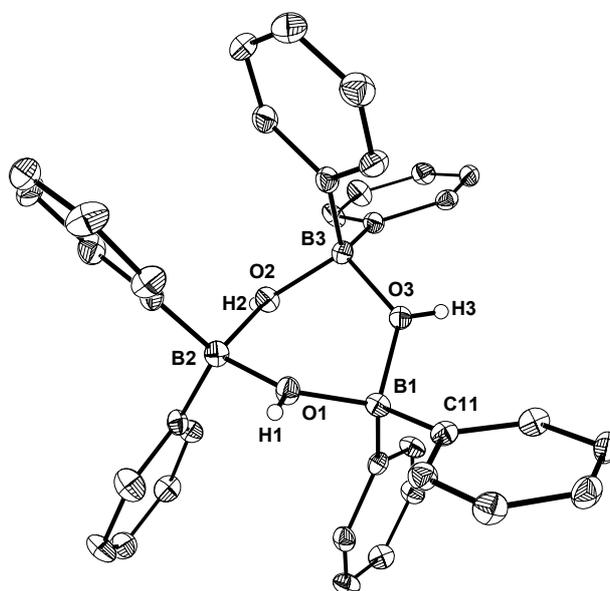
Das Grignard Reagenz  $C_6F_5MgBr$  kann leicht durch Reaktion von  $C_6F_5Br$  mit äquimolaren Mengen an Mg-Spänen in Diethylether bei Raumtemperatur erzeugt werden. Bereits 30 min nach der Zugabe von  $C_6F_5Br$  hat sich  $C_6F_5MgBr$  vollständig gebildet. Dies wurde  $^{19}F$  NMR spektroskopisch überprüft, da nur noch die Signale von  $C_6F_5MgBr$  bei  $\delta = -114.3$  (*o*-F),  $-159.5$  (*p*-F),  $-162.1$  (*m*-F) beobachtbar waren. Nach der Zugabe von  $BF_3 \cdot OEt_2$  wurde die Suspension  $^{19}F$  NMR spektroskopisch untersucht. Als Hauptsignale ( $\sim 75\%$ ) werden dabei die zu **32** gehörenden Signale bei  $\delta = -129.6$  (*o*-F),  $142.6$  (*p*-F),  $-160.8$  (*m*-F) gefunden. Um den Ether zu entfernen, wurde zu dieser Suspension Toluol dazugegeben und der Ether abdestilliert. Nachdem die Magnesiumsalze abgetrennt wurden, wurde die Toluollösung  $^{19}F$  NMR spektroskopisch untersucht. Dabei zeigte sich, daß das Signal bei  $\delta = -129.6$  stark an Intensität verlor ( $\sim 15\%$ ) und eine ganze Reihe anderer Pentafluorphenyl-Verbindungen entstanden. Immerhin konnte aus diesem Gemisch analysenreines **32** in 8% Ausbeute isoliert werden. Hier zeigt sich die Schwierigkeit bei dieser Umsetzung. **32** wird durch Reaktion von  $C_6F_5MgBr$  mit  $BF_3 \cdot OEt_2$  in hohen Ausbeuten gebildet, der Diethylether läßt sich jedoch schwer abtrennen, da die starke Lewis Säure **32** ein Lewis Säure-Base Addukt mit dem Diethylether bildet. Versuche, den Ether ohne Toluolzugabe bei Raumtemperatur im Hochvakuum zu entfernen, lieferten einen braunen Feststoff, aus dem **32** nicht isoliert werden konnte.

Zwei, bei dieser Reaktion immer wieder auftretende Nebenprodukte,  $[(C_6F_5)_2BOH]_3$  (**33a**) und  $(C_6F_5)_2BOEt$  (**34**) konnten isoliert und charakterisiert werden.

Für die Entstehung von **33** gibt es zwei plausible Erklärungen. Eine Möglichkeit ist die Bildung von **33** durch Hydrolyse von noch nicht vollständig umgesetzten  $(C_6F_5)_2BF$ . **33** kann auch als Folgeprodukt der Reaktion von **32** mit Ether erklärt werden, da bekannt ist, daß starke Lewis Säuren wie **32** in der Lage sind Etherspaltungen durchzuführen.

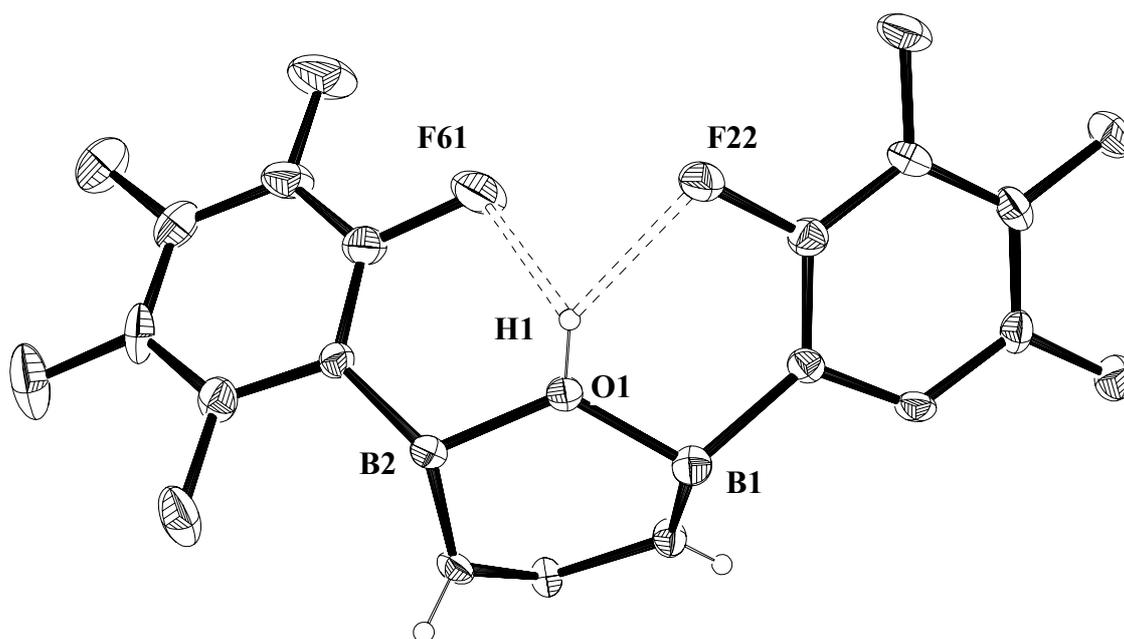
**33** wurde erstmalig 1997 beschrieben.<sup>[96]</sup> Es wurde durch Reaktion von  $(C_6F_5)_2BCl$  mit 2 n HCl in Wasser erhalten. Wie schon bei **11** und **14** beschrieben, liegt **33** in Lösung im Gegensatz zum Feststoff monomer vor, was  $^{11}B$  NMR spektroskopisch nachgewiesen wurde ( $\delta = 39.5$ ). Dies kann wieder durch den Einfluß der elektronegativen  $C_6F_5$ -Substituenten erklärt werden, die ein Lewis acids Boratom erzeugen, welches sich im Feststoff unter Bildung von Trimeren stabilisiert. **33** ist eine schwächere Lewis Säure als **32**, aber eine stärkere als  $C_6F_5B(OH)_2$ .<sup>[97]</sup>

Durch Sublimation konnten Einkristalle erhalten werden, die röntgenographisch untersucht wurden (Abb. 22).



**Abb. 22:** ORTEP Darstellung der Molekülstruktur von **33a**. Thermische Ellipsoide entsprechen 25 % Wahrscheinlichkeit. Die Fluor-Atome der Pentafluorphenyl-Substituenten sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): B(1)–O(1) 1.521(5), B(1)–O(3) 1.541(5), B(1)–C(11) 1.616(6); O(1)–B(1)–O(3) 100.8(3), B(1)–O(1)–B(2) 126.8(3), O(1)–B(2)–O(2) 99.7(3), C(11)–B(1)–O(3) 108.0(3), C(11)–B(1)–O(1) 109.2(3).

**33a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $Z = 4$ .<sup>[98]</sup> Der B–O Sechsring liegt in verzerrierter Wannenform vor. Die B–O (1.516(5)–1.535(5) Å) und die B–C (1.588(6)–1.616(6) Å) Bindungslängen zeigen Einfachbindungscharakter. Das Boratom ist von den Substituenten verzerrt tetraedrisch umgeben. Wie in Abb. 23 dargestellt, werden intramolekulare OH⋯F Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen der OH-Gruppe und jeweils einem *o*-F Atom des Pentafluorphenyl-Substituenten gefunden. Die erhaltenen Längen betragen 0.70(4)–0.80(4) Å für den O–H, 1.99(4)–2.40(4) Å für die H⋯F Wechselwirkung und 2.747(4)–1.608(4) Å für den O–H⋯F Abstand. Der O–H⋯F Winkel wird in einem Bereich von 119(4)–138(3) gefunden.

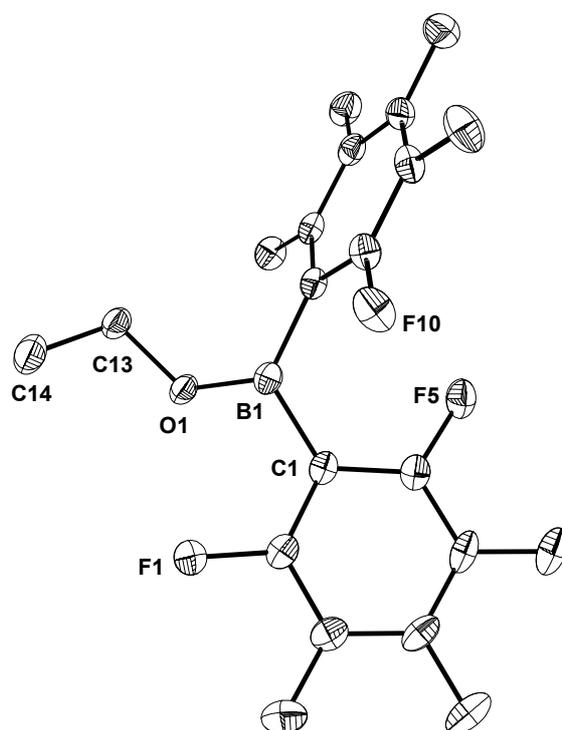


**Abb. 23:** Darstellung der OH $\cdots$ F Wechselwirkung in **33a**. Zur besseren Übersichtlichkeit sind nur die O(1)–H(1) $\cdots$ F Wechselwirkungen dargestellt. Abstände (Å) und Winkel (°): O(1)–H(1) 0.79(4), H(1) $\cdots$ F(22) 2.13(4), H(1) $\cdots$ F(61) 1.99(4); O(1)–H(1) $\cdots$ F 2.608(4), O(1)–H(1) $\cdots$ F 2.660(3), O(1)–H(1) $\cdots$ F 119(4), O(1)–H(1) $\cdots$ F 130(4).

Als zweites Reaktionsnebenprodukt konnte  $(C_6F_5)_2BOEt$  (**34**), eindeutig charakterisiert werden. Dabei muß der Ethoxysubstituent aus dem als Lösungsmittel eingesetzten Diethylether stammen. Wie  $^{19}F$  NMR spektroskopisch gezeigt werden konnte, wird bei Raumtemperatur noch wenig **34** gebildet. Bei dem Versuch, den Ether bei  $\sim 40$  °C abzu-destillieren, kommt es zur Reaktion der starken Lewis Säure **32** mit  $Et_2O$ , und **34** wird als ein Etherspaltungsprodukt erhalten.

**34** wird als farbloser Feststoff erhalten, der in allen gängigen organischen Lösungsmittel gut löslich ist. Das  $^{11}B$  NMR Signal wird bei  $\delta = 40.0$  gefunden, das Signal der *o*-F Atome liegt bei  $\delta = -133.2$  und in den  $^1H$  und  $^{13}C$  NMR Spektren sind neben den Signalen der Pentafluorphenylsubstituenten die charakteristischen Signale des Ethoxysubstituenten sichtbar. Die erhaltenen spektroskopischen Daten sind mit den Literaturdaten im Einklang.<sup>[99]</sup>

Durch Umkristallisieren aus  $CH_2Cl_2$  wurden Einkristalle erhalten, die röntgenographisch untersucht wurden (Abb. 24).



**Abb. 24:** ORTEP Darstellung der Molekülstruktur von **34**. Thermische Ellipsoide entsprechen 25 % Wahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): B(1)–O(1) 1.327(3), B(1)–C(1) 1.582(3), B(1)–C(7) 1.578(3); B(1)–O(1)–C(13) 127.0(2), O(1)–B(1)–C(1) 114.9(2), C(7)–B(1)–C(1) 121.6, O(1)–B(1)–C(7) 123.5(2).

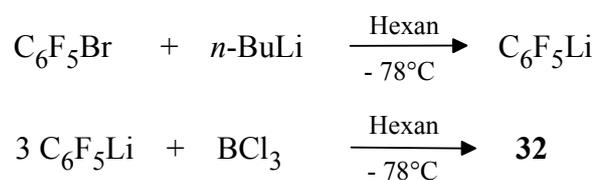
**36** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit  $Z = 8$ . Die Winkelsumme am planaren Boratom beträgt  $360^\circ$ . Die B–C (1.582(3) und 1.578(3) Å) Abstände sind verglichen mit denen in **33a** verkürzt, der B(1)–O(1) Abstand (1.327(3) Å) zeigt Doppelbindungscharakter. Die beiden  $C_6F_5$ -Substituenten sind zueinander verdreht ( $54.7^\circ$ ), so daß der kürzeste F–F Abstand [F(5)–F(10)] 3.21 Å beträgt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich die Literaturvorschrift <sup>[91]</sup> nicht reproduzieren ließ.  $^{19}\text{F}$  NMR spektroskopisch konnte gezeigt werden, daß **32** in hohem Maße gebildet wird, daß sich aber Diethylether nicht ohne Bildung erheblicher Mengen an Nebenprodukten entfernen ließ. In keinem der mehrfachen Versuche betrug die Gesamtausbeute an **32** mehr als 8 %.

### 3.7.2.2 Umsetzung von $C_6F_5Li$ mit $BCl_3$

Wie oben gezeigt wurde, besteht das Hauptproblem bei der Darstellung von **32** in der Wahl des Lösungsmittels. Um Folgereaktionen von **32** zu verhindern, bietet sich die Verwendung eines gegenüber Lewis-Säuren inerten Lösungsmittels wie Hexan an. Als metallorganisches Reagenz wird  $C_6F_5Li$  eingesetzt, als Borhalogenide kommen  $BCl_3$  oder  $BBr_3$  in Frage.

#### Gl. 28:



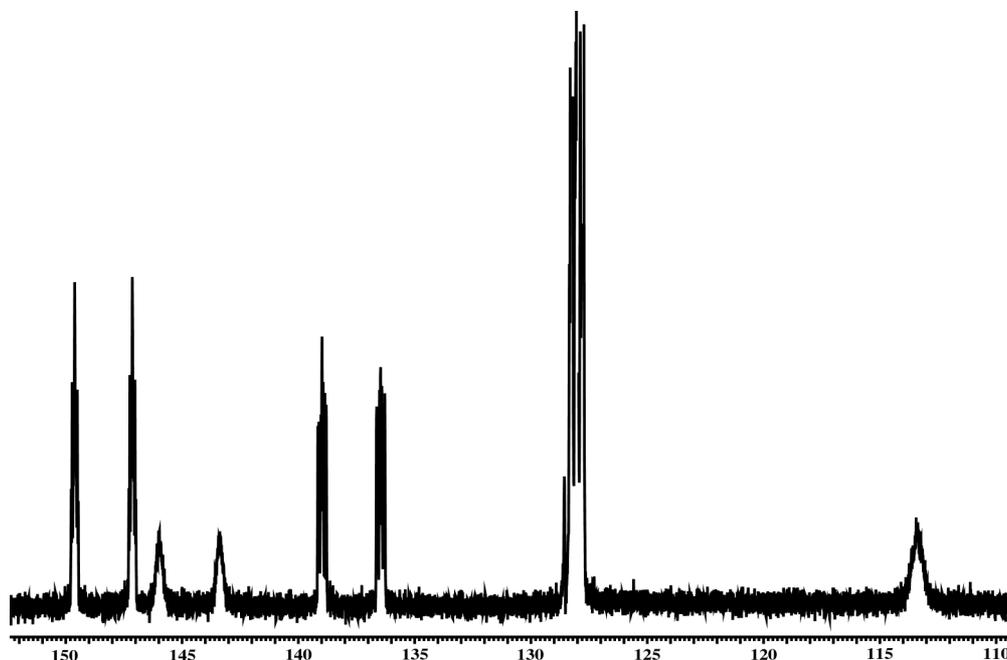
Obwohl in einigen Berichten **32** nach dem in Gl. 28 beschriebenen Verfahren synthetisiert wird, findet man nur eine detaillierte Versuchsvorschrift. Demnach wird eine auf  $-78^\circ C$  gekühlte Suspension aus  $C_6F_5Li$  in Hexan zu einer Lösung aus  $BBr_3$  in Hexan getropft.<sup>[100]</sup> Da bei der Reproduktion des Versuches stets der gekühlte Tropftrichter verstopfte, wurde für die Synthese von **32** nach einem alternativen Reaktionsweg gesucht.

Eine Suspension von  $C_6F_5Li$  in Hexan wurde aus  $C_6F_5Br$  und  $n\text{-BuLi}$  bei  $-78^\circ C$  hergestellt. Die entsprechende Lithiierung mit  $C_6F_5H$  gelingt in Hexan nicht. Zu dieser Suspension wurde mit eine 1.0 M Lösung aus  $BCl_3$  in Hexan getropft. Um zu verhindern, daß überschüssiges  $C_6F_5Li$  mit gebildetem **32** zu unerwünschtem  $LiB(C_6F_5)_4$  weiter reagiert, muß die Zugabe so schnell wie möglich geschehen. Dabei ist unbedingt erforderlich, daß die Reaktionstemperatur stets auf  $-78^\circ C$  gehalten wird. Durch Sublimation kann analysenreines **32** in 50–65 % Ausbeute isoliert werden.

**32** wird in Form farbloser, hygroskopischer Nadeln erhalten, welche in unkoordinierenden organischen Lösungsmittel wie Hexan, Toluol, Benzol und  $CH_2Cl_2$  löslich sind.

Im  $^{11}B$  NMR Spektrum wird ein Signal bei  $\delta = 58.0$  gefunden, das im Vergleich zu  $(C_6H_5)_3B$  ( $\delta = 68.5$ <sup>[101]</sup>) aufgrund der Abschirmung der  $C_6F_5$ -Substituenten deutlich zu höherem Feld verschoben ist. Im  $^{19}F$  NMR Spektrum erkennt man drei Signale bei  $\delta = -129.6$  (*o*-F),  $-142.6$  (*p*-F),  $-160.8$  (*m*-F), welche eine solch große Linienbreite aufweisen, daß die üblicherweise sichtbaren F–F Kopplungen nicht mehr aufgelöst werden. Im  $^{13}C$  NMR Spektrum erkennt

man vier Signale bei  $\delta = 148.4$  (dm, *o*-C,  $^1J_{CF} = 248.3$  Hz),  $144.9$  (dm (br), *p*-C,  $^1J_{CF} = 258.2$  Hz),  $137.7$  (dm, *m*-C,  $^1J_{CF} = 252.5$  Hz),  $113.5$  (br, CB) (Abb. 25). Dabei fällt auf, daß die Resonanz der *p*-C Atome ungewöhnlich breit ist.



**Abb. 25:** Darstellung des  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR Spektrum von **32** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .

Um die NMR Spektren besser zu verstehen, wurde **32** bei tiefen Temperaturen in Toluol- $D_8$   $^{19}\text{F}$  und  $^{11}\text{B}$  NMR spektroskopisch untersucht. Die  $^{11}\text{B}$  NMR Spektren wurden aufgrund der begrenzten Löslichkeit von **32** in Teflon NMR Röhren aufgenommen (kein „Glasberg“). In den  $^{11}\text{B}$  NMR Spektren beobachtet man bereits bei Temperaturen wenig unter Raumtemperatur, zusätzlich zu dem Signal bei 58 ppm ein zweites bei 1 ppm, welches bei weiterem Abkühlen an Intensität gewinnt, bis es schließlich als einziges Signal detektiert werden kann. Auch in den  $^{19}\text{F}$  NMR Spektren läßt sich bereits wenig unter Raumtemperatur zusätzlich zu dem bei Raumtemperatur erhaltenen Signalsatz ein zweiter erkennen, der bei weiterem Abkühlen an Intensität gewinnt, bis sich schließlich ein Intensitätsverhältnis von 2:1 eingestellt hat. Der zweite Signalsatz ist im Vergleich zum Ersten hochfeldverschoben und wird bei  $\delta = -135.4$  (*o*-F),  $-153.9$  (*p*-F),  $-162.4$  (*m*-F) gefunden, wobei das Signal der *p*-F Atome den größten Hochfeldshift erfährt (11.3 ppm). Bei tiefen Temperaturen zeigen beide Signalsätze die typischen F–F Kopplungen, wie sie für  $\text{C}_6\text{F}_5$  Gruppen typisch sind.

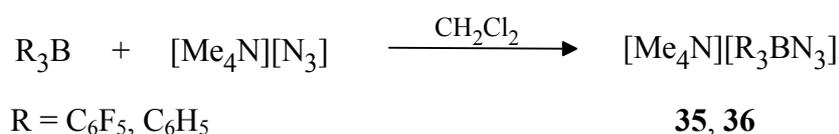
Die Spektren zeigen, daß **32** in Lösung einem dynamischen, reversiblen Gleichgewicht unterliegt. Die  $^{11}\text{B}$  NMR Spektren deuten die Bildung einer tetra-koordinierten Bor-Verbindung an. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß bei Raumtemperatur nur das zu dem *p*-C Atom gehörende Signal ungewöhnlich breit ist. Bei tiefen Temperaturen wird nur ein  $^{11}\text{B}$  NMR Signal bei  $\delta = 1$  gefunden, was im Einklang mit dem  $^{19}\text{F}$  NMR Spektren ist. Hier werden zwei Signalsätze im Integralverhältnis von 2:1 gefunden, welche zeigen, daß jeweils ein  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Substituent an einer Koordination beteiligt ist. Da das Signal der *p*-F Atome die größte Hochfeldverschiebung erfährt, kann auf eine Koordination über die *p*-F Atome spekuliert werden. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß die Gleichgewichtseinstellung von der Konzentration von **32** abhängt. Um die vorliegenden Verhältnisse in Lösung mit letzter Sicherheit zu deuten, sind jedoch weitere quantitative Untersuchungen nötig und für die Zukunft geplant. Außerdem müssen weitere Versuche unternommen werden, geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu gewinnen, da vermutlich die Festkörperstruktur den Verhältnissen bei tiefen Temperaturen in Lösung entsprechen sollte.

### 3.7.3 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Me}_4\text{N}][(\text{C}_6\text{X}_5)_3\text{BN}_3]$ (X = F, H)

Während eine Vielzahl von Boraziden der Form  $\text{R}_{3-n}\text{B}(\text{N}_3)_n$  ( $n = 1, 2$ ) in der Literatur beschrieben sind, findet man erstaunlicherweise nur wenige Arbeiten über Azidoborate. Außer  $\text{Li}[\text{B}(\text{N}_3)_4]^{[9]}$  sind nur noch die  $[\text{BF}_3\text{N}_3]^-^{[102]}$  und  $[\text{BCl}_3\text{N}_3]^-^{[103]}$  Anionen beschrieben. Sowohl  $[\text{BF}_3\text{N}_3]^-$ , als auch  $[\text{BCl}_3\text{N}_3]^-$  zeichnen sich dadurch aus, daß sie in Lösung schnell unter Bildung der trimeren Dihalogenborazide  $(\text{X}_2\text{BN}_3)_3$  (X = F, Cl) und  $\text{BX}_4^-$  dismutieren.

**32** wurde mit äquimolaren Mengen  $[\text{Me}_4\text{N}][\text{N}_3]$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umgesetzt (Gl. 29), wobei  $[\text{Me}_4\text{N}][(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BN}_3]$  (**35**) als letztes noch fehlendes Glied in der Reihe der Pentafluorphenyl-substituierten Azidoborate erhalten wurde. Zum Vergleich wurde auch das bislang nicht beschriebene Phenyl analoge  $[\text{Me}_4\text{N}][(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BN}_3]$  (**36**) dargestellt und untersucht.

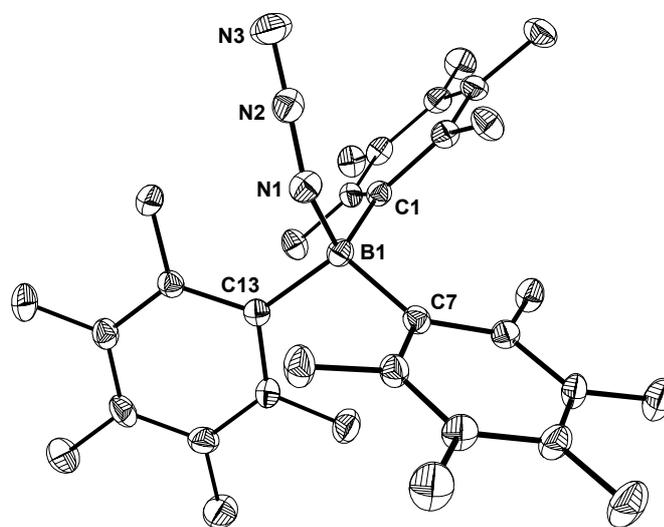
**Gl. 29:**



**35** wird als farbloser kristalliner Feststoff erhalten, der in organischen Lösungsmitteln wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , DMSO und Acetonitril gut, in Benzol und Toluol mäßig löslich ist und im Gegensatz zu  $[\text{BX}_3\text{N}_3]^-$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) erwartungsgemäß nicht dismutiert. Im Vergleich zu den höher azidierten Boraten  $[\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{N}_3)_3]^-$  (**16**) und  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{B}(\text{N}_3)_2]^-$  (**13**) kann **35** mehrere Stunden ohne sichtbare Zersetzung an der Luft gelagert werden. Ähnliches Verhalten zeigen auch die Addukte  $\text{Ph}_{3-n}\text{B}(\text{N}_3)_n \cdot \text{Py}$  ( $n = 1, 2, 3$ ), von denen das am höchsten azidierte  $\text{B}(\text{N}_3)_3 \cdot \text{Py}$  am stärksten gegenüber Hydrolyse anfällig ist.<sup>[10]</sup>

Während das  $^{11}\text{B}$  NMR Signal von **35** ( $\delta = -9.0$ ) im Vergleich zu **13** und **16** ( $\delta = -3.0, -1.0$ ) deutlich zu höherem Feld verschoben ist, ist die Resonanz der *o*-F Atome ( $\delta = -135.3$ ) im Vergleich zu **14** und **17** nahezu unverändert. Das  $^{14}\text{N}$  NMR Spektrum zeigt drei Signale für die Stickstoffatome der kovalent gebundenen Azidgruppe bei  $\delta = -139$  ( $\text{N}_\beta$ ),  $-217$  ( $\text{N}_\gamma$ ),  $-305$  ( $\text{N}_\alpha$ ) und ein sehr scharfes Signal bei  $\delta = -338$  für das  $[\text{Me}_4\text{N}]$ -Kation. Im linienreichen IR Spektrum findet man  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$  bei  $2113 \text{ cm}^{-1}$  als Bande sehr starker, im Raman Spektrum als Bande sehr geringer Intensität bei  $2118 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Werte liegen im typischen Bereich von Boraziden, und sind gut vergleichbar mit denen in  $[\text{BCl}_3\text{N}_3]^-$  ( $2130 \text{ cm}^{-1}$  [103]).

Von einem der erhaltenen Kristalle wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Abb. 26). **35** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pna2_1$  mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Boratom ist von den vier Substituenten tetraedrisch umgeben. Zwischen den Anionen und Kationen sind keinerlei Wechselwirkungen zu erkennen, so daß die  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BN}_3]$ -Anionen isoliert vorliegen. Sowohl der B(1)–N(1) Abstand ( $1.584(4) \text{ \AA}$ ) als auch die B–C Abstände ( $1.641(4)$ – $1.651(4) \text{ \AA}$ ) sind verglichen mit den entsprechenden Abständen in  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{B}(\text{N}_3)_2]^-$  (**13**) und  $[\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{N}_3)_3]^-$  (**16**) leicht verlängert. Die drei  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Substituenten sind am Boratom so zueinander orientiert, daß der kürzeste F–F Abstand  $2.89 \text{ \AA}$  beträgt. Wie für kovalente Azide typisch, ist der N(1)–N(2) Abstand ( $1.206(4) \text{ \AA}$ ) länger als der N(2)–N(3) Abstand ( $1.137(4) \text{ \AA}$ ). Die Azidgruppe ist gewinkelt am Boratom angeordnet (B(1)–N(1)–N(2)  $122.4(3)^\circ$ ), der N(1)–N(2)–N(3) Winkel beträgt  $176.2(3)^\circ$ .

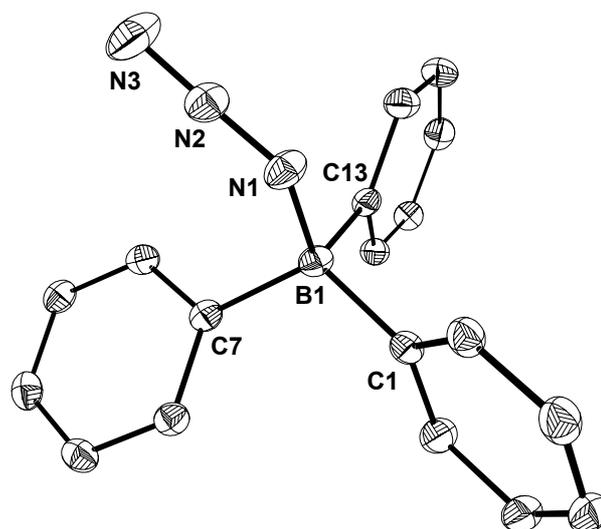


**Abb. 26:** ORTEP Darstellung des  $[(C_6F_5)_3BN_3]$ -Anions von **35**. Thermische Ellipsoide entsprechen 25 % Wahrscheinlichkeit. Das  $[Me_4N]$ -Kation wurde zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ( $^\circ$ ): B(1)–N(1) 1.584(4), N(1)–N(2) 1.206(4), N(2)–N(3) 1.137(4), B(1)–C(1) 1.641(4), B(1)–C(7) 1.646(4); N(1)–N(2)–N(3) 176.2(3), B(1)–N(1)–N(2) 122.4(3), (N1)–B(1)–C(1) 108.4(2), N(1)–B(1)–C(7) 102.6(2), N(1)–B(1)–C(13) 108.9(2).

$[Me_4N][(C_6H_5)_3BN_3]$  (**36**) wird als farbloser kristalliner Feststoff erhalten. Zum Unterschied von **35**, ist **36** nur noch in polaren Lösungsmittel wie DMSO und  $CH_3CN$  löslich. In Methanol dagegen hydrolysiert **36** nach wenigen Minuten (Bildung von  $HN_3$ ).

Das  $^{11}B$  NMR Spektrum weist ein Signal bei  $\delta = -1.0$  auf, das im Vergleich zu **35** tieffeldverschoben ist. Dies kann damit erklärt werden, daß die  $C_6H_5$ -Substituenten das Boratom stärker entschirmen als die räumlich anspruchsvolleren  $C_6F_5$  Substituenten. Die IR Absorption von  $\nu_{asym}N_3$  wird bei  $2084\text{ cm}^{-1}$  gefunden, die im Vergleich zu **35** und  $[BCl_3N_3]^-$  um 34 bzw.  $46\text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben ist.

Unterschiede zwischen **35** und **36** werden auch in den Bindungslängen und Bindungswinkel gefunden. Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse wurden durch Kühlen einer gesättigten Lösung von **36** in CH<sub>3</sub>CN erhalten (Abb. 27).



**Abb. 27:** ORTEP Darstellung des [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>BN<sub>3</sub>]-Anions von **36**. Thermische Ellipsoide entsprechen 25 % Wahrscheinlichkeit. Das [Me<sub>4</sub>N]-Kation und die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): B(1)–N(1) 1.601(2), N(1)–N(2) 1.197(2), N(2)–N(3) 1.141(2), B(1)–C(1) 1.614(3), B(1)–C(7) 1.623(3); N(1)–N(2)–N(3) 176.3(2), B(1)–N(1)–N(2) 122.6(1), (N1)–B(1)–C(1) 104.9(1), N(1)–B(1)–C(7) 107.6(1), N(1)–B(1)–C(13) 109.0(1).

**36** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *I2/a* mit *Z* = 8. Das Boratom ist wie in **35** verzerrt tetraedrisch von seinen Substituenten umgeben. Der B(1)–N(1) Abstand ist 1.601(2) Å und damit länger als der in **35**. Dies könnte damit erklärt werden, daß das Boratom in **36** weniger Lewis acide ist, und der B–N Abstand somit in die Größenordnung fällt, wie sie bei den B–N<sub>α</sub> Abständen in **11a** und **14a** gefunden wurde. Die B–C Abstände (1.614(3)–1.623(3) Å) dagegen sind im Vergleich zu **35** ein leicht verkürzt. Die N–N Bindungslängen der am Boratom wie üblich gewinkelt angeordneten Azidgruppe (N(1)–N(2) 1.197(2) Å, N(2)–N(3)

1.141(2) Å, N(1)–N(2)–N(3) 176.3(2), B(1)–N(1)–N(2) 122.6(1)°) sind praktisch identisch mit denen in **35**.

### 3.7.4 Lewis Säure-Base Addukte von (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B mit ausgewählten Stickstoffbasen

#### 3.7.4.1 Allgemeines

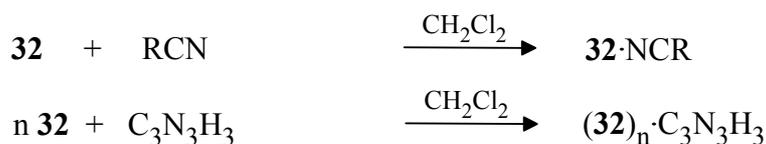
Wie schon unter 3.7.1 erwähnt, ist **32** eine starke Lewis-Säure deren Säurestärke mit der von BF<sub>3</sub> verglichen werden kann. Somit ist **32** in der Lage, Koordinationsverbindungen mit Stickstoff-Donoren einzugehen, in dem das Stickstoffatom formal sp-, sp<sup>2</sup>- oder sp<sup>3</sup> hybridisiert ist. 1964 wurde zum ersten Mal über Säure-Base Addukte von **32** berichtet.<sup>[104]</sup> Es wurden u. a. **32**·NH<sub>3</sub>, **32**·Py und **32**·N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> synthetisiert und anhand ihrer IR Spektren charakterisiert.

Unsere Arbeitsgruppe ist schon seit längerem an dem Reaktionsverhalten von Lewis Säuren gegenüber Stickstoffdonoren interessiert. Als Lewis Säuren wurden dabei EF<sub>5</sub> (E = As, Sb)<sup>[105]</sup> oder SbCl<sub>5</sub><sup>[106]</sup> eingesetzt.

An dieser Stelle soll das Verhalten von **32** gegenüber einigen ausgewählten Lewis-Basen Iodcyan (ICN, sp-N), [(XCN)<sub>3</sub> (X = H, Cl, F), sp<sup>2</sup>-N] und Cyanamid NH<sub>2</sub>CN (sp<sup>3</sup>- und sp-N) untersucht werden. Vor Beginn dieser Arbeit waren die in diesem Zusammenhang von Interesse stehenden Donor Addukte **32**·Imidazol,<sup>[107]</sup> **32**·NCCH<sub>3</sub>,<sup>[108]</sup> *p*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CN·**32** und **32**·CN·**32**<sup>−</sup><sup>[109]</sup> strukturell untersucht. Weiterhin wurde gezeigt, daß die Reaktion von BCl<sub>3</sub> mit NH<sub>2</sub>CN [H<sub>2</sub>N–C(Cl)=NBCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> und NH<sub>2</sub>CN·BCl<sub>3</sub> liefert.<sup>[110]</sup> Aufgrund der Unlöslichkeit von NH<sub>2</sub>CN·BCl<sub>3</sub> in allen gängigen Lösungsmittel, wurde anhand der Lagen von ν-NH und ν-CN im IR Spektrum auf die Konstitution des Adduktes geschlossen.<sup>[111, 112]</sup>

Alle hier beschriebenen Addukte wurden durch Reaktion entsprechender Mengen RCN (R = I, NH<sub>2</sub>) bzw. C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>X<sub>3</sub> (X = H, Cl, F) mit **32** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erhalten (Gl. 30).

#### Gl. 30:



R = I, NH<sub>2</sub>; n = 1–3

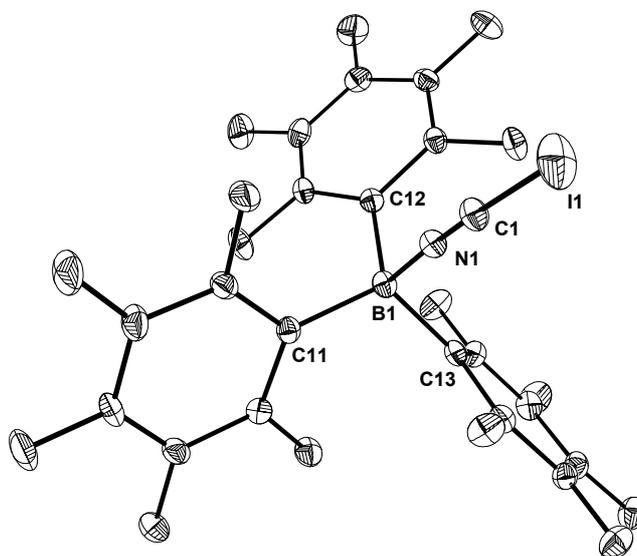
37–41

### 3.7.4.2 Umsetzung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$ mit ICN

$32 \cdot \text{NCI}$  (**37**) wird als farbloser kristalliner Feststoff erhalten, der in gängigen polaren organischen Lösungsmitteln wie DMSO,  $\text{CH}_3\text{CN}$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gut, in Toluol oder Benzol beschränkt löslich ist.

Sowohl die NMR Spektren als auch die erhaltenen Schwingungsspektren belegen eindeutig eine Adduktbildung. Die charakteristische Valenzschwingung der CN Gruppe ( $\nu_{\text{CN}}$ ) in **37** wird im IR Spektrum als Bande mittlerer Intensität, im Raman Spektrum als Bande sehr starker Intensität bei  $2267 \text{ cm}^{-1}$  gefunden. Sie ist im Vergleich zu freiem ICN ( $\nu_{\text{CN}}$ :  $2169 \text{ cm}^{-1}$  [39]) um  $98 \text{ cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die Verschiebung zu höheren Wellenzahlen wird generell bei allen vergleichbaren Addukten gefunden, und kann damit erklärt werden, daß die CN-Gruppe ein besserer  $\sigma$ -Donor als  $\pi$ -Akzeptor ist. [113, 114, 115] Im  $^{11}\text{B}$  NMR Spektrum findet man für **37** ein Signal bei  $\delta = -8.0$ , das im Vergleich zu **32** um 66 ppm zu höherem Feld verschoben ist und in einem Bereich von tetra-koordiniertem Bor fällt. Das Signal der *o*-F Atome wird bei  $\delta = -134.8$  gefunden, das annähernd die gleiche Verschiebung wie  $32 \cdot \text{NCCH}_3$  ( $\delta = -134.7$ ) hat. [116] Neben den vier Resonanzen für die  $\text{C}_6\text{F}_5$  Substituenten wird im  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum ein Signal bei  $\delta = 53.5$  gefunden, das dem koordinierten ICN zugeordnet wird und im Vergleich zu freiem ICN ( $\delta = 47.6$ ) zu tieferem Feld verschoben ist. Die größte Änderung wird im  $^{14}\text{N}$  NMR Spektrum beobachtet, wo die Nitrilresonanz bei  $\delta = -170$  erscheint, freies ICN  $\delta = -98$ . Im Massenspektrum (CI, Isobutan) kann neben den Peaks der Monomere  $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}^+$  und  $\text{HNCl}^+$  der Molekülpeak  $\text{M}^+$  eindeutig zugeordnet werden.

Durch Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  konnten Einkristalle erhalten werden, die röntgenographisch untersucht wurden (Abb. 28).



**Abb. 28:** ORTEP Darstellung der Molekülstruktur von **37**. Thermische Ellipsoide entsprechen 25 % Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): B(1)–N(1) 1.608(5), N(1)–C(1) 1.130(5), C(1)–I(1) 1.980(4), B(1)–C(11) 1.631(5), B(1)–C(12) 1.640(5), B(1)–C(13) 1.625(5); N(1)–C(1)–I(1) 178.0(3), B(1)–N(1)–C(1) 177.0(3), N(1)–B(1)–C(11) 104.7(3), N(1)–B(1)–C(12) 104.5(3), N(1)–B(1)–C(13) 104.2(3).

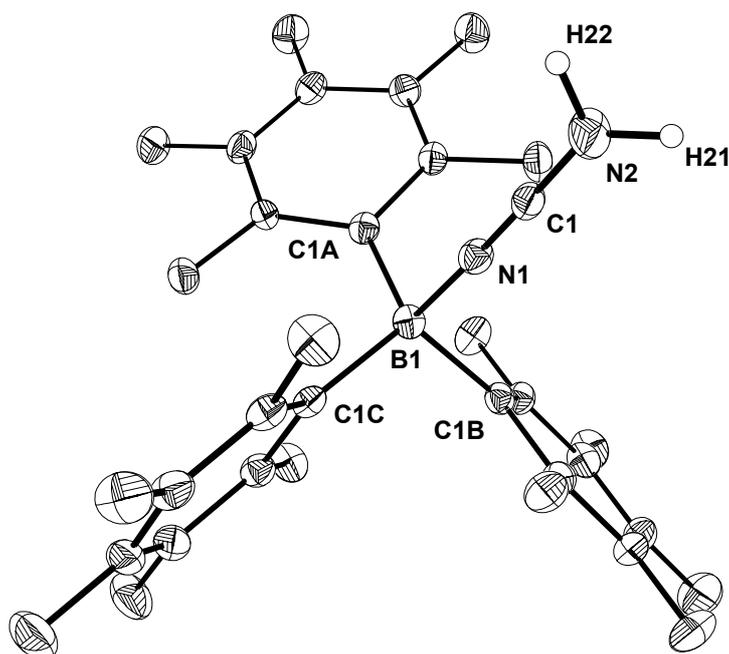
**37**·0.5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Boratom ist von seinen Substituenten verzerrt tetraedrisch umgeben. Die B–C Bindungslängen (1.625(5)–1.640(5) Å) sind im Rahmen der Standardabweichungen identisch mit denen in **32**·NCCH<sub>3</sub> (1.629 Å). Der B(1)–N(1) Abstand ist 1.608(5) Å und damit kürzer als der in **32**·NCCH<sub>3</sub> (1.616(3) Å) und BF<sub>3</sub>·NCCH<sub>3</sub> (1.630(4) Å), jedoch deutlich länger als der in BCl<sub>3</sub>·NCCH<sub>3</sub> (1.562(8) Å).<sup>[117]</sup> Die NCI-Gruppe ist annähernd linear (N(1)–C(1)–I(1) 178.0(3) Å), der N(1)–C(1) Abstand ist 1.130(5) Å und damit gegenüber freiem ICN (1.16 Å) leicht verkürzt. Der C(1)–I(1) Abstand beträgt 1.980(4) Å und ist ebenfalls gegenüber einer C–I Einfachbindung verkürzt (C–I 2.10 Å<sup>[31]</sup>). Im Gegensatz zu einer Azidgruppe am Bor, welche aufgrund des sp<sup>2</sup> Charakters des N<sub>α</sub>-Atoms am Boratom gewinkelt angeordnet ist, ist die NCI Einheit aufgrund der sp-Hybridisierung des Stickstoffatoms annähernd linear angeordnet (B(1)–N(1)–C(1) 177.0(3)°).

### 3.7.4.3 Umsetzung von $(C_6F_5)_3B$ mit $NH_2CN$

$32 \cdot NCNH_2$  (**38**) wird als farbloser kristalliner Feststoff erhalten, dessen Lösungsverhalten dem von **37** gleicht und im Gegensatz zu  $NH_2CN \cdot BCl_3$  <sup>[110]</sup> damit NMR spektroskopisch untersucht werden kann.

Im  $^{11}B$  NMR Spektrum findet man für **38** ein Signal bei  $\delta = -12.0$ , im  $^{19}F$  NMR Spektrum die Resonanz der *o*-F Atome bei  $\delta = -135.4$ . Beide Signale sind im Vergleich zu **37** zu höherem Feld verschoben und liefern erste Hinweise auf eine stärkere koordinative Bindung (kürzerer B–N Abstand). Im  $^1H$  NMR Spektrum findet man für die Protonen des Aminosubstituenten ein breites Signal bei  $\delta = 5.30$ , im  $^{13}C$  NMR Spektrum ist neben den vier Resonanzen des  $C_6F_5$ -Substituenten ein breites Signal bei  $\delta = 116$  zu finden, das dem Nitril-Kohlenstoffatom zugeordnet wird. Beide Signale sind im Vergleich zu freiem  $NH_2CN$  geringfügig zu tieferem Feld verschoben. Erste Hinweise darauf, daß eine Koordination entgegen der Basizität ( $sp^3 > sp^2 > sp$  <sup>[118]</sup>) über den  $sp$ -Stickstoff des  $NH_2CN$  erfolgt, wird im  $^{14}N$  NMR Spektrum gefunden. Während das Signal des  $NH_2$  Stickstoffs im Vergleich zu unkoordiniertem  $NH_2CN$  nahezu unverändert ist ( $\delta = -363$ ), wird das Signal des Nitril-Stickstoffs bei  $\delta = -238$  gefunden und ist damit im Vergleich zu  $NH_2CN$  um 45 ppm zu höherem Feld verschoben. In den Schwingungsspektren (IR, Raman) sind sowohl die Banden der NH- als auch der CN-Streckschwingung ( $\nu_{NH}$ ,  $\nu_{CN}$ ) zu höheren Wellenzahlen verschoben, wie schon für  $NH_2CN \cdot BCl_3$  gefunden. <sup>[110]</sup> Im Massenspektrum (CI, Isobutan) ist als schwerstes Fragment  $M^+ - NH_2CN$  sichtbar.

Um eine Koordination über den Nitrilkohlenstoff zu bestätigen, wurden durch Kühlen einer konzentrierten Lösung von **38** in  $CH_2Cl_2$  Einkristalle gezüchtet, die röntgenographisch untersucht wurden (Abb. 29).



**Abb. 29:** ORTEP Darstellung der Molekülstruktur von **38**. Thermische Ellipsoide entsprechen 25 % Wahrscheinlichkeit.. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): B(1)–N(1) 1.573(4), N(1)–C(1) 1.139(4), C(1)–N(2) 1.295(4), B(1)–C(1A) 1.643(4), B(1)–C(1B) 1.639(4), B(1)–C(1C) 1.639(4), N(2)–H(21) 0.85(6), N(2)–H(22) 0.94(5); N(1)–C(1)–N(2) 178.8(3), B(1)–N(1)–C(1) 177.8(3), N(1)–B(1)–C(1A) 104.5(2), N(1)–B(1)–C(1C) 108.8(2), N(1)–B(1)–C(1B) 104.9(2), C(1)–N(2)–H(21) 121(3), C(1)–N(2)–H(22) 128(3).

**38** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $Z = 8$ . Da die beiden kristallographisch unterschiedlichen  $32 \cdot \text{NCNH}_2$  Einheiten im Rahmen der Standardabweichung gleiche Bindungslängen und Winkel aufweisen, läßt sich die Diskussion der Abstände und Längen auf eine Einheit beschränken. Wie schon in **37** ist das Boratom von seinen Substituenten verzerrt tetraedrisch umgeben. Dabei sind die B–C Abstände (1.639(4)–1.643(4) Å) geringfügig länger und der B(1)–N(1) Abstand (1.573(4) Å) im Vergleich zu **37** geringfügig kürzer. Aufgrund der Koordination über den Nitrilkohlenstoff (sp-N) ist das Cyanamid (N(1)–C(1)–N(2) 178.8(3)°) annähernd linear am Boratom angeordnet (B(1)–N(1)–C(1) 177.8(3)°). Im Vergleich zu unkoordiniertem  $\text{NH}_2\text{CN}$  <sup>[119]</sup> ist sowohl die N(1)–C(1) Bindung (1.139(4) Å), als die C(1)–N(2) Bindung (1.295(4) Å)

verkürzt. Die Bindungsverkürzung für die Nitril-Gruppe ist im Einklang mit der Erhöhung von  $\nu_{\text{CN}}$  gegenüber freiem Cyanamid.

Beide Wasserstoffe der Aminogruppe sind in schwache  $\text{NH}\cdots\text{F}$  Wechselwirkungen eingebunden. Dabei findet man jeweils Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen und den *m*-F Atomen eines benachbarten Moleküls. Die  $\text{H}(21)\cdots\text{F}(3\text{A})$  bzw.  $\text{H}(22)\cdots\text{F}(3\text{B})$  Kontakte betragen 2.31(6) und 2.35(5) Å, die  $\text{N}(2)\text{--H}(21)\cdots\text{F}(3\text{A})$  bzw.  $\text{N}(2)\text{--H}(22)\cdots\text{F}(3\text{B})$  Winkel 156(5) und 152(4)°. Die  $\text{N}(2)\cdots\text{F}(3\text{A})$  und  $\text{N}(2)\cdots\text{F}(3\text{B})$  Abstände betragen 3.102(4) und 3.207(4) Å.

Die Tatsache, daß das Cyanamid entgegen der Erwartung über den Nitril-Kohlenstoff koordiniert, läßt sich vereinfacht durch eine starke Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Amin-Stickstoff (fast reiner p-Charakter) mit dem leeren  $\pi^*$ -Orbital der CN Bindung erklären, was zu einer Bindungsverkürzung der C–NH<sub>2</sub> Bindung führt. Dabei ist die Argumentation dieselbe, wie sie bei der Protonierung von NH<sub>2</sub>CN in SO<sub>2</sub> mit HF/AsF<sub>5</sub> diskutiert wurde, wo durch *ab initio* Berechnungen gezeigt werden konnte, daß die Protonierung am Nitril-Kohlenstoff um 24 kcal mol<sup>-1</sup> gegenüber der Protonierung am Amin-Kohlenstoff begünstigt ist. [105, 47]

In einer weiteren Reaktion sollte untersucht werden, ob ein Diaddukt der Form **32**·NCNH<sub>2</sub>·**32** entsteht. Dazu wurde Cyanamid mit zwei Äquivalenten **32** umgesetzt. Die erhaltene Lösung wurde <sup>19</sup>F und <sup>11</sup>B NMR spektroskopisch untersucht, wobei jeweils die Signale von **38** und **32** im Verhältnis 1:1 gefunden wurde. Im Raman Spektrum erscheint  $\nu_{\text{CN}}$  bei gleichen Wellenzahlen wie in **38**, so daß gefolgert werden kann, daß ein Diaddukt weder in Lösung noch im Feststoff gebildet wird.

#### 3.7.4.4 Umsetzungen von (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B mit C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>3</sub>

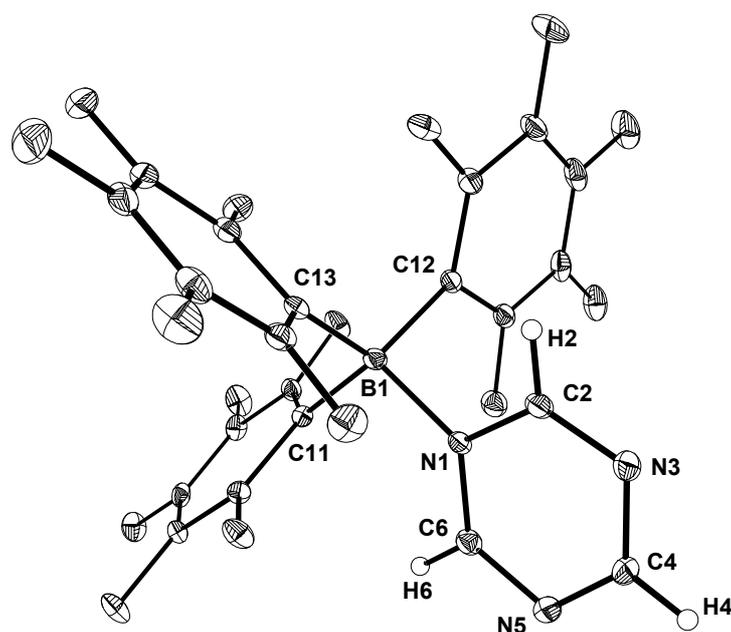
1,3,5-Triazin C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>3</sub> [(HCN)<sub>3</sub>] hat drei sp<sup>2</sup> hybridisierte Stickstoffatome, welche theoretisch jeweils ein Addukt mit **32** eingehen können. Um dies zu untersuchen, wurde C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>3</sub> in verschiedenen Verhältnissen mit **32** umgesetzt.

Die Reaktion von **32** mit äquivalenten Mengen C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>3</sub> ergab das 1:1 Addukt **32**·C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>3</sub> (**39**) als farblosen Feststoff. **39** zeigt das gleiche Lösungsverhalten wie die bereits beschriebenen Addukte **32**·NCI (**37**) und **32**·NCNH<sub>2</sub> (**38**).

Sowohl das  $^{11}\text{B}$  NMR Signal ( $\delta = -4.0$ ) als auch die Resonanz der *o*-F Atome ( $\delta = -132.4$ ) von **39** sind im Vergleich zu **37** und **38** tieffeldverschoben, was auf eine schwächere Koordination schließen lässt. Im  $^1\text{H}$  NMR Spektrum kann man zwei Singulets bei  $\delta = 9.58$ ,  $9.39$  im Verhältnis 1:2 beobachten, die den *p*- und *o*-H-Atomen des Triazins zugeordnet werden. Im  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum finden sich die dazu gehörigen Signale bei  $\delta = 169.5$ ,  $163.0$  (zum Vergleich  $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3$ :  $\delta ^1\text{H}(\text{CDCl}_3) = 9.30$ ,  $\delta ^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3) = 166.0$ ). Aufgrund der Signalbreite lässt sich im  $^{14}\text{N}$  NMR Spektrum nur ein Signal bei  $\delta = -158$  eindeutig zuordnen. Im Gegensatz zu den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$  NMR Signalen ist dieses Signal im Vergleich zu unkoordiniertem Triazin um  $60$  ppm zu höherem Feld verschoben. In den Massenspektren (EI, CI) sind nur die Peaks von  $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$  und  $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3$  zu erkennen.

Durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung von **39** aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  konnten Einkristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abb. 30).

**39** kristallisiert mit einem Molekül  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Solvat im monoklinen System in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . In der Elementarzelle liegen vier Formeleinheiten vor. Das Boratom ist wie schon in **37** und **38** verzerrt tetraedrisch von seinen Substituenten umgeben. Die B–C Abstände ( $1.630(4)$ – $1.648(3)$  Å) sind vergleichbar mit denen in **38**. Ein signifikanter Unterschied besteht im B–N Abstand, welcher wie schon aus den NMR Spektren gefolgert, mit  $1.644(3)$  Å länger als in **37** und **38** ist. Sowohl die C–N Abstände ( $1.303(3)$ – $1.354(3)$  Å), als auch die C–N–C ( $114.7(2)$ – $115.8(2)^\circ$ ) und N–C–N ( $123.9(2)$ – $126.3(2)^\circ$ ) Winkel in der planaren Triazin-Einheit liegen in der Größenordnung, wie sie für das hochsymmetrische unkoordinierte Triazin ( $1.338$  Å,  $114.8^\circ$ ,  $125.2^\circ$ ) gefunden wurden. <sup>[120]</sup>



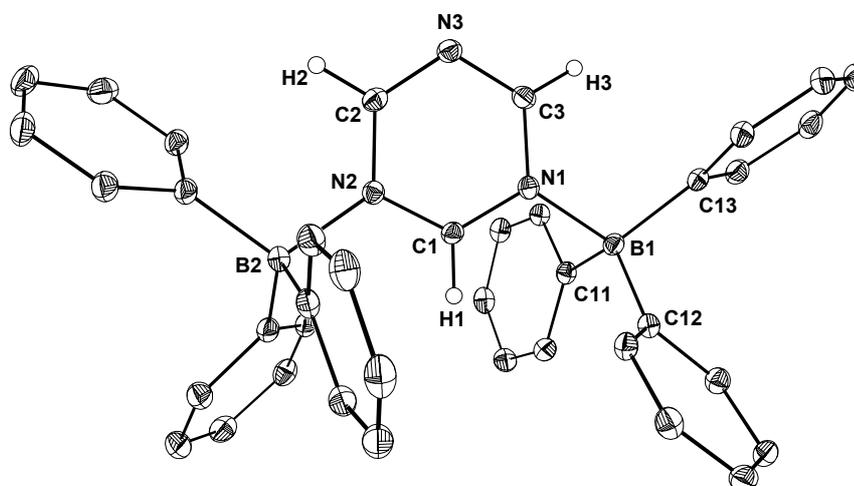
**Abb. 30:** ORTEP Darstellung der Molekülstruktur von **39**. Thermische Ellipsoide entsprechen 25 % Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): B(1)–N(1) 1.644(3), N(1)–C(2) 1.354(3), C(2)–N(3) 1.303(3), N(3)–C(4) 1.334(3), B(1)–C(11) 1.648(3), B(1)–C(12) 1.639(3), B(1)–C(13) 1.630(4), C(2)–N(1)–B(1) 117.5(2), C(11)–B(1)–N(1) 109.9(2), C(12)–B(1)–N(1) 100.8(2), C(11)–B(1)–C(13) 106.0(2), C(2)–N(1)–C(6) 115.8(2), N(1)–C(2)–N(3) 124.4(2), C(2)–N(3)–C(4) 114.7(2), N(3)–C(4)–N(5) 126.3(2), C(4)–N(5)–C(6) 115.0(2), N(5)–C(6)–N(1) 123.9(2).

Durch Reaktion von Triazin mit zwei Äquivalenten **32** läßt sich das Diaddukt  $[(C_6F_5)_3B]_2 \cdot C_3N_3H_3$  (**40**) in Form eines farblosen kristallinen Feststoffs erhalten. Durch die Anwesenheit der sechs  $C_6F_5$ -Substituenten ist **40** im Gegensatz zu **37–39** in  $CH_2Cl_2$  nur noch begrenzt löslich.

Das  $^{11}B$  NMR Spektrum zeigt für **40** ein Signal bei  $\delta = 4.5$ , welches im Vergleich zu **39** deutlich zu tieferem Feld verschoben ist. Dieser Shift liefert bereits erste Hinweise auf eine schwächere Wechselwirkung zwischen Boran und den Stickstoffatomen des Triazins. Weitere Hinweise auf eine schwache Bindung findet man in den  $^1H$  und  $^{13}C$  NMR Spektren, wo für das koordinierte Triazin jeweils nur ein Signal bei  $\delta = 9.50$  bzw.  $\delta = 165.0$  gefunden wurde, was auf einen schnellen Austauschprozess in Lösung zurückzuführen ist. Gleiche Beobachtungen wurden auch bei den  $(AsF_5)_n \cdot C_3N_3H_3$  Addukten gemacht ( $n = 1, 2, 3$ ), wo für

das 1:1 Addukt zwei, für die schwächer gebundenen 1:2 und 1:3 Addukte nur ein Signal im  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum beobachtet wurde. <sup>[105]</sup>

Da **40** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  schwer löslich ist, konnte durch Kühlen einer Lösung von **40** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  leicht Einkristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abb. 31).



**Abb. 31:** ORTEP Darstellung der Molekülstruktur von **40**. Thermische Ellipsoide entsprechen 25 % Wahrscheinlichkeit. Die Fluoratome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): B(1)–N(1) 1.678(3), B(2)–N(2) 1.687(3), N(1)–C(1) 1.335(3), C(1)–N(2) 1.332(3), N(2)–C(2) 1.352(3), N(1)–C(3) 1.346(3), B(1)–C(11) 1.635(3), B(1)–C(12) 1.636(3), B(1)–C(13) 1.635(3); C(3)–N(1)–B(1) 125.2(2), C(11)–B(1)–N(1) 99.6(2), C(11)–B(1)–C(13) 115.8(2), C(1)–N(2)–C(2) 116.4(2), N(2)–C(2)–N(3) 123.7(2), C(2)–N(3)–C(3) 116.6(2), N(3)–C(3)–N(1) 123.8(2), C(3)–N(1)–C(1) 116.5(2), N(1)–C(1)–N(2) 123.1(2).

Die erhaltenen Kristalle liegen in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 2$  vor. Die Strukturanalyse zeigt, daß **40** mit zwei kokristallisierten Molekülen  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vorliegt. Die Bindungslängen (1.322(3)–1.352(3) Å) und Winkel (C–N–C 116.4(2)–116.6(2)°; N–C–N 123.1(2)–123.7(2)°) in der planaren Triazin Einheit (Winkelsumme 360°) liegen in der Größenordnung, wie sie auch für **39** gefunden wurden. Gegenüber **39** sind die B–N Abstände (1.678(3) Å, 1.687(3) Å) deutlich verlängert,<sup>[121]</sup> was eine schwächere Koordination belegt und mit den NMR Daten im Einklang steht.

Auf die B–C Abstände (1.626(3)–1.640(3) Å) und C–B–C Winkel (105.7 (2)–116.8(2)°) wirkt sich die B–N Bindungsverlängerung nicht aus, da diese fast identisch mit denen in **39** sind. Ein Boratom, das aufgrund der schwächeren B–N Bindung auf dem Weg zur Planarität ist, kann dadurch nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden.

1,3,5-Triazin und **32** wurden auch im Verhältnis 1:3 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umgesetzt und die resultierende Lösung NMR spektroskopisch untersucht. Daß sich ein Tris-Addukt **41** bildet, läßt sich aus den erhaltenen NMR Spektren folgern. Im  $^{11}\text{B}$  NMR Spektrum wird ein Signal bei  $\delta = 18.6$  gefunden, das im Vergleich zu **39** und **40** deutlich zu tieferem Feld verschoben ist, und eine noch schwächere B–N Bindung andeutet. Auch die  $^{19}\text{F}$  NMR Verschiebung der *o*-F Atome der  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Substituenten ( $\delta = -131.2$ ) ist damit im Einklang. In der Reihe **39**, **40** und **41** sind die  $^{11}\text{B}$  und  $^{19}\text{F}$  NMR Signale somit jeweils zu tieferem Feld verschoben. Wie schon bei  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BN}_3]_2$  (**11a**) beobachtet, so liegt auch **41** nach dem Abpumpen des Lösungsmittels als unlöslicher Feststoff vor, weshalb eine  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopische Untersuchung nicht möglich ist. Das Massenspektrum liefert auch keinen Beweis für das Entstehen von **41**, da wie schon für **39** und **40** als höchstes Fragment der Molekülpeak von  $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$  gefunden wird. Eine Strukturbestimmung, die das Entstehen von **41** bestätigen würde, ist nicht gelungen, da **41** stets als Pulver anfiel.

Die charakteristischen spektroskopischen Daten sowie eine Gegenüberstellung der B–N Abstände von **37**–**41** sind in Tabelle 9 aufgelistet.

**Tabelle 9:** Charakteristische Daten der dargestellten Addukte (**37–41**) im Vergleich zu  $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$  (**32**).

	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{19}\text{F}$ ( <i>o</i> -F)	B–N (Å)	Smp. [°C] <sup>1</sup>
$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$ ( <b>32</b> )	58.0	–129.6		115–117
$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{NCI}$ ( <b>37</b> ) <sup>2</sup>	–8.0	–134.8	1.608(5)	195–200
$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{NCNH}_2$ ( <b>38</b> ) <sup>3</sup>	–12.0	–135.4	1.573(4)	170–175
$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3$ ( <b>39</b> )	–4.0	–132.4	1.644(3)	147–150
$[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}]_2\cdot\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3$ ( <b>40</b> )	4.5	–132.2	1.678(3)/1.687(3)	137–139
$[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}]_3\cdot\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3$ ( <b>41</b> )	18.6	–131.2		130–133

<sup>1</sup> Alle Verbindungen schmelzen unter Zersetzung, ausgenommen **32**.

<sup>2</sup>  $\nu_{\text{CN}} = 2267 \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>3</sup>  $\nu_{\text{CN}} = 2366 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{NH}_2} = 3373 \text{ cm}^{-1}$ .

In weiteren Umsetzungen sollte untersucht werden ob **32**, wie die stärkere Lewis Säure  $\text{AsF}_5$ , <sup>[122]</sup> auch Addukte mit den weniger basischen  $(\text{XCN})_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$ ) bildet. Dazu wurde **32** mit äquimolaren Mengen  $(\text{XCN})_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$ ) versetzt. In den NMR Spektren der Mischungen wurden jedoch nur die Signale der Edukte gefunden, was eine Adduktbildung mit  $(\text{ClCN})_3$  oder  $(\text{FCN})_3$  aufgrund der zu geringen Lewis-Acidität von **32** ausschließt.

## 4 Hochenergetische, stickstoffreiche Borazide

### 4.1 Allgemeines

Unter hochenergetischen Boraziden sollen in diesem Zusammenhang Verbindungen verstanden werden, bei denen am Boratom mindestens drei Azidgruppen kovalent gebunden sind. Dabei handelt es sich in der Regel um Stoffe, die aufgrund ihrer Explosivität und ihrer Hydrolyseempfindlichkeit nicht immer einfach zu charakterisieren sind. So kann z. B. Bortriazid  $B(N_3)_3$  in Lösung durch Reaktion von  $BH_3$  mit drei Äquivalenten  $HN_3$  dargestellt werden, jedoch nicht ohne weiteres isoliert werden. <sup>[9a]</sup> Immerhin ist es E. Wiberg gelungen,  $B(N_3)_3$  teilweise zu kristallisieren; eine weitere Untersuchung war jedoch aufgrund der extremen Explosivität unmöglich.

Bortriazid wurde auch in der Gasphase durch Reaktion von  $BCl_3$  mit drei Äquivalenten  $HN_3$  synthetisiert und anhand seines IR Spektrums charakterisiert. <sup>[123]</sup> Wie gezeigt werden konnte, ist  $B(N_3)_3$  auch in der Gasphase nicht stabil. Es zersetzt sich bereits nach wenigen Minuten unter Stickstoffabspaltung unter Bildung von Bornitrid.

Von vielen Borverbindungen ist bekannt, daß sie mit Elektronendonoren stabilen Säure-Base Addukte bilden. <sup>[124]</sup> Ein klassisches Beispiel ist das  $BF_3 \cdot NH_3$  Addukt, das in einer Säure-Base Reaktion aus äquivalenten Mengen  $BF_3$  und  $NH_3$  leicht zugänglich ist. <sup>[125]</sup> Nun besitzt auch das Boratom in  $B(N_3)_3$  eine Elektronenlücke, die eine Anlagerung eines Elektronen Donors unter Ausbildung eines Addukts ermöglicht. So ist es möglich  $B(N_3)_3$  durch Zugabe von  $NaN_3$  unter Bildung von  $Na[B(N_3)_4]$  zu stabilisieren. <sup>[9b]</sup> Tetraazidoborat  $[B(N_3)_4]^-$  läßt sich vorteilhafter direkt aus der Reaktion von Tetrahydridoborat-Salzen mit  $HN_3$  erhalten, wie am Beispiel des  $Li[B(N_3)_4]$  gezeigt wurde.  $B(N_3)_3$  kann auch als Pyridin-Addukt  $B(N_3)_3 \cdot Py$  stabilisiert werden, wie Paetzold berichtete. <sup>[10]</sup>

Vielleicht aufgrund der Instabilität (Explosionsgefahr) dieser Verbindungsklasse, findet man in der Literatur keine weiteren Arbeiten zu diesem Thema.

In diesem Zusammenhang soll noch auf das zu  $B(N_3)_3$  isoelektronische Triazidocarbenium-Kation  $[C(N_3)_3]^+$  hingewiesen werden, das erstmalig von Müller und Dehnicke synthetisiert und kürzlich von Christe *et. al.* mit den hochenergetischen Dinitramid- und Perchlorat-

Anionen kombiniert wurde.<sup>[126, 127]</sup> Aufgrund des hohen Stickstoffgehaltes, ist an dieser Stelle auch die Untersuchung am Borazintriazid  $\text{H}_3\text{N}_3\text{B}_3(\text{N}_3)_3$  von Paine *et. al.* von Interesse.<sup>[14]</sup>

## 4.2 Bortriazid-Addukte mit $\text{sp}^2$ Stickstoffdonoren, $\text{B}(\text{N}_3)_3 \cdot \text{LB}$

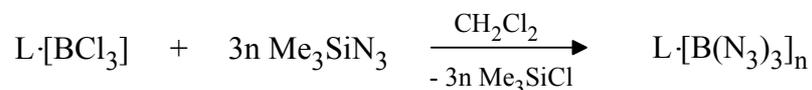
### 4.2.1 Darstellung und Charakterisierung

Das einzige bis zu diesem Zeitpunkt beschriebene Bortriazid-Addukt  $\text{B}(\text{N}_3)_3 \cdot \text{Py}$  wurde durch Reaktion von  $\text{BCl}_3$  mit einem Überschuß an  $\text{NaN}_3$  in Pyridin dargestellt.  $\text{B}(\text{N}_3)_3 \cdot \text{Py}$  wurde als hochexplosive, stark hydrolyseempfindliche Flüssigkeit erhalten, die aber im Vergleich zu freiem  $\text{B}(\text{N}_3)_3$  so stabil ist, daß sie unzersetzt destilliert werden kann.<sup>[10]</sup> Wenige Milligramm detonieren aber in die Flamme gebracht mit höchster Brisanz, so daß „der Knall in allen Räumen des dreigeschossigen Instituts“ wahrgenommen wurde.<sup>[17a]</sup>

Um Informationen über die Festkörperstruktur der  $\text{B}(\text{N}_3)_3$ -Addukte zu erhalten, wurde Chinolin als zu Pyridin analoge Base ausgewählt. Weiterhin sollte untersucht werden, ob es möglich ist 2:1 und 3:1  $\text{B}(\text{N}_3)_3$ -Addukte zu erhalten, wobei als Basen Pyrazin und Triazin eingesetzt wurden.<sup>[128]</sup>

Da die Azidierung von  $\text{BCl}_3$  mit  $\text{NaN}_3$  in Pyridin verschärfte Reaktionsbedingungen erfordert (Refluxieren), wurden die  $\text{B}(\text{N}_3)_3$ -Addukte nach der bewährten Methode mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  bei tiefen Temperaturen synthetisiert (Gl. 31).

#### Gl. 31:



L = Chinolin n = 1 (42)

L = Pyrazin n = 2 (43)

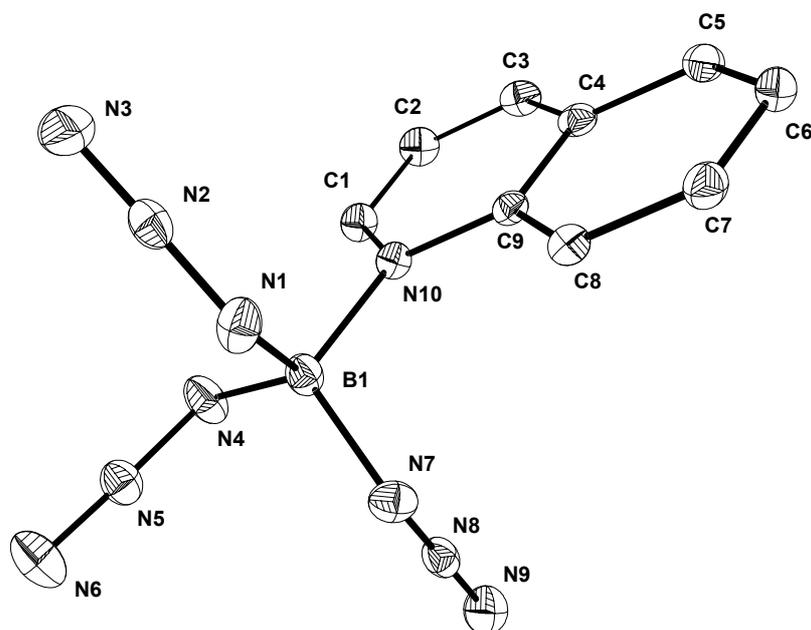
L = Triazin n = 3

$B(N_3)_3 \cdot NC_9H_7$  (**42**) wird als explosiver, hydrolyseempfindlicher Feststoff erhalten, der in organischen Lösungsmitteln wie  $CH_2Cl_2$ , Toluol, und  $CH_3CN$  gut löslich ist. In Chloroform gelöst beobachtet man nach mehreren Minuten die Bildung von  $HN_3$  ( $^{14}N$  NMR Spektrum).

In den linienreichen Schwingungsspektren von **42** (IR, Raman) wird  $\nu_{asym}N_3$  in dem erwarteten Bereich bei  $2162\text{--}2115\text{ cm}^{-1}$  gefunden. Im  $^{11}B$  NMR Spektrum wird ein Signal in dem für B–N Addukte typischen Bereich bei  $\delta = 2.0$  gefunden. Aufgrund des elektronenziehenden Effekts des  $B(N_3)_3$  ist das Signal des Wasserstoffatoms in  $\alpha$ -Position zum Stickstoffatom des Chinolins im Vergleich zur freien Base signifikant um  $0.55\text{ ppm}$  zu tieferem Feld verschoben. Im  $^{14}N$  NMR Spektrum wird außer den drei Signalen der äquivalenten Azidgruppen bei  $\delta = -144$  ( $N_\beta$ ),  $-199$  ( $N_\gamma$ ),  $-311$  ( $N_\alpha$ ) das Signal des Stickstoffatoms des koordinierten Chinolins bei  $\delta = -154$  beobachtet. Im Vergleich zu freiem Chinolin ( $\delta = -73$ ) ist dies ein deutlicher Hochfeld-Shift und zeigt damit Chinolinium Charakter.

Durch Kühlen einer gesättigten Lösung aus **42** in  $CH_2Cl_2$  konnten Einkristalle erhalten werden, welche einer Röntgenstrukturanalyse genügten (Abb. 32).

**42** kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 2$ . Wie aus Abb. 32 ersichtlich, ist das Boratom von den drei Azidgruppen und dem Chinolin tetraedrisch umgeben. Der B– $N_\alpha$  Abstand ist  $1.523(3)\text{--}1.527(3)\text{ \AA}$  und ist damit gegenüber dem entsprechenden Abstand in dem Pentafluorphenyltriazidoborat **16** leicht verkürzt. Wie für kovalent gebundene Azidgruppen typisch, sind die  $N_\alpha\text{--}N_\beta$  Abstände ( $1.216(2)\text{--}1.226(2)\text{ \AA}$ ) gegenüber den  $N_\beta\text{--}N_\gamma$  Abständen ( $1.129(2)\text{--}1.137(2)\text{ \AA}$ ), die N–N Dreifachbindungscharakter zeigen, verlängert. Der B– $N_{Chin}$  Abstand ( $1.619(2)\text{ \AA}$ ) ist, wie für eine koordinative Bindung erwartet, länger als die B– $N_\alpha$  Abstände. Die Azidgruppen sind leicht gewinkelt (N–N–N  $173.7(2)\text{--}175.2(2)^\circ$ ); die B–N–N Winkel liegen in einem Bereich von  $118.8(2)\text{--}119.4(2)^\circ$ .



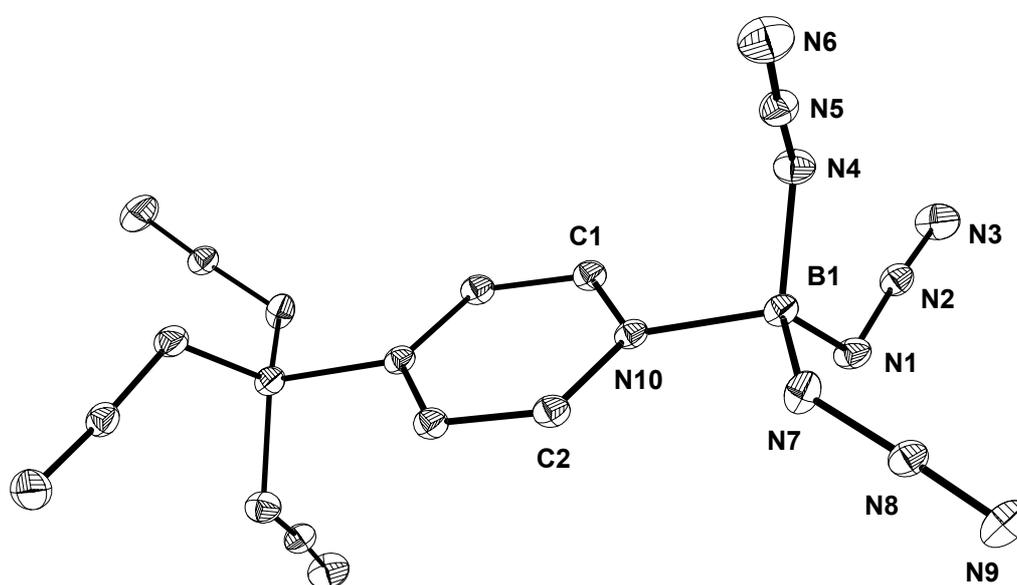
**Abb. 32:** ORTEP Darstellung der Molekülstruktur von **42**. Thermische Ellipsoide entsprechen 25 % Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): B(1)–N(1) 1.527(3), N(1)–N(2) 1.226(2), N(2)–N(3) 1.137(2), B(1)–N(10) 1.619(2); N(1)–N(2)–N(3) 175.2(2), B(1)–N(1)–N(2) 118.8(2), N(1)–B(1)–N(4) 114.0(1), N(1)–B(1)–N(10) 109.9(1), N(7)–B(1)–N(10) 110.9(1), N(4)–B(1)–N(7) 113.6(2), N(4)–B(1)–N(10) 104.6(1), N(7)–B(1)–N(1) 104.0(1).

Durch Umsetzung von  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  und Pyrazin im Verhältnis 2:6:1, konnte das Diaddukt  $(\text{N}_3)_3\text{B}\cdot\text{NC}_2\text{H}_4\text{N}\cdot\text{B}(\text{N}_3)_3$  (**43**) erhalten werden. **43** ist ein farbloser, hochexplosiver Feststoff, der das gleiche Löslichkeitsverhalten wie **43** zeigt. Im Gegensatz zu **42** ist **43** gegenüber Hydrolyse stärker anfällig. Während sich **42** unzersetzt bei 100–105 °C schmelzen lässt, detoniert **43** stets bei einer Temperatur von 85–88 °C.

In den Schwingungsspektren (IR, Raman) wird  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$  in dem Bereich von 2167–2124  $\text{cm}^{-1}$  gefunden. Obwohl die Schwingungsspektren aufgrund der höheren Symmetrie von **43** gegenüber **42** linienärmer sind, läßt sich  $\nu_{\text{sym}}\text{N}_3$  nicht ohne weiteres zuordnen. Im  $^{11}\text{B}$  NMR Spektrum wird ein Signal bei  $\delta = 14.6$  gefunden, welches im Vergleich zu **42** deutlich tieffeld-verschoben ist, und eine schwächere Koordination der  $\text{B}(\text{N}_3)_3$  Einheiten andeutet. Das

$^1\text{H}$  NMR Signal wird bei  $\delta = 9.01$  gefunden, das im Vergleich zu Pyrazin um 0.55 ppm entschirmt ist. Das  $^{14}\text{N}$  NMR Spektrum zeigt vier Signale bei  $\delta = -70$  ( $\text{N}_{\text{Pyr}}$ ),  $-147$  ( $\text{N}_{\beta}$ ),  $-186$  ( $\text{N}_{\gamma}$ ),  $-307$  ( $\text{N}_{\alpha}$ ). Dabei ist das Signal des Stickstoffatoms des Pyrazins im Vergleich zu freiem Pyrazin nur um 20 ppm zu höherem Feld verschoben (in **42** beträgt der Unterschied 81 ppm), was ebenfalls eine schwächere koordinative Bindung andeutet.

Durch Kristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  kann **43** in Form farbloser Platten erhalten werden, die röntgenographisch untersucht wurden (Abb. 33).



**Abb. 33:** ORTEP Darstellung der Molekülstruktur von **43**. Thermische Ellipsoide entsprechen 25 % Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ( $^{\circ}$ ): B(1)–N(1) 1.511(3), N(1)–N(2) 1.225(2), N(2)–N(3) 1.132(2), B(1)–N(10) 1.657(2); N(1)–N(2)–N(3) 175.4(2), B(1)–N(1)–N(2) 118.6(2), N(1)–B(1)–N(4) 111.2(1), N(1)–B(1)–N(10) 106.4(1), N(7)–B(1)–N(10) 103.7(1), N(4)–B(1)–N(7) 115.2(2), N(4)–B(1)–N(10) 105.5(1), N(7)–B(1)–N(1) 113.9(2).

Das 2:1  $\text{B}(\text{N}_3)_3$ –Pyrazin Addukt (**43**) kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Während die  $\text{B}-\text{N}_{\alpha}$  (1.511(3)–1.520(3) Å), die  $\text{N}_{\alpha}-\text{N}_{\beta}$  (1.217(2)–1.225(2) Å) und die  $\text{N}_{\beta}-\text{N}_{\gamma}$  (1.128(2)–1.133(2) Å) Abstände fast identisch mit

denen in **42** sind, ist die koordinative B–N<sub>Pyr</sub> Bindungslänge davon verschieden. Mit 1.657(2) Å ist sie länger als in **42** und beweist damit das Vorliegen einer im Vergleich zu **43** schwächeren B–N Koordination. Ein Boratom, das auf dem Weg zur Planarität ist (freies B(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ist planar <sup>[123]</sup>), kann aber aus den erhaltenen Daten nicht einwandfrei nachgewiesen werden. Die N–N–N (174.4(2)–175.4(2)°) sowie die B–N–N Winkel liegen in dem Bereich von 118.6(2)–121.1(2)° und sind gut vergleichbar mit denen in **42**.

In einem weiteren Ansatz sollte versucht werden ein 3:1 [B(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>·Triazin Addukt darzustellen. Dazu wurde eine 1:3 Mischung aus 1,3,5-Triazine und BCl<sub>3</sub> mit neun Äquivalenten Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umgesetzt. Nach Abpumpen aller flüchtigen Komponenten verblieb ein farbloser Feststoff, der bei Berührung mit einem Plastikspatel mit äußerster Brisanz detonierte und dabei das Reaktionsgefäß pulverisierte. Aufgrund der Brisanz der Explosion (Ansatzgröße 0.1 mmol !!) wurde aus Sicherheitsgründen die Untersuchung an diesem System nicht weiter verfolgt. Es bleibt daher ungeklärt ob ein Triazin-Addukt von B(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (BCl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>)<sub>3</sub> oder andere Borazide gebildet wurden.

#### 4.2.2 Quantenmechanische Untersuchungen

Die Gesamtenergien und Strukturen von B(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, B(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·Py [als ein Modell für B(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·Chin (**42**)] und [B(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>·Pyr (**43**) wurden auf HF/6-31G-(d) und B3LYP/6-31G(d) Niveau berechnet (Tabelle 10).

Während das 1:1 Addukt B(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·Py auf HF Niveau ein Minimum besitzt, ist das 2:1 Addukt **43** nicht stabil, sondern dissoziiert unter Bildung eines sehr schwachen van der Waals Komplexes mit einer B··N Bindungslänge von 3.63 Å. Wenn man jedoch die Elektronen-Korrelation stärker in die Rechnungen mit einbezieht, sind beide Addukte auf B3LYP Niveau stabil (NIMAG = 0). Dabei ist der berechnete B–N<sub>Py</sub> Abstand für B(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·Py (1.663 Å) deutlich kürzer als in **43** (1.735 Å). Dieser Trend stimmt gut mit den experimentell erhaltenen Daten überein, wo für **42** ein B–N<sub>Chin</sub> Abstand von 1.619(2) Å und für **43** ein B–N<sub>Pyr</sub> Abstand von 1.657(2) Å gefunden wurde.

**Tabelle 10:** Berechnete strukturelle Parameter und Gesamtenergien für  $B(N_3)_3$ ,  $B(N_3)_3 \cdot Py$  und  $[B(N_3)_3]_2 \cdot C_4H_4N_2$  (**43**).

Verbindung	$-E / \text{a.u.}$	$zpe / \text{kcal mol}^{-1}$	<i>NIMAG</i>	$d(B \cdots N) / \text{Å}$
<b>HF/6-31G(d)</b>				
$B(N_3)_3$	514.615732	31.1	0	---
$B(N_3)_3 \cdot C_5H_5N$	761.310530	92.7	0	1.679
$[B(N_3)_3]_2 \cdot C_4H_4N_2$	1291.920907	114.9	0	3.630
$C_5H_5N$	246.695820	59.9	0	---
$C_4H_4N_2$	262.683005	52.1	0	---
<b>B3LYP/6-31G(d)</b>				
$B(N_3)_3$	517.542046	28.6	0	---
$B(N_3)_3 \cdot C_5H_5N$	765.841636	86.0	0	1.663
$[B(N_3)_3]_2 \cdot C_4H_4N_2$	1299.404581	107.6	0	1.735
$C_5H_5N$	248.284973	55.9	0	---
$C_4H_4N_2$	264.317234	48.4	0	---

Die Dissoziationsenergien der Addukte in  $B(N_3)_3$  und Pyridin/Pyrazin (Gl. 32/Gl. 33) können verwendet werden, um eine Abschätzung der Bindungsstärke der  $B-N_{\text{Base}}$  zu erhalten.

**Gl. 32:**



**Gl. 33:**



Aus den Gesamtenergien (Tabelle 10) wurden nach Korrektur der Nullpunktsschwingungsenergie, des Translationsterms ( $\Delta U(1)^{\text{tr}} = -9/4 \text{ RT}$ ,  $\Delta U(2)^{\text{tr}} = 0 \text{ RT}$ ,  $\Delta U(3)^{\text{tr}} = -3 \text{ RT}$ ), des Rotationsterms ( $\Delta U(1)^{\text{rot}} = -9/4 \text{ RT}$ ,  $\Delta U(2)^{\text{rot}} = 0 \text{ RT}$ ,  $\Delta U(3)^{\text{rot}} = -3 \text{ RT}$ ) und des

Arbeitsterms ( $p\Delta V(1) = -3/2 RT$ ,  $p\Delta V(2) = 0 RT$ ,  $p\Delta V(3) = -2 RT$ ) die Gasphasen Dissoziationsenthalpien  $\Delta H^\circ_{298}$  erhalten.

$$\Delta H^\circ_{298} = +10.0 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ für Gl. 32}$$

$$\Delta H^\circ_{298} = +4.7 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ für Gl. 33}$$

Dabei entspricht der Wert für  $B(N_3)_3 \cdot Py$  ( $\Delta H^\circ_{298} = +10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) einer „normalen“ Lewis Säure-Base B–N Bindungstärke, <sup>[129]</sup> während der durchschnittliche Wert für  $[B(N_3)_3]_2 \cdot C_4H_4N_2$  (**43**) mit  $2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  deutlich geringer ist. Dieser Wert steht wiederum im Einklang mit den <sup>11</sup>B und <sup>14</sup>N NMR sowie den röntgenographisch erhaltenen Daten, die für **43** eine im Vergleich zu **42** schwächere B–N Bindung zeigen. Dabei ist zu beachten, daß der Wert von  $2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  nur einen Durchschnittswert darstellt. Die Dissoziationsenergie der *ersten*  $B(N_3)_3$  Einheit aus **43** ist noch geringer.

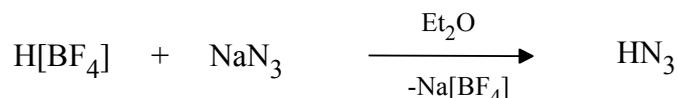
Das  $[B(N_3)_3]_3 \cdot \text{Triazin}$  Addukt ist sowohl auf HF als auch B3LYP Niveau nicht stabil. Auf dem dichtefunktionalen B3LYP/6-31G(d) Niveau ist es ein sehr schwach gebundenes van der Waals Addukt mit einem B···N Abstand von  $3.5 \text{ \AA}$  ( $E = -1833.001393 \text{ au}$ , NIMAG = 0, zpe  $127.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).

### 4.3 Das Tetraazidoborat Anion $[B(N_3)_4]^-$

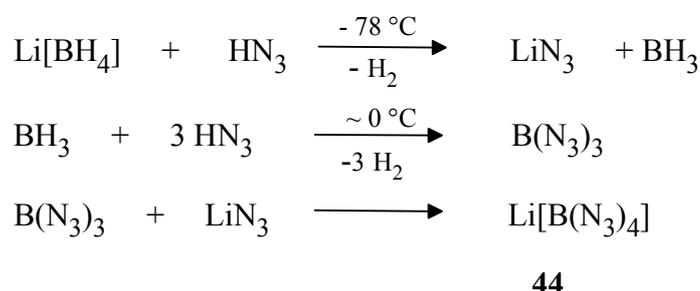
#### 4.3.1 Synthese und Charakterisierung von $Li[B(N_3)_4]$

Das Addukt von  $B(N_3)_3$  mit  $LiN_3$ , Lithiumtetraazidoborat (**44**), ist seit 1954 bekannt, jedoch sind keine spektroskopischen Daten beschrieben. <sup>[9b]</sup>

Die Stickstoffwasserstoffsäure  $HN_3$  wurde bei der Synthese von **44** in Form einer etherischen Lösung zugeführt, die durch Reaktion von etherischer  $HBF_4$  mit  $NaN_3$  in Diethylether hergestellt wurde (Gl. 34). Gegenüber der Methode  $HN_3$  durch Reaktion von Stearinsäure mit  $NaN_3$  bei  $110\text{--}130 \text{ }^\circ\text{C}$  darzustellen, <sup>[130]</sup> hat dieses Verfahren den Vorteil, daß hochexplosives  $HN_3$  zu keinem Zeitpunkt isoliert werden muß.

**Gl. 34:**

Zu einer Lösung von  $\text{Li}[\text{BH}_4]$  in Diethylether wurde die etherische  $\text{HN}_3$  Lösung gegeben, wobei unter Gasentwicklung sofort ein Niederschlag ( $\text{LiN}_3$ ) entstand, der sich beim Aufwärmen bei ca.  $0^\circ\text{C}$  zum größten Teil wieder löst. Wie von Wiberg beschrieben, wird im ersten Schritt  $\text{LiN}_3$  gebildet, das sich im weiteren Verlauf der Reaktion mit dem erzeugten  $\text{B}(\text{N}_3)_3$  zu dem etherlöslichen  $\text{Li}[\text{B}(\text{N}_3)_4]$  (**44**) umsetzt (Schema 4). Da die Reaktion nicht quantitativ verläuft, wurde  $\text{Li}[\text{B}(\text{N}_3)_4]$  (**44**) nach dem Abpumpen aller flüchtigen Komponenten durch Digerieren mit Diethylether von verbleibendem etherunlöslichen  $\text{LiN}_3$  abgetrennt.

**Schema 4:** Synthese von  $\text{Li}[\text{B}(\text{N}_3)_4]$  (**44**).

**44** wird als hochexplosiver, stark hydrolyseempfindlicher farbloser Feststoff erhalten, der bei  $75\text{--}78^\circ\text{C}$  unter Zersetzung schmilzt, und in koordinierenden Lösungsmitteln wie Diethylether und THF löslich ist.  $\text{Li}[\text{B}(\text{N}_3)_4]$  ( $\text{LiBN}_{12}$  !!, 90.4 % N) zeichnet sich durch den bemerkenswert hohen Stickstoffgehalt aus. Neben Hydraziniumazid  $\text{N}_5\text{H}_5$ ,<sup>[131]</sup> Ammoniumazid  $\text{N}_4\text{H}_4$  (93.3 % N)<sup>[132]</sup> und dem kürzlich in unser Arbeitsgruppe vollständig charakterisierten Hydraziniumazid-Hydrazinat  $\text{N}_7\text{H}_9$  (91.5 % N)<sup>[133, 134]</sup> gehört **44** zu den stickstoffreichsten festen Verbindungen, die zur Zeit bekannt sind.

In den Schwingungsspektren wird  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$  in dem Bereich von  $2192\text{--}2131\text{ cm}^{-1}$  gefunden. Die Zuordnung weiterer Schwingungen im Vergleich zu den berechneten, ist in Tabelle 12 zu finden.

**44** läßt sich gut durch multinukleare NMR Spektroskopie charakterisieren, da alle Kerne ( $^{11}\text{B}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^7\text{Li}$ ) NMR-aktiv sind. Im  $^{11}\text{B}$  NMR Spektrum findet man aufgrund der hochsymmetrischen Umgebung des Boratoms ein relativ scharfes Signal bei  $\delta = -0.2$  ( $\Delta\nu_{1/2} = 20$  Hz). Die gefundene Verschiebung ist dabei vergleichbar mit der im  $[\text{BF}_4]^-$  ( $\delta = -1.4$ )<sup>[135]</sup>, und ist tieffeldverschoben im Vergleich zu  $[\text{BCl}_4]^-$  ( $\delta = 7.1$ )<sup>[136]</sup>. Im Vergleich zu anderen Tetrapseudohalogenoboraten ( $[\text{B}(\text{NCO})_4]^-$ ,  $-11.5$ ; <sup>[137]</sup>  $[\text{B}(\text{NCS})_4]^-$ ,  $-16.7$ ; <sup>[138]</sup>  $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ ,  $-38.6$ <sup>[139]</sup>) ist das  $^{11}\text{B}$  NMR Signal hochfeldverschoben. Im  $^7\text{Li}$  NMR Spektrum wird ein Singulett bei  $\delta = -0.9$  beobachtet, im  $^{14}\text{N}$  NMR Spektrum findet man drei gut aufgelöste Resonanzen für die drei Stickstoffatome der vier äquivalenten Azidgruppen bei  $\delta = -141$  ( $\text{N}_\beta$ ),  $-206$  ( $\text{N}_\gamma$ ),  $-312$  ( $\text{N}_\alpha$ ). Im  $^{14}\text{N}$  NMR Spektrum läßt sich ein Lösungsmittelleffekt für die Linienbreiten der Signale beobachten. Wird THF- $D_8$  als Lösungsmittel verwendet, werden für alle drei Signale geringere Halbwertsbreiten gefunden. Dies läßt sich mit der stärkeren Koordinationseigenschaft von THF im Vergleich zu Diethylether erklären, das ein stärker isoliertes und damit höher symmetrisches  $[\text{B}(\text{N}_3)_4]^-$  Anion erzeugt, was zu schärferen Signalen führt. Der Effekt ist für das  $\text{N}_\gamma$  Atom am größten, bei welchem der Unterschied in der Halbwertsbreite 215 Hz beträgt.

Trotz zahlreicher Versuche ist es nicht gelungen, geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu züchten. Aus den NMR und schwingungsspektroskopischen Daten, kann man aber eindeutig schließen, daß **44** die Zusammensetzung  $\text{LiBN}_{12}$  hat. Auf eine elementaranalytische N-Bestimmung wurde aufgrund der extremen Explosivität von **44** verzichtet.

### 4.3.2 Synthese und Charakterisierung von $[\text{tmpH}_2][\text{B}(\text{N}_3)_4]$

Für eine strukturelle Untersuchung des  $[\text{B}(\text{N}_3)_4]^-$  Anions, wurde versucht andere  $[\text{B}(\text{N}_3)_4]^-$  Salze zu synthetisieren. Da ein Umsalzen von **44** mit  $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$  oder  $[\text{Me}_4\text{N}]\text{Cl}$  zu  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{B}(\text{N}_3)_4]$  bzw.  $[\text{Me}_4\text{N}][\text{B}(\text{N}_3)_4]$  nur teilweise gelang und eine Darstellung aus  $\text{B}(\text{N}_3)_3$  und  $\text{RN}_3$  ( $\text{R} = \text{z.B. } [\text{Ph}_4\text{P}], [\text{Ph}_4\text{As}], [\text{Me}_4\text{N}]$ ) gefährlich erschien, wurde wie im folgenden beschrieben ein neuer, alternativer Weg zur Darstellung des  $[\text{B}(\text{N}_3)_4]^-$  Anions gewählt.

#### 4.3.2.1 Versuch zur Darstellung von $\text{tmp}_2\text{BN}_3$

Um die Reaktivität von sperrigen Halogenboranen gegenüber Azid zu untersuchen, wurde  $\text{tmp}_2\text{BF}$  mit einem Überschuß an  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umgesetzt (Gl. 35). Während sich

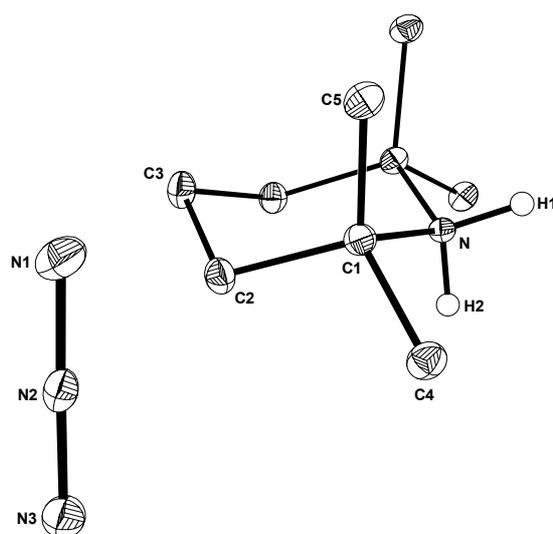
$[(CF_3)_3C_6H_2]_2BCl$  wie unter 3.6.5 beschrieben innerhalb von zwei Wochen bei Raumtemperatur zu  $[(CF_3)_3C_6H_2]_2BN_3$  (**25**) umgesetzt, liegt das noch sperrigere  $tmp_2BF$  nach zwei Wochen Reaktionszeit unverändert vor ( $^{19}F$ ,  $^{11}B$  NMR Kontrolle).

**Gl. 35:**

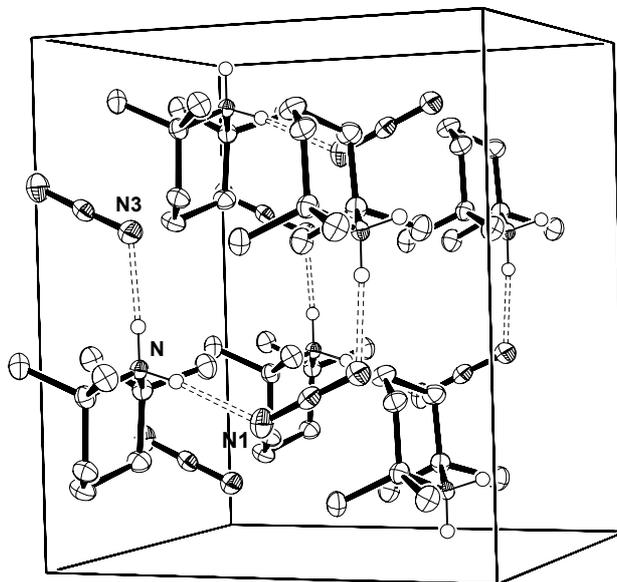
Um die Reaktionsbedingungen zu verschärfen, wurde die Lösung anschließend 48 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei farblose Kristalle anfielen. Eine durchgeführte Röntgenstrukturanalyse (Abb. 34) zeigte, daß es sich bei den Kristallen um  $[tmpH_2][N_3]$  (**45**) handelt. **45** muß sich dabei aus der Reaktion  $HN_3$  mit  $tmp_2BF$  unter Spaltung der B–N Bindung gebildet haben. Die Entstehung von  $HN_3$  ist durch partielle Hydrolyse des eingesetzten  $Me_3SiN_3$  erklärbar.

Im Raman Spektrum wird wie für ionische Azide typisch  $\nu_{sym}N_3$  als Bande sehr starker Intensität bei  $1335\text{ cm}^{-1}$  gefunden. Im IR Spektrum lassen sich  $\nu_{NH}$  ( $3443\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_{asym}N_3$  ( $2037\text{--}2010\text{ cm}^{-1}$ ) und  $\nu_{sym}N_3$  ( $1335\text{ cm}^{-1}$ ) zuordnen. Dabei liegt  $\nu_{asym}N_3$  im dem für ionische Azide typischen Bereich von  $\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[140]</sup> Im  $^1H$  NMR Spektrum wird neben den Signalen bei  $\delta = 1.45$  (s,  $CH_3$ ),  $1.72\text{--}1.61$  (m,  $CH_2$ ) ein breites Signal der  $NH_2$ -Gruppen bei  $\delta = 8.7$  gefunden. Im  $^{14}N$  NMR Spektrum können die beiden Resonanzen der Azidgruppen und die des  $[tmpH_2]$ -Kations bei  $\delta = -133$  ( $N_\beta$ ),  $-276$  (NC),  $-303$  ( $N_\alpha$ ,  $N_\gamma$ ) eindeutig zugeordnet werden.

**45** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Cmc2_1$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abb. 34). In **45** liegt das  $[tmpH_2]$ -Kation in der Sesselkonformation vor. Die N–N–N Einheit ( $178.8(2)^\circ$ ) ist annähernd linear, die N(1)–N(2) ( $1.174(3)\text{ \AA}$ ) und N(2)–N(3) ( $1.177(2)\text{ \AA}$ ) Abstände sind praktisch identisch, typisch für ionische Azide. Wie in Abb. 35 dargestellt bestehen zwischen den  $[tmpH_2]$ -Kationen und Azid-Anionen  $NH_2\cdots N_3$  Wasserstoffbrückenbindungen. Die  $N\cdots N(1)$  ( $2.945(2)\text{ \AA}$ ) und  $N\cdots N(3)$  ( $2.864(2)\text{ \AA}$ ) Abstände sind kürzer als in  $[NH_4][N_3]$  ( $2.975$ ,  $2.967\text{ \AA}$ )<sup>[132]</sup> und länger als in  $[Ph_4P][N_3HN_3]$  ( $2.72(1)\text{ \AA}$ )<sup>[141]</sup>, wobei die N–H $\cdots$ N Brücken nur leicht gewinkelt sind ( $176(2)$ ,  $173(2)^\circ$ ).



**Abb. 34:** ORTEP Darstellung der Molekülstruktur von **45**. Thermische Ellipsoide entsprechen 25 % Wahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit sind nur die Wasserstoffatome der  $\text{NH}_2$ -Gruppe dargestellt. Ausgewählte Abstände ( $\text{\AA}$ ) und Winkel ( $^\circ$ ):  $\text{N}(1)\text{--}\text{N}(2)$  1.174(3),  $\text{N}(2)\text{--}\text{N}(3)$  1.177(2),  $\text{N}\text{--}\text{C}(1)$  1.527(2),  $\text{N}\text{--}\text{H}(1)$  0.89(2),  $\text{N}\text{--}\text{H}(2)$  0.87(3);  $\text{N}(1)\text{--}\text{N}(2)\text{--}\text{N}(3)$  178.8(2),  $\text{C}(1)\text{--}\text{N}\text{--}\text{C}(1\text{A})$  120.2(2).



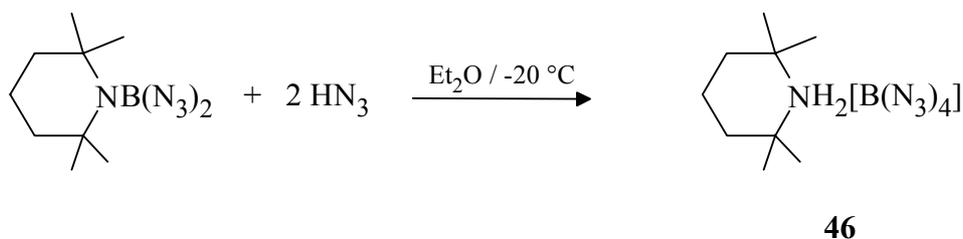
**Abb. 35:** Darstellung der Elementarzelle von **45**. Die  $\text{N}\text{--}\text{H}\cdots\text{N}$  Brückenbindungen sind mit gestrichelten Linien gekennzeichnet. Abstände ( $\text{\AA}$ ) und Winkel ( $^\circ$ ):  $\text{N}\text{--}\text{H}(1)\cdots\text{N}(3)$  2.864(2),  $\text{N}\text{--}\text{H}(2)\cdots\text{N}(1)$  2.945(2);  $\text{N}\text{--}\text{H}(1)\cdots\text{N}(3)$  176(2),  $\text{N}\text{--}\text{H}(2)\cdots\text{N}(1)$  173(2).

#### 4.3.2.2 Umsetzung von tmpB(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit HN<sub>3</sub>

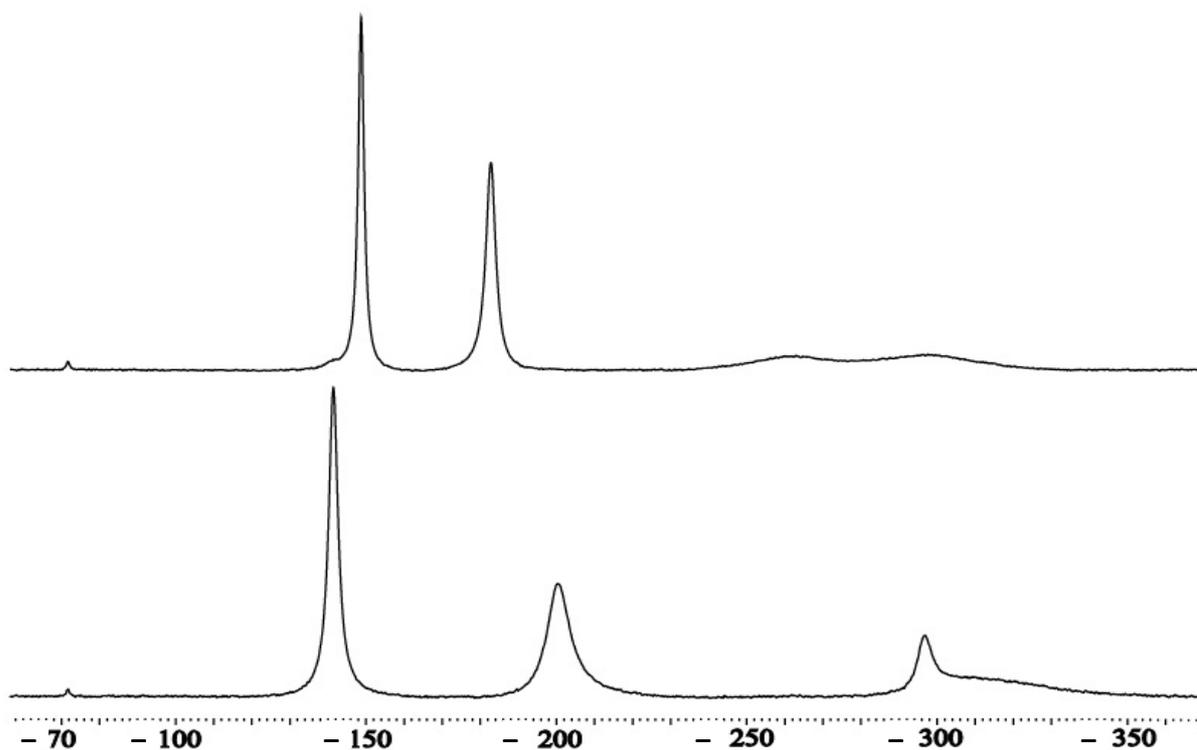
Wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, lässt sich der tmp Substituent durch Reaktion mit HN<sub>3</sub> unter Bildung von **45** vom Boratom abspalten. Durch analoge Reaktion von tmpB(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit zwei Äquivalenten HN<sub>3</sub> schien es möglich, das [B(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> Anion auf alternativem Weg in Form des [tmpH<sub>2</sub>] Salzes zu erhalten.

Das durch Reaktion aus tmpBCl<sub>2</sub> und Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> erhaltene tmpB(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> <sup>[59]</sup> wurde mit zwei Äquivalenten HN<sub>3</sub> in Diethylether umgesetzt (Gl. 36).

#### Gl. 36:



Die quantitative Umsetzung von tmpB(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zu **46** kann leicht mit Hilfe der NMR Spektren verfolgt werden. Im Vergleich zu tmpB(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ( $\delta^{11}\text{B} = 23.0$ ), ist das <sup>11</sup>B NMR Signal deutlich zu höherem Feld verschoben und wird bei  $\delta = 0.5$  gefunden. Im <sup>1</sup>H NMR Spektrum ist zusätzlich zu den Signalen des tmp-Substituenten das Signal der Wasserstoffatome der NH<sub>2</sub>-Gruppe bei  $\delta = 6.5$  zu finden, welches im Vergleich zu **45** um 2.2 ppm zu höherem Feld verschoben ist. Aus dem <sup>14</sup>N NMR Spektrum lässt sich ebenfalls die Bildung von **46** folgern. Neben den drei Resonanzen der Stickstoffatome der Azidgruppe bei  $\delta = -141$  (N<sub>β</sub>),  $-200$  (N<sub>γ</sub>),  $-308$  (N<sub>α</sub>) wird die des [tmpH<sub>2</sub>]-Stickstoffatoms bei  $\delta = -296$  gefunden. Im Vergleich zu der Resonanz des Stickstoffatoms des kovalent gebundenen tmp-Substituenten in tmpB(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ist diese Signal deutlich schärfer. Dies lässt sich mit der symmetrischen ionischen Umgebung (Ammonium-Stickstoff) des tmp-Stickstoffatoms von **46** erklären. In Abb. 36 sind die <sup>14</sup>N NMR Spektren von tmpB(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und **46** gegenübergestellt.



**Abb. 36:** Oben:  $^{14}\text{N}$  NMR Spektrum von  $\text{tmpB}(\text{N}_3)_2$ ; unten von  $[\text{tmpH}_2][\text{B}(\text{N}_3)_4]$  (**46**).

**46** wird als farbloser, hydrolyseempfindlicher Feststoff erhalten, der im Vergleich zu **44** nicht mehr so explosiv ist. Wie für ein Salz zu erwarten ist, löst sich **46** in polaren organischen Lösungsmitteln. In Chloroform oder protischen Lösungsmitteln hydrolysiert **46** sofort unter Bildung von  $\text{HN}_3$ . In den Schwingungsspektren (IR, Raman) wird  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$  in dem erwarteten Bereich ( $2152\text{--}2103\text{ cm}^{-1}$ ) gefunden.

Durch Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  konnten von **46** Einkristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abb. 37). **46** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $Z = 8$ . Daraus folgend befinden sich zwei unabhängige  $[\text{tmpH}_2][\text{B}(\text{N}_3)_4]$  Einheiten in der asymmetrischen Einheit. Während ein  $[\text{tmpH}_2]$ -Kation in der Sesselkonformation vorliegt, ist das Zweite fehlgeordnet. Die Tatsache, daß zwei unabhängige Einheiten gefunden werden, kann durch das Vorliegen von unterschiedlichen  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$  Brückenbindungen zwischen den  $[\text{tmpH}_2]$ -Kationen und den  $[\text{B}(\text{N}_3)_4]^-$  Anionen erklärt werden (Abb. 38).

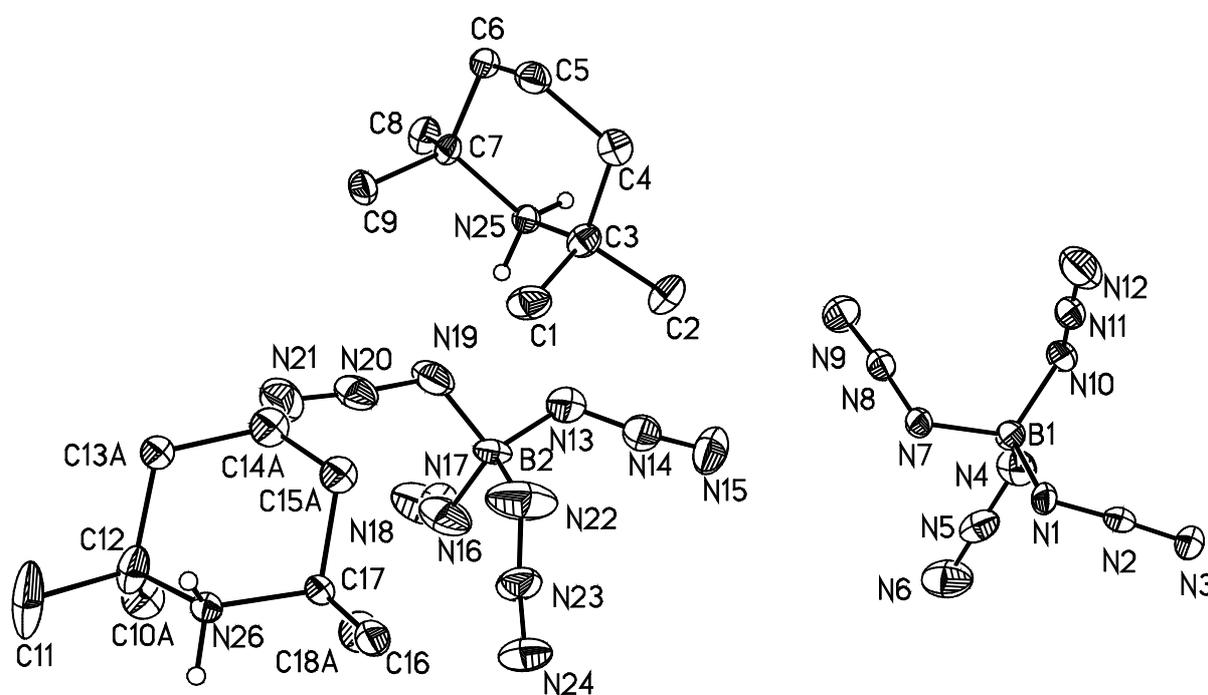
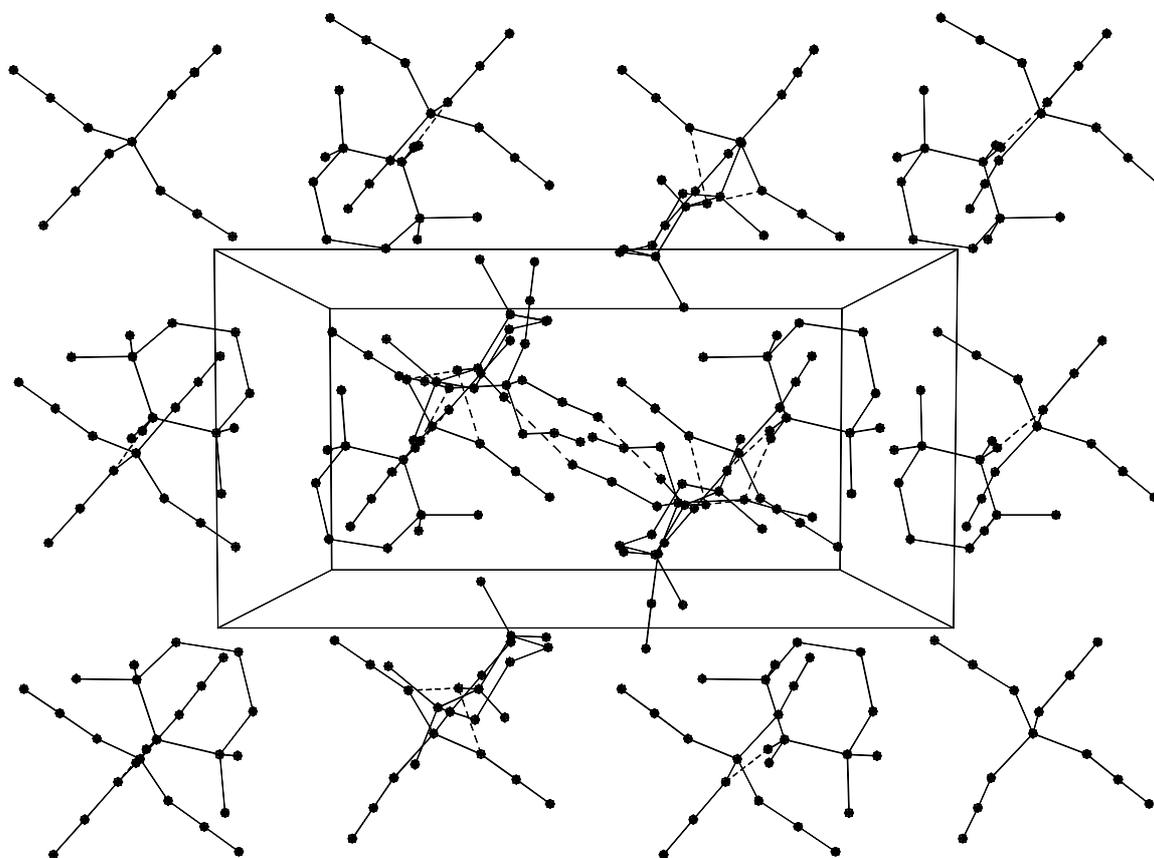


Abb. 37: ORTEP Darstellung der Molekülstruktur von **46**. Thermische Ellipsoide entsprechen 25 % Wahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit sind nur die Wasserstoffatome der  $\text{NH}_2$ -Gruppe dargestellt. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ( $^\circ$ ):  $\text{B}(1)-\text{N}(1)$  1.549(6),  $\text{N}(1)-\text{N}(2)$  1.219(5),  $\text{N}(2)-\text{N}(3)$  1.135(5);  $\text{N}(1)-\text{N}(2)-\text{N}(3)$  176.8(5),  $\text{B}(1)-\text{N}(1)-\text{N}(2)$  117.6(4),  $\text{N}(1)-\text{B}(1)-\text{N}(4)$  113.2(4),  $\text{N}(1)-\text{B}(1)-\text{N}(10)$  113.7(5),  $\text{N}(7)-\text{B}(1)-\text{N}(10)$  114.6(4),  $\text{N}(4)-\text{B}(1)-\text{N}(7)$  113.6(5),  $\text{N}(4)-\text{B}(1)-\text{N}(10)$  101.5(4),  $\text{N}(7)-\text{B}(1)-\text{N}(1)$  100.9(3).



**Abb. 38:** Darstellung der Elementarzelle von **46**. Die N–H···N Brückenbindungen sind mit gestrichelten Linien gekennzeichnet. Abstände (Å) und Winkel (°): N(25)–H(25A)···N(19) 3.047(6) 169.7, N(25)–H(25B)···N(10) 3.116(5) 172.3, N(26)–H(26A)···N(1) 3.076(5) 175.4, N(26)–H(26B)···N(15) 3.209(6) 167.6, N(25)–H(25A)···N(19) 169.7, N(25)–H(25B)···N(10) 172.3, N(26)–H(26A)···N(1) 175.4, N(26)–H(26B)···N(15) 167.6.

Eine [tmpH<sub>2</sub>]-Einheit koordiniert mit zwei N-H Wasserstoffatomen zu benachbarten N<sub>α</sub> Atomen von zwei unterschiedlichen [B(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>−</sup> Einheiten, während die zweite [tmpH<sub>2</sub>]-Einheit N–H···N Brücken zu einem N<sub>α</sub> und einem N<sub>γ</sub> Atom der zwei benachbarten [B(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>−</sup> Gruppen bildet. Dabei sind alle NH Wasserstoffe in NH Brücken eingebunden. Die N–H···N Kontakte betragen 3.047(6)–3.209(6) Å und sind somit länger als in **45** (2.864(2)–2.945(2) Å).

In den zwei [B(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>−</sup> Einheiten liegen die B–N Abstände im Bereich 1.529(7)–1.549(6) bzw. 1.509–1.535(8) Å. Die kürzeren Abstände werden in der Einheit gefunden, in denen das N<sub>γ</sub> in N–H···N Brückenbindungen eingebunden ist. Die N<sub>α</sub>–N<sub>β</sub> Bindungslängen liegen für beide

---

$[\text{B}(\text{N}_3)_4]^-$  Einheiten im Bereich von 1.22–1.24 Å, während die  $\text{N}_\beta\text{--N}_\gamma$  Abstände deutlich kürzer sind (1.046(6)–1.142(7) Å). Für B(1) liegen die B(1)–N–N Winkel im Bereich von 116.8(4)–120.6(4)°, während diejenigen für B(2) einheitlicher sind (119.0(6)–120.3(5)°). Das Gegenteil wird in den N–N–N Winkeln gefunden, die für B(1) im Bereich von 175.0(6)–176.8(5)° und für B(2) im Bereich von 162.8(6)–174.8(6)° liegen. In jedem Fall ist  $[\text{B}(2)(\text{N}_3)_4]^-$  weniger symmetrisch als  $[\text{B}(1)(\text{N}_3)_4]^-$ , bei dem die idealisierte  $S_4$  Symmetrie annähernd realisiert ist.

### 4.3.3 Quantenmechanische Untersuchungen

Die Struktur sowie die Schwingungsfrequenzen des Tetraazidoborat-Anions wurden auch quantenmechanisch untersucht und die Ergebnisse mit den experimentell erhaltenen verglichen. Auf HF/6-31+G(d) Niveau wurde die Struktur ausgehend von  $C_1$  Symmetrie vollständig optimiert, wobei für das  $[\text{B}(\text{N}_3)_4]^-$  Anion eine  $S_4$  Symmetrie mit keinen imaginären Frequenzen (NIMAG = 0) erhalten wurde. Deshalb wurde bei den Berechnungen auf MP2 und B3LYP Niveau von  $S_4$  Symmetrie ausgegangen. Die erhaltenen strukturellen Parameter und Energien sind in Tabelle 11 aufgeführt.

Wie aus Tabelle 11 ersichtlich, sind die berechneten Abstände und Winkel auf allen Niveaus mit den experimentell erhaltenen Daten von **46** im Einklang. Dabei eignen sich zum Vergleich die Daten der nicht fehlgeordneten  $[\text{B}(1)(\text{N}_3)_4]^-$  Einheit, in der die  $S_4$  Symmetrie annähernd realisiert ist.

**Tabelle 11:** Berechnete strukturelle Parameter und Energien für das  $[\text{B}(\text{N}_3)_4]^-$  Anion. Die Abstände sind in Å, die Winkel in ° angegeben.

	HF/ 6-31+G(d)	B3LYP/ 6-31+G(d)	MP2(FC)/ 6-31+G(d)	MP2(FULL)/ 6-31+G(d)
Symmetrie	$S_4$	$S_4$	$S_4$	$S_4$
$-E$ / a.u.	677.964094	681.873491	680.129841	680.182260
<i>NIMAG</i>	0	0		
<i>zpe</i> / kcal mol <sup>-1</sup>	39.6	36.2		
$d(\text{B}-\text{N}1)$	1.552	1.552	1.544	1.542
$d(\text{N}1-\text{N}2)$	1.206	1.217	1.229	1.227
$d(\text{N}2-\text{N}3)$	1.109	1.149	1.177	1.176
$\angle(\text{N}1'-\text{B}-\text{N}1)$	107.9	108.1	107.7	107.8
$\angle(\text{B}-\text{N}1-\text{N}2)$	118.0	121.1	120.2	120.2
$\angle(\text{N}1-\text{N}2-\text{N}3)$	175.9	174.8	173.9	174.0

In weiteren Kalkulationen wurden die Frequenzen auf HF/6-31+G(d) und B3LYP6-31+G(d) Niveau berechnet (Tabelle 12). Auch hier zeigt sich, daß die berechneten Werte mit den experimentell erhaltenen in sehr guter Übereinstimmung sind. Als Vergleichswerte wurden die IR und Raman Daten des Lithiumsalzes **44** verwendet.

**Tabelle 12:** Berechnete Schwingungsfrequenzen des  $[\text{B}(\text{N}_3)_4]^-$  Anions im Vergleich mit den experimentell erhaltenen Daten von  $\text{Li}[\text{B}(\text{N}_3)_4]$  (**44**).

	<b>HF/6-31+G(d)</b> <sup>a,b,c</sup> F = 0.89	<b>B3LYP/6-31+G(d)</b> <sup>a,c</sup> F = 0.96	<b>IR</b> <b>(int.) (1)</b>	<b>Raman</b> <b>(int.) (1)</b>
$\nu_1$ (A)	2200 (0 / 154)	2175 (0)		2192 (2)
$\nu_2$ (B)	2178 (1387 / 112)	2158 (955)	2183 (s)	2172 (1)
$\nu_3$ (E)	2160 (2167 / 85)	2143 (1399)	2131 (vs)	2140 (2)
$\nu_4$ (A)	1317 (0 / 47)	1344 (0)		1373 (4)
$\nu_5$ (B)	1289 (561 / 2)	1332 (259)	1361 (s)	1352 (6)
$\nu_6$ (E)	1284 (724 / 2)	1331 (266)	1326 (s)	1319 (3)
$\nu_7$ (E)	900 (540 / 6)	875 (443)	885 (s)	917 (1)
$\nu_8$ (B)	846 (529 / 7)	845 (480)	826 (m)	
$\nu_9$ (A)	743 (0 / 1)	708 (0)		
$\nu_{10}$ (B)	700 (135 / 8)	663 (63)	701 (m)	
$\nu_{11}$ (E)	649 (72 / 3)	623 (48)	645 (m)	
$\nu_{12}$ (B)	629 (43 / 0)	583 (26)	584 (m)	
$\nu_{13}$ (A)	626 (0 / 0.1)	580 (0)		
$\nu_{14}$ (E)	622 (5 / 0.2)	576 (4)		
$\nu_{15}$ (A)	490 (0 / 6)	483 (0)		507 (4)
$\nu_{16}$ (B)	402 (13 / 10)	396 (8)	424 (w)	
$\nu_{17}$ (E)	385 (3 / 1)	380 (3)		
$\nu_{18}$ (A)	291 (0 / 6)	288 (0)		303 (6)
$\nu_{19}$ (B)	285 (2 / 2)	281 (3)		
$\nu_{20}$ (A)	160 (0 / 5)	154 (0)		180 (8)
$\nu_{21}$ (E)	130 (2 / 1)	122 (2)		
$\nu_{22}$ (B)	81 (0 / 9)	73 (0)		108 (10)
$\nu_{23}$ (E)	45 (0.2 / 7)	41 (0.3)		
$\nu_{24}$ (B)	36 (0.2 / 9)	36 (0.1)		
$\nu_{25}$ (A)	30 (0 / 10)	29 (0)		

<sup>a</sup> IR Intensitäten in  $\text{km mol}^{-1}$

<sup>b</sup> Raman Intensitäten in  $\text{\AA}^4 \text{amu}^{-1}$

<sup>c</sup> Die berechneten Frequenzen wurden mit den entsprechenden Faktoren skaliert <sup>[142]</sup>

## 4.4 Explosionsverhalten

Das Explosionsverhalten der in diesem Kapitel dargestellten Verbindungen wurde nur qualitativ untersucht. Die Bortriazid-Addukte (**42**, **43**) sowie die Tetraazidborate (**44**, **46**) explodieren in die Flamme gebracht mehr oder weniger heftig mit einem scharfem Knall. Dabei hängt die Lautstärke eindeutig von der Gasmenge (vorwiegend N<sub>2</sub>) ab, die bei der Explosion pro Masseneinheit frei wird.

Damit läßt sich folgende Reihenfolge bezüglich der Brisanz der Explosionen feststellen:



Durch elektrostatische Entladung können **42**, **43**, **44** und **46**, zur Explosion gebracht werden. Besonders gewarnt werden muß vor den Verbindungen **43** und **44**, die bereits durch leichtes Kratzen mit dem Metallspatel heftig detonieren können. Mit einem Hammerschlag können **43** und **44** im Gegensatz zu **42** und **46** zur Explosion gebracht werden.

Neben den bewußt eingeleiteten Explosionen können vor allem **43** und **44** unter verschiedensten Umständen spontan explodieren, sodaß beim Umgang mit diesen Verbindungen besondere Vorsicht erforderlich ist.

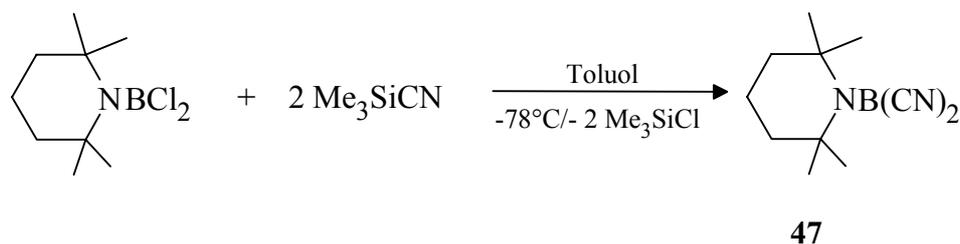
## 4.5 Versuchte Darstellung von [tmpH<sub>2</sub>][B(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>]

### 4.5.1 Darstellung von tmpB(CN)<sub>2</sub>

Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt, läßt sich der tmp-Substituent durch Reaktion mit HN<sub>3</sub> vom Boratom abspalten. Somit wäre ein Zugang zu gemischten Pseudohalogenboraten der Form [tmpH<sub>2</sub>][B(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>] (X = z. B. CN) denkbar. Um dies zu untersuchen, wurde zunächst tmpB(CN)<sub>2</sub> (**47**) synthetisiert, welches anschließend mit zwei Äquivalenten HN<sub>3</sub> versetzt wurde.

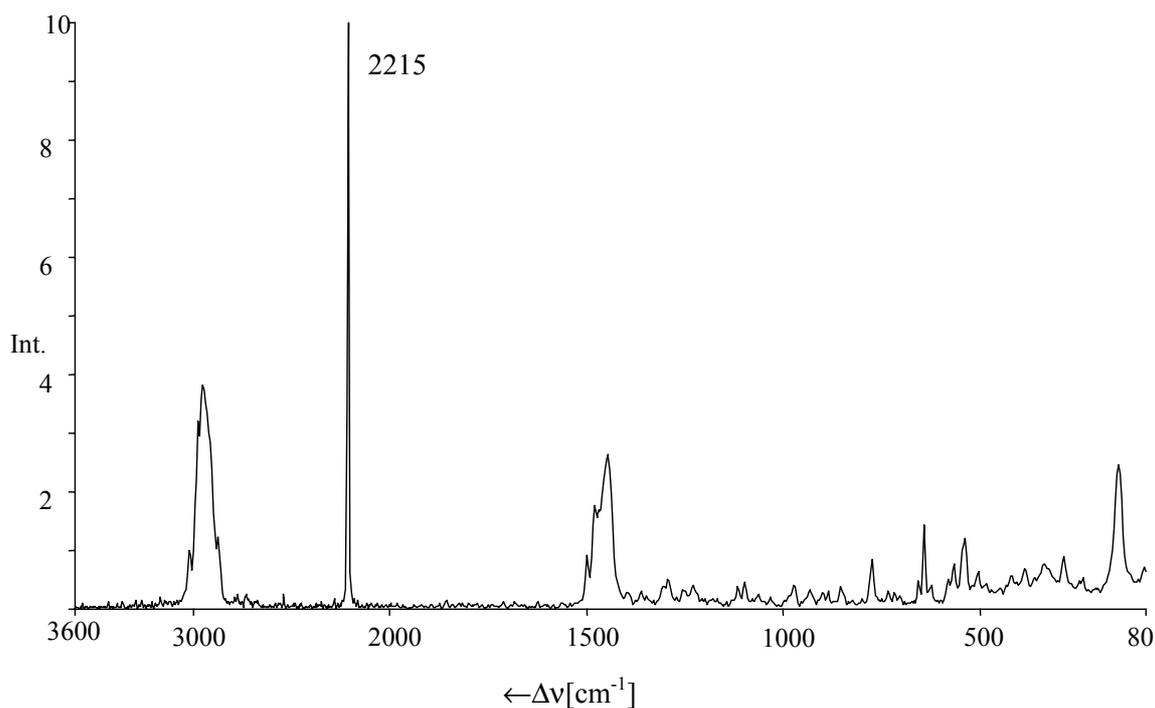
Da sich nucleophile Substitutionen von Borhalogeniden mit Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> bewährt haben, wurde **47** in analoger Weise aus tmpBCl<sub>2</sub> und Me<sub>3</sub>SiCN synthetisiert (Gl. 37).

## Gl. 37:



**47** wurde als farbloser Feststoff erhalten, der in allen organischen Lösungsmitteln löslich ist. An Luft hydrolysiert **47** schnell unter Bildung von HCN.

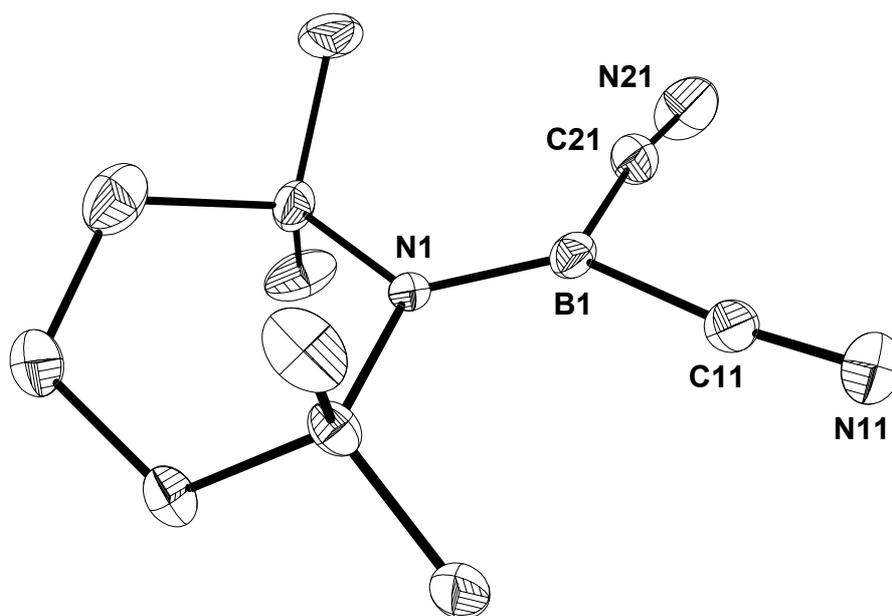
Die Schwingungsspektren werden von der Valenzschwingung ( $\nu_{\text{CN}}$ ) der beiden Cyanidgruppen bei 2213 (IR), 2215 (Raman)  $\text{cm}^{-1}$  dominiert (Abb. 39).



**Abb. 39:** Raman Spektrum von tmpB(CN)<sub>2</sub> (**47**).

Das <sup>11</sup>B NMR Signal von **47** wird bei  $\delta = 15.0$  gefunden welches im Vergleich zu tmpB(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ( $\delta = 23.0$ ) erwartungsgemäß zu höherem Feld verschoben ist. Im <sup>13</sup>C NMR Spektrum wird neben Signalen des tmp-Substituenten ein breites Signal bei  $\delta = 120$  gefunden, das den Kohlenstoffatomen der Cyanidgruppen zugeordnet werden kann.

Durch Sublimation konnten Einkristalle erhalten werden, die röntgenographisch untersucht wurden (Abb. 40). **47** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die B–C Abstände sind 1.556(7) bzw. 1.543(7) Å und damit kürzer als in den Ag-, K-, [Bu<sub>4</sub>N] und Li-Salzen des [B(CN)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (1.589–1.595 Å).<sup>[139, 143]</sup> Auffallend kurz ist der B(1)–N(1) Abstand (1.369(6) Å), welcher partiellen Doppelbindungscharakter nahelegt. Die CN Abstände der Cyanidgruppen betragen 1.146(6) bzw. 1.152(6) Å und fallen in den Bereich, wie sie bei anderen Borcyaniden gefunden wurden.<sup>[143, 144]</sup> Aufgrund des sperrigen tmp-Substituenten weichen die Winkel am Boratom deutlich von 120° ab. So sind die N–B–C Winkel (127.2(4)°, 124.8(4)°) größer als 120°, während die beiden CN-Gruppen zueinander gedrückt werden (C(11)–B(1)–C(21) 107.8(4)°). Die B–C–N Winkel betragen 172.3(5)° bzw. 171.8(6)° und weichen damit deutlich von 180° ab.



**Abb. 40:** ORTEP Darstellung der Molekülstruktur von **47**. Thermische Ellipsoide entsprechen 25 % Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): B(1)–C(11) 1.556(7), B(1)–C(21) 1.543(7), B(1)–N(1) 1.369(6), C(11)–N(11) 1.146(6), C(21)–N(21) 1.152(6); B(1)–C(11)–N(11) 172.3(5), B(1)–C(21)–N(21) 171.8(6), N(1)–B(1)–C(11) 127.2(4), N(1)–B(1)–C(21) 124.8(4), C(11)–B(1)–C(21) 107.8(4).

#### 4.5.2 Umsetzung von tmpB(CN)<sub>2</sub> mit HN<sub>3</sub>

**47** wurde in Toluol gelöst und mit zwei Äquivalenten HN<sub>3</sub> versetzt. Das <sup>11</sup>B NMR Spektrum der erhaltenen Reaktionslösung zeigt drei Signale bei  $\delta = 0.5$ ,  $-13.5$  und  $-27.0$  in einem Verhältnis von etwa 2:8:1. Dabei kann das Signal bei  $\delta = 0.5$  dem bereits beschriebenen [tmpH<sub>2</sub>][B(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (**46**) und das noch schärfere Signal bei  $\delta = -27.0$  dem [tmpH<sub>2</sub>][B(CN)<sub>4</sub>] (**48**) zugeordnet werden. Dabei ist anzumerken, daß für die chemische Verschiebung des [B(CN)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> stark unterschiedliche Werte gefunden wurden. Für Li[B(CN)<sub>4</sub>] wird eine Verschiebung von  $\delta = -8.5$  angegeben,<sup>[143]</sup> während für [Bu<sub>4</sub>N][B(CN)<sub>4</sub>] ein Wert von  $-38.6$  gefunden wurde.<sup>[139]</sup> Es ist wahrscheinlich, daß das Signal des Hauptproduktes bei  $\delta = -13.5$  zum gewünschten [tmpH<sub>2</sub>][B(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>] (**49**) gehört. Eine Isolierung von **49** durch fraktionierte Kristallisation ist trotz zahlreicher Versuche nicht gelungen. Eine Dismutierung von **49** ist jedoch nicht unwahrscheinlich, da die Anionen [BF<sub>3</sub>N<sub>3</sub>]<sup>-</sup> und [BCl<sub>3</sub>N<sub>3</sub>]<sup>-</sup> ähnliches Verhalten zeigen und in [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [BF<sub>2</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, [BF(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> sowie in [BCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> und (BCl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>)<sub>3</sub> dismutieren.<sup>[102, 103]</sup>

## 5 Untersuchungen zur elektrophilen

### Fluorierungskapazität von $[(\text{ClCN})_3\text{F}][\text{BF}_4]$

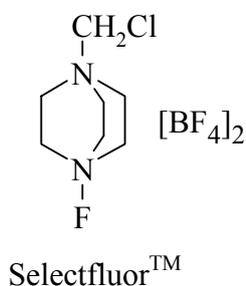
#### 5.1 Allgemeines

Eine Vielzahl fluorhaltiger organischer Stoffe sind wegen ihrer chemischen, biologischen und biochemischen Wirksamkeit von Interesse. <sup>[145]</sup> Dabei eignet sich der Einsatz von elementarem Fluor aufgrund seiner hohen Reaktivität nur in wenigen Fällen. <sup>[146, 147, 148, 149]</sup> Daher wurden andere Fluorierungsmittel wie z. B.  $\text{CF}_3\text{OF}$ , <sup>[150]</sup>  $\text{FCIO}_3$ , <sup>[151]</sup>  $\text{CF}_3\text{COOF}$ , <sup>[152]</sup>  $\text{CH}_3\text{COOF}$ , <sup>[153]</sup>  $\text{XeF}_2$  <sup>[154]</sup> und  $\text{CsSO}_4\text{F}$  <sup>[155]</sup> entwickelt, deren Reaktivität geringer als die von elementarem Fluor ist. Da es sich bei den meisten dieser Stoffe um sehr reaktive, toxische, schwer zugängliche Substanzen handelt, benötigt man für den Umgang mit diesen Fluorierungsmitteln spezielle Arbeitstechniken und Geräte.

Eine wichtige Substanzklasse in der Reihe der elektrophilen Fluorierungsmittel stellen die N–F Verbindungen dar. Dabei ist zu beachten, daß aufgrund der hohen molaren Bildungsenthalpie ( $1760 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) weder freies noch solvatisiertes Fluoronium-Ion („ $\text{F}^{+}$ “) bei den Reaktionen mit N–F Verbindungen beobachtet wird.

Von der Synthese und der Fluorierungskapazität des ersten Vertreters in dieser Reihe, dem Perfluoro-*N*-Fluorpiperidin, berichteten Banks und Williamson im Jahr 1964. <sup>[156]</sup> Auf der Suche nach selektiven, weniger aggressiven, und möglichst billigen Reagenzien, wurden in der Folgezeit eine ganze Reihe an neuen N–F Verbindungen synthetisiert. Als Beispiele seien hier das *N*-Fluorpyridin-2(*H*)-on (Purrington's Reagenz), <sup>[157]</sup> die *N*-Fluor-*N*-alkylsulfonamide (Barnett's Reagenzien), <sup>[158]</sup> die *N*-Fluorpyridinium Salze (Umemoto's Reagenzien), <sup>[159]</sup> das *N*-Fluorchinuclidinium Fluorid (UMIST Reagenz), <sup>[160]</sup> *N*-Fluorbis(trifluormethylsulfonyl)imid (DesMarteau's Reagenz) <sup>[161]</sup> genannt. Das zur Zeit wahrscheinlich bedeutendste elektrophile Fluorierungsmittel ist das 1989 von Banks *et al.* entwickelte und unter dem Handelsnamen Selectfluor<sup>TM</sup> patentierte 1-Chlor-methyl-4-fluor-1,4-diazonia-bicyclo[2,2,2]oktantetrafluoroborat, das heute im Multitonnen Maßstab pro Jahr hergestellt wird. <sup>[162, 163]</sup>

An dieser Stelle sei noch der Grundkörper der N–F Salze das  $[\text{NF}_4]^+$  Kation erwähnt, das aber aufgrund seiner hohen Reaktivität keine kommerzielle Verwendung findet. <sup>[164, 165]</sup>



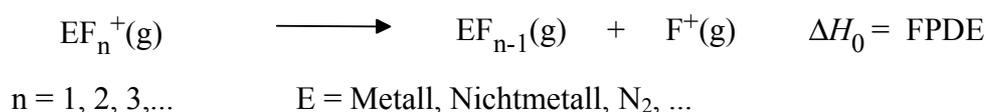
Ausführliche, vergleichende und detaillierte Übersichtsartikel über elektrophile NF Fluorierungsmittel sind in den Literaturstellen <sup>[166, 167]</sup> zu finden.

Vor etwa 10 Jahren wurden die der ersten *N*-Fluor-*sym*-Triazinium Salze  $[(\text{XCN})_3\text{F}]$ -Salze ( $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ ) synthetisiert und vollständig charakterisiert. <sup>[168, 169, 170]</sup> In der Literatur finden sich jedoch keine Hinweise auf die Untersuchung dieser Verbindungen bezüglich ihrer elektrophilen Fluorierungskapazität. <sup>[167, 171]</sup>

In einer Zusammenarbeit mit Prof. Banks (UMIST, University of Manchester) sollen im Rahmen dieser Arbeit die  $[(\text{XCN})_3\text{F}]$ -Salze ( $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ ) auf ihre Verwendbarkeit als Fluorierungsmittel untersucht werden.

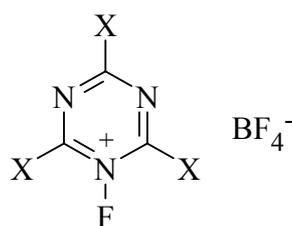
## 5.2 Die FPDE (*Fluorine Plus Detachment Energy*) Werte von $(\text{XCN})_3\text{F}^+$ und $\text{C}_5\text{X}_5\text{NF}^+$ ( $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ )

Eine quantitative Skala für die Oxidationskraft von oxidativen Fluorierungsmitteln basiert auf der  $\text{F}^+$ -Ionen Bindungsenthalpie (FPDE, *Fluorine Plus Detachment Energy*), die wie folgt definiert ist, wobei im Folgenden immer die FPDE-Enthalpiewerte angegeben sind:



Die *Fluorine Plus Detachment Energy* (FPDE) wurde von Christe und Dixon eingeführt <sup>[172]</sup>. Sie schlugen vor, die berechneten FPDE Werte am experimentell bestimmten Wert von  $\text{KrF}^+$  zu kalibrieren. <sup>[172]</sup>

Um quantitative Werte für die oxidative Fluorierungskapazität der hier zu untersuchenden  $[(\text{XCN})_3\text{F}]$ -Kationen ( $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ ) zu erhalten, wurden ihre FPDE Werte quantenmechanisch berechnet. <sup>[173]</sup>



Um die Werte besser einschätzen zu können, wurden zum Vergleich die FPDE Werte der bekannten  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NF}]^-$ ,  $[\text{C}_5\text{Cl}_5\text{NF}]^-$ -Kationen (Umemoto's Reagenzien) <sup>[159, 174]</sup> und des zur Zeit noch nicht beschriebenen perfluor Analogons  $[\text{C}_5\text{F}_5\text{NF}]^+$  berechnet.

Die Gesamtenergien, Nullpunktsschwingungsenergien (zpe) und N–F Bindungslängen der Verbindungen  $(\text{XCN})_3$ ,  $(\text{XCN})_3\text{F}^+$ ,  $\text{C}_5\text{X}_5\text{N}$ ,  $\text{C}_5\text{X}_5\text{NF}^+$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ ) wurden auf RHF, MP2 und B3LYP-Niveau mit dem 6-31(+)-G(d,p) Basissatz berechnet. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengefaßt.

**Tabelle 13:** Gesamtenergien ( $E$ ), Nullpunktsschwingungsenergien ( $zpe$ ) und N–F Abstände auf HF/6-31+G(d,p) Niveau berechnet.

	Symmetrie	$-E$ (a.u.)	$d(\text{N–F})$ (Å)	$NIMAG^a$	$zpe$ (kcal mol $^{-1}$ )
(HCN) $_3$	$D_{3h}$	278.708322	---	0	44.4
(HCN) $_3\text{F}^+$	$C_{2v}$	377.788820	1.317	0	46.8
(FCN) $_3$	$D_{3h}$	575.301785	---	0	29.0
(FCN) $_3\text{F}^+$	$C_{2v}$	674.326589	1.312	0	31.5
(ClCN) $_3$	$D_{3h}$	1655.393142	---	0	24.9
(ClCN) $_3\text{F}^+$	$C_{2v}$	1754.445397	1.314	0	27.3
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$C_{2v}$	246.712301	---	0	59.6
$\text{C}_5\text{H}_5\text{NF}^+$	$C_{2v}$	345.835764	1.323	0	62.6
$\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$	$C_{2v}$	740.954713	---	0	33.1
$\text{C}_5\text{F}_5\text{NF}^+$	$C_{2v}$	839.987946	1.313	0	35.6
$\text{C}_5\text{Cl}_5\text{N}$	$C_{2v}$	317.267166	---	0	27.6
$\text{C}_5\text{Cl}_5\text{NF}^+$	$C_{2v}$	416.317060	1.314	0	30.0
$\text{F}^+$ ( $^3\text{P}$ )	$K_H$	98.792661	---	-	---
$\text{KrF}^+$	$C_{\infty v}$	2848.120552	1.724	0	1.1
Kr	$K_H$	2749.258315	---	-	---

<sup>a</sup>  $NIMAG$  = Anzahl der imaginären Frequenzen.

**Tabelle 14:** Gesamtenergien ( $E$ ), Nullpunktsschwingungsenergien ( $zpe$ ) und N–F Abstände auf MP2/6-31+G(d,p) Niveau berechnet.

	Symmetrie	$-E$ (a.u.)	$D(\text{N–F})$ (Å)	$NIMAG^a$	$zpe$ (kcal mol $^{-1}$ )
(HCN) $_3$	$D_{3h}$	279.579083	--	0	41.4
(HCN) $_3\text{F}^+$	$C_{2v}$	378.819838	1.363	0	43.4
(FCN) $_3$	$D_{3h}$	576.663629	--	0	26.2
(FCN) $_3\text{F}^+$	$C_{2v}$	675.852450	1.354	0	28.6
(ClCN) $_3$	$D_{3h}$	1656.654883	--	0	22.6
(ClCN) $_3\text{F}^+$	$C_{2v}$	1755.878879	1.360	0	25.1
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$C_{2v}$	247.537169	--	0	55.9
$\text{C}_5\text{H}_5\text{NF}^+$	$C_{2v}$	346.824997	1.370	0	58.7
$\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$	$C_{2v}$	742.551846	--	0	
$\text{F}^+$ ( $^3\text{P}$ )	$K_H$	98.871070	--	--	--
$\text{KrF}^+$	$C_{2v}$	2848.405818	--	0	1.0
Kr	$K_H$	2749.359111	--	--	--

<sup>a</sup>  $NIMAG$  = Anzahl der imaginären Frequenzen

**Tabelle 15:** Gesamtenergien ( $E$ ), Nullpunktsschwingungsenergien ( $zpe$ ) und N–F Abstände auf B3LYP/6-31G(d,p) Niveau berechnet.

	Symmetrie	$-E$ (a.u.)	$d(\text{N–F})$ (Å)	$NIMAG^a$	$zpe$ (kcal mol $^{-1}$ )
(HCN) $_3$	$D_{3h}$	280.368701	---	0	41.0
(HCN) $_3\text{F}^+$	$C_{2v}$	379.840988	1.353	0	43.0
(FCN) $_3$	$D_{3h}$	578.093241	---	0	26.4
(FCN) $_3\text{F}^+$	$C_{2v}$	677.521188	1.346	0	28.5
(ClCN) $_3$	$D_{3h}$	1659.149348	---	0	22.5
(ClCN) $_3\text{F}^+$	$C_{2v}$	1758.601496	1.349	0	24.7
C $_5$ H $_5$ N	$C_{2v}$	248.292598	---	0	55.8
C $_5$ H $_5\text{NF}^+$	$C_{2v}$	347.808090	1.357	0	58.5
C $_5$ F $_5$ N	$C_{2v}$	744.430048	---	0	30.0
C $_5$ F $_5\text{NF}^+$	$C_{2v}$	843.870792	1.346	0	32.6
C $_5$ Cl $_5$ N	$C_{2v}$	319.963278	---	0	25.1
C $_5$ Cl $_5\text{NF}^+$	$C_{2v}$	419.416366	1.347	0	27.6
F $^+$ ( $^3\text{P}$ )	$K_H$	99.076754	---	---	---
KrF $^+$	$C_{\infty v}$	2850.353050	1.774	0	0.97
Kr	$K_H$	2751.078602	---	---	---

<sup>a</sup>  $NIMAG$  = Anzahl der imaginären Frequenzen.

Es ist an dieser Stelle interessant anzumerken, daß die auf HF- und B3LYP-Niveau berechneten Nullpunktsschwingungsenergien ( $zpe$ ) um einen nahezu konstanten Wert von 3 kcal mol $^{-1}$  differieren, wobei die Dichtefunktional-Energien jeweils niedriger liegen. Dieser Effekt kann dadurch erklärt werden, daß bei HF Rechnungen die Elektronenkorrelation (zwischen Elektronen ungleichen Spins) vollständig vernachlässigt wird, während bei DFT Rechnungen die exakte Austauschenergie (HF) bei der Eindeterminanten Näherung durch das weiterreichende Austausch-Korrelations-Funktional, welches auch Terme sowohl für die Austauschenergie wie auch für die Elektronen Korrelationen beinhaltet, ersetzt wird. In anderen Worten berücksichtigt die DFT Methode die Elektronen Korrelation über Funktionale der Elektronendichte.

Die berechneten Gesamtenergien (Tabelle 15) können verwendet werden, um die FPDE Werte auf B3LYP-Niveau zu bestimmen.

**Gl. 38:**

Y = (HCN)<sub>3</sub>, (FCN)<sub>3</sub>, (ClCN)<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, C<sub>5</sub>F<sub>5</sub>N, C<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub>N

Da der berechnete FPDE<sup>B3LYP</sup> Wert für KrF<sup>+</sup> von 123.8 kcal mol<sup>-1</sup> (Tabelle 16) in guter Übereinstimmung mit dem experimentell erhaltenen Wert von 115.9 kcal mol<sup>-1</sup> ist, kann davon ausgegangen werden, daß auch die übrigen berechneten und kalibrierten FPDE Werte nahe an den experimentellen liegen werden.

**Tabelle 16:** FPDE Werte (Enthalpie-Werte) von [(XCN)<sub>3</sub>F]<sup>+</sup> (X = H, F, Cl), [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NF]<sup>+</sup>, [C<sub>5</sub>F<sub>5</sub>NF]<sup>+</sup> und [C<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub>NF]<sup>+</sup>; auf B3LYP/6-31G(d,p) Niveau berechnet und am experimentellen Wert von KrF<sup>+</sup> kalibriert.

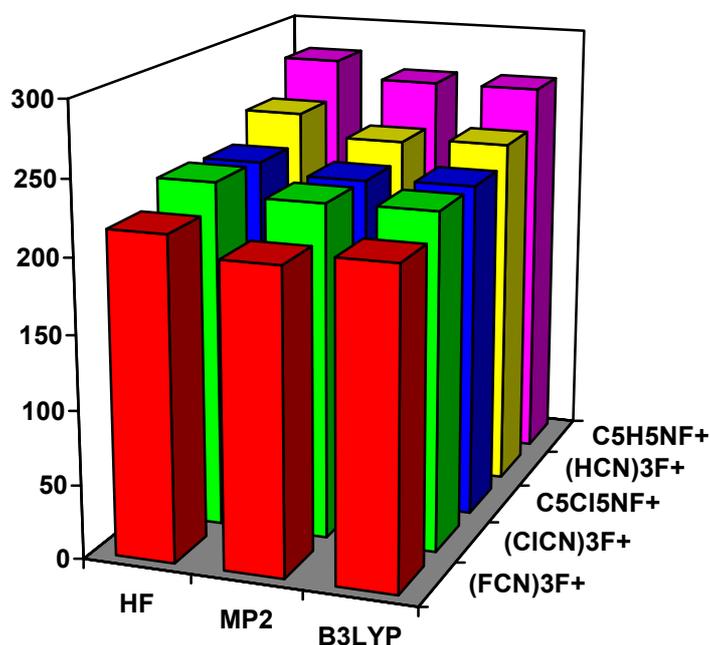
Y-F <sup>+</sup> (g)	FPDE <sup>B3LYP</sup> (kcal mol <sup>-1</sup> )	FPDE <sup>kalibriert</sup> (kcal mol <sup>-1</sup> )
[(HCN) <sub>3</sub> F] <sup>+</sup>	247.5	239.6
[(FCN) <sub>3</sub> F] <sup>+</sup>	219.6	211.7
[(ClCN) <sub>3</sub> F] <sup>+</sup>	234.7	226.8
[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NF] <sup>+</sup>	273.9	266.0
[C <sub>5</sub> F <sub>5</sub> NF] <sup>+</sup>	227.1	219.2
[C <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub> NF] <sup>+</sup>	235.0	227.1
[KrF] <sup>+</sup>	123.8	115.9

Wie aus Tabelle 16 hervorgeht, sind sowohl [C<sub>5</sub>F<sub>5</sub>NF]<sup>+</sup> als auch [(XCN)<sub>3</sub>F]<sup>+</sup> (X = H, F, Cl) bedeutend stärkere elektrophile Fluorierungsmittel als [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NF]<sup>+</sup>. In der Gruppe der [(XCN)<sub>3</sub>F]-Kationen (X = H, F, Cl) ist die Reihenfolge der oxidativen Fluorierungskraft [(HCN)<sub>3</sub>F]<sup>+</sup> < [(ClCN)<sub>3</sub>F]<sup>+</sup> < [(FCN)<sub>3</sub>F]<sup>+</sup>.

Um die Zuverlässigkeit der auf B3LYP berechneten FPDE Werte zu unterstreichen, wurden zusätzlich die FPDE Werte von fünf der N-F Verbindungen auch auf dem rechenintensiven, „teuren“ MP2/6-31+G(d,p) und dem „billigeren“ HF/6-31+G(d,p)-Niveau berechnet. Wie aus Tabelle 17 und Abb. 41 zu entnehmen ist, eignet sich für die Berechnung der FPDE Werte das B3LYP-Niveau besonders gut, da es zuverlässige Werte ohne größeren Rechenaufwand liefert.

**Tabelle 17:** FPDE Werte (Enthalpie-Werte) von  $(\text{XCN})_3\text{F}^+$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ ) und  $\text{C}_5\text{Y}_5\text{NF}^+$  ( $\text{Y} = \text{H}, \text{Cl}$ ) auf HF/6-31+G(d,p), MP2/6-31+G(d,p) und B3LYP/6-31G(d,p) Niveau berechnet und am experimentellen Wert von  $\text{KrF}^+$  kalibriert.

$\text{Y-F}^+$ (g)	$FPDE^{\text{HF}}$ ( $\text{kcal mol}^{-1}$ )	$FPDE^{\text{MP2}}$ ( $\text{kcal mol}^{-1}$ )	$FPDE^{\text{B3LYP}}$ ( $\text{kcal mol}^{-1}$ )
$(\text{HCN})_3\text{F}^+$	251.8	236.9	239.6
$(\text{FCN})_3\text{F}^+$	216.8	203.9	211.7
$(\text{ClCN})_3\text{F}^+$	234.0	225.9	226.8
$\text{C}_5\text{H}_5\text{NF}^+$	277.9	265.6	266.0
$\text{C}_5\text{Cl}_5\text{NF}^+$	232.0	225.0	227.1
$\text{KrF}^+$	115.9	115.9	115.9



**Abb. 41:** Vergleich der auf HF/6-31+G(d,p), MP2/6-31+G(d,p) und B3LYP/6-31G(d,p) Niveau berechneten FPDE Werte von  $[(\text{XCN})_3\text{F}]^+$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ ) und  $[\text{C}_5\text{Y}_5\text{NF}]^+$  ( $\text{Y} = \text{H}, \text{Cl}$ ).

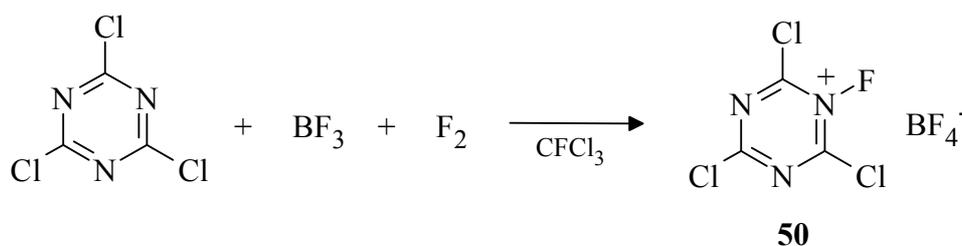
### 5.3 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{ClCN})_3\text{F}][\text{BF}_4]$

Wie aus den vorangegangenen theoretisch berechneten FPDE Werten zu erkennen ist, handelt es sich bei der Familie der  $[(\text{XCN})_3\text{F}]$ -Salze ( $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ ) um starke elektrophile Fluorierungsmittel, die für eine Anwendung in der organischen Synthese geeignet sein könnten. Die drei Substanzen  $[(\text{XCN})_3\text{F}]^+$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ ) waren als Hexafluoroarsenate beschrieben.<sup>[168, 169]</sup> Dabei hatte sich gezeigt, daß  $[(\text{FCN})_3\text{F}][\text{AsF}_6]$  so reaktiv ist, daß es in allen üblichen organischen Lösungsmitteln sowie in  $\text{SO}_2$  nur unter Zersetzung löslich ist, was seine potentielle Anwendbarkeit in der organischen Synthese ausschließt. Im Gegensatz dazu ist  $[(\text{HCN})_3\text{F}][\text{AsF}_6]$  als erheblich schwächeres und unreaktiveres Fluorierungsmittel in  $\text{SO}_2$  und Acetonitril löslich und darin praktisch unbegrenzt haltbar, aber sehr schwer zugänglich.<sup>[175]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit ereigneten sich bei der Synthese von  $[(\text{HCN})_3\text{F}][\text{BF}_4]$  in drei von vier Ansätzen Explosionen. Da die Synthese größerer Mengen aus Sicherheitsgründen deshalb nicht möglich ist, scheinen auch  $[(\text{HCN})_3\text{F}]$ -Salze für eine praktische Anwendung ausgeschlossen.

Da es sich bei den  $[(\text{ClCN})_3\text{F}]$ -Salzen um starke elektrophile Fluorierungsmittel handelt, die sich in größeren Mengen relativ gefahrlos darstellen lassen, wurde das Tetrafluorborat-Salz für Testzwecke verwendet.

$[(\text{ClCN})_3\text{F}][\text{BF}_4]$  (**50**) wurde durch Reaktion von stöchiometrischen Mengen  $(\text{ClCN})_3$ ,  $\text{BF}_3$  und  $\text{F}_2$  in  $\text{CFCl}_3$  synthetisiert (Gl. 39). Dabei läuft die Reaktion nur ab, wenn unter Druck gearbeitet wird. Versuche das  $[(\text{ClCN})_3\text{F}]$ -Kation in einem offenen System durch Einleiten einer Mischung aus  $\text{F}_2/\text{N}_2$  (ca. 1:1) zu einer Suspension aus  $(\text{ClCN})_3$  und  $\text{SbF}_5$  in  $\text{CFCl}_3$  zu synthetisieren, scheiterten.

**Gl. 39:**



Dabei ist anzumerken, daß die Reaktion aus nicht erklärbaren Gründen nicht immer reproduzierbar ist. So konnten in zehn aufeinanderfolgenden Ansätzen näher nicht charakterisierte Produkte erhalten werden. Zu einer Explosion kam es in den zahlreichen Reaktionsansätzen nur einmal.

**50** wird in quantitativen Ausbeuten als hydrolyseempfindlicher, farbloser Feststoff erhalten, der in SO<sub>2</sub> gut löslich ist und darin unbegrenzt aufbewahrt werden kann. In Acetonitril ist **50** ebenfalls löslich, zersetzt sich jedoch bei Temperaturen über ca. 0 °C innerhalb von wenigen Minuten (<sup>19</sup>F NMR Kontrolle). **50** hat einen Zersetzungspunkt von 153–155 °C. Wie massenspektrometrisch gezeigt werden konnte, zersetzen sich Spuren von **50** schon ab ca. 60 °C. Die (wenigen) gasförmigen Zersetzungsprodukte konnten dabei nicht identifiziert werden. Über dem Zersetzungsprodukt von 155 °C kann man neben einer Vielzahl von näher nicht bestimmbar Produkten massenspektrometrisch eindeutig das Entstehen von BF<sub>3</sub> nachweisen.

Das <sup>19</sup>F NMR Spektrum von **50** in SO<sub>2</sub> zeigt zwei Signale bei  $\delta = 18.3$  (NF),  $-141.7$  (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>). Die Verschiebung des N-Fluoratoms stimmt nicht mit dem für [(ClCN)<sub>3</sub>F][AsF<sub>6</sub>] beschriebenen ( $\delta = -45.2$  <sup>[168]</sup>) überein, sodaß der Wert von  $-45.2$  ppm angezweifelt werden muß. Im <sup>13</sup>C sowie im <sup>14</sup>N NMR Spektrum erkennt man nur eine Resonanz bei  $\delta = 160.0$  bzw.  $\delta = -98$ . Dies kann mit einem in Lösung auftretenden schnellen Halogenaustausch erklärt werden, wie er z. B. auch bei [(HCN)<sub>3</sub>Cl][AsF<sub>6</sub>] beobachtet wurde. <sup>[170b]</sup>

#### 5.4 Reaktionen von [(ClCN)<sub>3</sub>F][BF<sub>4</sub>] mit ausgewählten Aromaten

Um die elektrophile Fluorierungskapazität von [(ClCN)<sub>3</sub>F][BF<sub>4</sub>] (**50**) auch experimentell nachzuweisen, wurde **50** mit verschiedenen ausgewählten Aromaten (Benzol, Anisol, Chlorbenzol, Nitrobenzol) umgesetzt. Da sich **50** wie schon erwähnt in Acetonitril bei Raumtemperatur zersetzt und bisher kein organisches Lösungsmittel gefunden wurde, in dem **50** stabil ist, wurden nur qualitative Umsetzungen durchgeführt. Dazu wurde **50** in die jeweiligen Aromaten suspendiert (in Nitrobenzol ist **50** löslich) und die Reaktionen <sup>19</sup>F NMR spektroskopisch verfolgt. <sup>[176]</sup> In Tabelle 18 sind die erhaltenen Ergebnisse zusammengefaßt.

**Tabelle 18:** Reaktionen von  $[(\text{CICN})_3\text{F}][\text{BF}_4]$  (**50**) mit Anisol, Benzol, Chlorbenzol und Nitrobenzol bei 25 °C. <sup>1</sup>

	Zeit	Produkte
Anisol <sup>2</sup>	8 h	<i>o</i> -Fluor-Anisol/ <i>p</i> -Fluor-Anisol
Benzol <sup>3</sup>	2 h	Fluorbenzol/ 1,4 Difluorbenzol
	72 h	Fluorbenzol/ 1,4 Difluorbenzol/ 1,2 Difluorbenzol
Chlorbenzol <sup>3</sup>	2 h	<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -Fluor-Chlorbenzol
Nitrobenzol <sup>3</sup>	5 d	<i>m</i> -, <i>o</i> -Fluor-Nitrobenzol

<sup>1</sup> Die Reaktionen wurden bis zu einem negativen KI Test verfolgt; neben den <sup>19</sup>F NMR Signalen der fluorierten Aromaten wurden bei jeder Umsetzung weitere nicht identifizierbare Signale gefunden.

<sup>2</sup> Reaktion ist exotherm.

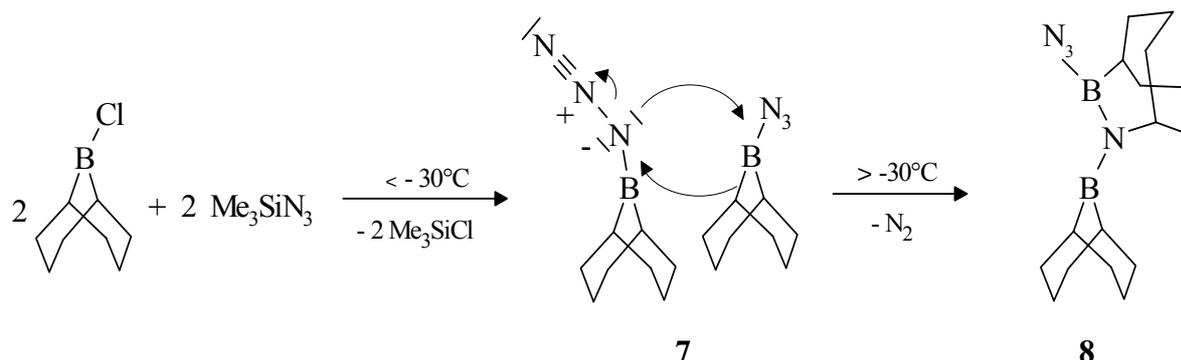
<sup>3</sup> Nach Zugabe von **50** wurde für 5 min auf 50 °C erhitzt.

Wie aus Tabelle 18 hervorgeht, ist **50** ein starkes elektrophiles Fluorierungsmittel und sogar in der Lage stark deaktivierte Aromaten wie Nitrobenzol zu fluorieren. Im Einklang mit den berechneten FPDE Werten zeigt sich, daß **50** im Vergleich zu dem Umemoto Reagenz  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NF}]^+$  <sup>[159]</sup> ein stärkeres Fluorierungsmittel ist. Für weitere Untersuchungen ist jedoch unabdingbar, ein für Fluorierungen geeignetes Lösungsmittel zu finden und in welchem sich **50** ohne Zersetzung löst. <sup>[177]</sup>

## C Zusammenfassung

Im Hauptteil dieser Arbeit werden Synthese und Charakterisierung neuer Azidverbindungen des Elementes Bor beschrieben. Anhand der Azidierung von Catecholborchlorid konnte gezeigt werden, daß sich das kommerziell erhältliche  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  am besten für den Aufbau von Boraziden eignet.

Durch die Reaktion von 9-BBN-Cl mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  sollte 9-BBN- $\text{N}_3$  (**7**) dargestellt werden. Dabei zeigte sich jedoch, daß es unter Eliminierung von  $\text{N}_2$  überraschenderweise zur Bildung des Umlagerungsproduktes **8** kommt. Um die Bildung von **8** zu verstehen, wurde die Reaktion  $^{11}\text{B}$  NMR spektroskopisch bei tiefen Temperaturen untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, daß sich bei Temperaturen unter  $-30^\circ\text{C}$  zuerst das erwartete 9-BBN- $\text{N}_3$  (**7**) bildet, welches bei höheren Temperaturen unter  $\text{N}_2$ -Abspaltung zu **8** weiterreagiert.

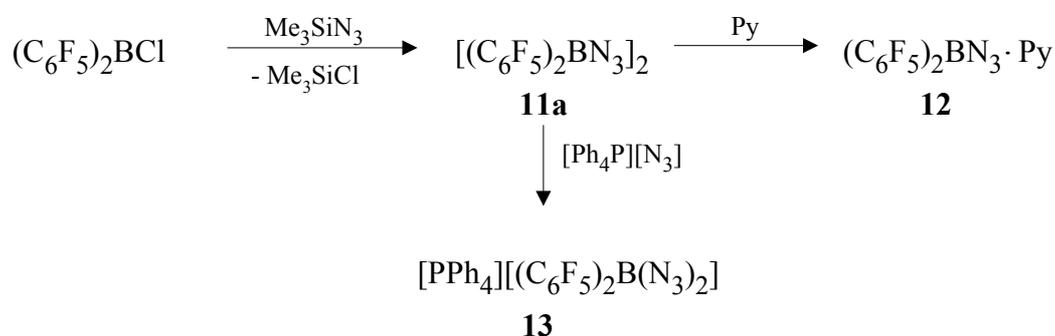


Für die Bildung von **8** wurde ein „Synchronmechanismus“ vorgeschlagen, bei dem das  $\alpha$ -N Atom der Azidgruppe des intermediär gebildeten 9-BBN- $\text{N}_3$  (**7**) zunächst an das Boratom eines weiteren 9-BBN- $\text{N}_3$  (**7**) Moleküls koordiniert. Gleichzeitig kommt es, unter Eliminierung von  $\text{N}_2$  zur Bildung einer B–N Bindung. Ein zweiter denkbarer Mechanismus („Iminoboranmechanismus“) fordert das Entstehen eines zyklischen Iminoborans, welches sich durch Addition eines 9-BBN- $\text{N}_3$  (**7**) Moleküls stabilisiert.

In einem großen Teil dieser Arbeit wurde eine Reihe von Boraziden mit elektronenziehenden Substituenten untersucht. Dabei wurde zunächst das bereits in der Literatur beschriebene  $(\text{BF}_2\text{N}_3)_3$  (**10**) durch Reaktion von  $\text{BF}_3$  mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  dargestellt und schwingungs- und NMR-

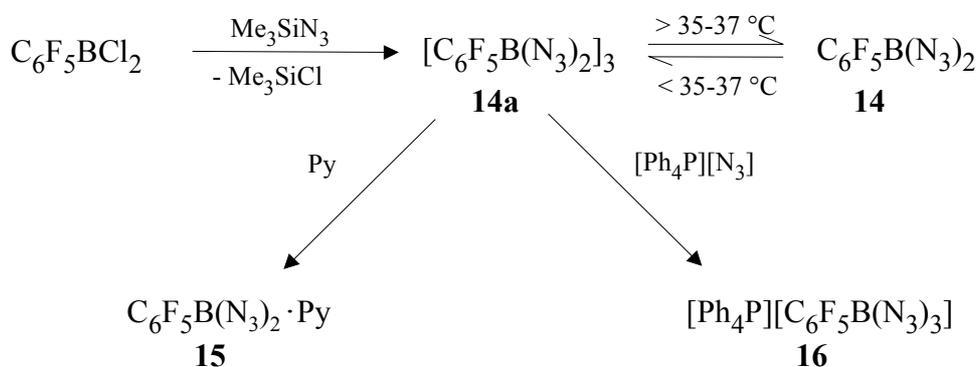
spektroskopisch charakterisiert. Es konnte gezeigt werden, daß **10** bereits in Lösung als Trimer vorliegt. Dies ist mit den quantenmechanischen Studien im Einklang, welche zeigen, daß die Trimerisierung von  $\text{BF}_2\text{N}_3$  ( $\rightarrow (\text{BF}_2\text{N}_3)_3$ ) gegenüber der Dimerisierung [ $\rightarrow (\text{BF}_2\text{N}_3)_2$ ] sowie der Dismutierung ( $\rightarrow \text{BF}_3, \text{B}(\text{N}_3)_3$ ) bevorzugt ist.

Einen weiteren elektronenziehenden Substituenten stellt die Pentafluorphenylgruppe ( $\text{C}_6\text{F}_5$ ) dar. Es konnten alle möglichen Kombinationen Pentafluorphenyl-substituierter Borazide sowie deren Pyridin-Addukte synthetisiert und vollständig charakterisiert werden, wobei neue oligomere Festkörperstrukturen erhalten wurden.



Es konnte gezeigt werden, daß sich  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BN}_3$  (**11**) im Festkörper unter Ausbildung von Dimeren  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BN}_3]_2$  (**11a**) stabilisiert. Somit kann **11a** als erstes Beispiel eines substituierten *N,N'*-Diazo-diazadiborata-cyclobutans angesehen werden. Durch Reaktion mit Pyridin oder  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{N}_3]$  konnten **12** und **13** erhalten werden.

Im Gegensatz zu **11a**, liegt  $\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{N}_3)_2$  (**14**) im Feststoff als Trimer  $[\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{N}_3)_2]_3$  (**14a**) vor.

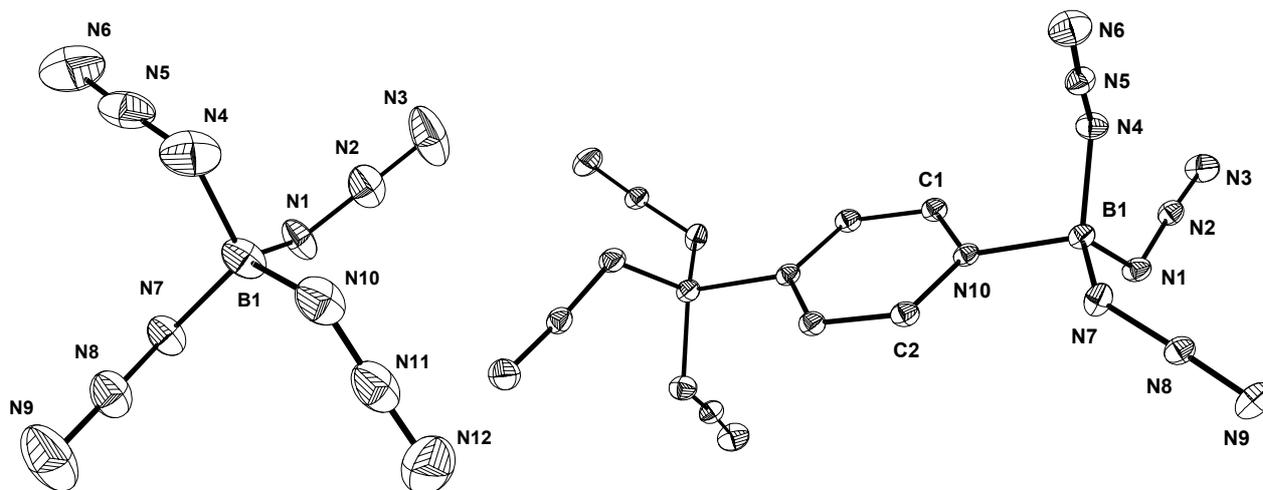


An dem Beispiel von **14a** konnte der Unterschied von verbrückenden und terminalen Azidgruppen in einem Molekül untersucht werden. Wie durch Ramanspektroskopie gezeigt werden konnte, dissoziiert **14a** bei seinem Schmelzpunkt 35–37 °C reversibel in seine

Monomere **14**. Durch Umsetzungen mit Pyridin und  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{N}_3]$  wurden das Pyridin-Addukt **15** und das Pentafluorphenyltriazidoborat **16** erhalten.

Da die Pentafluorphenyl-substituierten Borazide **11a** und **14a** im Festkörper oligomer vorliegen, wurde der Einfluß der schwächer elektronenziehenden *o*-Difluorphenyl- und *o*-Fluorphenyl Substituenten ( $\text{R}_\text{F} = 2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3, 2\text{-FC}_6\text{H}_4$ ) auf die Struktur der Borazide ( $\text{R}_\text{F}$ ) $_2\text{BN}_3$  (**23**, **24**) und  $\text{R}_\text{F}\text{B}(\text{N}_3)_2$  (**26**, **27**) untersucht. Die für die den Aufbau der Borazide benötigten nicht beschriebenen Ausgangsverbindungen ( $\text{R}_\text{F}$ ) $_2\text{BCl}$  (**19**, **20**) und  $\text{R}_\text{F}\text{BCl}_2$  (**21**, **22**) wurden durch Reaktion von ( $\text{R}_\text{F}$ ) $_2\text{SnMe}_2$  (**17**, **18**) mit  $\text{BCl}_3$  erhalten. Dabei konnte gezeigt werden, daß ( $2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) $_2\text{BN}_3$  (**23**) wie **11a** im Festkörper als Dimer vorliegt. Aufgrund von ramanspektroskopischen Untersuchungen, wurde auch für  $2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{B}(\text{N}_3)_2$  (**26**) eine oligomere Struktur vorausgesagt. Im Gegensatz dazu ist die  $2\text{-FC}_6\text{H}_4$ -Gruppe zu wenig elektronegativ, sodaß ( $2\text{-FC}_6\text{H}_4$ ) $_2\text{BN}_3$  (**24**) und  $2\text{-FC}_6\text{H}_4\text{B}(\text{N}_3)_2$  (**27**) keine Oligomerisierungstendenzen zeigen. Ein weiteres im Festkörper monomer vorliegendes Azid ist  $2,4,6\text{-}[(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2]_2\text{BN}_3$  (**25**). In diesem Fall verhindern sperrige Nonafluormesityl-Substituenten eine Oligomerisierung.

Die hochenergetischen Bortriazid-Addukte  $\text{B}(\text{N}_3)_3 \cdot \text{Chin}$  (**42**),  $[\text{B}(\text{N}_3)_3]_2 \cdot \text{Pyr}$  (**43**) sowie das Tetraazidoborat  $[\text{B}(\text{N}_3)_4]^-$  als  $\text{Li}[\text{B}(\text{N}_3)_4]$  (**44**) und  $[\text{tmpH}_2][\text{B}(\text{N}_3)_4]$  (**46**) konnten synthetisiert



$[\text{B}(\text{N}_3)_4]^-$ -Anion in **46**

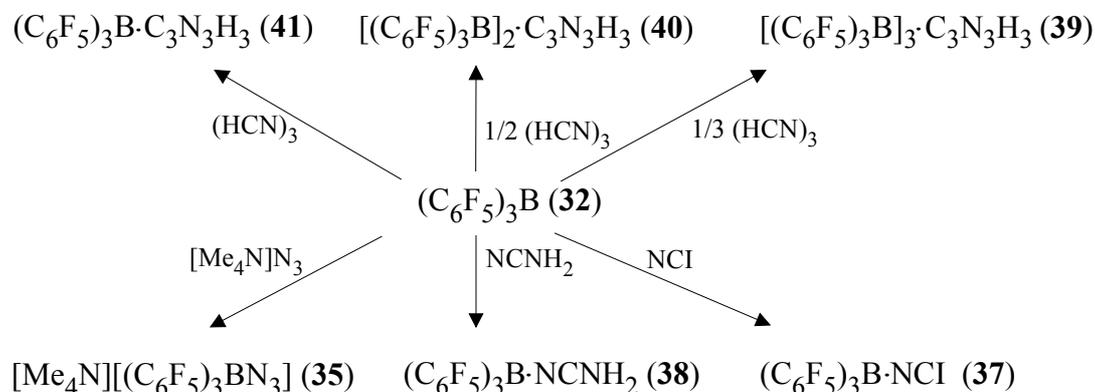
**43**

und vollständig charakterisiert werden. Im Fall von **46** wurde das  $[\text{B}(\text{N}_3)_4]^-$  Anion in einem neuen Weg aus  $\text{tmpB}(\text{N}_3)_2$  und  $\text{HN}_3$  dargestellt.

Begleitend zu den experimentellen Untersuchungen wurden auch quantenmechanische Rechnungen durchgeführt, die gute Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Daten zeigen.

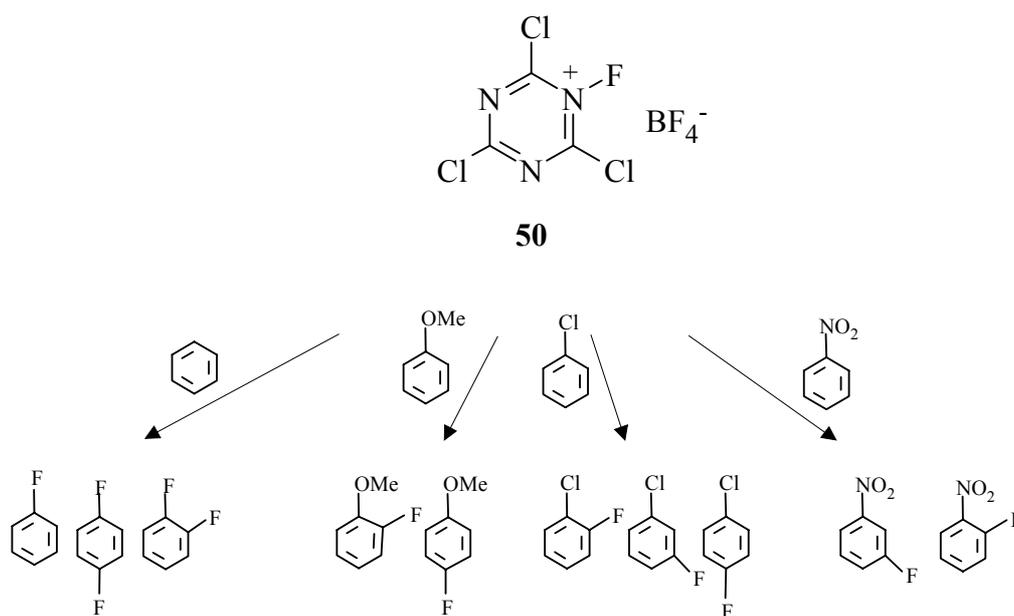
Die starke Lewis-Säure  $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$  (**32**) wurde in einer Eintopfreaktion aus  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$  und  $\text{BCl}_3$  in Hexan bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  in guten Ausbeuten erhalten. Die alternative Literatursynthese aus  $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgBr}$  und  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  in Diethylether liefert eine ganze Reihe an Nebenprodukten, von denen  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BOH}]_3$  (**33a**) und  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BOEt}$  (**34**) isoliert und charakterisiert werden konnten.

**32** bildet mit einer Reihe von ausgewählten Stickstoffdonoren stabile 1:1 Additionsverbindungen, wobei die Addukte **37–41** vollständig charakterisiert werden konnten. Durch Reaktion von **32** mit  $[\text{Me}_4\text{N}][\text{N}_3]$  wurde **35** als letztes noch fehlendes Glied in der Serie der Pentafluorphenyl substituierten Azidoborate dargestellt.



Es konnte gezeigt werden, daß in **38** entgegen der Basizität Cyanamid über den Nitril-Stickstoff koordiniert. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß  $^{11}\text{B}$  sowie  $^{19}\text{F}$  NMR Spektroskopie einen guten Hinweis auf die B–N Bindungsstärke liefern. Dabei zeigt sich der Trend, daß eine schwache B–N Koordination (lange B–N Bindung) einen Tieffeldshift sowohl im  $^{11}\text{B}$  als auch im  $^{19}\text{F}$  NMR Spektrum, im Vergleich einem Hochfeldshift bei einer starken B–N Bindung (kurze B–N Bindung), bewirkt.

Im letzten Teil dieser Arbeit wurden Synthese, Charakterisierung und Untersuchungen zur elektrophilen Fluorierungskapazität von  $[(\text{ClCN})_3\text{F}][\text{BF}_4]$  (**50**) beschrieben. Aus quantenmechanischen Berechnungen wurde ein  $\text{FPDE}^{\text{B3LYP}}$  Wert (*Fluorine Plus Detachment Energy*) von  $226.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  erhalten, welcher zeigt, daß **50** ein starkes oxidatives Fluorierungsmittel darstellt. Dies wurde qualitativ anhand der Fluorierung ausgewählter Aromaten experimentell bestätigt.



---

## D Experimenteller Teil

### 6 Allgemeines

#### 6.1 Arbeitstechnik

Aufgrund der Hydrolyse- bzw. Oxidationsempfindlichkeit fast aller in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen wurden alle Versuche unter Verwendung von Standard-Schlenktechniken<sup>[178]</sup> unter Inertgas-Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Apparaturen wurden vor Versuchsbeginn im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und mit Argon (4.8) oder N<sub>2</sub> (5.0) gefüllt.

Die Umsetzungen mit F<sub>2</sub> wurden in einem vorher mit ClF<sub>3</sub> oder F<sub>2</sub> passivierten Edelstahlreaktor an einer Vakuumanlage durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung des Versuchsaufbaus ist in Lit.<sup>[175]</sup> zu finden.

#### 6.2 Kernresonanzspektren

Für die Untersuchungen standen die Geräte Jeol Eclipse 270 NMR Spektrometer, Jeol EX 400 NMR Spektrometer und ein Jeol Eclipse 400 NMR zur Verfügung. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf Me<sub>4</sub>Si (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C), BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (<sup>11</sup>B), CFCl<sub>3</sub> (<sup>19</sup>F), LiCl (<sup>7</sup>Li), MeNO<sub>2</sub> (<sup>14</sup>N, <sup>15</sup>N), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (<sup>31</sup>P) und Me<sub>4</sub>Sn (<sup>119</sup>Sn).

Chemische Verschiebungen sind in ppm angegeben und tragen bei Tieffeldverschiebungen relativ zum Standard ein positives Vorzeichen. Die Kopplungskonstanten sind als Absolutwerte in Hz aufgeführt. Das Vorzeichen der Kopplungskonstanten wurde nicht bestimmt. Heterokern NMR Spektren wurden, soweit nicht anders angegeben, <sup>1</sup>H entkoppelt gemessen. Soweit nicht anders angegeben, wurden alle Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen.

### 6.3 Infrarotspektren

Die Infrarotspektren wurden an einem Nicolet 520 FT-IR Spektrometer sowie einem Perkin Elmer Spektrum One FT-IR Spektrometer zwischen KBr Platten oder als Nujol-Verreibung zwischen KBr Platten aufgenommen.

### 6.4 Ramanspektren

Die Aufnahme der Ramanspektren erfolgte an einem Perkin Elmer 2000 NIR FT-Ramanspektrometer mit einem Nd-YAG Laser der Wellenlänge 1064 nm in einem Winkel von 180°.

### 6.5 Massenspektren

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte an einem Mstation JMS 700 Massenspektrometer der Firma JEOL sowie an einem Balzer QMG 420 Massenspektrometer.

### 6.6 Elementaranalysen

Der C-, H- und N-Gehalt wurde durch Verbrennungsanalyse im Analytischen Laboratorium des Departments Chemie der LMU München an einem Vario EL Gerät ermittelt.

Viele Elementaranalysen weisen erhebliche Abweichungen zu den theoretischen Werten auf. Dies ist teilweise auf die unzureichenden Schutzmaßnahmen bei der Bestimmung sowie auf die Bildung von Borcarbid und Bornitrid zurückzuführen. Zusätzlich ist bekannt, daß fluorhaltige Borverbindungen falsche Analysen liefern können. <sup>[179]</sup>

Auf eine elementaranalytische Bestimmung wurde bei den hochexplosiven **43** und **44** verzichtet. Nur reproduzierbare Elementaranalysen sind aufgeführt.

## 6.7 Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte wurden in verschlossenen Glaskapillaren auf einem Büchi B-540 Schmelzpunktgerät ermittelt. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert angegeben.

## 6.8 Röntgenstrukturanalysen

Die Röntgenstrukturen wurden auf einem Siemens SYNTEX P4 Vierkreisdiffraktometer mit einem CCD Flächendetektor, auf einem STOE IPDS Diffraktometer, einem Nonius Kappa CCD Diffraktometer und einem Nonius CAD 4 Diffraktometer mit graphit-monochromatisierter Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit den Programmen SIR97<sup>[180]</sup> und SHELXL<sup>[181]</sup>.

Soweit noch nicht publiziert, können Bindungslängen, Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturkoeffizienten bei Prof. Dr. H. Nöth und Prof. Dr. P. Klüfers eingesehen werden.

## 6.9 Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über Natrium/Benzophenon (THF, Diethylether, Hexan, Toluol, Benzol), Phosphorpentoxid (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CFC<sub>3</sub>, CHCl<sub>3</sub>, Acetonitril) und Calciumhydrid (DMSO, SO<sub>2</sub>) getrocknet und unter N<sub>2</sub> aufbewahrt.

## 6.10 Theoretische Berechnungen

Alle quantenmechanischen Berechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian 98 durchgeführt.<sup>[182]</sup> Die Berechnungen wurden auf dem semiempirischen PM3-Niveau,<sup>[183]</sup> den ab initio Niveaus HF<sup>[184]</sup> und MP2<sup>[185]</sup> sowie dem DFT-Hybridniveau B3LYP<sup>[186]</sup> durchgeführt. Die DFT-Hybridmethode ist ein Gemisch eines HF/DFT Hybridfunktionals aus den Parametertauschfunktionalen von Becke<sup>[187]</sup> und einem Funktional von Lee, Yang und Parr für die nicht-lokale Korrelation.<sup>[188]</sup> Eine kurze Definition der B3LYP Methode ist in Lit.<sup>[189]</sup> beschrieben.

Alle Strukturen wurden innerhalb der Symmetrieeinschränkung voll optimiert. Die IR-Intensitäten und Ramanaktivitäten wurden aus den harmonischen Schwingungsfrequenzen ermittelt.

Für das Cl Atom wurde ein quasi-relativistisches LANL2DZ Pseudopotential mit einem Valenz double-zeta Basissatz verwendet.

Bei allen Berechnungen wurde der Standardbasissatz 6-31G verwendet, der durch zusätzliche Polarisations- und Diffusfunktionen ergänzt wurde.<sup>[190]</sup>

## 6.11 Ausgangschemikalien

Alle Ausgangsverbindungen, für die keine Literaturzitate aufgeführt sind, wurden käuflich erworben (SigmaAldrich, Fluka, FluoroChem) und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Folgende Chemikalien wurden freundlicherweise von Prof. Dr. H. Nöth zur Verfügung gestellt:  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$ ,  $\text{tmpBCl}_2$ ,<sup>[191]</sup>  $\text{tmp}_2\text{BF}$ ,<sup>[192]</sup> 9-BBN-Cl<sup>[193]</sup>, 2-Chlor-1,3-diphenyl-1,3,2-diazaborolidin<sup>[194]</sup>.

Nach Literaturvorschrift hergestellte Chemikalien:

$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{SnMe}_2$ <sup>[51]</sup>,  $\text{LiN}_3$ <sup>[195]</sup>,  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{N}_3]$ ,  $\text{AgN}_3$ <sup>[141]</sup>,  $[\text{Me}_4\text{N}][\text{N}_3]$ <sup>[196]</sup>,  $\text{C}_6\text{F}_5\text{BCl}_2$ <sup>[50]</sup>.

### 6.11.1 Darstellung einer Lösung von $\text{HN}_3$ in Ether

Zu einer Suspension aus 27.5 g (0.42 mol) Natriumazid in 250 mL Diethylther wurden bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  langsam 100 mL einer 54 %igen Lösung aus  $\text{HBF}_4$  in Diethylether getropft. Nach der Zugabe wurde die Kühlung entfernt und die erhaltene Suspension über Nacht gerührt. Die flüchtigen Komponenten ( $\text{HN}_3$ , Ether) wurden im Vakuum in ein Vorratsgefäß kondensiert. Der Gehalt an  $\text{HN}_3$  wurde durch Titration mit Natronlauge bestimmt. Die Lösung wurde mittels  $^{19}\text{F}$  NMR Spektroskopie auf die Abwesenheit von Fluor überprüft.

## 6.12 Sicherheitshinweis

Kovalente Azide sind potentiell explosiv. Einige der verwendeten Edukte ( $\text{HN}_3$ ,  $\text{AgN}_3$ ) sind im reinen Zustand sehr empfindlich (Reibung, Schock, Temperatur, elektrostatische

Aufladung). Bei den dargestellten Boraziden steigt die Explosionsneigung mit steigender Anzahl an kovalent gebundenen Azidgruppen. Daher müssen beim Arbeiten mit diesen Verbindungen Sicherheitsvorkehrungen getroffen werden. \* Es wurden daher ein Vollvisierhelm, dicke Lederschutzkleidung, Lederhandschuhe und Gehörschutz verwendet.

An dieser Stelle sei ausdrücklich vor den Verbindungen  $[B(N_3)_3]_2 \cdot \text{Pyr}$  (**43**) und  $\text{LiB}(N_3)_4$  (**44**) gewarnt, die ohne ersichtlichen Grund mit äußerster Brisanz detonieren können.

$\text{ClF}_3$  und  $\text{F}_2$  sind starke Oxidationsmittel. Deshalb benötigt man für den Umgang mit diesen Gasen spezielle Apparaturen. Versuche mit diesen Verbindungen sollten nur von erfahrenen Personen durchgeführt werden.

## 7 Beschreibung der Versuche

### 7.1 Umsetzungen von Catecholborchlorid und 1,3-Diphenyl-1,3,2-diazaborolidinchlorid

#### 7.1.1 Catecholborazid

$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{BN}_3$  **1**.

a) Zu einer Lösung aus 0.31 g (2.0 mmol)  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{BCl}$  in 10 mL Toluol wurden 0.15 g  $\text{LiN}_3$  (3.0 mmol) gegeben und die resultierende Suspension zwei Tage unter Rückfluß gehalten. Nach Abfiltrieren von den Li-Salzen wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum vertrieben und der erhaltene Feststoff aus Toluol umkristallisiert, wobei **1** in Form farbloser Kristalle erhalten wurde. Ausbeute: 0.19 g (60 %). Smp.: 60–62 °C.

b) Zu einer Lösung aus 0.31 g (2.0 mmol)  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{BCl}$  in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden 0.4 mL (3.0 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  bei  $-78$  °C gegeben. Nach dem Auftauen wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt und alle flüchtigen Verbindungen im Hochvakuum entfernt. Der erhaltene farblose Feststoff wurde zur Reinigung aus Toluol umkristallisiert, wobei **1** in Form farbloser Kristalle erhalten wurde. Ausbeute: 0.26 g (80 %).

---

\* Beim Umgang mit Boraziden ist es in unserem Institut in der Vergangenheit zu einigen schweren Explosionen gekommen. <sup>[17]</sup>

IR (KBr): 3075 w, 2169 (s,  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$ ), 1600 w, 1625 w, 1465 vs, 1421v, 1336 s, 1286 m, 1235 vs, 1136 s, 1006 m, 917 m, 869 m, 849 m, 807 m, 743 vs, 580 w, 428 m  $\text{cm}^{-1}$ . Raman (100 mW): 3070 (6), 3035 (2), 2165 (3,  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$ ), 1625 (4), 1613 (2), 1466 (3), 1428 (2), 1358 (4), 1342 (4), 1271 (1), 1256 (5), 1216 (3), 1147 (2), 1009 (7), 858 (1), 811 (10), 742 (1), 588 (2), 439 (7), 329 (2), 283 (3)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.80$  (m, 4H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 112.3, 122.9, 148.0$ .  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 26.1$  (s).  $^{14}\text{N}$  NMR [ $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\Delta\nu_{1/2}$  (Hz)]:  $\delta = -148$  (60,  $\text{N}_\beta$ ),  $-181$  (170,  $\text{N}_\gamma$ ),  $-317$  (635,  $\text{N}_\alpha$ ).  $\text{C}_6\text{H}_4\text{BN}_3\text{O}_2$  (160.93): Ber.: C, 44.8; H, 2.5; N, 26.1. Gef.: C, 44.2; H, 2.8; N, 25.2.

### 7.1.2 1,3-(Diphenyl)-1,3,2-diazaborolidinazid

$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BN}_3$  **2**. 0.4 mL (3.0 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  wurden bei Raumtemperatur zu einer Lösung aus 0.51 g (2.0 mmol)  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BCl}$  in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegeben. Anschließend rührte man noch 3 h bei Raumtemperatur und entfernte alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum. Umkristallisieren aus einer konzentrierten Lösung aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  lieferte **2** als farblosen Feststoff. Ausbeute: 0.42 g (80 %). Smp.: 103–105 °C.

IR (KBr, ausgewählte Banden): 3098 w, 3061 w, 2937 w, 2152 (vs,  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$ ), 1600 vs, 1498 vs, 1473 vs, 1395 vs, 1306 vs, 1226 s, 1154 s, 1086 s, 1063 s, 995 m, 876 m, 752 vs, 692 vs, 609 s, 569 w, 510 s, 400 w  $\text{cm}^{-1}$ . Raman (100 mW): 3066 (4), 2984 (1), 2876 (1), 2145 (1,  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$ ), 1603 (10), 1511 (1), 1486 (2), 1372 (2), 1338 (3), 1186 (1), 1033 (2), 997 (8), 942 (4), 786 (1), 705 (2), 671 (1), 499 (1), 413 (1), 286 (2), 258 (2), 141 (3)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.26\text{--}7.00$  (m, 10H), 3.4–3.2 (m, 4H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 144.8, 128.6, 120.1, 117.9, 44.5$ .  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 23.2$  (s).  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{BN}_5$  (263.11): Ber.: C, 63.9; H, 5.4; N, 26.6. Gef.: C, 63.2; H, 5.7; N, 24.3.

### 7.1.3 $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{BN}_3\cdot\text{Py}$

$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{BN}_3\cdot\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  **3**. Zu einer auf  $-78$  °C gekühlten Lösung aus 0.31 g (2.0 mmol)  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{BCl}$  in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden nacheinander 0.4 mL (3.0 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  und 0.16 mL (2.0 mmol) Pyridin gegeben. Nach dem Auftauen wurde noch 12 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend alle flüchtigen Verbindungen im Hochvakuum entfernt. Der zurückbleibende flüssige Rückstand wurde zur Reinigung im Hochvakuum destilliert, wobei

**3** als farblose viskose Flüssigkeit erhalten wurde. Ausbeute: 0.35 g (70%). Sdp.: 65–67°C/10<sup>-3</sup> mbar.

IR (KBr): 3100 w, 3065 w, 2132 (vs,  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$ ), 1863 s, 1734 m, 1578 w, 1482 vs, 1458 s, 1386 m, 1332 m, 1235 s, 1057 vs, 914 s, 866 m, 749 s, 700 s, 647 m, 604 w, 429 m cm<sup>-1</sup>. Raman (100 mW): 3084 (6), 3070 (5), 2131 (1,  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$ ), 1626 (3), 1602 (1), 1487 (1), 1460 (2), 1367 (3), 1238 (1), 1152 (2), 1097 (2), 1026 (10), 1008 (7), 799 (2), 649 (3), 567 (1), 367 (1), 261 (3) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 8.55 (m, 2H), 7.09 (m, 1H), 6.85 (m, 4H), 6.58 (m, 2H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 152.2, 144.5, 128.2, 125.3, 120.3, 109.8. <sup>11</sup>B NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 9.9 (s). <sup>14</sup>N NMR [C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>,  $\Delta\nu_{1/2}$  (Hz)]:  $\delta$  = -110 (850, N<sub>Py</sub>), -141 (145, N<sub>β</sub>), -202 (290, N<sub>γ</sub>), -315 (850, N<sub>α</sub>). C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>BN<sub>4</sub> (240.03): Ber.: C, 55.0; H, 3.8; N, 23.3. Gef.: C, 55.5; H, 4.1; N, 22.2.

#### 7.1.4 Versuchte Darstellung von [Me<sub>4</sub>N][(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)B(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

Zu einer Lösung aus 0.16 g (1.0 mmol) **1** in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden bei 0 °C 0.16 g (1.0 mmol) [Me<sub>4</sub>N][N<sub>3</sub>] gegeben. Die erhaltene Suspension wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei eine klare Lösung erhalten wurde, die <sup>11</sup>B NMR spektroskopisch untersucht wurde. Man erhielt drei Signale im Intensitätsverhältnis von 1:1:1 bei  $\delta$  = 13.8, 8.0 und 0.2, die den Anionen [Me<sub>4</sub>N][(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>B] (**4**), [Me<sub>4</sub>N][(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)B(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**5**) und [Me<sub>4</sub>N][B(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (**6**) zugeordnet wurden.

Die Lösung wurde eingeeengt und auf -25 °C gekühlt, wobei über Nacht Kristalle von **4** erhalten wurden, die röntgenographisch und spektroskopisch untersucht wurden. Die Isolierung der anderen Reaktionsprodukte durch fraktionierte Kristallisation gelang nicht.

IR (KBr): 3036 s, 2964 m, 1599 s, 1483 vs, 1419 s, 1368 vs, 1304 vs, 1232 vs, 1172 s, 1149 s, 1060 vs, 1007 vs, 947 vs, 913 vs, 830 vs, 795 s, 736 vs, 701 vs, 589 m, 521 w cm<sup>-1</sup>. Raman (250 mW): 3033 (6), 3046 (3), 2984 (3), 1601 (5), 1499 (1), 1458 (4), 1372 (6), 1101 (1), 1010 (5), 950 (2), 837 (7), 796 (1), 767 (5), 753 (4), 705 (2), 608 (1), 594 (1), 458 (1), 369 (1), 287 (5), 273 (5), 260 (4), 152 (10) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.08 (m, 8H), 2.82 (s, 12H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 150.9, 117.8, 107.4, 55.5 (t, <sup>1</sup>J<sub>CN</sub> = 4.1 Hz). <sup>11</sup>B NMR [CDCl<sub>3</sub>]:  $\delta$  = 13.8 (s).

## 7.2 Azidierung von 9-Borabicyclononylchlorid

$C_{16}H_{28}B_2N_4$  **8**. Eine Lösung aus 0.31 g (2.0 mmol) 9-BBN-Cl in Toluol wurde bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit 0.4 mL (3.0 mmol)  $Me_3SiN_3$  versetzt. Die Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei eine Gasentwicklung ( $N_2$ ) beobachtet wurde. Nachdem die Lösung noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, entfernte man das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum. Der verbleibende Feststoff wurde aus Toluol umkristallisiert, wobei **8** in Form farbloser Kristalle erhalten wurde. Ausbeute: 0.24 g (80 %). Smp.:  $71\text{--}73\text{ }^\circ\text{C}$  (Zers.).

IR (KBr): 2985 w, 2922 vs, 2840 s, 2132 (vs,  $\nu_{\text{asym}}N_3$ ), 1468 vs, 1447 vs, 1416 vs, 1380 vs, 1359 vs, 1325 vs, 1304 vs, 1283 vs, 1259 vs, 1167 s, 1105 m, 1009 m, 937 w, 784 w, 689 w, 620 w, 584 w, 452 w  $cm^{-1}$ . Raman (100 mW): 2951 (5), 2914 (10), 2137 (3,  $\nu_{\text{asym}}N_3$ ), 1451 (4), 1436 (5), 1344 (3), 1300 (2), 1287 (3), 1190 (2), 1013 (2), 980 (2), 777 (4), 550 (2)  $cm^{-1}$ .  $^1H$  NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 3.96$  (m, 1H), 1.51–2.50 (m, 27H).  $^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 52.4$ , 33.9, 32.5, 27.2, 26.9, 23.5, 22.2.  $^{11}B$  NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 62.5$  (s, B-2), 43.0 (s, B-1).  $^{14}N$  NMR [ $C_6D_6$ ,  $\Delta\nu_{1/2}$  (Hz)]:  $\delta = -142$  (190,  $N_\beta$ ),  $-179$  (280,  $N_\gamma$ ),  $-237$  (520, N-1),  $-287$  (635,  $N_\alpha$ ).  $C_{16}H_{28}B_2N_4$  (298.05): Ber.: C, 64.5; H, 9.5; N, 18.8. Gef.: C, 64.0; H, 10.0; N, 18.1.

$C_8H_{14}BN_3 \cdot C_5H_5N$  **9**. Zu einer Lösung aus 0.31 g (2.0 mmol) 9-BBN-Cl in 10 mL  $CH_2Cl_2$  wurden 0.4 mL (3.0 mmol)  $Me_3SiN_3$  und 0.16 mL (2.0 mmol) Pyridin bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gegeben. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum abgezogen und der erhaltene Feststoff aus  $CH_2Cl_2$  umkristallisiert, wobei **9** in Form farbloser Kristalle erhalten wurde. Ausbeute 0.41 g (85 %). Smp.:  $115\text{--}117\text{ }^\circ\text{C}$ .

IR (KBr): 2987 vs, 2960 vs, 2830 vs, 2093 (s,  $\nu_{\text{asym}}N_3$ ), 1620 s, 1460 s, 1411 m, 1316 s, 1297 s, 1259 s, 1206 s, 1083 vs, 1046 s, 933 m, 849 w, 771 s, 700 vs, 632 s, 632 s, 530 w, 294 m  $cm^{-1}$ . Raman (100 mW): 3098 (3), 3075 (3), 2914 (6), 2891 (6), 2852 (4), 2089 (1,  $\nu_{\text{asym}}N_3$ ), 1620 (4), 1578 (1), 1451 (3), 1434 (2), 1316 (1), 1293 (3), 1226 (4), 1081 (2), 1027 (10), 932 (1), 755 (2), 650 (2), 634 (1), 541 (2), 384 (1), 271 (3)  $cm^{-1}$ .  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 9.19\text{--}7.72$  (m, 5H), 1.18–2.10 (m, 14H).  $^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 144.2$ , 141.4, 126.2, 31.5, 30.1,

23.8, 21.7.  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.0$  (s).  $^{14}\text{N}$  NMR [ $\text{CDCl}_3$ ,  $\Delta\nu_{1/2}$  (Hz)]:  $\delta = -135$  (250,  $\text{N}_{\text{Py}}$ ),  $-138$  (200,  $\text{N}_{\beta}$ ),  $-211$  (220,  $\text{N}_{\gamma}$ ),  $-303$  (520,  $\text{N}_{\alpha}$ ).  $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{BN}_4$  (242.13): Ber.: C, 64.5; H, 7.9; N, 23.1. Gef.: C, 64.3; H, 7.9, N, 22.3.

### 7.3 Darstellung der oligomeren Borazide

#### 7.3.1 $(\text{BF}_2\text{N}_3)_3$

$(\text{BF}_2\text{N}_3)_3$  **10**. Auf eine gefrorene Lösung aus 0.13 mL (1.0 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  kondensierte man 0.068 g (1.0 mmol)  $\text{BF}_3$  bei  $-196$  °C. Nach dem Auftauen wurde die Lösung noch 6 h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel und alle flüchtigen Komponenten im Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde zur Reinigung bei 45 °C/1013 mbar sublimiert. Ausbeute: 0.07 g (75 %), Smp.: 50 °C.

IR (KBr, Nujol): 3410 m, 3300 s, 2208/2154 (vs/s,  $\nu_{\text{asymN}_3}$ ), 1340 w, 1297 vs, 1257 s, 1149 s, 1053 m, 933 m, 910 m, 845 m, 664 w, 631 vs, 509 vw. Raman (100 mW): 2236 (7,  $\nu_{\text{asymN}_3}$ ), 1255 (2,  $\nu_{\text{symN}_3}$ ), 812 (1), 577 (3), 482 (1), 397 (3), 283 (2), 149 (10).  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 0.5$  (s).  $^{14}\text{N}$  NMR [ $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\Delta\nu_{1/2}$  (Hz)]:  $\delta = -154$  (60,  $\text{N}_{\beta}$ ),  $-175$  (110,  $\text{N}_{\gamma}$ ),  $-300$  (600,  $\text{N}_{\alpha}$ ).  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -147.6$  (q,  $^1J_{\text{BF}} = 25.8$  Hz).

#### 7.3.2 Pentafluorphenyl substituierte Borazide

##### 7.3.2.1 $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BN}_3]_2$ , $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BN}_3\cdot\text{Py}$ , $[\text{Ph}_4\text{P}][(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{B}(\text{N}_3)_2]$

$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BCl}$ . In einem Schlenkrohr mit Young Hahn wurden 7.49 g (15.5 mmol)  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{SnMe}_2$  in 50 mL Hexan vorgelegt und auf  $-78$  °C gekühlt. Anschließend wurden 15.5 mL  $\text{BCl}_3$  in Hexan (15.5 mmol, 1.0 M in Hexan) zugegeben. Nach dem Auftauen wurde das Gemisch 9 Tage auf 60 °C erhitzt. Die erhaltene Lösung wurde auf 0 °C gekühlt, wobei über Nacht  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  auskristallisierte. Die Lösung wurde von den Kristallen abdekantiert und das Lösungsmittel im Hochvakuum abgetrennt. Nachdem Reste von  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  durch Sublimation (40 °C / 1013 mbar) abgetrennt wurden, wurde  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BCl}$  zur Reinigung destilliert.  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BCl}$  wurde als farblose Flüssigkeit erhalten, die beim Stehenlassen erstarrte. Ausbeute: 4.42 g (75 %). Smp.: 75–76 °C. Sdp.: 85 °C/10<sup>-2</sup> mbar.

$^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 56.0$  (s).  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -130.0$  (m, *o*-F, 2F),  $-144.6$  (t *p*-F, 1F,  $^3J_{\text{FF}} = 20.7$  Hz),  $-161.1$  (m, *m*-F, 2F).  $\text{C}_{12}\text{BClF}_{10}$  (380.38): Ber.: C, 37.9. Gef.: C, 37.8

$[(C_6F_5)_2BN_3]_2$  **11a**. 0.13 mL (1.0 mmol)  $Me_3SiN_3$  wurde zu einer Lösung aus 0.38 g (1.0 mmol)  $(C_6F_5)_2BCl$  in 10 mL Toluol bei  $-78\text{ }^\circ C$  gegeben. Die Lösung wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt und durch Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum so weit eingengt, bis beim Kühlen auf  $-25\text{ }^\circ C$  **11a** in Form farbloser Kristalle erhalten wurde. Ausbeute: 0.25 g (65 %). Smp.:  $76\text{--}80\text{ }^\circ C$  (Zers.).

IR (KBr, Nujol): 2202 (vs,  $\nu_{asym}N_3$ ), 1650 vs, 1442 w, 1394 m, 1301 s, 1265 s, 1115 vs, 1096 vs, 974 sh, 838 m, 805 w, 740 m, 704 m, 681 m, 660 w, 615 vw, 565 m, 534 w, 488 w  $cm^{-1}$ . Raman (120 mW): 2208 (5,  $\nu_{asym}N_3$ ), 1651 (4), 1401 (2), 1300 (1), 1236 (1), 1178 (1), 789 (2), 707 (3), 582 (6), 530 (2), 491 (10), 446 (7), 392 (6), 353 (3), 289 (3), 235 (3), 147 (4), 126 (7)  $cm^{-1}$ .  $^{11}B$  NMR (Toluol):  $\delta = 43.9$ .  $^{19}F$  NMR (Toluol):  $\delta = -131.4$  (m, *o*-F, 2F),  $-146.4$  (t, *p*-F, 1F,  $^3J_{FF} = 20.8$  Hz),  $-161.0$  (m, *m*-F, 2F).  $^{14}N$  NMR [Toluol,  $\Delta\nu_{1/2}$  (Hz)]:  $\delta = -144$  (220,  $N_\beta$ ),  $-160$  (300,  $N_\gamma$ ),  $-322$  (600,  $N_\alpha$ ).  $C_{24}B_2F_{20}N_6$  (773.89): Ber.: C, 37.3; N, 10.9. Gef.: C, 38.6; N, 9.9.

$(C_6F_5)_2BN_3 \cdot C_5H_5N$  **12**. Zu einer Lösung aus 0.38 g (1.0 mmol)  $(C_6F_5)_2BCl$  in 10 mL  $CH_2Cl_2$  wurden 0.2 mL (1.5 mmol)  $Me_3SiN_3$  und 0.08 mL (2.0 mmol) Pyridin bei  $-78\text{ }^\circ C$  gegeben. Umkristallisieren aus einer gekühlten  $CH_2Cl_2$  Lösung lieferte **12** als farblosen Feststoff. Ausbeute: 0.37 g (80 %). Smp.:  $80\text{--}82\text{ }^\circ C$  (Zers.).

IR (KBr): 3451 w, 3128 w, 3085 w, 2137 (vs,  $\nu_{asym}N_3$ ), 1647 vs, 1634 s, 1603 m, 1579 w, 1520 w, 1494 m, 1470 m, 1463 s, 1440 s, 1380 m, 1345 m, 1345 m, 1291 s, 1257 m, 1164 m, 1102 s, 1040 w, 1028 m, 967 m, 922 m, 851 m, 793 m, 779 m, 762 m, 748 m, 735 m, 723 m, 696 m, 641 w, 617 w, 601 w, 577 w, 532 w, 490 w  $cm^{-1}$ . Raman (120 mW): 3110 (3), 3093 (4), 2138 (1,  $\nu_{asym}N_3$ ), 1647 (3), 1636 (2), 1581 (1), 1379 (1), 1322 (1), 1219 (2), 1032 (10), 920 (1), 651 (1), 579 (4), 489 (4), 467 (2), 447 (3), 431 (2), 394 (4), 355 (2), 337 (1), 246 (2), 224 (2), 211 (1), 189 (2), 148 (3), 128 (3), 105 (4)  $cm^{-1}$ .  $^{11}B$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = -0.5$ .  $^{19}F$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = -134.1$  (m, *o*-F, 2F),  $-154.7$  (t, *p*-F, 1F,  $^3J_{FF} = 20.8$  Hz),  $-162.3$  (m, *m*-F, 2F).  $^{14}N$  NMR [ $CDCl_3$ ,  $\Delta\nu_{1/2}$  (Hz)]:  $\delta = -144$  (200,  $N_\beta$ ),  $-159$  (350,  $N_{Py}$ ),  $-204$  (300,  $N_\gamma$ )  $-308$  (800,  $N_\alpha$ ).  $C_{17}H_5BF_{10}N_4$  (446.04): Ber.: C, 43.8; H, 1.1; N, 12.0. Gef.: C, 43.2; H, 1.4; N, 11.3.

[Ph<sub>4</sub>P][(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>B(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **13**. Zu einer Lösung aus 0.38 g (1.0 mmol) (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>BCl in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden nacheinander 0.15 mL Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> (1.1 mmol) und 0.38 g (1.0 mmol) [Ph<sub>4</sub>P][N<sub>3</sub>] bei -78 °C gegeben. Nachdem die farblose Lösung 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Das erhaltene Öl wurde in 2 mL einer Mischung aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und *n*-Hexan (20:1) gelöst und auf -20 °C gekühlt. Die gebildeten Kristalle wurden isoliert und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 0.65 g (85 %). Smp.: 113–115 °C.

IR (KBr): 3068 vw, 2121/2095 (vs,  $\nu_{\text{asymN}_3}$ ), 1644 m, 1586 m, 1514 s, 1461 vs, 1442 s, 1437 m, 1379 vw, 1329 m, 1282 s, 1258 w, 1189 vw, 1161 vw, 1110 vs, 1095 vs, 1087 vs, 1026 w, 999 w, 975 s, 910 w, 872 vw, 858 w, 846 m, 784 w, 753 w, 724 m, 688 s, 624 vw, 579 vw, 528 vs cm<sup>-1</sup>. Raman (150mW): 3147 (1), 3071 (5), 2126/2090 (1,  $\nu_{\text{asymN}_3}$ ), 1646 (1), 1587 (7), 1436 (1), 1383 (1), 1320 (2), 1189 (2), 1163 (2), 1110 (2), 1098 (3), 1027 (4), 1001 (10), 905 (1), 724 (1), 680 (2), 616 (2), 581 (1), 494 (3), 447 (3), 395 (3), 351 (1), 293 (2), 246 (5), 198 (3), 167 (2), 117 (8) cm<sup>-1</sup>. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 148.2 (dm, C-2, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 250.2 Hz), 139.5 (dm, C-4, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 251.7 Hz), 137.2 (dm, C-3, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 253.3 Hz), 135.8 (dm, C-4, 1C, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 3.1 Hz), 134.5 (d, C-3, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 10.3 Hz), 130.9 (d, C-2, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 12.6 Hz), 119 (br, CB), 118.0 (d, C-1, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 89.0 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>19</sup>F} NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 148.2 (s, C-2), 139.5 (s, C-4), 137.2 (s, C-3), 135.8 (dm, C-4, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 127.8 Hz), 134.5 (dm, C-3, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 128.0 Hz), 130.9 (dm, C-2, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 160.0 Hz), 119 (br, CB), 118.0 (dm, C-1, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 89.2 Hz). <sup>11</sup>B NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = -3.0 (s). <sup>19</sup>F NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = -136.0 (m, *o*-F, 2F), -160.9 (t, *p*-F, 1F, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 20.4 Hz), -165.9 (m, *m*-F, 2F). <sup>14</sup>N NMR [CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\Delta_{1/2}$ /Hz]:  $\delta$  = -140 (80, N<sub>β</sub>), -210 (120, N<sub>γ</sub>), -310 (500, N<sub>α</sub>). <sup>15</sup>N NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = -139.5 (N<sub>β</sub>), -211.3 (N<sub>γ</sub>), N<sub>α</sub> nicht beobachtbar. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 25.0. C<sub>36</sub>H<sub>20</sub>BF<sub>10</sub>N<sub>6</sub>P (768.36): Ber.: C, 56.2; H, 2.6; N, 10.9. Gef.: C, 55.9; H, 2.7; N, 10.7.

### 7.3.2.2 [C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>B(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>B(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·Py, [Ph<sub>4</sub>P][C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>B(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]

[C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>B(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> **14a**. Eine Lösung aus 0.25 g (1.0 mmol) C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>BCl<sub>2</sub> in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden bei -78 °C mit 0.26 mL (2.0 mmol) Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> versetzt. Die Lösung wurde aufgetaut und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung im Hochvakuum eingeeengt und

kaltgestellt. **14a** wurde in Form farbloser Kristalle erhalten. Ausbeute: 0.13 g (50 %), Smp.: 35–37 °C.

IR (KBr, Nujol): 3405 vw, 2200/2180/2142 (vs,  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$ ), 1650 vs, 1523 vs, 1487 vs, 1477 vs, 1381 s, 1299 s, 1260 w, 1197 s, 1162 s, 1146 s, 1105 s, 1081 s, 980 sh, 821 s, 765 w, 738 m, 724 m, 674 m, 644 s, 579 w, 543 w, 488 vw, 447 vw  $\text{cm}^{-1}$ . Raman (50 mW, 25 °C): 2206/2169/2135 (1-5,  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$ ) 1650 (3), 1391 (2), 1331 (3), 1301 (1), 1240 (2), 1143 (1), 1114 (1), 962 (1), 826 (1), 726 (1), 582 (5), 488 (8), 467 (4), 449 (5), 426 (4), 392 (4), 371 (3), 339 (3), 315 (3), 272 (3), 246 (4), 226, (5), 217 (6), 186 (5), 118 (10), 86 (6)  $\text{cm}^{-1}$ . Raman (50 mW, 40 °C): 2170/2156 (3-4,  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 146.6$  (C-2), 142.2 (C-4), 136.4 (C-3), 103 (br, CB).  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 34.6$  (s).  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -131.7$  (m, *o*-F, 2F),  $-147.7$  (m, *p*-F, 1F),  $-160.6$  (m, *m*-F, 2F).  $^{14}\text{N}$  NMR [ $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\Delta\nu_{1/2}$  (Hz)]:  $\delta = -149$  (60,  $\text{N}_\beta$ ),  $-168$  (150,  $\text{N}_\gamma$ ),  $-277$  (900,  $\text{N}_\alpha$ ).  $\text{C}_{18}\text{B}_3\text{F}_{15}\text{N}_{18}$  (785.79): Ber.: C, 27.52; N, 32.13. Gef.: C, 28.32; N, 30.94.

$\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  **15**. 0.08 mL (1.0 mmol) Pyridin und 0.26 mL (2.0 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  wurden nacheinander zu einer auf  $-78$  °C gekühlten Lösung aus 0.25 g (1.0 mmol)  $\text{C}_6\text{F}_5\text{BCl}_2$  in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft. Die Lösung wurde aufgetaut, 12 h bei Raumtemperatur gerührt und alle flüchtigen Komponenten im Hochvakuum entfernt. Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  lieferte **15** in Form farbloser Kristalle. Ausbeute: 0.27 g (80 %), Smp.: 88–90 °C.

IR (KBr, Nujol): 3110 w, 3105 w, 2146/2130 (vs,  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$ ) 1648 s, 1628 m, 1523 s, 1458 vs, 1383 vw, 1350 m, 1332 s, 1320 m, 1291 m, 1214 m, 1107 vs, 1027 vw, 972 s, 963 s, 950 s, 924 vs, 858 w, 837 s, 765 vs, 727 vw, 690 vs, 660 vw, 630 vw, 610 vw, 580 vw, 491 vw  $\text{cm}^{-1}$ . Raman (150 mW): 3159 (1), 3104 (5), 3093 (4), 2146/2130 (1,  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$ ) 1648 (1), 1629 (1), 1579 (2), 1379 (1), 1351 (2), 1332 (2), 1216 (2), 1164 (1), 1098 (1), 1028 (10), 950 (1), 651 (2), 581 (2), 492 (4), 479 (2), 447 (3), 429 (3), 395 (3), 281 (1), 260 (1), 215 (2), 178 (2), 120 (7)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.78$  (m, 2H), 8.26 (m, 1H), 7.79 (m, 2H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 147.9$  (C-2, dm,  $^1J_{\text{CF}} = 247.9$  Hz), 144.3 (C-2, s), 143.4 (C-4, s), 140.9 (C-4, dm,  $^1J_{\text{CF}} = 253.3$  Hz), 137.3 (C-3, dm,  $^1J_{\text{CF}} = 249.8$  Hz), 126.3 (C-3, s), 112 (br, CB).  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.4$  (s).  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -135.4$  (m, *o*-F, 2F),  $-154.3$  (m, *p*-F, 1F),  $-162.3$  (m, *m*-F, 2F).  $^{14}\text{N}$  NMR [ $\text{CDCl}_3$ ,  $\Delta\nu_{1/2}$  (Hz)]:  $\delta = -143$  (80,  $\text{N}_\beta$ ),  $-145$  (350,  $\text{N}_{\text{Py}}$ ),  $-201$  (250,

$N_\gamma$ ),  $-316$  ( $650, N_\alpha$ ).  $C_{11}H_5BF_5N_7$  (341.03): Ber.: C, 38.72; H, 1.53; N, 28.84. Gef.: C, 38.71; H, 1.41; N, 28.43.

$[Ph_4P][C_6F_5B(N_3)_3]$  **16. 16** wurde aus 0.25 g (1.0 mmol)  $C_6F_5BCl_2$ , 0.33 mL  $Me_3SiN_3$  (2.6 mmol) und 0.38 g (1.0 mmol)  $[Ph_4P][N_3]$  der Vorschrift von **13** folgend dargestellt. Einkristalle wurden durch langsames Kühlen aus einer  $CH_2Cl_2$ /Hexan (10:1) Mischung gewonnen. Ausbeute: 0.52 g (80 %). Smp.: 98–101 °C.

IR (KBr): 3068 m, 2132/2109 (vs,  $\nu_{asym}N_3$ ), 1645 m, 1587 m, 1516 s, 1483 m, 1461 vs, 1437 s, 1385 m, 1308 s, 1281 m, 1187 m, 1108 vs, 1097 vs, 1026 m, 996 m, 975 s, 885 m, 854 m, 753 m, 723 s, 688 s, 632 w, 606 w, 590 w, 527 vs, 481 w, 463 w, 449 w  $cm^{-1}$ . Raman (150mW): 3069 (5), 2143/2131/2115 (1,  $\nu_{asym}N_3$ ), 1646 (1), 1588 (7), 1484 (1), 1437 (1), 1380 (1), 1332 (1), 1187 (2), 1165 (2), 1110 (2), 1099 (3), 1026 (4), 1001 (10), 946 (1), 750 (1), 724 (1), 680 (2), 616 (1), 581 (1), 494 (2), 464 (1), 447 (2), 429 (2), 395 (2), 351 (1), 292 (2), 250 (4), 232 (2)  $cm^{-1}$ .  $^1H$  NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 7.90$  (m, *p*-H, 1H), 7.76 (m, *o*-H, 2H), 7.65 (m, *m*-H, 2H).  $^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 148.0$  (dm, C-2,  $^1J_{CF} = 250.8$  Hz), 139.5 (dm, C-4,  $^1J_{CF} = 252.3$  Hz), 137.0 (dm, C-3,  $^1J_{CF} = 250.0$  Hz), 135.6 (d, C-4,  $^4J_{CP} = 3.1$  Hz), 134.5 (d, C-3,  $^3J_{CP} = 9.9$  Hz), 130.6 (d, C-2,  $^2J_{CP} = 12.2$  Hz), 117.6 (d,  $^1J_{CP} = 88.7$  Hz), 117 (br, CB).  $^{11}B$  NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = -1.0$  (s).  $^{19}F$  NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = -135.8$  (m, *o*-F, 2F),  $-159.7$  (t, *p*-F, 1F,  $^3J_{FF} = 20.4$  Hz),  $-165.3$  (m, *m*-F, 2F).  $^{14}N$  NMR [ $CD_2Cl_2$ ,  $\Delta_{1/2}/Hz$ ]:  $\delta = -140$  (50,  $N_\beta$ ),  $-208$  (90,  $N_\gamma$ ),  $-310$  (600,  $N_\alpha$ ).  $^{15}N$  NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = -140.1$  ( $N_\beta$ ),  $-207.8$  ( $N_\gamma$ ),  $-311.0$  ( $N_\alpha$ ).  $^{31}P\{^1H\}$  NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 23.9$ .  $C_{30}H_{20}BF_5N_9P$  (643.33): Ber.: C, 56.0; H, 3.1; N, 19.6. Gef.: C, 54.7, H, 3.1; N, 18.1.

### 7.3.3 Fluorphenyl substituierte Borazide

#### 7.3.3.1 $(C_6F_2H_3)_2SnMe_2$ , $(C_6FH_4)_2SnMe_2$

$(C_6F_2H_3)_2SnMe_2$  **17**. 8.0 mL Butyllithium (2.5 M in Hexan, 20.0 mmol) wurden unter Rühren tropfenweise zu einer Lösung aus 3.86 g (20.0 mmol) 2,6- $F_2C_6H_3Br$  in 30 mL Diethylether

bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gegeben und anschließend 3 h gerührt. Zu dieser Lösung gab man 2.20 g (10.0 mmol)  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  und die entstandene Suspension wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das entstandene  $\text{LiCl}$  filtriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Destillation der erhaltenen gelben Flüssigkeit lieferte **17** als farblose Flüssigkeit, die beim Stehenlassen erstarrte. Einkristalle wurden durch langsames Sublimieren einer Probe bei  $35\text{ }^{\circ}\text{C}/10^{-2}\text{ mbar}$  erhalten. Ausbeute: 3.56 g (95 %). Smp.:  $39\text{--}42\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Sdp.:  $48\text{ }^{\circ}\text{C}/10^{-2}\text{ mbar}$ .

IR (KBr): 3077 vw, 3004 vw, 1606 vs, 1590 s, 1574 vs, 1449 vs, 1288 m, 1244 m, 1219 vs, 1085 m, 973 vs, 780 vs, 751 m, 697 m, 543 s/527 s ( $\nu_{\text{SnCH}_3}$ ),  $500\text{ m cm}^{-1}$ . Raman (400 mW): 3081 (10), 3021 (3), 2926 (4), 1606 (2), 1591 (1), 1571 (1), 1244 (6), 1196 (2), 1148 (2), 1085 (2), 1041 (3), 750 (1), 650 (2), 552/533 (3/7,  $\nu_{\text{SnCH}_3}$ ), 376 (2), 244 (3), 194 (3), 167 (4), 137 (4), 109 (4)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.31$  (m, 1H, 4-H), 6.85 (m, 2H, 3-H), 0.80 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^2J_{\text{HSn}} = 62.9\text{ Hz}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 167.4$  (dd, C-2,  $^1J_{\text{CF}} = 239.8\text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{CF}} = 18.7\text{ Hz}$ ), 132.2 (t, C-4,  $^3J_{\text{CF}} = 9.3\text{ Hz}$ ), 112.5 (t, C-1,  $^2J_{\text{CF}} = 45.7\text{ Hz}$ ), 111.0 (m, C-3),  $-6.3$  (quin,  $\text{CH}_3$ ,  $^4J_{\text{CF}} = 2.5\text{ Hz}$ ,  $^1J_{\text{C}_{119}\text{Sn}} = 427.2\text{ Hz}$ ,  $^1J_{\text{C}_{117}\text{Sn}} = 408.0\text{ Hz}$ ).  $^{19}\text{F NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -92.7$  (m,  $^3J_{\text{FSn}} = 53.2\text{ Hz}$ ).  $^{119}\text{Sn NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -78.6$  (quin,  $^3J_{\text{SnF}} = 53.2\text{ Hz}$ ).  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{F}_4\text{Sn}$  (374.95): Ber.: C, 44.9; H, 3.2. Gef.: C, 44.7; H, 3.5.

$(\text{C}_6\text{FH}_4)_2\text{SnMe}_2$  **18**. Zu einer Lösung aus 13.7 mL Butyllithium (2.5 M in Hexan, 34.2 mmol) in 30 mL Diethylether wurden 6.0 g (34.2 mmol) 2- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{Br}$  innerhalb von 2 h langsam bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  getropft. Nach einer weiteren Stunde rühren, wurden 3.75 g  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  (17.1 mmol) zugegeben und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde noch weitere 3 h bei Raumtemperatur gerührt, das entstandene  $\text{LiCl}$  gefrittet und das Lösungsmittel im Hochvakuum vertrieben. Destillation des öligen Rückstandes lieferte **18** als farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 3.18 g (55 %). Sdp.:  $47\text{--}50\text{ }^{\circ}\text{C}/10^{-2}\text{ mbar}$ .

IR (KBr): 3067 s, 3004 m, 2921 m, 1593 vs, 1574 vs, 1465 vs, 1435 vs, 1286 m, 1256 vs, 1204 vs, 1155 m, 1106 vs, 1055 vs, 1023 m, 941 m, 857 m, 814 vs, 757 vs, 703 s, 538 vs, 528 s  $\text{cm}^{-1}$ . Raman (150 mW): 3050 (4), 2997 (1), 2926 (2), 1593 (2), 1575 (1), 1466 (1), 1436 (1), 1282 (1), 1257 (1), 1206 (3), 1155 (1), 1106 (1), 1055 (2), 1024 (5), 815 (2), 643 (3), 539/524 (4/10,  $\nu_{\text{SnCH}_3}$ ), 457 (2), 260 (1), 224 (3), 155 (5), 110 (3)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta =$

7.40 (m, 2H), 7.18 (m, 1H), 7.07 (m, 1H), 0.68 (s, 3H, CH<sub>3</sub>,  $^2J_{\text{HSn}} = 59.6$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 167.3$  (d, C-2,  $^1J_{\text{CF}} = 235.2$  Hz), 137.2 (d, C-6,  $^3J_{\text{CF}} = 13.8$  Hz), 131.0 (d, C-4,  $^3J_{\text{CF}} = 8.5$  Hz), 125.3 (d, C-1,  $^2J_{\text{CF}} = 42.3$  Hz), 124.4 (d, C-5,  $^4J_{\text{CF}} = 3.1$  Hz), 114.4 (d, C-3,  $^2J_{\text{CF}} = 27.7$  Hz), -8.9 (t, CH<sub>3</sub>,  $^4J_{\text{CF}} = 1.9$  Hz,  $^1J_{\text{C119Sn}} = 402.0$  Hz,  $^1J_{\text{C117Sn}} = 384.3$  Hz).  $^{19}\text{F}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -94.4$  (m,  $^3J_{\text{FSn}} = 68.2$  Hz).  $^{119}\text{Sn}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -58.9$  (t,  $^3J_{\text{SnF}} = 68.2$  Hz). C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>F<sub>2</sub>Sn (338.97): Ber.: C, 49.6; H, 4.2. Gef.: C, 49.4; H, 3.8.

### 7.3.3.2 (R<sub>F</sub>)<sub>2</sub>BCl (R<sub>F</sub> = C<sub>6</sub>F<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>FH<sub>4</sub>, 2,4,6-(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)

(C<sub>6</sub>F<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>BCl **19**. 5.0 mL (5.0 mmol, 1.0 M in Hexan) BCl<sub>3</sub> wurden zu einer Lösung aus 1.9 g (5.0 mmol) (C<sub>6</sub>F<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnMe<sub>2</sub> (**17**) in 15 mL Hexan bei -78 °C gegeben. Nach 8 tägigem Rückflußkochen ( $^{19}\text{F}$  NMR Kontrolle) wurde das entstandene Me<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> abgefrittet und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Destillation lieferte **19** als farblose Flüssigkeit, die beim Stehenlassen erstarrt. Einkristalle wurden durch langsames Sublimieren bei 50 °C/10<sup>-2</sup> mbar erhalten. Ausbeute: 1.02 g (74%). Smp.: 58–61 °C, Sdp.: 60 °C/10<sup>-2</sup> mbar.

IR (KBr, Nujol): 3100 vw, 3070 w, 1562 s, 1480 m, 1343 m, 1265 s, 1239 s, 1229 sh, 1160 m, 1152 m, 989 s, 910 s, 789 s, 732 m, 715 m, 645 w, 598 m, 566 m, 545 m, 512 s, 495 m, 442 m, 353 m cm<sup>-1</sup>. Raman (200 mW): 3098 (2), 3066 (2), 1619 (10), 1455 (2), 1267 (4), 1239 (2), 1160 (3), 1065 (3), 754 (1), 605 (2), 569 (3), 548 (2), 514 (2), 329 (2), 250 (3), 108 (6) cm<sup>-1</sup>.  $^1\text{H}$  NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 6.64$  (m, 1H, 4-H), 6.38 (m, 2H, 3-H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 164.9$  (dd, C-2,  $^1J_{\text{CF}} = 253.3$  Hz,  $^3J_{\text{CF}} = 10.9$  Hz), 135.1 (t, C-4,  $^3J_{\text{CF}} = 11.4$  Hz), 116 (br, C-1), 111.3 (dm, C-3,  $^2J_{\text{CF}} = 26.5$  Hz).  $^{11}\text{B}$  NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 60.5$  (s).  $^{19}\text{F}$  NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -99.9$  (m). C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>BClF<sub>4</sub> (272.43): Ber.: C, 52.9; H, 2,2. Gef.: C, 53.1; H, 2.5.

(C<sub>6</sub>FH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>BCl **20**. 2.03 g (6.0 mmol) (C<sub>6</sub>FH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SnMe<sub>2</sub> (**18**) wurden in 25 mL Hexan gelöst und auf -78 °C gekühlt. Zu dieser Lösung gab man 6.0 mL (6.0 mmol, 1.0 M in Hexan) BCl<sub>3</sub> und rührte 2 Tage bei Raumtemperatur. Die entstandenen Me<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>-Kristalle wurden abgetrennt und der Rückstand destilliert. Das Produkt wurde als farblose Flüssigkeit erhalten. Ausbeute: 0.98 g (69%). Sdp.: 56–59 °C/10<sup>-2</sup> mbar.

IR (KBr): 3077 m, 3027 w, 1607 vs, 1568 s, 1478 vs, 1442 vs, 1301 vs, 1281 vs, 1237 s, 1209 vs, 1173 m, 1151 m, 1098 m, 1032 w, 980 w, 950 m, 905 s, 864 m, 824 m, 811 m, 795 m, 759

vs, 721 m, 698 w, 648 m, 636 m, 610 m  $\text{cm}^{-1}$ . Raman (200 mW): 3074 (2), 1608 (10), 1479 (1), 1300 (1), 1218 (2), 1171 (2), 1153 (2), 1036 (4), 808 (1), 650 (2), 549 (1), 485 (1), 308 (1), 269 (1), 234 (1), 206 (1), 162 (3), 108 (4)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 7.68 (m, 1H), 7.03 (m, 1H), 6.83 (m, 1H), 6.72 (m, 1H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 166.6 (d, C-2,  $^1J_{\text{CF}}$  = 253.9 Hz), 137.4 (d, C-6,  $^3J_{\text{CF}}$  = 3.7 Hz), 135.5 (d, C-4,  $^3J_{\text{CF}}$  = 11.2 Hz), 124.0 (d, C-5,  $^4J_{\text{CF}}$  = 3.4 Hz), 115.5 (d, C-3,  $^2J_{\text{CF}}$  = 24.8 Hz).  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 61.0 (s).  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = -99.8 (m).  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{BClF}_2$  (236.45): Ber.: C, 61.0; H, 3.4. Gef.: C, 60.1; H, 3.9.

$[\text{2,4,6-(CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2]_2\text{BCl}$ .  $[\text{2,4,6-(CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2]_2\text{BCl}$  wurde nach Lit. <sup>[70]</sup> dargestellt. Ausbeute: 45 %. Smp.: 62–65 °C.

IR (KBr): 3110 m, 3049 vw, 1633 m, 1576 m, 1469 m, 1360 w, 1321 m, 1285 vs, 1279 vs, 1187 vs, 1130 vs, 1153 m, 1113 m, 1035 w, 953 m, 907 s, 842 m, 825 m, 776 m, 738 w, 686 m, 667 w, 605 w, 578 vw  $\text{cm}^{-1}$ . Raman (200 mW): 3112 (3), 3075 (1), 1633 (8), 1462 (2), 1321 (1), 1150 (2), 1062 (5), 741 (10), 671 (2), 330 (1), 297 (3), 263 (7), 196 (3), 155 (7), 121 (2), 85 (1)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 7.77 (s, 2H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 137.5 (q, C-4,  $^2J_{\text{CF}}$  = 34.3 Hz), 135.0 (q, C-2,  $^2J_{\text{CF}}$  = 34.6 Hz), 127.3 (s, C-3), 123.3 (q, *o*- $\text{CF}_3$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  = 273.5 Hz), 122.7 (q, *p*- $\text{CF}_3$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  = 271.5 Hz).  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 46.0 (s).  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = -57.35, -57.40 (s, *o*- $\text{CF}_3$ ), -64.1 (s, *p*- $\text{CF}_3$ ).  $\text{C}_{18}\text{H}_4\text{BClF}_{18}$  (608.46): Ber.: C, 35.5; H, 0.7. Gef.: C, 34.8; H, 1.0.

### 7.3.3.3 $\text{R}_\text{F}\text{BCl}_2$ ( $\text{R}_\text{F} = \text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3, \text{C}_6\text{FH}_4$ )

$\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3\text{BCl}_2$  **21**. 13.0 mL (13 mmol, 1.0 M in Hexan)  $\text{BCl}_3$  wurden tropfenweise zu einer auf -78 °C gekühlten Lösung aus 2.20 g (5.87 mmol)  $(\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3)_2\text{SnMe}_2$  (**17**) in 30 mL Hexan gegeben. Die Lösung wurde langsam aufgetaut und anschließend 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  wurde filtriert, das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und die zurückbleibende Flüssigkeit destilliert. Ausbeute: 1.42 g (62%). Sdp.: 74–76 °C/40 mbar.

IR (KBr): 3100 vw, 3058 vw, 2971 w, 1662 w, 1622 vs, 1582 m, 1562 s, 1457 vs, 1380 s, 1272 m, 1231 vs, 1213 s, 1172 m, 1153 m, 1113 w, 1051 w, 993 s, 965 m, 922 s, 902 s, 871 m, 832 m, 811 m, 790 s, 755 w, 732 m, 719 m, 638 w  $\text{cm}^{-1}$ . Raman (200 mW): 3098 (4), 3075 (3), 2923 (2), 1622 (10), 1456 (4), 1273 (3), 1213 (7), 1153 (4), 1066 (5), 735 (3), 599

(4), 525 (2), 407 (3), 353 (1), 327 (4), 242 (5), 205 (4), 97 (6)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.64$  (m, 1H, 4-H), 6.31 (m, 2H, 3-H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 164.5$  (dd, C-2,  $^1J_{\text{CF}} = 255.6$  Hz,  $^3J_{\text{CF}} = 9.2$  Hz), 135.3 (t, C-4,  $^3J_{\text{CF}} = 11.3$  Hz), 111.1 (dm, C-3,  $^2J_{\text{CF}} = 21.8$  Hz).  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 54.0$  (s).  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -98.7$  (m).  $\text{C}_6\text{H}_3\text{BCl}_2\text{F}_2$  (194.80): Ber.: C, 37.0; H, 1.6. Gef.: C, 35.8; H, 2.2.

$\text{C}_6\text{FH}_4\text{BCl}_2$  **22**. **22** wurde der Vorschrift für  $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3\text{BCl}_2$  (**21**) folgend aus 1.76 g (5.19 mmol)  $(\text{C}_6\text{FH}_4)_2\text{SnMe}_2$  (**18**) und 13.0 mL (13.0 mmol, 1.0 M in Hexan)  $\text{BCl}_3$  dargestellt. Destillation lieferte **22** als farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 1.17 g (64 %). Sdp.: 61–65 °C/24 mbar.

IR (KBr): 3081 w, 3033 w, 2966 w, 1609 vs, 1568 m, 1479 vs, 1443 vs, 1379 s, 1300 m, 1277 m, 1264 m, 1214 s, 1194 m, 1156 m, 1125 m, 1105 m, 1019 m, 955 m, 922 s, 904 s, 833 m, 804 m, 761 s, 732 m, 678 m, 645  $\text{m cm}^{-1}$ . Raman (150 mW): 3071 (4), 1609 (10), 1573 (3), 1479 (3), 1301 (3), 1219 (5), 1158 (3), 1133 (2), 1103 (3), 1080 (2), 1041 (6), 962 (2), 893 (2), 805 (3), 626 (3), 542 (3), 517 (3), 481 (3), 400 (3), 366 (6), 315 (4), 278 (4), 230 (5), 184 (4), 122 (5)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.66$  (m, 1H), 6.94 (m, 1H), 6.38 (m, 2H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 167.8$  (d, C-2,  $^1J_{\text{CF}} = 260.6$  Hz), 138.9 (d, C-6,  $^3J_{\text{CF}} = 3.5$  Hz), 137.4 (d, C-4,  $^3J_{\text{CF}} = 10.0$  Hz), 123.9 (d, C-5,  $^4J_{\text{CF}} = 3.5$  Hz), 120 (br, C-1), 116.3 (d, C-3,  $^2J_{\text{CF}} = 24.2$  Hz).  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 53.0$  (s).  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -97.9$  (m).  $\text{C}_6\text{H}_4\text{BCl}_2\text{F}$  (176.81): Ber.: C, 40.8; H, 2.3. Gef.: C, 41.7; H, 2.9.

#### 7.3.3.4 $(\text{R}_\text{F})_2\text{BN}_3$ ( $\text{R}_\text{F} = \text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3, \text{C}_6\text{FH}_4, 2,4,6\text{-(CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ )

$[(\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3)_2\text{BN}_3]_2$  **23a**. Zu einer auf  $-78$  °C gekühlten Lösung aus 0.17 g (0.62 mmol)  $(\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3)_2\text{BCl}$  (**19**) in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden 0.1 mL  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  (0.8 mmol) gegeben. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Verbindungen im Hochvakuum entfernt und der verbleibende Feststoff aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umkristallisiert. **23a** wurde in Form farbloser Kristalle erhalten. Ausbeute: 0.14 g (81 %). Smp.: 104–107 °C (Zers.).

IR (KBr, Nujol): 3100 vw, 3085 vw, 2202 s ( $\nu_{\text{asymN}_3}$ ), 1620 s, 1584 m, 1558 m, 1446 vs, 1286 s, 1247 s, 1229 s, 1146 m, 985 s, 897 m, 788 m, 731 m, 697 m, 634 m, 549 m, 509 m, 379 m, 366  $\text{m cm}^{-1}$ . Raman (150 mW): 3091 (5), 3071 (5), 2207 (6,  $\nu_{\text{asymN}_3}$ ), 1619 (9), 1458 (2), 1353 (2), 1250 (8), 1151 (6), 1062 (7), 747 (6), 729 (3), 712 (3), 597 (2), 563 (6), 548 (3), 533 (3), 517 (3), 450 (5), 376 (4), 341 (6), 281 (4), 255 (8), 244 (6), 182 (3), 160 (4), 135 (7), 93

(10)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR [ $\text{C}_6\text{D}_6$ ]:  $\delta = 7.45$  (m, 1H, 4-H), 6.93 (m, 2H, 3-H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 165.6$  (dd, C-2,  $^1J_{\text{CF}} = 249.8$  Hz,  $^3J_{\text{CF}} = 12.3$  Hz), 134.8 (t, C-4,  $^3J_{\text{CF}} = 11.2$  Hz), 111.7 (dm, C-3,  $^2J_{\text{CF}} = 25.7$  Hz).  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 44.5$  (s).  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -103.9$  (m).  $^{14}\text{N}$  NMR [ $\text{C}_6\text{D}_6$ ;  $\Delta\nu_{1/2}$  (Hz)]:  $\delta = -147$  (30,  $\text{N}_\beta$ ),  $-212$  (40,  $\text{N}_\gamma$ ),  $-317$  (300,  $\text{N}_\alpha$ ).  $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_6$  (558.00): Ber.: C, 51.7; H, 2.3; N, 15.1. Gef.: C, 51.1; H, 2.7; N, 13.8.

( $\text{C}_6\text{FH}_4$ ) $_2\text{BN}_3$  **24**. Darstellung aus 0.25 g (1.06 mmol) ( $\text{C}_6\text{FH}_4$ ) $_2\text{BCl}$  (**20**) und 0.14 mL  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  (1.1 mmol) analog Vorschrift **23a**. Umkondensieren lieferte **24** als farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 0.20 g (77%). Sdp.: 90–93 °C/ $10^{-3}$  mbar.

IR (KBr): 3076 m, 3060 m, 3025 w, 2165/2135 vs ( $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$ ), 1609 vs, 1568 vs, 1479 vs, 1443 vs, 1336 vs, 1300 vs, 1266 vs, 1208 vs, 1181 m, 1153 s, 1138 m, 1092 s, 1003 m, 958 s, 913 s, 905 s, 847 s, 822 s, 796 s, 759 vs, 712 m, 693 m, 636 m, 611 m, 589 w, 523  $\text{m cm}^{-1}$ . Raman (200 mW): 3214 (1), 3064 (7), 2140 (2,  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$ ), 1610 (10), 1481 (1), 1330 (2), 1216 (2), 1155 (3), 1034 (6), 821 (2), 767 (2), 543 (3), 403 (3), 332 (3), 284 (3), 240 (3), 198 (4), 185 (6), 139 (6), 114 (8)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.35$  (m, 1H), 7.00 (m, 1H), 6.78 (m, 2H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 167.8$  (d, C-2,  $^1J_{\text{CF}} = 250.1$  Hz), 136.3 (d, C-6,  $^3J_{\text{CF}} = 5.7$  Hz), 134.3 (d, C-4,  $^3J_{\text{CF}} = 9.2$  Hz), 124.2 (d, C-5,  $^4J_{\text{CF}} = 3.1$  Hz), 115.8 (d, C-3,  $^2J_{\text{CF}} = 23.8$  Hz).  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 47.5$  (s).  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -103.1$  (m).  $^{14}\text{N}$  NMR [ $\text{C}_6\text{D}_6$ ;  $\Delta\nu_{1/2}$  (Hz)]:  $\delta = -144$  (120,  $\text{N}_\beta$ ),  $-167$  (300,  $\text{N}_\gamma$ ),  $-282$  (900,  $\text{N}_\alpha$ ).  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{BF}_2\text{N}_3$  (243.02): Ber.: C, 59.3; H, 3.3; N, 17.3. Gef.: C, 60.1; H, 3.9; N, 16.3.

[2,4,6-( $\text{CF}_3$ ) $_3\text{C}_6\text{H}_2$ ] $_2\text{BN}_3$  **25**. Eine Lösung aus 1.22 g (2 mmol) [2,4,6-( $\text{CF}_3$ ) $_3\text{C}_6\text{H}_2$ ] $_2\text{BCl}$  in 10 mL Hexan wurde mit 1.3 mL (10 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  bei Raumtemperatur versetzt und anschließend 14 Tage bei Raumtemperatur gerührt ( $^{19}\text{F}$  NMR Kontrolle). Alle flüchtigen Komponenten wurden im Hochvakuum entfernt und **25** ohne weitere Reinigung analysiert. Ausbeute: 1.17 g (95 %). Smp.: 59–62 °C.

IR (KBr): 3108 vw, 3055 vw, 2143 s ( $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$ ), 1633 w, 1579 w, 1464 vw, 1367 s, 1322 m, 1288 vs, 1279 vs, 1197 vs, 1150 m, 1128 vs, 1032 (s), 918 s, 884 m, 862 m, 840 m, 801 m, 774 vw, 737 vw, 706 m, 686 s, 673 m, 666 w, 641 m, 605 vw, 480  $\text{vw cm}^{-1}$ . Raman (200 mW): 3110 (4), 3079 (3), 2149 (2,  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$ ), 1633 (9), 1458 (2), 1386 (3), 1382 (2), 1217 (1), 1190 (3), 1161 (3), 1145 (2), 1097 (2), 1083 (3), 741 (10), 500 (2), 306 (4), 261 (7), 204 (5),

196 (5), 152 (9), 106 (5)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.85$  (s).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 137.9$  (q, C-4,  $^2J_{\text{CF}} = 33.6$  Hz), 134.9 (q, C-2,  $^2J_{\text{CF}} = 34.4$  Hz), 127.9 (s, C-3), 124.3 (q, *o*-CF<sub>3</sub>,  $^1J_{\text{CF}} = 273.8$  Hz), 123.5 (q, *p*-CF<sub>3</sub>,  $^1J_{\text{CF}} = 271.9$  Hz).  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 49.3$  (s).  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -56.9$  (s, *o*-CF<sub>3</sub>),  $-64.7$  (s, *p*-CF<sub>3</sub>).  $^{14}\text{N}$  NMR [ $\text{C}_6\text{D}_6$ ;  $\Delta\nu_{1/2}$  (Hz)]:  $\delta = -149$  (220, N<sub>β</sub>),  $-153$  (310, N<sub>γ</sub>), N<sub>α</sub> wurde nicht beobachtet. C<sub>18</sub>H<sub>4</sub>BF<sub>18</sub>N<sub>3</sub> (615.03): Ber.: C, 35.2; H, 0.7; N, 6.8. Gef.: C, 34.9; H, 1.0; N, 6.0.

Einkristalle von **25a** wurden aus einer gekühlten Lösung aus **25** in Hexan erhalten.

### 7.3.3.5 R<sub>F</sub>B(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (R<sub>F</sub> = C<sub>6</sub>F<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>FH<sub>4</sub>)

C<sub>6</sub>F<sub>2</sub>H<sub>3</sub>B(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **26**. Darstellung aus 0.28 g (1.4 mmol) C<sub>6</sub>F<sub>2</sub>H<sub>3</sub>BCl<sub>2</sub> (**21**) und 0.4 mL Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> (3.0 mmol) analog Vorschrift **24**. Ausbeute: 0.22 g (73%). Smp.: 0–2 °C. Sdp.: 80–85 °C/10<sup>-3</sup> mbar.

IR (25 °C):  $\nu = 3095$  vw, 2146 vs ( $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$ ), 2065 w, 1623 s, 1583 m, 1566 m, 1456 vs, 1334 sh, 1262 m, 1226 m, 1167 m, 1151 m, 1075 m, 987 s, 875 m, 833 m, 809 m, 789 s, 721 m, 692 m, 671 m, 643 m, 610 m  $\text{cm}^{-1}$ . Raman (150 mW; 25 °C): 3098 (4), 3073 (4), 3062 (5), 2168/2157/2145 (3-5,  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$ ), 1623 (8), 1459 (2), 1347 (1), 1262 (4), 1216 (8), 1152 (3), 1065 (7), 763 (1), 697 (1), 643 (3), 599 (2), 559 (6), 512 (1), 462 (2), 446 (1), 377 (4), 350 (1), 247 (6), 216 (2), 147 (9) 116 (10)  $\text{cm}^{-1}$ . Raman (150 mW; 0 °C): 3095 (3), 3073 (3), 2979 (1), 2208 (3,  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$  verbr.), 2166/2146 (1,  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$  terminal), 1678 (2), 1623 (7), 1457 (3), 1331 (4), 1258 (5), 1220 (4), 1152 (4), 1067 (5), 1016 (3), 955 (2), 810 (3), 747 (3), 708 (3), 657 (3), 645 (3), 601 (3), 539 (5), 510 (4), 378 (6), 341 (6), 247 (9), 140 (10), 116 (9)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.61$  (m, 1H, 4-H), 6.37 (m, 2H, 3-H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 165.0$  (dd, C-2,  $^1J_{\text{CF}} = 249.4$  Hz,  $^3J_{\text{CF}} = 12.3$  Hz), 134.5 (t, C-4,  $^3J_{\text{CF}} = 10.8$  Hz), 111.6 (dm, C-3,  $^2J_{\text{CF}} = 22.0$  Hz).  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 36.5$  (s).  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -102.2$  (m).  $^{14}\text{N}$  NMR [ $\text{C}_6\text{D}_6$ ;  $\Delta\nu_{1/2}$  (Hz)]:  $\delta = -148$  (60, N<sub>β</sub>),  $-170$  (80, N<sub>γ</sub>),  $-281$  (600, N<sub>α</sub>).

C<sub>6</sub>FH<sub>4</sub>B(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **27**. Darstellung aus 0.25 g (1.4 mmol) C<sub>6</sub>FH<sub>4</sub>BCl<sub>2</sub> (**22**) und 0.4 mL Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> (3.0 mmol) analog Vorschrift **24**. Ausbeute: 0.20 g (75 %). Sdp.: 79–84 °C/10<sup>-3</sup> mbar.

IR (KBr): 3081 w, 2141 ( $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$ ) vs, 1612 m, 1570 m, 1482 m, 1444 s, 1370 m, 1319 sh, 1265 m, 1219 m, 1155 m, 1067 m, 1034 m, 975 m, 819 m, 761 m, 683 w, 659 m, 603 m, 578 w, 542 w, 517 w  $\text{cm}^{-1}$ . Raman (150 mW): 3073 (6), 2165, 2147, 2138 (1-3,  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$ ), 1613

(10), 1483 (1), 1379 (1), 1222 (6), 1159 (2), 1070 (1), 1032 (4), 816 (1), 716 (1), 615 (1), 543 (2), 495 (1), 355 (4), 268 (3), 241 (3), 193 (6), 184 (6), 149 (6), 130 (10)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.32$  (m, 1H), 6.90 (m, 1H), 6.69 (m, 2H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 166.2$  (d, C-2,  $^1J_{\text{CF}} = 249.1$  Hz), 135.6 (d, C-6,  $^3J_{\text{CF}} = 6.7$  Hz), 134.5 (d, C-4,  $^3J_{\text{CF}} = 8.8$  Hz), 124.0 (d, C-5,  $^4J_{\text{CF}} = 3.1$  Hz), 115.4 (d, C-3,  $^2J_{\text{CF}} = 24.4$  Hz).  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 36.0$  (s).  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -102.2$  (m).  $^{14}\text{N}$  NMR [ $\text{C}_6\text{D}_6$ ;  $\Delta\nu_{1/2}$  (Hz)]:  $\delta = -148$  (60,  $\text{N}_\beta$ ),  $-173$  (120,  $\text{N}_\gamma$ ),  $-287$  (600,  $\text{N}_\alpha$ ).

### 7.3.3.6 $(\text{R}_\text{F})_2\text{BN}_3\cdot\text{Py}$ und $\text{R}_\text{F}\text{B}(\text{N}_3)_2\cdot\text{Py}$ ( $\text{R}_\text{F} = \text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3, \text{C}_6\text{FH}_4$ )

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von  $(\text{R}_\text{F})_2\text{BN}_3\cdot\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (**28**, **29**) und  $\text{R}_\text{F}\text{B}(\text{N}_3)_2\cdot\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (**30**, **31**).

Eine Lösung aus  $(\text{R}_\text{F})_2\text{BCl}$  (**19**, **20**)/  $\text{R}_\text{F}\text{BCl}_2$  (**21**, **22**) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  (1:1, 1:2) und Pyridin (1:1) bei  $-78$  °C versetzt. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Komponenten im Hochvakuum abgetrennt und das Rohprodukt aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umkristallisiert. **28–31** wurden in Form farbloser Kristalle erhalten.

$(\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3)_2\text{BN}_3\cdot\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  **28**. Ausbeute: 80 %. Smp.: 100–105 °C (Zers.).

IR (KBr, Nujol, ausgewählte Banden): 3084 m, 2127 vs ( $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$ ), 1626 s, 1562 vs, 1491 vs, 1438 vs, 1342 vs, 1282 vs, 1161 s, 1098 vs, 973 vs, 820 vs, 791 vs, 773 vs, 717 s, 690 vs, 658 s, 536 vs, 370 vs  $\text{cm}^{-1}$ . Raman (200 mW): 3094 (10), 3044 (3), 2123 (1,  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$ ), 1627 (3), 1615 (6), 1575 (2), 1343 (2), 1254 (3), 1211 (2), 1149 (3), 1060 (3), 1028 (10), 755 (2), 640 (3), 557 (3), 402 (4), 251 (5), 215 (4), 98 (8)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.77$  (m, 2H, Py), 8.06 (m, 1H, Py), 7.61 (m, 2H, Py), 7.18 (m, 2H), 6.74 (m, 4H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 156.2$  (dd, C-2,  $^1J_{\text{CF}} = 243.7$  Hz,  $^3J_{\text{CF}} = 13.5$  Hz), 144.7 ( $\text{C}_{\text{Py}}$ ), 142.3 ( $\text{C}_{\text{Py}}$ ), 131.0 (t, C-4,  $^3J_{\text{CF}} = 11.3$  Hz), 125.7 ( $\text{C}_{\text{Py}}$ ), 111.4 (dm, C-3,  $^2J_{\text{CF}} 22.4$  Hz).  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -2.5$  (s).  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -103.7$  (m).  $^{14}\text{N}$  NMR [ $\text{CDCl}_3$ ;  $\Delta\nu_{1/2}$  (Hz)]:  $\delta = -140$  (1200,  $\text{N}_{\text{Py}}$ ),  $-141$  (90,  $\text{N}_\beta$ ),  $-208$  (180,  $\text{N}_\gamma$ ),  $-313$  (780,  $\text{N}_\alpha$ ).  $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{BF}_4\text{N}_4$  (358.10): Ber.: C, 57.1; H, 3.1; N, 15.7. Gef.: C, 57.8; H, 3.6; N, 14.4.

(C<sub>6</sub>FH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>BN<sub>3</sub>·C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N **29**. Ausbeute: 90%. Smp.: 98–102 (Zers.).

IR (KBr, Nujol, ausgewählte Banden): 3065 vs, 2125 vs ( $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$ ), 1621 s, 1603 s, 1564 s, 1472 s, 1455 s, 1435 vs, 1360 vs, 1338 vs, 1289 s, 1241 vs, 1198 vs, 1094 s, 1025 s, 984 vs, 821 s, 792 s, 762 vs, 692 vs, 645 s, 614 s, 578 m, 532 s cm<sup>-1</sup>. Raman (200 mW): 3097 (3), 3069 (6), 2128 (1,  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$ ), 1621 (3), 1604 (4), 1573 (1), 1438 (1), 1338 (1), 1289 (1), 1266 (1), 1208 (3), 1199 (3), 1155 (1), 1138 (2), 1099 (2), 1036 (5), 1026 (10), 804 (2), 791 (2), 769 (1), 726 (1), 678 (1), 647 (1), 615 (1), 538 (2), 498 (1), 483 (1), 383 (2), 298 (2), 268 (2), 228 (3), 207 (4), 189 (3), 172 (5), 118 (6) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.83 (m, 2H, Py), 8.70 (m, 1H, Py), 8.01 (m, 2H, Py) 7.55 (m, 2H), 7.28 (m, 2H), 7.19 (m, 2H), 6.92 (m, 2H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 165.5 (d, C-2, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 241.6 Hz), 145.5 (C<sub>Py</sub>), 141.5 (C<sub>Py</sub>), 135.5 (d, C-6, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 10.7 Hz), 129.5 (d, C-4, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 9.2 Hz), 125.3 (C<sub>Py</sub>), 123.8 (d, C-5, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 3.1 Hz), 114.7 (d, C-3, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 24.6 Hz). <sup>11</sup>B NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.0 (s). <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -104.7 (m). <sup>14</sup>N NMR [CDCl<sub>3</sub>;  $\Delta\nu_{1/2}$  (Hz)]:  $\delta$  = -140 (1500, N<sub>Py</sub>) -142 (150, N<sub>β</sub>), -212 (300, N<sub>γ</sub>), -308 (900, N<sub>α</sub>). C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (322.12): Ber.: C, 63.4; H, 4.1; N, 17.4. Gef.: C, 62.5; H, 4.0; N, 15.9.

C<sub>6</sub>F<sub>2</sub>H<sub>3</sub>B(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N **30**. Ausbeute: 84 %. Smp.: 67–70 °C.

IR (KBr, Nujol, ausgewählte Banden): 3104 w, 3068 w, 2144/2128 s ( $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$ ), 1615 s, 1488 m, 1459 vs, 1444 vs, 1379 s, 1300 s, 1248 s, 1223 vs, 1138 m, 1089 s, 985 s, 840 s, 788 s, 698 m, 610 s cm<sup>-1</sup>. Raman (100 mW): 3098 (7), 2142/2118 (1,  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$ ), 1628 (2), 1577 (1), 1341 (2), 1245 (1), 1210 (2), 1149 (1), 1072 (2), 1028 (10), 1005 (4), 645 (2), 548 (1), 430 (2), 395 (2), 251 (6), 231 (3), 128 (6) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.79 (m, 2H, Py), 8.19 (m, 1H, Py), 7.74 (m, 2H, Py), 7.20 (m, 1H), 6.75 (m, 2H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 165.4 (dd, C-2, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 245.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 13.8 Hz), 144.4 (C<sub>Py</sub>), 142.8 (C<sub>Py</sub>), 130.7 (t, C-4, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 11.1 Hz), 126.0 (C<sub>Py</sub>), 111.4 (dm, C-3, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 22.3 Hz). <sup>11</sup>B NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.0 (s). <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -105.0 (m). <sup>14</sup>N NMR [CDCl<sub>3</sub>;  $\Delta\nu_{1/2}$  (Hz)]:  $\delta$  = -142 (90, N<sub>β</sub>), -146 (1100, N<sub>Py</sub>), -212 (180, N<sub>γ</sub>), -317 (600, N<sub>α</sub>). C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>7</sub> (287.04): Ber.: C, 46.0; H, 2.8; N, 34.2. Gef.: C, 45.3; H, 2.3; N, 32.9.

$C_6FH_4B(N_3)_2 \cdot C_5H_5N$  **31**. Ausbeute: 81 %. Smp.: 65–70 °C.

IR (KBr, Nujol, ausgewählte Banden): 3063 w, 2962 m, 2127 vs ( $\nu_{\text{asym}}N_3$ ), 1609 m, 1570 m, 1459 s, 1401 m, 1370 s, 1335 s, 1260 m, 1199 m, 1091 m, 903 m, 801 m, 765 m, 691 m, 607 w, 534 w  $\text{cm}^{-1}$ . Raman (200 mW): 3091 (4), 3063 (4), 2139/2130/2112 (1-2,  $\nu_{\text{asym}}N_3$ ), 1624 (2), 1609 (3), 1577 (2), 1480 (1), 1335 (2), 1212 (2), 1152 (1), 1095 (1), 1026 (10), 1005 (3), 805 (1), 734 (1), 648 (2), 541 (1), 495 (2), 360 (1), 300 (3), 264 (2), 236 (3), 114 (7)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 8.70 (m, 2H, Py), 8.16 (m, 1H, Py), 7.70 (m, 2H, Py), 7.61 (m, 1H), 7.22 (m, 1H), 7.10 (m, 1H), 6.82 (m, 1H).  $^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 165.0 (d, C-2,  $^1J_{CF}$  = 242.2 Hz), 144.1 ( $C_{Py}$ ), 142.6 ( $C_{Py}$ ), 134.3 (d, C-6,  $^3J_{CF}$  = 9.2 Hz), 130.4 (d, C-4,  $^3J_{CF}$  = 8.5 Hz), 125.8 ( $C_{Py}$ ), 123.8 (d, C-5,  $^4J_{CF}$  = 3.1 Hz), 114.7 (d, C-3,  $^2J_{CF}$  = 24.6 Hz).  $^{11}B$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 3.0 (s).  $^{19}F$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = -108.6 (m).  $^{14}N$  NMR [ $CDCl_3$ ;  $\Delta\nu_{1/2}$  (Hz)]:  $\delta$  = -135 (1400,  $N_{Py}$ ), -141 (90,  $N_{\beta}$ ), -204 (150,  $N_{\gamma}$ ), -316 (900,  $N_{\alpha}$ ).  $C_{11}H_9BFN_7$  (269.05): Ber.: C, 49.1; H, 3.4; N, 36.4. Gef.: C, 48.4; H, 2.9; N, 35.1.

## 7.4 Darstellung von $(C_6F_5)_3B$

### 7.4.1 Reaktion von $C_6F_5MgBr$ mit $BF_3 \cdot OEt_2$

0.29 g (12.0 mmol) Magnesium wurden in 20 mL Diethylether bei Raumtemperatur vorgelegt. Innerhalb 1 h wurden 2.96 g (12.0 mmol)  $C_6F_5Br$  in 10 mL Diethylether zugetropft, während der Diethylether zu sieden begann. Nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur waren nur noch wenige Magnesiumspäne sichtbar und eine Lösung aus 0.57 g (4.0 mmol)  $BF_3$ - Etherat in 5 mL Diethylether wurde innerhalb von 30 min zugetropft. Nachdem das Gemisch 2 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurden 50 mL Toluol zugegeben und der Diethylether abdestilliert. Die gelb-braune Lösung wurde von den Magnesiumsalzen abgetrennt und das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen. Destillation bei 60 °C/ $10^{-2}$  mbar) lieferte ~2 g (~5.5 mmol)  $(C_6F_5)_2BOEt$  (**34**) als eine farblose Flüssigkeit, die beim Stehenlassen erstarrte. Durch anschließende Sublimation bei 80 °C/ $10^{-2}$  mbar wurden ~0.8 g (~2.2 mmol)  $(C_6F_5)_2BOH$  (**33**) als farbloser Feststoff erhalten. 0.15 g (0.3 mmol)  $(C_6F_5)_3B$  (**32**) wurden durch Sublimation (110 °C/ $10^{-2}$  mbar) in Form eines farblosen kristallinen Feststoffs erhalten.

(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B **32**. Smp.: 115–117 °C.

IR (KBr): 1649 m, 1615 w, 1520 s, 1465 vs, 1379 m, 1283 m, 1103 m, 1091 m, 972 s, 866 w, 804 w, 772 m, 738 w, 678 m, 616 w, 575 w cm<sup>-1</sup>. Raman (200 mW): 1649 (10), 1529 (1), 1385 (7), 1314 (1), 1302 (1), 1275 (1), 1144 (1), 1018 (1), 857 (5), 783 (1), 732 (1), 660 (1), 623 (1), 585 (5), 499 (6), 473 (3), 445 (6), 397 (5), 385 (5), 282 (1), 237 (1), 185 (1), 158 (3), 113 (1) cm<sup>-1</sup>. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 148.4 (dm, C-2, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 248.3 Hz), 144.9 (dm (br), C-4, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 258.2 Hz), 137.7 (dm, C-3, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 252.5 Hz), 113.5 (br, CB). <sup>11</sup>B NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 58.0 (s). <sup>19</sup>F NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -129.6 (br, *o*-F, 2F), -142.6 (br, *p*-F, 1F), -160.8 (br, *m*-F, 2F). EI MS (70 eV): m/z (%) = 512 (100) [M<sup>+</sup>], 168 (40) [C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>H<sup>+</sup>]. C<sub>18</sub>BF<sub>15</sub> (511.98): Ber.: C, 42.2. Gef.: C, 42.0.

(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>BOH **33**. Smp.: 110–112 °C. Einkristalle von **33a** wurden durch Sublimieren bei 50 °C/10<sup>-3</sup> mbar gewonnen.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.5 (s). <sup>11</sup>B NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 39.5 (s). <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -132.8 (m, *o*-F, 2F), -147.9 (t, *p*-F, 1F, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 20.6 Hz), -160.7 (m, *m*-F, 2F). C<sub>12</sub>HBF<sub>10</sub>O (369.93): Ber.: C, 39.8; H, 0.3. Gef.: C, 40.2; H, 0.6.

(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>BOEt **34**. Smp.: 35–37 °C. Sdp.: 60 °C/10<sup>-2</sup> mbar. Einkristalle von **34** wurden durch Kühlen einer konzentrierten Lösung von **34** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewonnen.

IR (KBr): 2992 m, 2932 w, 1876 vw, 1650 s, 1521 vs, 1475 vs, 1422 vs, 1384 s, 1350 s, 1316 s, 1300 s, 1279 m, 1168 s, 1099 s, 1024 m, 975 vs, 896 m, 867 w, 791 m, 744 m, 697 m, 649 w, 628 m, 577 w, 553 w cm<sup>-1</sup>. Raman (300 mW): 2997 (3), 2975 (3), 2936 (4), 2877 (2), 1650 (5), 1528 (1), 1490 (1), 1449 (1), 1418 (1), 1387 (3), 1354 (4), 1136 (1), 1101 (1), 1027 (1), 900 (2), 832 (2), 585 (8), 521 (8), 486 (7), 465 (5), 445 (8), 395 (10), 353 (4), 264 (2), 150 (1) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 3.65 (q, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz), 0.99 (t, 3H) <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 147.8 (dm, C-2, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 247.0 Hz), 143.1 (dm, C-4, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 257.2 Hz), 137.6 (dm, C-3, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 253.3 Hz), 109 (br, CB), 65.9 (CH<sub>2</sub>), 16.8 (CH<sub>3</sub>). <sup>11</sup>B NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 40.0 (s). <sup>19</sup>F NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -133.2 (m, *o*-F, 2F), -149.5 (t, *p*-F, 1F, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 20.4 Hz), -161.5 (m, *m*-F, 2F). C<sub>14</sub>H<sub>5</sub>BF<sub>10</sub>O (389.99): Ber.: C, 43.1; H, 1.3. Gef.: C, 42.8; H, 1.4.

### 7.4.2 Reaktion von $C_6F_5Li$ mit $BCl_3$

$(C_6F_5)_3B$  **32**. Zu einer Lösung aus 4.44 g (18.0 mmol)  $C_6F_5Br$  in 50 mL Hexan wurden 7.2 mL *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan, 18.0 mmol) innerhalb von 1 h bei  $-78$  °C getropft. Nachdem die entstehende Suspension noch eine weitere Stunde bei  $-78$  °C gerührt wurde, wurden 6.0 mL  $BCl_3$  (6.0 mmol, 1.0 M in Hexan) so schnell wie möglich zugegeben, wobei sich die Suspension innerhalb von wenigen Sekunden geleeartig verfestigte. Diese Suspension wird noch weitere 30 min bei  $-78$  °C gekühlt und dann langsam aufgetaut. Nachdem alle flüchtigen Komponenten im Hochvakuum entfernt wurden, wurde ein Vorlauf durch Sublimation  $60$  °C/ $10^{-2}$  mbar erhalten, der verworfen wurde. Mikrokristallines **32** wurde durch anschließende Sublimation bei  $110$  °C/ $10^{-2}$  mbar erhalten. Ausbeute: 1.85 g (60 %). Analytische Daten s. 7.4.1.

## 7.5 Umsetzungen von $BR_3$ ( $R = C_6F_5, C_6H_5$ ) mit $[Me_4N][N_3]$

### 7.5.1 $[Me_4N][(C_6F_5)_3BN_3]$ , $[Me_4N][(C_6H_5)_3BN_3]$

$[Me_4N][(C_6F_5)_3BN_3]$  **35**. Zu einer Lösung aus 0.51 g (1.0 mmol)  $(C_6F_5)_3B$  (**32**) in 5 mL  $CH_2Cl_2$  wurde 0.12 g (1.0 mmol)  $[Me_4N][N_3]$  bei Raumtemperatur gegeben. Nachdem die resultierende Lösung noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt, und der zurückbleibende Feststoff aus  $CH_2Cl_2$  umkristallisiert. **35** wurde in Form farbloser Kristalle erhalten. Ausbeute: 0.50 g (80 %). Smp.:  $179-180$  °C.

IR (KBr): 3021 vw, 3012 vw, 2113 (vs,  $\nu_{asym}$ - $N_3$ ), 1642 s, 1513 vs, 1486 m, 1445 vs, 1457 vs, 1268 s, 1090 vs, 968 vs, 945 s, 859 s, 799 m, 769 m, 740 m, 687 m, 666 m, 615 m, 572 w, 476 w  $cm^{-1}$ . Raman (250 mW): 3046 (2), 2988 (4), 2962 (2), 2929 (2), 2118 (1,  $\nu_{asym}$ - $N_3$ ), 1646 (6), 1453 (5), 1383 (3), 1338 (3), 1113 (2), 949 (3), 862 (3), 803 (3), 772 (3), 752 (5), 705 (2), 583 (8), 493 (9), 478 (7), 448 (10), 425 (4), 403 (6), 391 (9), 353 (4), 310 (3), 287 (3), 250 (4), 217 (4), 148 (5)  $cm^{-1}$ .  $^1H$  NMR ( $CD_2Cl_2$ )  $\delta = 3.16$  (s, 12 H).  $^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 148.2$  (m, C-2,  $^1J_{CF} = 250.5$  Hz), 139.1 (m, C-4,  $^1J_{CF} = 249.4$  Hz), 136.9 (m, C-3,  $^1J_{CF} = 250.6$  Hz), 121.1 (br, CB), 56.5 (t, ( $Me_4N$ ),  $^1J_{C14N} = 4.0$  Hz).  $^{11}B$  NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = -9.0$  (s).  $^{19}F$  NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = -135.3$  (m, *o*-F, 2F),  $-161.6$  (t, *p*-F, 1F,  $^3J_{FF} = 20.4$  Hz),  $-166.7$  (m, *m*-F, 2F).  $^{14}N$  NMR [ $CD_2Cl_2$ ,  $\Delta\nu_{1/2}/Hz$ ]:  $\delta = -139$  (120,  $N_\beta$ ),  $-217$  (250,  $N_\gamma$ ),  $-305$

(460,  $N_\alpha$ ),  $-338$  ( $[Me_4N]^+$ ).  $C_{22}H_{12}BF_{15}N_4$  (628.15): Ber.: C, 42.1; H, 1.9; N, 8.9. Gef.: C, 41.1; H, 2.0; N, 8.1.

$[Me_4N][Ph_3BN_3]$  **36**. **36** wurde aus 0.24 g (1.0 mmol)  $Ph_3B$  und 0.12 g (1.0 mmol)  $[Me_4N][N_3]$  in 5 mL  $CH_2Cl_2$  der Vorschrift für **35** folgend dargestellt. Umkristallisieren aus  $CH_3CN$  lieferte **36** in Form farbloser Kristalle. Ausbeute: 0.31 g (85 %). Smp. 195–200 °C (Zers.).

IR (KBr): 3061 m, 3020 m, 2084 (vs,  $\nu_{asym}N_3$ ), 1480 m, 1427 w, 1314 m, 1162 m, 944 m, 866 m, 813 m, 761 m, 742 m, 713 m, 645 m, 619 m, 605  $m\text{ cm}^{-1}$ . Raman (250 mW): 3045 (6), 3025 (3), 2973 (2), 2916 (1), 2084 (1,  $\nu_{asym}N_3$ ), 1586 (4), 1563 (2), 1446 (1), 1316 (2), 1184 (1), 1120 (1), 1031 (3), 999 (10), 945 (1), 750 (1), 687 (1), 621 (1), 378 (1), 267 (3), 258 (3), 180 (2), 119 (9)  $cm^{-1}$ .  $^1H$  NMR ( $CD_3CN$ ):  $\delta = 7.30$  (dm, *o*-H, 2H), 7.13 (tm, *m*-H, 2H), 7.01 (tm, *p*-H, 1H), 2.94 (s, ( $Me_4N$ ), 12H).  $^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CD_3CN$ ):  $\delta = 133.8$  (s, C-2), 126.6 (s, C-4), 123.9 (s, C-3), 117.9 (br, CB), 55.4 (t, ( $Me_4N$ ),  $^1J_{C14N} = 4.2$  Hz).  $^{11}B$  NMR ( $CD_3CN$ ):  $\delta = -1.0$  (s).  $^{14}N$  NMR [ $DMSO-D_6$ ,  $\Delta\nu_{1/2}/Hz$ ]:  $\delta = -135$  (130,  $N_\beta$ ),  $-230$  (210,  $N_\gamma$ ),  $-300$  (600,  $N_\alpha$ ),  $-338$  ( $[Me_4N]$ ).  $C_{22}H_{27}BN_4$  (358.30): Ber.: C, 73.8; H, 7.6; N, 15.6. Gef.: C, 72.0, H, 7.8; N, 15.6.

## 7.6 Darstellung der Lewis Säure Base Addukte von $(C_6F_5)_3B$

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von  $(C_6F_5)_3B \cdot NCI$  (**37**),  $(C_6F_5)_3B \cdot NCNH_2$  (**38**),  $(C_6F_5)_3B \cdot C_3N_3H_3$  (**39**),  $[(C_6F_5)_3B]_2 \cdot C_3N_3H_3$  (**40**) und  $[(C_6F_5)_3B]_3 \cdot C_3N_3H_3$  (**41**).

Zu einer Lösung aus  $(C_6F_5)_3B$  (**32**) in  $CH_2Cl_2$  wurden die Basen in entsprechender Menge bei Raumtemperatur zugegeben. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur, wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der erhaltene Feststoff aus  $CH_2Cl_2$  umkristallisiert. **37–40** wurden als farblose, kristalline Feststoffe erhalten, **41** als unlöslicher Feststoff.

(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B·NCI **37**. Ausbeute: 90%. Smp.: 195–200 °C (Zers.).

IR (KBr): 2267 (m, νCN), 1648 m, 1521 s, 1467 vs, 1380 m, 1286 m, 1104 m, 972 s, 861 m, 799 m, 773 m, 740 m, 683 m, 620 m cm<sup>-1</sup>. Raman (250mW): 2267 (10, νCN), 1650 (5), 1389 (4), 799 (3), 708 (3), 586 (5), 487 (9), 449 (7), 429 (5), 393 (7), 287 (7), 287 (4), 154 (4) cm<sup>-1</sup>. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 148.0 (dm, C-2, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 250.7 Hz), 140.8 (dm, C-4, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 253.4 Hz), 137.2 (dm, C-3, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 250.7 Hz), 115 (br, CB), 53.5 (br, CB). <sup>11</sup>B NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -8.0 (s). <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -134.8 (m, *o*-F, 2F), -155.9 (t, *p*-F, 1F, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 20.4 Hz), -163.4 (m, *m*-F, 2F). <sup>14</sup>N NMR [CDCl<sub>3</sub>, Δv<sub>1/2</sub>/Hz]: δ = -170 (750). EI MS: m/z (%) = 512 (100) [M<sup>+</sup>-NCI], 168 (7) [C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>H<sup>+</sup>], 153 (40) [ICN<sup>+</sup>]. CI(iso-Butan) MS: m/z (%) = 665 (17) [M<sup>+</sup>], 512 (100) [M<sup>+</sup>-NCI], 154 (83) [HNCl<sup>+</sup>]. C<sub>19</sub>BF<sub>15</sub>NI (664.90): Ber.: C, 34.3; N, 2.1. Gef.: C, 34.1; N, 2.7.

(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B·NCNH<sub>2</sub> **38**. Ausbeute: 70%. Smp.: 170–175 °C (Zers.).

IR (KBr): 3373 (w, νNH), 2921 w, 2366 (m, νCN), 1649 m, 1519 m, 1469 s, 1382 m, 1263 m, 1100 m, 978 s, 867 m, 798 m, 747 m, 694 w cm<sup>-1</sup>. Raman (250 mW): 3372 (2, νNH), 2365 (4, νCN), 1651 (5), 1572 (4), 1389 (5), 1235 (5), 797 (5), 766 (5), 584 (10), 493 (9), 449 (9), 392 (8), 261 (5), 164 (5) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 5.30 (br, NH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 148.4 (dm, C-2, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 254.4 Hz), 140.6 (dm, C-4, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 254.8 Hz), 137.6 (dm, C-3, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 255.7 Hz), 116 (br, CB), 109 (br, CN). <sup>11</sup>B NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = -12.0 (s). <sup>19</sup>F NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = -135.4 (m, *o*-F, 2F), -158.4 (t, *p*-F, 1F, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 20.3 Hz), -165.2 (m, *m*-F, 2F). <sup>14</sup>N NMR [CDCl<sub>3</sub>, Δv<sub>1/2</sub>/Hz]: δ = -238 (80, CN), -363 (1400, NH<sub>2</sub>). CI (iso-Butan) MS: m/z (%) = 512 (100) [M<sup>+</sup>-CNNH<sub>2</sub>], 43 (50) [NCNH<sub>3</sub><sup>+</sup>]. C<sub>19</sub>H<sub>2</sub>BF<sub>15</sub>N<sub>2</sub> (554.02): Ber.: C, 41.2; H, 0.4; N, 5.1. Gef.: C, 41.2; H, 1.4; N, 4.9.

(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B·C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>3</sub> **39**. Ausbeute: 80%. Smp.: 147–150 °C (Zers.).

IR (KBr): 3110 w, 1687 m, 1645 m, 1600 m, 1539 m, 1518 s, 1466 vs, 1419 s, 1375 s, 1287 s, 1260 m, 1209 m, 1175 m, 1089 s, 1040 m, 980 s, 863 m, 797 m, 775 m, 764 m, 752 m, 719 m, 690 m, 680 m, 664 w, 655 w, 635 w, 610 w, 596 w, 573 w cm<sup>-1</sup>. Raman (200 mW): 3109 (1), 1649 (3), 1603 (2), 1430 (1), 1383 (2), 1112 (2), 1046 (3), 868 (2), 801 (2), 743 (2), 704 (2), 666 (3), 582 (9), 489 (9), 449 (10), 412 (6), 395 (9), 358 (5), 287 (5), 252 (4), 199 (4), 160 (4) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 9.58 (s, 1H), 9.39 (s, 2H). <sup>11</sup>B NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = -4.0

(s).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 169.5$  (s, 1C,  $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3$ ), 163.0 (s, 2C,  $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3$ ), 147.7 (dm, C-2,  $^1J_{\text{CF}} = 250.2$  Hz), 140.9 (dm, C-4,  $^1J_{\text{CF}} = 250.4$  Hz), 137.5 (dm, C-3,  $^1J_{\text{CF}} = 250.4$  Hz), 116 (br, CB).  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -132.4$  (m, *o*-F, 2F),  $-155.9$  (t, *p*-F, 1F,  $^3J_{\text{FF}} = 20.3$  Hz),  $-163.2$  (m, *m*-F, 2F).  $^{14}\text{N}$  NMR [ $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\Delta\nu_{1/2}/\text{Hz}$ ]:  $\delta = -158$  (410). CI ( $\text{NH}_3$ ) MS:  $m/z$  (%) = 512 (100) [ $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3$ ].  $\text{C}_{21}\text{H}_3\text{BF}_{15}\text{N}_3$  (554.02): Ber.: C, 42.5; H, 0.5; N, 7.1. Gef.: C, 41.9; H, 0.4; N, 6.9.

$[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}]_2 \cdot \text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3$  **40**. Ausbeute: 70%. Smp.: 137–139 °C (Zers.).

IR (KBr): 3110 vw, 1647 m, 1625 m, 1602 m, 1520 s, 1518 s, 1467 vs, 1450 w, 1288 m, 1260 m, 1210 vw, 1175 m, 1090 s, 982 s, 864 vw, 798 vw, 775 vw, 750 vw, 719 m, 682 vw  $\text{cm}^{-1}$ . Raman (200 mW): 3124 (1), 3001 (1), 1649 (4), 1626 (2), 1603 (2), 1433 (1), 1381 (2), 1119 (2), 1071 (2), 1067 (3), 862 (1), 793 (2), 710 (3), 569 (9), 489 (9), 448 (10), 414 (6), 396 (8), 356 (4), 288 (3), 250 (2), 109 (3)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 9.50$  (s, 3H).  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 4.5$  (s).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 165.0$  (s, 3C,  $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3$ ), 147.3 (dm, C-2, 2C,  $^1J_{\text{CF}} = 249.2$  Hz), 141.4 (dm, C-4,  $^1J_{\text{CF}} = 251.3$  Hz), 137.8 (dm, C-3,  $^1J_{\text{CF}} = 249.5$  Hz), 115 (br, CB).  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -132.2$  (m, *o*-F, 2F),  $-154.5$  (t, *p*-F, 1F,  $^3J_{\text{FF}} = 20.3$  Hz),  $-163.0$  (m, *m*-F, 2F). CI ( $\text{NH}_3$ ) MS:  $m/z$  (%) = 512 (100) [ $\text{M}^+ - 2\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3$ ].  $\text{C}_{39}\text{H}_3\text{B}_2\text{F}_{30}\text{N}_3$  (1105.0): Ber.: C, 42.4; H, 0.3; N, 3.8. Gef.: C, 42.0; H, 0.5; N, 2.9.

$[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}]_3 \cdot \text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3$  **41**. Ausbeute: Quantitativ. Smp.: 130–133 °C (Zers.).

IR (KBr): 3109 vw, 1648 m, 1620 s, 1605 s, 1515 s, 1518 s, 1469 vs, 1445 m, 1290 m, 1259 s, 1209 w, 1180 m, 1091 s, 980 s, 860 vw, 795 m, 773 w, 750 vw, 720 vw, 680 vw  $\text{cm}^{-1}$ . Raman (200 mW): 3120 (1), 1648 (3), 1625 (3), 1605 (2), 1430 (1), 1379 (2), 1120 (3), 1071 (2), 1070 (4), 860 (2), 790 (3), 711 (4), 570 (9), 490 (10), 450 (9), 413 (7), 394 (7), 355 (5), 288 (2), 253 (1), 110 (2), 95 (1)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 18.6$  (s).  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -131.2$  (m, *o*-F, 2F),  $-150.4$  (t, *p*-F, 1F,  $^3J_{\text{FF}} = 20.2$  Hz),  $-161.8$  (m, *m*-F, 2F). CI ( $\text{NH}_3$ ) MS:  $m/z$  (%) = 512 (100) [ $\text{M}^+ - 3\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3$ ].  $\text{C}_{57}\text{H}_3\text{B}_3\text{F}_{45}\text{N}_3$  (1617.0): Ber.: C, 42.3; H, 0.2; N, 2.6. Gef.: C, 41.9; H, 0.3; N, 2.5.

## 7.7 Darstellung von $\text{B}(\text{N}_3)_3 \cdot \text{LB}$ und $[\text{B}(\text{N}_3)_4]^-$

### 7.7.1 $\text{B}(\text{N}_3)_3 \cdot \text{Chin}$ , $[\text{B}(\text{N}_3)_3]_2 \cdot \text{Pyr}$

$\text{B}(\text{N}_3)_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$  **42**. 0.4 mL (3.0 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  wurden zu einer Lösung bestehend aus 1.0 mL  $\text{BCl}_3$  (1.0 mmol, 1.0 M in Hexan) und 0.13 g (1.0 mmol) Chinolin in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-78^\circ\text{C}$  gegeben. Die Lösung wurde aufgewärmt, 4 h bei Raumtemperatur gerührt und im Hochvakuum von allen flüchtigen Komponenten abgetrennt. Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  lieferte **42** in Form farbloser Kristalle. Ausbeute 0.24 g (90 %). Smp.:  $100\text{--}105^\circ\text{C}$ .

IR (KBr, Nujol, ausgewählte Banden): 3125/3111/3053 (m, vCH), 2162/2155/2122 (m-vs,  $\nu_{\text{asymN}_3}$ ), 1593 vs, 1518 vs, 1404 s, 1373 vs, 1236 vs, 1149 vs, 981 vs, 922 vs, 878 vs, 776 vs, 643 vs, 586 vs, 479 s  $\text{cm}^{-1}$ . Raman (50 mW): 3102/3067/2987 (2-4, vCH), 2154/2115 (1,  $\nu_{\text{asN}_3}$ ), 1623 (2), 1595 (4), 1446 (1), 1375 (10), 1331 (3), 1311 (3), 1151 (1), 1085 (2), 1030 (1), 834 (2), 807 (1), 704 (3), 536 (4), 298 (4), 287 (3), 250 (2), 218 (3), 188 (3), 127 (9)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.37$  (m, 1H), 8.71 (m, 2H), 8.08 (m, 1H), 7.84 (m, 1H), 7.76 (m, 2H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 148.0, 145.0, 141.1, 133.4, 130.1, 129.5, 129.0, 124.1, 120.7$ .  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.0$  (s).  $^{14}\text{N}$  NMR [ $\text{CDCl}_3$ ,  $\Delta\nu_{1/2}/\text{Hz}$ ]:  $\delta = -144$  (70,  $\text{N}_\beta$ ),  $-154$  (290, NC),  $-199$  (140,  $\text{N}_\gamma$ ),  $-311$  (660,  $\text{N}_\alpha$ ).  $\text{C}_9\text{H}_7\text{BN}_{10}$  (266.03): Ber.: C, 40.6; H, 2.7; N, 52.7. Gef.: C, 40.6; H, 3.0; N, 51.2.

$[\text{B}(\text{N}_3)_3]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2$  **43**. **43** wurde aus 0.2 mL (1.5 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ , 0.02 g (0.25 mmol) Pyrazin und 0.5 mL  $\text{BCl}_3$  (0.5 mmol, 1.0 M in Hexan) in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  der Vorschrift für **42** folgend dargestellt. Ausbeute: 0.07 g (75%). Smp.:  $85\text{--}88^\circ\text{C}$  (Expl.).

IR (KBr, Nujol, ausgewählte Banden): 3125/3102 (m, vCH), 2151/2131 (vs,  $\nu_{\text{asymN}_3}$ ), 1489 s, 1434 vs, 1382 vs, 1190 s, 1124 s, 1099 vs, 991 vs, 972 vs, 959 vs, 831 vs, 746 vs, 667 vs, 634 vs, 578 s, 541 s, 488 s  $\text{cm}^{-1}$ . Raman (50 mW): 3114/3105 (2-3, vCH), 2167/2139/2124 (1-3,  $\nu_{\text{asymN}_3}$ ), 1643 (6), 1541 (1), 1348 (3), 1340 (2), 1328 (2), 1305 (2), 1088 (1), 1054 (5), 1003 (1), 957 (1), 785 (1), 696 (1), 634 (1), 486 (2), 420 (2), 321 (4), 189 (4), 170 (5), 128 (10), 106 (8), 90 (9)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.01$  (s, 4H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 142.6$ .

$^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.6$  (s).  $^{14}\text{N}$  NMR [ $\text{CDCl}_3$ ,  $\Delta\nu_{1/2}/\text{Hz}$ ]:  $\delta = -70$  ( $\sim 1500$ ,  $\text{N}_\text{C}$ ),  $-147$  ( $70$ ,  $\text{N}_\beta$ ),  $-186$  ( $130$ ,  $\text{N}_\gamma$ ),  $-307$  ( $800$ ,  $\text{N}_\alpha$ ).

### 7.7.2 Darstellung von $\text{Li}[\text{B}(\text{N}_3)_4]$

$\text{Li}[\text{B}(\text{N}_3)_4]$  **44**. 4.0 mL einer 1.3 M Lösung aus  $\text{HN}_3$  in Diethylether (5.2 mmol) wurden zu einer auf  $-78$  °C gekühlten Lösung aus 1.0 mL  $\text{LiBH}_4$  (1.0 mmol, 1.0 M in Diethylether) in 10 mL Diethylether getropft, wobei sofort ein farbloser Niederschlag entstand. Die Suspension wurde langsam aufgewärmt, wobei eine Gasentwicklung ( $\text{H}_2$ ) beobachtet wurde und sich der Niederschlag wieder löste. Anschließend wurde noch 12 h bei Raumtemperatur gerührt, alle flüchtigen Komponenten im Hochvakuum entfernt und das verbleibende Öl zweimal mit Diethylether extrahiert. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der verbleibende Feststoff mit Hexan gewaschen. Ausbeute: 0.11 g. Smp.:  $75$ – $78$  °C (Zers.).

IR (KBr, Nujol, ausgewählte Banden): 2183/2131 (s-vs,  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$ ), 1361 s, 1326 s, 1263 vs, 1146 m, 1099 m, 1043 s, 885 s, 826 m, 701 m, 645 m, 584 m, 424 w  $\text{cm}^{-1}$ . Raman (50 mW): 2192/2172/2140 (1-2,  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$ ), 1373 (4), 1352 (6), 1319 (3), 1033 (1), 917 (1), 599 (1), 583 (1), 507 (4), 303 (6), 180 (8), 108 (10)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{THF-}D_8$ ):  $\delta = -0.2$  (s).  $^7\text{Li}$  NMR ( $\text{THF-}D_8$ ):  $\delta = -0.9$  (s).  $^{14}\text{N}$  NMR [ $\text{THF-}D_8$ ,  $\Delta\nu_{1/2}/\text{Hz}$ ]:  $\delta = -141$  (40,  $\text{N}_\beta$ ),  $-206$  (35,  $\text{N}_\gamma$ ),  $-312$  (400,  $\text{N}_\alpha$ ).

### 7.7.3 Versuchte Darstellung von $\text{tmp}_2\text{BN}_3$

Eine Lösung aus 0.31 g (1.0 mmol)  $\text{tmp}_2\text{BF}$  in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde mit 0.26 mL (2.0 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  bei  $-78$  °C versetzt. Die Lösung wurde langsam aufgetaut und 2 Wochen bei Raumtemperatur gerührt. Da das  $^{11}\text{B}$  NMR Spektrum nur die Resonanz der Ausgangssubstanz zeigt, wurde anschließend 48 h unter Rückfluß gekocht, wobei sich farblose Kristalle ausbildeten. Die durchgeführte Röntgenstrukturanalyse zeigte, daß es sich bei den Kristallen um 2,2,6,6-Tetramethylpiperidiniumazid (**45**) handelt. Die Lösung zeigte keinen Hinweis auf die Bildung eines Borazides und wurde verworfen.

$[\text{tmpH}_2][\text{N}_3]$  (**45**). Smp.:  $143$ – $146$  °C.

IR (KBr, ausgewählte Banden): 3443 (s, br,  $\nu\text{NH}$ ), 3011/2952/2857/2821/2770 (m,  $\nu\text{CH}$ ), 2037/2024/2010 (vs,  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$ ), 1634 m, 1579 m, 1474 w, 1387 m, 1335 (vw,  $\nu_{\text{sym}}\text{N}_3$ ), 1231 m,

1119 m, 980 w, 910 w, 710 w, 641 m  $\text{cm}^{-1}$ . Raman (200 mW): 3024/2978/2963/2934/2917 (6-9, vCH), 1747 (1), 1452 (2), 1335 (10,  $\nu_{\text{sym}}\text{N}_3$ ), 1270 (2), 1228 (2), 1055 (2), 915 (2), 886 (2), 788 (2), 574 (4), 473 (6), 325 (5), 178 (6), 119 (7)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.70 (br,  $\text{NH}_2$ , 1.72–1.61 (m,  $\text{CH}_2$ , 6H), 1.45 (s,  $\text{CH}_3$ , 12H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 55.9, 35.2, 27.4, 16.4.  $^{14}\text{N}$  NMR [ $\text{CDCl}_3$ ,  $\Delta\nu_{1/2}/\text{Hz}$ ]:  $\delta$  = -133 (100,  $\text{N}_\beta$ ), -276 (300, NC), -303 (350,  $\text{N}_\alpha/\text{N}_\gamma$ ).

#### 7.7.4 Darstellung von $\text{tmpB}(\text{N}_3)_2$

$\text{tmpB}(\text{N}_3)_2$ . Zu einer auf  $-78$  °C gekühlten Lösung aus 0.44 g (2.0 mmol)  $\text{tmpBCl}_2$  in 10 mL Toluol wurden 0.26 mL (2.0 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  gegeben. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 12 h gerührt. Die flüchtigen Komponenten wurden im Hochvakuum entfernt und die zurückbleibende Flüssigkeit zur Reinigung destilliert. Ausbeute: 0.38 g (80 %). Sdp.:  $70\text{--}72$  °C/ $10^{-2}$  mbar.

IR (KBr): 3018/2945/2865 (m-s, vCH), 2157/2114 (m-vs,  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$ ), 1458 m, 1384 vs, 1354 vs, 1318 s, 1286 s, 1173 m, 1131 m, 1064 m, 975 w, 876 w, 707 w, 649 w, 574 w, 476 w  $\text{cm}^{-1}$ . Raman (50 mW): 3022 (2), 2988 (4), 2962 (6), 2934 (7), 2152/2133/2113/2102 (1-2,  $\nu_{\text{asym}}\text{N}_3$ ), 1476 (3), 1441 (3), 1404 (3), 1356 (2), 1321 (2), 1115 (1), 974 (1), 883 (1), 786 (1), 549 (3), 304 (2), 121 (10)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.39–1.25 (m,  $\text{CH}_2$ , 6H), 1.20 (s,  $\text{CH}_3$ , 12H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 54.4, 36.6, 31.9, 15.0.  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 23.0 (s).  $^{14}\text{N}$  NMR [ $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\Delta\nu_{1/2}/\text{Hz}$ ]:  $\delta$  = -149 (70,  $\text{N}_\beta$ ), -183 (130,  $\text{N}_\gamma$ ), -261 (680, NC), -298 (700,  $\text{N}_\alpha$ ).  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{BN}_7$  (235.10): Ber.: C, 46.0; H, 7.7; N, 41.7. Gef.: C, 45.7; H, 7.0; N, 40.1.

#### 7.7.5 Darstellung von $[\text{tmpH}_2][\text{B}(\text{N}_3)_4]$

$[\text{tmpH}_2][\text{B}(\text{N}_3)_4]$  **46**. 1.0 mL einer 1.3 M Lösung aus  $\text{HN}_3$  in Diethylether (1.3 mmol) wurde zu einer auf  $-20$  °C gekühlten Lösung aus 0.12 g (0.5 mmol)  $\text{tmpB}(\text{N}_3)_2$  in 10 mL Diethylether gegeben. Nachdem die Lösung aufgetaut und 12 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Komponenten im Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umkristallisiert, wobei **46** in Form farbloser Kristalle erhalten wurde. Ausbeute: 0.22 g (70 %). Smp.:  $81\text{--}84$  °C.

IR (KBr, Nujol): 3407 (m,  $\nu_{\text{NH}}$ ), 3019/2982/2857 (m-s,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 2146/2113 ( $\nu_{\text{s}}$ ,  $\nu_{\text{asymN}_3}$ ), 1607 s, 1592 s, 1474  $\nu_{\text{s}}$ , 1458  $\nu_{\text{s}}$ , 1440  $\nu_{\text{s}}$ , 1369  $\nu_{\text{s}}$ , 1303  $\nu_{\text{s}}$ , 1275  $\nu_{\text{s}}$ , 1178 s, 1154 s, 1116 m, 1040 m, 975  $\nu_{\text{s}}$ , 879  $\nu_{\text{s}}$ , 863  $\nu_{\text{s}}$ , 797 m, 588 w, 466 w  $\text{cm}^{-1}$ . Raman (100 mW): 3022/2988/2962/2934/ (3-9,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 2152/2113/2103 (2-3,  $\nu_{\text{asymN}_3}$ ), 1475 (2), 1459 (2), 1437 (2), 1398 (1), 1334 (4), 1319 (4), 1267 (1), 1229 (2), 1059 (1), 883 (1), 707 (4), 571 (2), 352 (4), 287 (4), 164 (6), 95 (10)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 6.5 (br,  $\text{NH}_2$ ), 1.81–1.69 (m,  $\text{CH}_2$ , 6H), 1.50 (s,  $\text{CH}_3$ , 12H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 59.0, 35.6, 28.0, 16.3.  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 0.5 (s).  $^{14}\text{N}$  NMR [ $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\Delta\nu_{1/2}/\text{Hz}$ ]:  $\delta$  = -141 (110,  $\text{N}_\beta$ ), -200 (150,  $\text{N}_\gamma$ ), -296 (120, NC), -308 (870,  $\text{N}_\alpha$ ).

## 7.8 Versuche zur Darstellung von $[\text{tmpH}_2][\text{B}(\text{N}_3)_2(\text{CN})_2]$

### 7.8.1 $\text{tmpB}(\text{CN})_2$

$\text{tmpB}(\text{CN})_2$  **47**. Zu einer Lösung aus 0.44 g (2.0 mmol)  $\text{tmpBCl}_2$  in 10 mL Toluol wurden 0.30 g (3.0 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiCN}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  gegeben. Man ließ auftauen, rührte 1 h bei Raumtemperatur und entfernte alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum, wobei ein gelber Feststoff zurückblieb, der durch Sublimation bei  $80^\circ\text{C}/10^{-2}$  mbar gereinigt wurde. Einkristalle wurden durch langsames Sublimieren bei  $70^\circ\text{C}/10^{-2}$  mbar erhalten. Ausbeute: 0.37 g (90 %). Smp.:  $90\text{--}92^\circ\text{C}$  (Zers.).

IR (KBr, Nujol, ausgewählte Banden): 2990 ( $\nu_{\text{w}}$ ,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 2213 ( $\nu_{\text{s}}$ ,  $\nu_{\text{CN}}$ ), 1608 m, 1500  $\nu_{\text{s}}$ , 1475  $\nu_{\text{s}}$ , 1391  $\nu_{\text{s}}$ , 1363  $\nu_{\text{s}}$ , 1257  $\nu_{\text{s}}$ , 1183  $\nu_{\text{s}}$ , 1129  $\nu_{\text{s}}$ , 1061  $\nu_{\text{s}}$ , 1031  $\nu_{\text{s}}$ , 973 s, 902  $\nu_{\text{s}}$ , 877 s, 717 w, 668 s, 644  $\nu_{\text{s}}$ , 568 m, 516 m, 393 s  $\text{cm}^{-1}$ . Raman (100 mW): 3019/2950/2934/ (3-5,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 2215 (10,  $\nu_{\text{CN}}$ ), 1499 (2), 1480 (2), 1447 (3), 1295 (1), 1230 (1), 1116 (1), 974 (1), 934 (1), 888 (1), 777 (1), 645 (2), 569 (1), 508 (1), 391 (1), 289 (1), 150 (2)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.22 (s,  $\text{CH}_3$ , 12H), 1.10–1.04 (m,  $\text{CH}_2$ , 6H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 124 (br, CN), 59.5, 36.1, 32.6, 14.2.  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 15.0 (s).  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{BN}_3$  (203.09): Ber.: C, 65.1; H, 8.9; N, 20.7. Gef.: C, 63.7; H, 9.3; N, 20.1.

### 7.8.2 Umsetzung von tmpB(CN)<sub>2</sub> mit HN<sub>3</sub>

0.20 g (1.0 mmol) tmpB(CN)<sub>2</sub> (**47**) wurden in 10 mL Toluol gelöst und bei –78 °C mit 1.5 mL (2.0 mmol) einer 1.3 M HN<sub>3</sub> Lösung in Diethylether versetzt. Nach dem Auftauen wurde die klare Lösung <sup>11</sup>B NMR spektroskopisch untersucht. Man erhielt drei Resonanzen bei 0.5, –13.5 und –27.0 ppm im Verhältnis von etwa 2:8:1, die [tmpH<sub>2</sub>][B(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (**46**), [tmpH<sub>2</sub>][B(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>] (**49**) und [tmpH<sub>2</sub>][B(CN)<sub>4</sub>] (**48**) zugeordnet wurden. Eine Trennung des Gemisches durch fraktionierte Kristallisation gelang nicht.

## 7.9 Versuche zur Untersuchung der elektrophilen Fluorierungskapazität von [(ClCN)<sub>3</sub>F][BF<sub>4</sub>]

### 7.9.1 Darstellung von [(ClCN)<sub>3</sub>F][BF<sub>4</sub>]

[(ClCN)<sub>3</sub>F][BF<sub>4</sub>] **50**. In einer typischen Reaktion wurden 0.92 g (ClCN)<sub>3</sub> (5.0 mmol) in 10 mL CFCl<sub>3</sub> suspendiert und auf –196 °C gekühlt. Der Reaktor wurde evakuiert und zu der gefrorenen Suspension wurden nacheinander 0.34 g BF<sub>3</sub> (5.0 mmol) und 0.19 g F<sub>2</sub> (5.0 mmol) bei –196 °C einkondensiert. Die Suspension wurde innerhalb von drei Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem alle flüchtigen Komponenten im Hochvakuum entfernt wurden, konnte **50** in Form eines farblosen Feststoffs erhalten werden. Zur Reinigung wurde aus SO<sub>2</sub> umkristallisiert. Ausbeute: 1.44 g (99 %). Smp.: 153–155 °C (Zers.)

Raman (100 mW): 1557 (1), 1554 (1), 1475 (1), 1467 (2), 1383, (1), 1332(1), 1299 (1), 1290 (1), 893 (3), 769 (3), 741 (6), 585 (1), 526 (1), 465 (2), 416 (6), 359 (1), 220 (8), 85 (3), 86 (10) cm<sup>-1</sup>. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (SO<sub>2</sub>): δ = 160.0 (s). <sup>11</sup>B NMR (SO<sub>2</sub>): δ = 1.0 (s). <sup>19</sup>F NMR (SO<sub>2</sub>): δ = 18.3 (s, NF, 1F), –141.7 (s, BF<sub>4</sub>, 4F). <sup>14</sup>N NMR [SO<sub>2</sub>, Δv<sub>1/2</sub>/Hz): δ = –98 (1200, NC). C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>BCl<sub>3</sub>F<sub>5</sub> (290.21): Ber.: C, 12,4; N, 14,5. Gef.: C, 12,4; N, 14,6.

---

**7.9.2 Umsetzungen von [(ClCN)<sub>3</sub>F][BF<sub>4</sub>] mit Anisol, Benzol, Chlorbenzol, Nitrobenzol**

0.1 g (0.34 mmol) **50** wurden jeweils mit einem Überschuß an Anisol (0 °C), Benzol, Chlorbenzol und Nitrobenzol bei Raumtemperatur versetzt. Die Reaktionen wurden <sup>19</sup>F NMR spektroskopisch bis zu einem negativen KI-Test verfolgt. Die Fluorierungsprodukte wurden anhand ihrer <sup>19</sup>F NMR Signale identifiziert. <sup>[197]</sup>

## E Literaturverzeichnis

- [<sup>1</sup>] T. Curtius, *Ber. Dtsch. Ges.*, **1890**, 23, 3023.
- [<sup>2</sup>] a) S. Patai, *The Chemistry of the Azido Group*, Wiley Interscience, London, **1971**. b) C. Grundmann, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4<sup>th</sup> Ed.* 1952-, Vol. X/3, **1965**. c) G. Bertrand, J.-P. Majoral, A. Baceiredo, *Acc. Chem. Res.*, **1986**, 19, 17. d) *Comprehensive Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry*, (Ed.: C. B. Colburn), Elsevier, Amsterdam, **1966**, 72. e) K. Jones in *Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 2*, (Eds.: J. C. Bailar, H. J. Emeleus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson), Pergamon, Oxford, **1973**, 276. f) T. M. Klapötke, I. C. Tornieporth-Oetting, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 511.
- [<sup>3</sup>] M. Hargittai, I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, M. Kolonits, I. Hargittai, *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 559; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 107, 559.
- [<sup>4</sup>] a) P. Buzek, T. M. Klapötke, P. v. R. Schleyer, I. C. Tornieporth-Oetting, P. S. White, *Angew. Chem.*, **1993**, 105, 289; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 275. b) M. Hargittai, J. Molnar, T. M. Klapötke, I. C. Tornieporth-Oetting, M. Kolonitz, I. Hargittai, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 10095. c) H.-O. Munz, H.-K. Bodenseh, T. M. Klapötke, *14<sup>th</sup> Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy*, **1995**, Dijon, Frankreich.
- [<sup>5</sup>] A. Schulz, I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Angew. Chem.*, **1993**, 105, 1697; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 1610.
- [<sup>6</sup>] T. M. Klapötke, G. Holl, M. Kaiser, *Energetic Materials-Modeling of Phenomena, Experimental Characterization, Environmental Engineering*, Fraunhofer Institut (Ed.), Fraunhofer Institut, Karlsruhe, **1999**.
- [<sup>7</sup>] D. Adam, G. Holl, T. M. Klapötke, *Heteroat. Chem.* **1999**, 10, 548.
- [<sup>8</sup>] a) T. Haberer, A. Hammerl, G. Holl, T. M. Klapötke, J. Knizek H. Nöth, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 5, 849. b) T. Haberer, A. Hammerl, G. Holl, K. Hübler, T. M. Klapötke, P. Mayer, H. Nöth, *31<sup>st</sup> Int. Annu. Conf. ICT: Energetic Materials – Analysis, Diagnostics and Testing*, **2000**, 150. c) A. Hammerl, G. Holl, K. Hübler, T. M. Klapötke, P. Mayer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 755.
- [<sup>9</sup>] a) E. Wiberg, H. Michaud, *Z. Naturforsch.*, **1954**, 96, 497. b) E. Wiberg, H. Michaud, *Z. Naturforsch.*, **1954**, 96, 499.

- 
- [10] P. I. Paetzold, *Fortschr. Chem. Forsch.*, **1967**, 8, 437.
- [11] P. I. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.*, **1987**, 31, 123.
- [12] H. Steinberg, R. J. Brotherton, *Organoboron Chemistry*, John Wiley: New York, **1966**, Vol. II, Chapter 7.
- [13] K. A. Muszkat, L. Hill, B. Kirson, *Isr. J. Chem.*, **1963**, 1, 27.
- [14] R. T. Paine, W. Koestle, T. T. Borek, G. L. Wood, E. A. Pruss, E. N. Duesler, M. A. Hiskey, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 3738.
- [15] N. Wiberg, K. H. Schmid, W. C. Joo, *Angew. Chem.*, **1965**, 77, 1042; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1965**, 4, 994.
- [16] P. I. Paetzold, M. Gayoso, K. Dehnicke, *Chem. Ber.*, **1965**, 98, 1173.
- [17] a) P. I. Paetzold, *Habilitationsschrift*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1966**. b) H. H. Habereeder, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1965**.
- [18] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance, Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer Verlag, Berlin, **1978**, Vol. 14.
- [19] A. Haas, M. Willert-Porada, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1988**, 560, 169.
- [20] M. Witanowski, L. Stefaniak, G. A. Webb, *Annu. Rep. N.M.R. Spectrosc.*, **1986**, 18, 486.
- [21] a) H. Nöth, *Z. Naturforsch.*, **1983**, 38b, 692. b) D. Mannig, H. Nöth, H. Prigge, A.-R. Rotsch, S. Gopinathan, J. W. Wilson, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 310, 1. c) B. Wrackmeyer, B. Schwarze, W. Milius, *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, 241, 87. d) M. Möhlen, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1998**, 624, 177.
- [22] T. M. Klapötke, *Chem. Ber.*, **1997**, 130, 443.
- [23] P. S. Ganguli, H. A. Mc Gee Jr., *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 3072.
- [24] W. Clegg, M. R. Elsegood, F. J. Laxlor, N. C. Norman, P. Nguyen, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 5289.
- [25] R. Duthaler, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 100, 4969.
- [26] S. Mohr, G. Heller, *Z. Naturforsch.*, **1990**, 45b, 308.
- [27] T. B. Marder, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 2175.
- [28] M. Rackl, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1999**.
- [29] J. Meullenhoff, *Rec. Trav. Chim.*, **1925**, 44, 150.
- [30] A. J. White, *Polyhedron*, **1996**, 15, 2835.
- [31] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie (Ed. W. de Gruyter)*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin, New York, **1995**.

- 
- [32] W. Fraenk, T. Habereeder, T. M. Klapötke, H. Nöth, K. Polborn, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 4283.
- [33] H. Nöth, *Angew. Chem.*, **1988**, *100*, 1664; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, *27*, 1603.
- [34] P. I. Paetzold, C. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, R. Gleiter, W. Schäfer, *Chem. Ber.*, **1984**, *117*, 1089.
- [35] P. I. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen, S. Würtenberg, *Chem. Ber.*, **1979**, *112*, 3811.
- [36] N. Wiberg, W.-Ch. Joo, K. H. Schmid, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1972**, *394*, 197.
- [37] P. I. Paetzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1963**, *326*, 47.
- [38] P. I. Paetzold, H.-J. Hansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1966**, *345*, 79.
- [39] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, **1986**, J. Wiley, New York.
- [40] U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1971**, *382*, 110.
- [41] L. A. Johnson, S. A. Sturgis, I. A. Al-Jihad, B. Liu, J. V. Gilbert, *J. Chem. Phys. A*, **1999**, *103*, 686.
- [42] M. J. Travers, E. L. Eldenburg, J. V. Gilbert, *J. Chem. Phys. A*, **1999**, *103*, 9661.
- [43] R. Hausser-Wallis, H. Oberhammer, W. Einholz, P. I. Paetzold, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 461.
- [44] J. S. Hartman, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.*, **1972**, *11*, 940.
- [45] W. Fraenk, T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, H. Nöth, M. Suter, M. Warchhold, 15<sup>th</sup> Winter Fluorine Conference, **2001**, St. Petersburg Beach, Florida.
- [46] W. Fraenk, T. M. Klapötke, *J. Fluorine Chem.*, zur Veröffentlichung eingereicht.
- [47] T. M. Klapötke, I. Tornieporth-Oetting, *Nichtmetallchemie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1994**.
- [48] A. G. Massey, W. Randall, D. Shaw, *Chem. Ind.*, **1963**, 1244.
- [49] P. I. Paetzold, R. Truppat, *Chem. Ber.*, **1983**, *116*, 1531.
- [50] R. D. Chambers, T. Chivers, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 3933.
- [51] D. J. Parks, W. E. Piers, G. P. A. Yap, *Organometallics*, **1998**, *17*, 5492.
- [52] W. Fraenk, T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **2000**, 667.
- [53] P. I. Paetzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1963**, *326*, 53.
- [54] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, **1962**, 249.

- 
- [55] a) P. S. Bryan, R. L. Kuczkowski, *Inorg. Chem.*, **1970**, *10*, 200. b) I. A. S. Edwards, H. P. Stadler, *Acta Crystallogr.*, **1970**, *B26*, 1905.
- [56] a) P. I. Paetzold, E. Schröder, G. Schmid, R. Boese, *Chem. Ber.*, **1985**, *118*, 3205. b) P. I. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen, S. Würtenberg, *Chem. Ber.*, **1979**, *112*, 3811. c) H. Hess, *Acta Crystallogr.*, **1969**, *B25*, 2342. d) P. I. Paetzold, C. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schäfer, *Chem. Ber.*, **1984**, *117*, 1089.
- [57] P. I. Paetzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1963**, *326*, 57.
- [58] U. Müller, R. Dübgen, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1981**, *473*, 115.
- [59] T. Mennekes, P. I. Paetzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1995**, *621*, 1175.
- [60] U. Müller, R. Dübgen, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1980**, *463*, 7.
- [61] W. Beck, H. Nöth, *Chem. Ber.*, **1984**, *117*, 419.
- [62] T. M. Klapötke, H. Nöth, T. Schütt, M. Warchhold, *Angew. Chem.*, **2000**, *112*, 2197; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, *39*, 2108.
- [63] B. Neumüller, F. Schmock, S. Schlecht, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, *626*, 1792.
- [64] W. Fraenk, T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, H. Nöth, H. Piotrowski, M. Suter, *J. Fluorine Chem.*, zur Veröffentlichung eingereicht.
- [65] P. I. Paetzold, P. P. Habereeder, R. Müllbauer, *J. Organomet. Chem.*, **1967**, *7*, 51.
- [66] D. Naumann, H. Butler, R. Gnann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1992**, *618*, 74.
- [67] H. J. Frohn, H. Franke, P. Fritzen, V. V. Bardin, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *598*, 127.
- [68] R. D. Chambers, T. Chivers, D. A. Pyke, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 5144.
- [69] K. Ishihara, S. Ohara, H. Yamamoto, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 4196.
- [70] V. C. Gibson, C. Redshaw, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, *Polyhedron*, **1997**, *16*, 2637.
- [71] R. D. Chambers, T. Chivers, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 4782.
- [72] I. R. Butler, U. Gill, Y. LePage, W. E. Lindsell, P. N. Preston, *Organometallics*, **1990**, *9*, 1964.
- [73] I. R. Butler, W. E. Lindsell, P. N. Preston, *J. Chem. Res., Synop.*, **1981**, 185; *J. Chem. Res.*, **1981**, 2573.
- [74] H. Gilman, R. D. Gorsich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *78*, 2217.
- [75] H. J. Kroth, H. Schumann, H. G. Kuivila, C. D. Schaeffer Jr., J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 1754.

- [76] C. D. Schaeffer, J. J. Zuckerman, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, *99*, 407.
- [77] M. E. Bishop, C. D. Schaeffer Jr., J. J. Zuckerman, *Spectrochimica Acta*, **1976**, *32A*, 1519.
- [78] P. C. Chieh, J. Trotter, *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 3127.
- [79] N. A. Ahmed, G. G. Aleksandrov, *J. Struct. Chem.*, **1970**, *11*, 824.
- [80] A. Karipidis, C. Forman, R. H. P. Thomas, T. Reed, *Inorg. Chem.*, **1974**, *13*, 811.
- [81] A. Bondi, *J. Chem. Phys.*, **1964**, *68*, 441.
- [82] H. Grützmacher, H. Pritzkow, F. T. Edelman, *Organometallics*, **1991**, *10*, 23.
- [83] E. Kinsella, A. G. Massey, *Chem. Ind.*, **1971**, *36*, 1017.
- [84] S. C. Cohen, A. J. Tomlinson, M. R. Wiles, A. G. Massey, *Chem. Ind.*, **1967**, *21*, 877.
- [85] D. Stalke, K. H. Whitmire, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1990**, 833.
- [86] W. E. Piers, R. E. von H. Spence, *Acta. Crystallogr.*, **1995**, *C51*, 1688.
- [87] D. R. Armstrong, P. G. Perkins, *J. Chem. Soc. A*, **1967**, 1218.
- [88] L. Li., C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics*, **2000**, *19*, 3332.
- [89] M. V. Metz, D. J. Schwartz, C. L. Stern, N. P. Nickias, T. J. Marks, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1368.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 1312.
- [90] A. G. Massey, A. J. Park, F. G. A. Stone, *Proc. Chem. Soc.*, **1963**, 212.
- [91] J. L. Pohlmann, F. E. Brinckmann, *Z. Naturforsch.*, **1965**, *20b*, 5.
- [92] C. Bergquist, B. M. Bridgewater, C. J. Harlan, J. R. Norton, R. A. Freisner, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 10581.
- [93] a) S. Döring, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, K. Bergander, *Organometallics*, **1998**, *17*, 2183. b) R. F. Childs, D. L. Mulholland, A. Nixon, *Can. J. Chem.*, **1982**, *60*, 801. c) P. Laszlo, M. Teston, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 8750.
- [94] a) W. Kaminsky, M. Arndt, *Adv. Polym. Sci.*, **1997**, *127*, 144. b) M. Bochmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**, 255. c) H. H. Britzinger, D. Fischer, R. Mühlhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 1143. d) K. Soga, M. Terano, *Catalyst Design for Tailor-Made Polyolefins*, Elsevier: Tokyo, **1994**. e) R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.*, **1991**, *32*, 325. g) Y. X. Chen, C. L. Stern, S. Yang, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 12452. h) Y. X. Chen, C. L. Stern, S. Yang, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 10031. i) B. Temme, G. Erker, J. Karl, H. Luftmann, R. Fröhlich, S. Kotila, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 1867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 1755. k) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem.*

- Soc.*, **1991**, *113*, 3623. l) M. Bochmann, S. J. Lancaster, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *Organometallics*, **1994**, *13*, 2235.
- [<sup>95</sup>] 5 g (~10 mmol) **34** kosten 780 DM, ABCR-Fluorochemicals, **2000**.
- [<sup>96</sup>] K. Ishihara, H. Kihurihara, H. Yamamoto, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 5664.
- [<sup>97</sup>] K. Ishihara, H. Kihurihara, H. Yamamoto, *Synlett*, **1997**, 597.
- [<sup>98</sup>] Von weiteren Kristallen (**35a**) wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt, mit anderen Zellparametern, deren Bindungslängen und Winkel jedoch im Rahmen der Standardabweichung mit denen in 3.7.2.1 beschriebenen identisch waren.
- [<sup>99</sup>] R. Duchateau, S. J. Lancaster, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *Organometallics*, **1997**, *16*, 4995.
- [<sup>100</sup>] A. N. Chernega, A. J. Graham, M. L. H. Green, J. Haggitt, J. Lloyd, C. P. Mehnert, N. Metzler, J. Souter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1997**, 2293.
- [<sup>101</sup>] J. D. Odom, T. F. Moore, R. Goetze, H. Nöth, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, *173*, 15.
- [<sup>102</sup>] S. Brownstein, G. Latremouille, *Can. J. Chem.*, **1978**, *56*, 2764.
- [<sup>103</sup>] L. Chow, F. Schmock, U. Müller, *Z. Naturforsch.*, **1978**, *33b*, 1472.
- [<sup>104</sup>] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.*, **1964**, *2*, 245.
- [<sup>105</sup>] a) P. Buzek, P. von R. Schleyer, T. M. Klapötke, I. C. Tornieporth-Oetting, *J. Fluorine Chem.*, **1993**, *65*, 127. b) M. Broschag, T. M. Klapötke, *Polyhedron*, **1992**, *11*, 443. c) I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, U. Behrens, P. S. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1992**, 2055. d) I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Chem. Ber.*, **1992**, *125*, 407.
- [<sup>106</sup>] T. M. Klapötke, H. Nöth, T. Schütt, M. Suter, M. Warchhold, *Z. Anorg. Allg. Chem.*,
- [<sup>107</sup>] D. Röttger, G. Erker, R. Fröhlich, S. Kotila, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *518*, 17.
- [<sup>108</sup>] H. Jacobson, H. Berke, S. Döring, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics*, **1999**, *18*, 1724.
- [<sup>109</sup>] S. J. Lancaster, D. A. Walker, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1999**, 1533.
- [<sup>110</sup>] B. Bonnetot, B. France, F. Guilhon, H. Mongeot, W. Einholz, *Polyhedron*, **1994**, *13*, 2211.
- [<sup>111</sup>] F. A. Cotton, *Modern Coordination Chemistry*, Interscience, New York, **1960**, 163.
- [<sup>112</sup>] W. C. Wolsey, W. H. Huestis, T. W. Theyson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1972**, *34*, 2358.

- [113] T. M. Klapötke, *Polyhedron*, **1989**, 8, 311.
- [114] a) H. J. Coever, C. Curran, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 3522. b) W. Gerrard, M. F. Lappert, H. Pyszora, J. W. Wallis, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 2182.
- [115] a) I. R. Beattie, T. Gilson, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2292. b) K. F. Purcell, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, 88, 919.
- [116] L. Li, T. J. Marks, *Organometallics*, **1998**, 17, 3996.
- [117] B. Swanson, D. F. Shriver, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 2182.
- [118] J. E. Huheey, *Anorganische Chemie*, W. de Gruyter, Berlin, New York, **1988**.
- [119] S. T. Kapellos, A. Mavridis, *J. Mol. Struct.*, (*Theochem.*), **1993**, 279, 151.
- [120] J. H. Smith, A. I. M. Rae, *J. Phys. Chem.: Solid State Phys.*, **1978**, 11, 1761.
- [121] Die längste zur Zeit bekannte B–N Bindung wird in  $B_2Cl_4 \cdot 2NMe_3$  (B–N 1.756 Å) gefunden. Q. Johnson, J. Kane, R. Schaeffer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 7614.
- [122] S. J. Chen, U. Behrens, F. Olbrich, R. Mews, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1993**, 619, 1725.
- [123] R. L. Mulinax, G. S. Okin, R. D. Coombe, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 6294.
- [124] T. Brinck, S. J. Murray, P. Polizer, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 2622.
- [125] J. L. Hoard, S. Geller, W. M. Cashin, *Acta Crystallogr.*, **1951**, 4, 396.
- [126] a) U. Müller, K. Dehnicke, *Angew. Chem.*, **1966**, 78, 825; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1966**, 5, 841. b) U. Müller, H. Bärnighausen, *Acta Crystallogr.*, **1970**, B26, 1671.
- [127] M. A. Petrie, J. A. Sheehy, J. A. Boatz, G. Rasul, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, K. O. Christe, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 8802.
- [128] W. Fraenk, T. Habereeder, A. Hammerl, T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, H. Nöth, M. Warchhold, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 1334.
- [129] T. M. Klapötke, A. Schulz, R. D. Harcourt, *Quantum Chemical Methods in Main-Group Chemistry*, Wiley: Chichester, New York, **1998**, 89.
- [130] K. O. Christe, W. W. Wilson, D. A. Dixon, S. I. Khan, R. Bau, T. Metzenthin, R. Lu, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 1836.
- [131] T. Curtius, *Ber. Dtsch. Ges.*, **1891**, 24, 3341.
- [132] E. Prince, C. S. Choi, *Acta Crystallogr.*, **1978**, 34B, 2606.
- [133] a) A. L. Dresser, A. W. Browne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1933**, 58, 261. b) E. P. Kirpichev, A. P. Alekseev, I. Y. Rubtsov, G. B. Manelis, *Russ. J. Phys. Chem.*, **1973**, 47, 1654. c) Rieger, H. D. Ph.D. Thesis: *Hydronitric acid and hydrazine trinitrate*, Cornell University, Ithaca, New York, **1910**.

- [134] A. Hammerl, T. M. Klapötke, H. Piotrowski, zur Veröffentlichung eingereicht.
- [135] E. L. Muetterties, W. D. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, *81*, 1084.
- [136] K. Hartmann, F. E. Cummings, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, *84*, 1751.
- [137] J. Atchekzai, B. Bonnetot, H. Mongeot, S. Boufi, B. Frange, *Can. J. Chem.*, **1992**, *70*, 2520.
- [138] J. Atchekzai, A. Ouassas, C. R'kha, B. Bonnetot, H. Mongeot, B. Frange, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **1991**, *21*, 1133.
- [139] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, *626*, 560.
- [140] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1991**.
- [141] B. Neumüller, F. Schmock, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, *625*, 1243.
- [142] J. B. Foresman, A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2<sup>nd</sup> Ed., Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, **1993**, 64.
- [143] D. Williams, B. Pleune, J. Kouvetakis, M. D. Williams, R. D. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 7735.
- [144] a) L. C. Brousseau, D. Williams, J. Kouvetakis, M. O'Keefe, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 6292. b) D. J. Williams, D. E. Partin, F. J. Lincoln, J. Kouvetakis, M. O'Keefe, *J. Solid state Chem.*, **1997**, *134*, 164.
- [145] a) R. Filler, Y. Kobayashi, *Biochemical Aspects of Fluorine Chemistry*, Kodansha Ltd., Tokio, **1982**. b) R. E. Banks, J. C. Tatlow, *Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Application*, Eds.: R. E. Banks, B. E. Smart, J. T. Tatlow, Plenum Press, New York, London, **1994**, 25. c) J. A. Wilkinson, *Chem. Rev.*, **1992**, *92*, 505. d) T. Umemoto, *Reviews in Heteroatom Chemistry*, MYU, Tokio, **1994**, *10*, 123. e) B. K. Bennet, R. G. Harrisso, T. G. Richmond, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 11165. f) R. D. Chambers, S. R. Korn, G. Sandford, *J. Fluorine Chem.*, **1994**, *69*, 103.
- [146] S. Rozen, *S. Acc. Chem. Res.*, **1998**, *21*, 307.
- [147] R. Filler, *Fluorine Containing Drugs, Organofluorine Chemicals and their Industrial Applications*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, **1979**.
- [148] M. R. C. Gerstenberger, A. Haas, *Angew. Chem.*, **1981**, *93*, 659; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1981**, *20*, 647.
- [149] G. A. Olah, R. D. Chambers, G. K. S. Prakash, *Synthetic Fluorine Chemistry: Principles and Commercial Application*, Plenum, New York, London, **1994**, 237.

- [150] D. Alker, D. H. R. Barton, R. E. Hesse, J. L. James, R. E. Markwell, M. M. Pechet, S. Rozen, T. Takeshita, H. T. Toh, *Journal de Chemie*, **1980**, *4*, 239.
- [151] a) M. Schlosser, G. Heinz, *Chem. Ber.*, **1969**, *102*, 1944. b) C. M. Sharts, W. A. Sheppard, *Org. React.*, **1974**, *21*, 125.
- [152] S. Rozen, O. Lerman, *J. Org. Chem.*, **1980**, *45*, 672.
- [153] S. Rozen, O. Lerman, M. Kol, D. Hebel, *J. Org. Chem.*, **1985**, *50*, 4753.
- [154] a) V. V. Bardin, Y. L. Yagupolskii, *New Fluorinating Agents in Organic Synthesis*, Springer Verlag, Berlin, **1989**, 35. b) R. Filler, *Isr. J. Chem.*, **1978**, *17*, 71. c) M. A. Tuis, *Tetrahedron*, **1995**, *51*, 6605.
- [155] a) E. H. Appelman, L. J. Basile, R. C. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 3384. b) S. Stavber, M. Zupan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1981**, 148.
- [156] R. E. Banks, G. E. Williamson, *Chem. Ind. (London)*, **1964**, 1864.
- [157] S. T. Purrington, W. A. Jones, *J. Org. Chem.*, **1983**, *48*, 761.
- [158] W. E. Barnette, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 452.
- [159] a) T. Umemoto, K. Tomita, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, *48*, 761. b) T. Umemoto, K. Kawada, K. Tomita, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, *27*, 4465.
- [160] R. E. Banks, R. A. DuBoisson, E. Tsiliopoulos, *J. Fluorine Chem.*, **1986**, *32*, 4465.
- [161] D. D. DesMarteau, USP 4,697,011, **1987**.
- [162] a) R. E. Banks, USP 5,086,178, **1992**. b) *Chem. Eng. News*, **1993**, *71*, 26.
- [163] R. E. Banks, M. K. Besheesh, S. N. Mohialdin-Khaffaf, I. Sharif, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1996**, 2069.
- [164] K. O. Christe, M. D. Lind, N. Thorup, D. R. Russell, J. Bau, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 2450.
- [165] K. O. Christe, C. J. Schack, R. D. Wilson, *J. Fluorine Chem.*, **1976**, *8*, 541.
- [166] R. E. Banks, *J. Fluorine Chem.*, **1997**, *87*, 1.
- [167] G. S. Lal, G. P. Pez, R. G. Syvret, *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 1737.
- [168] P. v. R. Schleyer, P. Buzek, T. M. Klapötke, I. C. Tornieporth-Oetting, M. Broschag, J. Pickardt, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 1523.
- [169] M. Broschag, T. M. Klapötke, A. Schulz, I. C. Tornieporth-Oetting, P. Umbach, P. S. White, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1994**, *620*, 1132.
- [170] a) A. Schulz, T. M. Klapötke, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *480*, 195. b) M. Broschag, T. M. Klapötke, I. C. Tornieporth-Oetting, *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, *205*, 167.

- 
- [171] B. Baasner, H. Hagemann, J. C. Tatlow, *Methods of Organic Chemistry (Houben Weyl): Organo-Fluorine Compounds*, **1999**, Vol. E 10a, 432.
- [172] K. O. Christe, D. A. Dixon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 2978.
- [173] W. Fraenk, T. M. Klapötke, E. Banks, M. K. Besheesh, *J. Fluorine Chem.*, **2001**, 108, 4485.
- [174] T. Umemoto, S. Fukami, G. Tomizawa, K. Kawada, T. Tomita, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 8563.
- [175] M. Broschag, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, **1991**.
- [176] Die Versuche wurden zusammen mit Dr. M. K. Besheesh (UMIST) durchgeführt.
- [177] Neuere Untersuchungen deuten an, daß Nitromethan als Lösungsmittel geeignet ist.  
Private Mitteilung, Prof. Dr. E. Banks.
- [178] W. Schlenk, T. Weichselfelder, *Ber.*, **1915**, 48, 669.
- [179] P. I. Paetzold, P. P. Habereeder, R. Müllbauer, *J. Organomet. Chem.*, **1967**, 7,45.
- [180] A. Altomare, M. C. Burla, C. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, *J. Appl. Crystallogr.*, **1999**, 32, 115.
- [181] a) G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programm zur Kristallstrukturanalyse, Universität Göttingen, **1997**. b) G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Kristallstrukturanalyse, Universität Göttingen, **1993**.
- [182] Gaussian 98, Revision A.7, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Jr. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [183] J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.*, **1989**, 10, 209.
- [184] a) C. C. J. Roothan, *Rev. Mod. Phys.*, **1951**, 23, 69. b) J. A. Pople, R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.*, **1954**, 22, 571. c) R. McWeeny, D. Dierksen, *J. Chem. Phys.*, **1968**, 49, 4852.

- 
- [185] a) C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618. b) R. J. Bartlett, D. M. Silver, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 3258. c) J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Seeger, *Int. J. Quant. Chem., Quant. Chem. Symp.*, **1976**, *10*, 1. d) J. A. Pople, R. Seeger, R. Krishnan, *Int. J. Quant. Chem., Quant. Chem. Symp.*, **1977**, *11*, 1. e) S. Saebo, J. Almlof, *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, *154*, 83. f) M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, *153*, 503. g) M. J. Frisch, M. Head-Gordon, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, *166*, 275; 281. h) M. Head-Gordon, T. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, *220*, 122.
- [186] a) T. M. Klapötke, A. Schulz, *Quantenmechanische Methoden in der Hauptgruppenchemie*, **1996**, VCH-Verlag, Weinheim.
- [187] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648.
- [188] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev.*, **1988**, *B37*, 785.
- [189] a) C. W. Bauschlicher, H. Partidge, *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, *231*, 277. b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **1998**, *38*, 3098. c) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **1980**, *58*, 1200.
- [190] M. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Phys. Chem.*, **1984**, *80*, 3265.
- [191] H. Nöth, S. Weber, *Z. Naturforsch.*, **1983**, *38b*, 1460.
- [192] H. Nöth, B. Rasthofer, Weber S., *Z. Naturforsch.*, **1984**, *39b*, 1058.
- [193] H. C. Brown, S. U. Kulkarni, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, *168*, 281.
- [194] T. T. Wang, P. J. Busse, K. Niedenzu, *Inorg. Chem.*, **1970**, *9*, 2150.
- [195] W. Hoth, G. Pyl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1929**, *42*, 888.
- [196] K. O. Christe, W. W. Wilson, R. Bau, S. W. Bunte, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 3411.
- [197] C. H. Dungan, J. R. van Wazer, *Compilation of reported <sup>19</sup>F NMR shifts*, Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto, **1969**.

**F Anhang**

	<b>1</b>	<b>4</b>	<b>8</b>
CCDC	1861691		1861691
Summenformel	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> BN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>49</sub> H <sub>62</sub> B <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub>
Molare Masse [g/mol]	160.93	988.35	298.04
Temperatur [K]	193	193(2)	293(2)
Größe [mm]	0.20x0.20x0.02	0.35x0.25x0.10	0.53x0.37x0.23
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>I</i> <sub>a</sub>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> [Å]	7.6720(2)	14.639(1)	24.819(6)
<i>b</i> [Å]	6.5437(2)	14.124(1)	7.422(1)
<i>c</i> [Å]	28.2086(9)	25.683(2)	19.099(3)
$\alpha$ [°]			
$\beta$ [°]		105.152(1)	106.29(2)
$\gamma$ [°]			
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1416.16(7)	5125.5(7)	3377(1)
<i>Z</i>	8	4	8
Dichte (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.510	1.281	1.172
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.144	0.189	0.069
<i>F</i> (000)	656	2088	1296
$\theta$ Bereich [°]	1.44–28.72	1.64–29.26	2.39–23.98
Indizierungsbereich	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 8 -8 ≤ <i>k</i> ≤ 8 -34 ≤ <i>l</i> ≤ 34	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -31 ≤ <i>l</i> ≤ 31	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 0 -8 ≤ <i>k</i> ≤ 0 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 21
gesammelte Reflexe	7184	14601	4088
unabhängige Reflexe	1429 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0348)	8857 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0235)	2648 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0201)
beobachtete Reflexe	1159	5195	1967
Max. and min. Transm.	0.9977 and 0.9775	0.9281 and 0.5684	0.9998 and 0.8945
Daten/Beschränkungen/ Parameter	1420/0/109	8857/2/635	2648/21/230
GOOF	1.165	0.911	1.084
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2	0.0486, 0.0991 [ <i>I</i> > 4 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0735, 0.1992 [ <i>I</i> > 4 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0559, 0.1319 [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.0645, 0.1061	0.1036, 0.2243	0.0776, 0.1493#
Max./min. $\rho_e$ [e/Å <sup>3</sup> ]	0.197/-0.220	0.405/-0.504	0.147/-0.201
Flack parameter		-0.02(12)	

	<b>9</b>	<b>11a</b>	<b>13</b>
CCDC	1861691	1821568	
Summenformel	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> BN <sub>4</sub>	C <sub>24</sub> B <sub>2</sub> F <sub>20</sub> N <sub>6</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>20</sub> BF <sub>10</sub> N <sub>6</sub> P
Molare Masse [g/mol]	242.13	773.89	768.36
Temperatur [K]	293(2)	200	193(2)
Größe [mm]	0.53x0.33x0.23	0.38x0.28x0.23	0.20x0.20x0.20
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>Pna2<sub>1</sub></i>
<i>a</i> [Å]	7.793(2)	15.222(1)	13.941(2)
<i>b</i> [Å]	11.786(4)	10.6024(8)	31.081(5)
<i>c</i> [Å]	14.763(6)	16.895(2)	7.748(1)
$\alpha$ [°]			
$\beta$ [°]	103.65(3)	99.73	
$\gamma$ [°]			
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1317.7(8)	2687.4(4)	3357.4(8)
<i>Z</i>	4	4	4
Dichte (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.221	1.913	1.520
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.075	0.214	0.176
<i>F</i> (000)	520	1504	1552
$\theta$ Bereich [°]	2.24–24.00	2.35–25.81	1.31–29.18
Indizierungsbereich	–6 ≤ <i>h</i> ≤ 8 –8 ≤ <i>k</i> ≤ 13 –16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	–18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 –12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 –20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	–17 ≤ <i>h</i> ≤ 16 –40 ≤ <i>k</i> ≤ 40 –10 ≤ <i>l</i> ≤ 10
gesammelte Reflexe	2359	9071	18972
unabhängige Reflexe	2058 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0391)	2545 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.1070)	6992 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0568)
beobachtete Reflexe	1316	2545	4554
Max. and min. Transm.	0.9997 and 0.8834	0.9528 and 0.9759	0.9703 and 0.7104
Daten/Beschränkungen/ Parameter	2058/0/163	2545/0/235	6992/1/487
GOOF	1.118	1.016	0.960
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2	0.0512, 0.1006	0.0553, 0.1354	0.0469, 0.0791
	[ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	[ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	[ <i>I</i> > 4 $\sigma$ ( <i>I</i> )]
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.0909, 0.1205	0.0665, 0.1434	0.918, 0.906
Max./min. $\rho_e$ [e/Å <sup>3</sup> ]	0.139/–0.151	0.429/–0.503	0.207/–0.213
Flack parameter			0.01(11)

	14a	15	16
CCDC	1862245	1862246	
Summenformel	C <sub>18</sub> B <sub>3</sub> F <sub>15</sub> N <sub>18</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>5</sub> BF <sub>5</sub> N <sub>7</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>20</sub> BF <sub>5</sub> N <sub>9</sub> P
Molare Masse [g/mol]	785.79	341.03	643.33
Temperatur [K]	193	193	200(2)
Größe [mm]	0.40x0.30x0.20	0.30x0.10x0.10	0.25x0.08x0.04
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	C2/c	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> /c
<i>a</i> [Å]	14.918(2)	7.5637(6)	7.5398(1)
<i>b</i> [Å]	13.042(1)	13.040(1)	24.5964(4)
<i>c</i> [Å]	28.840(2)	13.4308(9)	16.0799(3)
$\alpha$ [°]			
$\beta$ [°]	97.463(1)		100.0154(7)
$\gamma$ [°]			
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	555.2(8)	1324.7(2)	2936.61(8)
<i>Z</i>	8	4	4
Dichte (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.880	1.710	1.455
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.195	0.160	0.165
<i>F</i> (000)	3072	680	1312
$\theta$ Bereich [°]	1.42–29.00	2.18–28.93	1.53–19.80
Indizierungsbereich	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 18	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 8	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7
	-16 ≤ <i>k</i> ≤ 16	-16 ≤ <i>k</i> ≤ 16	-23 ≤ <i>k</i> ≤ 23
	-36 ≤ <i>l</i> ≤ 34	-13 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
gesammelte Reflexe	15689	7697	35094
unabhängige Reflexe	5471 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0263)	2687 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0313)	2664 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.1116)
beobachtete Reflexe	4072	2131	2120
Max. and min. Transm.	0.9691 and 0.7743	0.6911 and 0.9806	
Daten/Beschränkungen/ Parameter	5471/0/487	2687/0/237	2664/0/415
GOOF	1.032	1.010	1.179
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2	0.0395, 0.0957	0.0380, 0.0885	0.0385, 0.0897
	[ <i>I</i> > 4 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	[ <i>I</i> > 4 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	[ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.0596, 0.1051	0.0546, 0.0945	0.0612, 0.1179
Max./min. $\rho_e$ [e/Å <sup>3</sup> ]	0.248/-0.285	0.171/-0.179	0.317/-0.411
Flack parameter		0.1(7)	

	17	19	23a
CCDC	157863	157864	157865
Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> F <sub>4</sub> Sn	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> BClF <sub>4</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>12</sub> B <sub>2</sub> F <sub>8</sub> N <sub>6</sub>
Molare Masse [g/mol]	374.95	272.43	558.00
Temperatur [K]	200(3)	193	200(3)
Größe [mm]	0.40x0.35x0.15	0.10x0.10x0.10	0.25x0.19x0.03
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	10.277(1)	12.211(1)	8.554(2)
<i>b</i> [Å]	11.344(1)	9.0361(8)	8.966(2)
<i>c</i> [Å]	11.929(1)	10.3571(9)	9.717(2)
$\alpha$ [°]			63.16(2)
$\beta$ [°]		93.041(2)	65.08(2)
$\gamma$ [°]			65.98(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1390.8(3)	1141.2(2)	579.6(2)
<i>Z</i>	4	4	1
Dichte (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.791	1.586	1.599
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.865	0.362	0.143
<i>F</i> (000)	728	544	280
$\theta$ Bereich [°]	2.78–27.97	1.67–29.37	2.46–28.05
Indizierungsbereich	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -11 ≤ <i>l</i> ≤ 12
gesammelte Reflexe	10817	6525	4982
unabhängige Reflexe	3305 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0580)	2325 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0285)	2571 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0478)
beobachtete Reflexe	2359	1695	1396
Max. and min. Transm.	0.7715 and 0.5470	0.9828 and 0.6576	0.9814 and 0.9961
Daten/Beschränkungen/ Parameter	3305/0/174	2325/0/187	2571/0/205
GOOF	0.907	1.034	0.832
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2	0.0252, 0.0641 [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0389, 0.1017 [ <i>I</i> > 4 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.4000, 0.0765 [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.0392, 0.0681	0.0592, 0.1128	0.0930, 0.0885
Max./min. $\rho_e$ [e/Å <sup>3</sup> ]	0.256/-0.442	0.157/-0.305	0.267/-0.200
Flack parameter	-0.03(5)		

	25a	29	33a
CCDC	157866	157867	
Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>9</sub> B <sub>2</sub> F <sub>36</sub> N <sub>3</sub> O	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> BF <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>3</sub> B <sub>3</sub> F <sub>30</sub> O <sub>3</sub>
Molare Masse [g/mol]	1205.04	322.12	1085.81
Temperatur [K]	200(3)	200(2)	200(2)
Größe [mm]	0.19x0.13x0.07	0.30 x 0.06 x 0.05	0.10x0.20x0.10
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	15.1923(2)	9.7607(5)	22.670(2)
<i>b</i> [Å]	8.3995(1)	8.9463(5)	12.9967(8)
<i>c</i> [Å]	33.6148(6)	18.1494(1)	14.730(1)
$\alpha$ [°]			
$\beta$ [°]	101.609(1)	95.041(2)	121.510(7)
$\gamma$ [°]			
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	4201.8(1)	1578.7(1)	3699.9(5)
<i>Z</i>	4	4	4
Dichte (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.905	1.355	1.949
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.226	0.099	0.225
<i>F</i> (000)	2352	664	2112
$\theta$ Bereich [°]	1.24–25.00	3.09–27.48	1.89–24.00
Indizierungsbereich	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9 -39 ≤ <i>l</i> ≤ 38	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 25 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
gesammelte Reflexe	39716	12290	17103
unabhängige Reflexe	7375 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.1037)	3565 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0959)	5626 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0805)
beobachtete Reflexe	4430	1950	2574
Max. and min. Transm.			
Daten/Beschränkungen/ Parameter	7375/0/787	3565/0/269	5626/0/661
GOOF	1.076	1.008	0.748
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2	0.0700, 0.1882	0.0624, 1099	0.0374, 0.0591
	[ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	[ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	[ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.1295, 0.2252	0.1364, 0.1350	0.1070, 0.0735
Max./min. ρ <sub>e</sub> [e/Å <sup>3</sup> ]	0.714/-0.392	0.208/-0.196	0.193/-0.224
Flack parameter			

	33a	34	35
Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>3</sub> B <sub>3</sub> F <sub>30</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>5</sub> BF <sub>10</sub> O	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub> BF <sub>15</sub> N <sub>4</sub>
Molare Masse [g/mol]	1085.81	389.99	628.17
Temperatur [K]	200(2)	193(2)	188(2)
Größe [mm]	0.10x0.10x0.02	0.30x0.20x0.20	0.50x0.20x0.20
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub> / <sub>1</sub>
<i>a</i> [Å]	14.7477(2)	17.767(2)	16.307(1)
<i>b</i> [Å]	13.0213(2)	15.212(2)	15.937(1)
<i>c</i> [Å]	19.5811(3)	10.894(1)	9.4060(9)
$\alpha$ [°]			
$\beta$ [°]	98.4414(6)	97.491(2)	
$\gamma$ [°]			
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3719.5(1)	2919.1(5)	2444.4(4)
<i>Z</i>	4	8	4
Dichte (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.939	1.775	1.707
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.223	0.197	0.183
<i>F</i> (000)	2112	1536	1248
$\theta$ Bereich [°]	1.00–27.10	1.77–28.79	1.79–29.12
Indizierungsbereich	–23 ≤ <i>h</i> ≤ 22 –14 ≤ <i>k</i> ≤ 15 –17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	–23 ≤ <i>h</i> ≤ 18 –18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 –14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	–19 ≤ <i>h</i> ≤ 19 –21 ≤ <i>k</i> ≤ 19 –11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
gesammelte Reflexe	52609	8168	13668
unabhängige Reflexe	6553 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0994)	2527 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0303)	3752 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0325)
beobachtete Reflexe	4124	1660	3752
Max. and min. Transm.	0.9787 and 0.9955	0.9617 and 0.9433	0.9562 and 0.7615
Daten/Beschränkungen/ Parameter	6653/0/661	2527/0/236	4937/1/404
GOOF	1.079	1.063	1.047
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2	0.0487, 0.1102	0.0401, 0.1055	0.0422, 0.0953
	[ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	[ <i>I</i> > 4 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	[ <i>I</i> > 4 $\sigma$ ( <i>I</i> )]
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.0982, 0.1393	0.0669, 0.1149	0.0652, 0.1057
Max./min. $\rho_e$ [e/Å <sup>3</sup> ]	0.385/–0.359	0.254/–0.240	0.404/–0.269
Flack parameter			0.5(6)

	36	37	38
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>27</sub> BN <sub>4</sub>	C <sub>19</sub> BF <sub>15</sub> Nx0.5CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>2</sub> BF <sub>15</sub> N <sub>2</sub>
Molare Masse [g/mol]	358.29	707.37	554.02
Temperatur [K]	193(2)	200(3)	200(2)
Größe [mm]	0.30x0.20x0.10	0.20x0.16x0.06	0.48x0.10x0.04
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>I</i> 2/ <i>a</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	15.752(5)	9.3328(2)	19.4057(2)
<i>b</i> [Å]	10.993(3)	10.4682(2)	10.7550(1)
<i>c</i> [Å]	23.012(8)	12.0340(2)	19.1758(2)
$\alpha$ [°]		77.7911(6)	
$\beta$ [°]	94.139(5)	84.9541(6)	106.4236(5)
$\gamma$ [°]		71.9870(8)	
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3975(2)	1092.46(4)	3838.85(7)
<i>Z</i>	8	2	8
Dichte (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.198	2.150	1.917
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.071	1.727	0.216
<i>F</i> (000)	1536	670	2160
$\theta$ Bereich [°]	1.77–29.13	1.73–27.64	1.09–25.00
Indizierungsbereich	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 19 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 9 -28 ≤ <i>l</i> ≤ 29	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 23 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
gesammelte Reflexe	11417	24109	58778
unabhängige Reflexe	3803 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0395)	5017 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0517)	6761 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0869)
beobachtete Reflexe	2397	3602	4321
Max. and min. Transm.	0.9486 and 0.6117	0.9123 and 0.7055	
Daten/Beschränkungen/ Parameter	3803/0/248	5017/0/362	6761/0/683
GOOF	1.021	1.093	1.010
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2	0.0480, 0.1151 [ <i>I</i> > 4 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0380, 0.0950 [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0448, 0.1174 [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.0894, 0.1308	0.0636, 0.1325	0.0869, 0.1540
Max./min. $\rho_e$ [e/Å <sup>3</sup> ]	0.168/-0.184	0.544/-1.502	0.373/-0.474
Flack parameter			

	39	40	42
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>5</sub> BCl <sub>2</sub> F <sub>15</sub> N <sub>3</sub>	C <sub>41</sub> H <sub>7</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> F <sub>30</sub> N <sub>3</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> BN <sub>10</sub>
Molare Masse [g/mol]	677.99	1274.92	266.06
Temperatur [K]	200(2)	200(2)	193(2)
Größe [mm]	0.32x0.23x0.13	0.35x0.20x0.15	0.40x0.30x0.30
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	18.401(1)	11.7587(1)	7.2035(7)
<i>b</i> [Å]	8.0900(5)	12.3250(1)	8.2093(8)
<i>c</i> [Å]	17.989(1)	18.1155(2)	11.642(1)
$\alpha$ [°]		72.4224(3)	104.729(2)
$\beta$ [°]	116.115(8)	78.0769(4)	96.014(2)
$\gamma$ [°]		62.1186(5)	112.423(1)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2404.5(3)	2205.63(4)	599.6(1)
<i>Z</i>	4	2	2
Dichte (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.873	1.920	1.474
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.408	0.436	0.104
<i>F</i> (000)	1328	1244	272
$\theta$ Bereich [°]	2.27–25.90	1.18–27.48	1.86–28.87
Indizierungsbereich	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 22 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
gesammelte Reflexe	16265	47085	3530
unabhängige Reflexe	4627 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0513)	10034 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0392)	1854 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0176)
beobachtete Reflexe	3009	7545	1492
Max. and min. Transm.	0.9555 and 0.8891	0.9482 and 0.8206	1.000 and 0.706
Daten/Beschränkungen/ Parameter	4627/0/408	10034/3/751	1854/0/181
GOOF	0.880	1.062	1.054
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2	0.0405, 0.0877	0.0502, 0.1485	0.0400, 0.1085
	[ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	[ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	[ <i>I</i> > 4 $\sigma$ ( <i>I</i> )]
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.0709, 0.0953	0.0716, 0.1738	0.0520, 0.1176
Max./min. $\rho_e$ [e/Å <sup>3</sup> ]	0.474/-0.446	0.562/-0.898	0.233/-0.177
Flack parameter			

	43	45	46
Summenformel	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> B <sub>2</sub> N <sub>20</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> BN <sub>13</sub>
Molare Masse [g/mol]	353.86	184.28	321.15
Temperatur [K]	193(2)	200(3)	200(3)
Größe [mm]	0.20x0.10x0.10	0.30x0.05x0.03	0.36x0.10x0.07
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Cmc</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	6.7658(7)	9.581(1)	7.7179(3)
<i>b</i> [Å]	7.1468(8)	11.325(1)	14.8750(8)
<i>c</i> [Å]	8.2400(9)	9.945(1)	29.553(2)
$\alpha$ [°]	66.586(2)		
$\beta$ [°]	83.475(2)		95.438(6)
$\gamma$ [°]	84.455(2)		
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	362.68(7)	1079.0(2)	3377.5(3)
<i>Z</i>	1	4	8
Dichte (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.620	1.134	1.263
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.125	0.072	0.089
<i>F</i> (000)	178	408	1360
$\theta$ Bereich [°]	2.70–29.23	2.78–27.98	1.95–24.03
Indizierungsbereich	–7 ≤ <i>h</i> ≤ 8 –8 ≤ <i>k</i> ≤ 9 –10 ≤ <i>l</i> ≤ 10	–12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 –14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 –12 ≤ <i>l</i> ≤ 11	–8 ≤ <i>h</i> ≤ 8 –17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 –33 ≤ <i>l</i> ≤ 25
gesammelte Reflexe	2120	4361	10762
unabhängige Reflexe	1107 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0213)	1305 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0416)	4970 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0464)
beobachtete Reflexe	972	1047	2334
Max. and min. Transm.	1.000 and 0.5810		0.9956 and 0.9915
Daten/Beschränkungen/ Parameter	1107/0/126	1305/1/111	4970/5/411
GOOF	1.062	0.954	0.867
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2	0.0391, 0.1092	0.0295, 0.0585	0.0684, 0.1690
	[ <i>I</i> > 4 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	[ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	[ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.0439, 0.1131	0.0446, 0.0622	0.1366, 0.1968
Max./min. $\rho_e$ [e/Å <sup>3</sup> ]	0.185/–0.197	0.168/–0.185	0.619/–0.293
Flack parameter		0(2) <sup>a</sup>	

<sup>a</sup> Flack parameter nicht besser bestimmbar

## 47

Summenformel	$C_{11}H_{18}BN_3$
Molare Masse [g/mol]	203.09
Temperatur [K]	200(3)
Größe [mm]	0.12x0.10x0.08
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
$a$ [Å]	8.1536(9)
$b$ [Å]	8.1625(8)
$c$ [Å]	18.020(2)
$\alpha$ [°]	
$\beta$ [°]	
$\gamma$ [°]	
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	1199.3(2)
$Z$	4
Dichte (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.125
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.068
$F(000)$	440
$\theta$ Bereich [°]	2.74–24.04
Indizierungsbereich	$-9 \leq h \leq 9$ $-7 \leq k \leq 9$ $-20 \leq l \leq 12$
gesammelte Reflexe	3853
unabhängige Reflexe	1619 ( $R_{\text{int}} = 0.0588$ )
beobachtete Reflexe	973
Max. and min. Transm.	0.9924 and 0.9950
Daten/Beschränkungen/ Parameter	1619/0/141
GOOF	0.792
$R1, wR2$	0.0453, 0.0645 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
$R1, wR2$ (alle Daten)	0.0854, 0.0713
Max./min. $\rho_e$ [e/Å <sup>3</sup> ]	0.173/−0.134
Flack parameter	3(4) <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Flack parameter nicht besser bestimmbar

---

## G Abkürzungsverzeichnis

---

9-BBN	9-Borabicyclononyl	NMR	magnetische Kernresonanz
ber.	berechnet	o	ortho
br.	breit	ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoide Plot
Chin	Chinolin	p	para
d	Dublett	Ph	Phenyl
$\delta$	chemische Verschiebung	ppm	parts per million
d. h.	das heißt	Py	Pyridin
DMSO	Dimethylsulfoxid	Pyr	Pyrazin
FDPE	Fluorine Plus Detachment Energy	q	Quartett
g	Gramm	quin	Quintett
gef.	gefunden	R, R'	beliebige organische Reste
h	Stunde	RT	Raumtemperatur
Hal	Halogen	s	singulett (NMR), stark (IR)
HV	Ölpumpenvakuum	Sdp.	Siedepunkt
Hz	Hertz	Smp.	Schmelzpunkt
I	Kernspin	T	Temperatur
Int.	Intensität	t	Triplett
IR	Infrarotspektroskopie	THF	Tetrahydrofuran
J	Kopplungskonstante	tmp	2,2,6,6-Tetramethylpiperidino
Kat	Katechol	v	schwach
LB	Lewis Base	vw	sehr schwach
m	Multiplett (NMR), mittelstark (IR)	z. B.	zum Beispiel
M	molar	Zers.	Zersetzung
Me	Methyl	zpe	Nullpunktschwingungsenergie
MHz	Megahertz		
mmol	Millimol		
MS	Massenspektrum		
mW	Milliwatt		
$\nu_{\text{asym}}$	asymmetrische Valenzschwingung		
$\nu_{\text{sym}}$	symmetrische Valenzschwingung		
$\Delta\nu_{1/2}$	Halbhöhenbreite		
NIMAG	Anzahl der imaginären Frequenzen		

---

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name Wolfgang Fraenk  
Geburtsdatum 10.09.1971  
Geburtsort Hermannstadt

## Schulbildung

1978 – 1980 Volksschule Hermannstadt  
1980 – 1981 Volksschule Schwabach  
1981 – 1982 Volksschule Planegg  
1982 – 1991 Feodor-Lynen-Gymnasium Planegg, Abschluß: Abitur

## Zivildienst

1991 – 1992 Malteser Hilfsdienst, Gräfelting

## Hochschulbildung

1992 – 1995 Grundstudium im Fach Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München  
1995 Diplom-Vorprüfung  
1995 – 1998 Hauptstudium im Fach Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München  
1998 Diplomprüfung  
Apr. 1998 – Okt. 1998 Diplomarbeit unter der Anleitung von Prof. Dr. T. M. Klapötke, Thema: Synthese und Charakterisierung neuer Borazidverbindungen  
seit November 1998 Anfertigung der Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. T. M. Klapötke

## Berufstätigkeit

Apr. 1998 – Okt. 1998 Studentische Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München  
seit Okt. 1998 Wissenschaftlicher Angestellter am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München

# Publikationsliste

„Synthesis and Characterization of new azido(*o*-phenylenedioxy)boranes and azidobicyclononylboranes“

W. Fraenk, T. Haberer, T. M. Klapötke, H. Nöth, K. Polborn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 4283–4286.

„Bis(pentafluorophenyl)boron azide: Synthesis and structural characterization of the first dimeric boron azide“

W. Fraenk, T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2000**, 667–669.

„Oligomeric pentafluorophenylboron azides“

W. Fraenk, T. M. Klapötke, B. Krumm, H. Nöth, M. Suter, M. Warchhold, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 4635–4638.

„Highly Energetic Tetraazidoborate Anion and Boron Triazide Adducts“

W. Fraenk, T. Haberer, A. Hammerl, T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, H. Nöth, M. Warchhold, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 1334–1340.

„The fluorine plus ( $F^+$ ) detachment energy (FPDE) values of  $(XCN)_3F^+$  ( $X = H, F, Cl$ ) and  $C_5X_5NF^+$  ( $X = H, F, Cl$ ): a theoretical study“

W. Fraenk, T. M. Klapötke, E. Banks, M. K. Besheesh, *J. Fluorine Chem.*, **2001**, *108*, 87–90.

„Synthesis and structural studies on fluorophenylboron azides“

W. Fraenk, T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, H. Nöth, H. Piotrowski, M. Suter, *J. Fluorine Chem.*, zur Veröffentlichung eingereicht.

„Theoretical studies on the thermodynamic stability and trimerization of  $BF_2N_3$ “

W. Fraenk, T. M. Klapötke, *J. Fluorine Chem.*, im Druck.

### **Buchkapitel:**

„Recent Developments in the Chemistry of Covalent Main Group Azides“

W. Fraenk, T. M. Klapötke, *Inorganic Chemistry Highlights*, G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann (Eds.), Wiley, Chichester, Beitrag akzeptiert.

### **Posterbeitrag:**

„Pentafluorophenyl substituted boron azides“

W. Fraenk, T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, H. Nöth, M. Suter, M. Warchhold, 16<sup>th</sup> *International Symposium on Fluorine Chemistry*, July 16–21, **2000**, Durham, 1P-63.

### **Vorträge:**

„Some Recent Advances in Boron Azide Chemistry“

W. Fraenk, **2000**, University of Glasgow.

„Fluor- und Pseudohalogen- Chemie an der LMU: 1998–2000, M. J. Crawford, W.

Fraenk, T. M. Klapötke, T. Schütt, 10. *Vortragstagung der Arbeitsgemeinschaft Anorganische Chemie*, Stuttgart, Okt. 5–7, **2000**.

„Polyfluorophenyl substituted boron azides“

W. Fraenk, T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, H. Nöth, M. Suter, M. Warchhold, 15<sup>th</sup> *Winter Fluorine Conference*, Jan. 14–19, **2001**, St. Petersburg Beach, Florida, Abstract No. 30.