

Beiträge zur Chemie von Hydroboraten



des Lithiums, Natriums, Kaliums und Magnesiums

Marcus Warchhold

2001

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

Beiträge zur Chemie von Hydroboraten
 $\text{BH}_n\text{X}_{4-n}^-$ (n = 1-4)
des Lithiums, Natriums, Kaliums und Magnesiums

von
Marcus Warchhold
aus
München

2001

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29.01.1998 von Prof. Dr. Dr. h. c. mult. H. Nöth betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, 11.07.2001

Dissertation eingereicht am	11.07.2001
1. Gutachter	Prof. Dr. Dr. h. c. mult. H. Nöth
2. Gutachter	Prof. Dr. T. M. Klapötke
Mündliche Prüfung am	30.07.2001

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom Januar 1999 bis Juli 2001 am Institut für anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. mult. H. Nöth

durchgeführt.

Meinem Doktorvater danke ich für das in mich gesetzte Vertrauen, für seine stetige Unterstützung und die große wissenschaftliche Freiheit die mir gewährt wurde. Besonders möchte ich mich dafür bedanken, dass ich „röntgen“ durfte, und somit diese faszinierende Methode zur Strukturbestimmung erlernen konnte.

Was auch immer Du zu tun findest,
tue es mit all Deiner Kraft,
denn im Grab, das auf Dich wartet,
da gibt es kein Handeln und kein Planen,
kein Wissen und keine Einsicht.

Buch Kohelet (9,10)

Meinen Eltern

Vielen Dank an

- Renate Linde, dass sie den Rat von Monika Winner nicht befolgt hat und meine miese „Zusammenschreiblaune“ humorvoll ertragen hat
- Michael Bootz, für viele Liter Rotstift, die er auf meiner Arbeit vergossen hat und für seine stetige „Abhängbereitschaft“
- Thomas Kunte, der solange (und hoffentlich auch noch länger) für mich das Meistern übernommen hat
- Danira Marinov, für den wunderschönen Urlaub in der „Casa Stöcklino“ und viel Spaß mit „doppio spinto“ und „scaloppina“
- Klaus Knabel, der mir zeigte, worauf man in einem LehramtlerInnen-Praktikum achten muß
- Tassilo Habereeder, von dem ich das Röntgen gelernt habe
- Ulrike Braun, bei der ich immer über falsche Elementaranalysen, wirre NMR-Spektren und Eduktstrukturen jammern konnte
- Birgit Gemünd, die mich immer mit dem aktuellen Lawinenwarnbericht versorgte
- Mustafa Kidik, der sich erbarmte und einem hilflosen Diplomanten die Laborspülmaschine erklärte
- Max Suter, mit dem ich jederzeit ein Umzugs-, Entrümpelungs- und Entsorgungsunternehmen gründen würde
- Peter Mayer und Holger Piotrowski, für die Hilfe bei verzwickten und verzwilligten Kristallstrukturen
- Frau Singer-Schülmers, für ihre Hilfe im Kampf gegen die Hydra „Bürokratie“ und dafür, dass ich immer Geld für meine Arbeit bekommen habe
- Christine Neumann, deren Chemikalienservice ich leider nur zwei Jahre geniessen durfte
- dem Ak Klüfers, der uns im P-Saal Asyl gewährte
- allen Mitgliedern unseres legendären Mittagstisches (Punkt 11:30), die nachher mit mir in der Kaffeeküche abhingen (mit open-end)
- allen Mitgliedern des Ak Klapötke, Ak Lorenz, Ak Nöth, Ak Westerhausen und Ak Wiberg, die mir vertrauensvoll ihre Highlights (und manchmal auch ihre Edukte) zum Röntgen überliessen
- allen technischen Mitarbeitern und Handwerkern, für viele Spektren, Glasgeräte und Hilfeleistungen
- der Firma Chemetall GmbH für die Bereitstellung der Hydride

Inhaltsverzeichnis

A Einleitung.....	1
B Diskussion der Ergebnisse.....	4
1 Strukturen von Solvaten der Alkali- und Magnesiumtetrahydroborate	4
1.1 Einleitung	4
1.2 Strukturen von Lithiumtetrahydroborat-Solvaten	6
1.3 Vergleich der Strukturen von Lithiumtetrahydroboraten mit Lithiumhalogeniden... 17	
1.4 Strukturen von Natrium- und Kaliumtetrahydroborat-Solvaten.....	25
1.5 Strukturen von Magnesiumtetrahydroborat-Solvaten	34
1.6 DFT-Rechnungen zu Tetrahydroborat-Solvaten.....	39
2 Reduktion von Pyridin mit Lithiumtetrahydroborat.....	44
3 Umsetzung von Tetrahydroboraten mit Alkoholen und Carbonsäuren.....	49
3.1 Umsetzung von Tetrahydroboraten mit Carbonsäuren.....	49
3.2 Umsetzung von Tetrahydroboraten mit Alkoholen.....	51
4 Reaktionen von Nucleophilen mit Hydroboraten.....	54
4.1 Umsetzungen von Nucleophilen mit $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$	54
4.2 Umsetzung von Nucleophilen mit Phthalatohydroborat	64
4.3 Umsetzung von Nucleophilen mit Catecholhydroboran.....	71
4.4 Umsetzung von Nucleophilen mit 9-Borabicyclononan (9-BBN-H).....	82
4.5 DFT-Rechnungen zur Stabilität substituierter Hydroborate.....	89
C Zusammenfassung	93
D Ausgewählte Röntgenstrukturanalysen	97
1 Auswirkung der Kristallqualität auf die Strukturbestimmung von $\text{PPh}_4\text{As}(\text{N}_3)_6$ (46)	97
2 Kristallstruktur von $\text{ClP}(\text{B}, \text{B}', \text{B}'')\text{-trimethylborazin}_2$ (47).....	99
3 Kristallstruktur von $(\text{N}_3)_3\text{B} \cdot \text{NC}_4\text{H}_4\text{N} \cdot \text{B}(\text{N}_3)_3$ (48).....	101
4 Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit $(^t\text{Bu})_3\text{SiPhSi}=\text{SiPhSi}(^t\text{Bu})_3$ – Identifikation des Produktes durch Röntgenstrukturanalyse	103
E Experimenteller Teil	105
1 Analytik	105
1.1 NMR-Spektren	105
1.2 IR- und Raman-Spektren.....	105
1.3 Elementaranalysen.....	105
1.4 Schmelzpunkte	106
1.5 Röntgenstrukturanalysen.....	106

2 Lösemittel und Chemikalien.....	106
2.1 Allgemeine Arbeitstechniken.....	106
2.2 Lösemittel.....	107
2.3 Chemikalien.....	107
3 Versuche zu Kapitel 1	108
3.1 Darstellung von $\text{LiBH}_4 \cdot 3$ (4-Picolin) (4).....	108
3.2 Darstellung von $\text{LiBH}_4 \cdot 2$ (2-Picolin) (5).....	108
3.3 Darstellung von $\text{LiBH}_4 \cdot 2$ (2-Benzlypyridin) (6)	109
3.4 Darstellung von $\text{LiBH}_4 \cdot 3$ Anilin (7)	109
3.5 Darstellung von $\text{LiBH}_4 \cdot 2$ Ethylendiamin (8).....	110
3.6 Darstellung von $\text{LiBH}_4 \cdot \text{Diethylentriamin}$ (9).....	110
3.7 Darstellung von $(\text{LiBH}_4)_3 \cdot 8$ Piperidin (10)	111
3.8 Darstellung von $\text{LiBH}_4 \cdot \text{dme}$ (11)	111
3.9 Darstellung von $\text{LiI} \cdot 2$ Ethylendiamin (14a)	112
3.10 Darstellung von $\text{LiI} \cdot \text{Diethylentriamin} \cdot \text{Pyridin}$ (15)	112
3.11 Darstellung von $2\text{LiI} \cdot 3\text{tmt} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (17).....	112
3.12 Versuch der wasserfreien Darstellung von $2\text{LiI} \cdot 3\text{tmt}$	113
3.13 Darstellung von $\text{LiI} \cdot 3$ thf (18)	113
3.14 Darstellung von $\text{NaBH}_4 \cdot 3$ Pyridin (19)	114
3.15 Darstellung von $\text{NaBH}_4 \cdot 15$ -Krone-5 $\cdot 0.5$ Pyridin (21)	114
3.16 Darstellung von $\text{NaBH}_4 \cdot 18$ -Krone-6 $\cdot 2$ Pyridin (23)	114
3.17 Darstellung von $\text{KBH}_4 \cdot 18$ -Krone-6 (24).....	115
3.18 Darstellung von $\text{KH}_2\text{BC}_5\text{H}_{10} \cdot 18$ -Krone-6 (25).....	115
3.19 Darstellung von $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 3$ <i>tert</i> -Butylamin (28)	116
3.20 Darstellung von $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 3$ Piperidin (29)	116
3.21 Darstellung von $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 6$ Pyridin (30)	117
3.22 Darstellung von $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 6$ Benzylamin (31).....	117
4 Reduktion von Pyridin mit LiBH_4	118
5 Versuche zu Kapitel 3	120
5.1 Umsetzung von NaBH_4 mit Citronensäure in thf	120
5.2 Umsetzung von LiBH_4 mit Phthalsäure in thf.....	120
5.3 Umsetzung von LiBH_4 mit Pivalinsäure in thf.....	120
5.4 Umsetzung von LiBH_4 mit 3,5-Di- <i>tert</i> -butylcatechol in Pyridin.....	121
5.5 Umsetzung von LiBH_4 mit Phenol in thf	121

5.6 Umsetzung von LiBH ₄ mit 2,2'-Dihydroxybiphenyl in Piperidin	121
5.7 Umsetzung von LiBH ₄ mit 2,2'-Dihydroxybiphenyl in Pyrrolidin.....	122
5.8 Umsetzung von LiBH ₄ mit 2,2'-Dihydroxybiphenyl in Morpholin	123
5.9 Umsetzung von LiBH ₄ mit 2,2'-Dihydroxybiphenyl in <i>N</i> -Benzyl- <i>tert</i> -butylamin ..	123
5.10 Umsetzung von LiBH ₄ mit 2,2'-Dihydroxybiphenyl in Pyridin	124
5.11 Umsetzung von NaBH ₄ mit 2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenol in Isopropanol	124
6 Versuche zu Kapitel 4	125
6.1 Umsetzung von BH ₃ ·thf mit Lithium- <i>tert</i> -butylat in thf	125
6.2 Umsetzung von BH ₃ ·thf mit Natrium- <i>tert</i> -butylat in thf.....	125
6.3 Umsetzung von BH ₃ ·thf mit Kalium- <i>tert</i> -butylat in thf.....	125
6.4 Umsetzung von BH ₃ ·thf mit Kaliumhydroxid in thf	126
6.5 Umsetzung von BH ₃ ·thf mit Lithium-triphenylmethanolat in thf	126
6.6 Umsetzung von BH ₃ ·thf mit Lithium-2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylphenolat in thf	126
6.7 Umsetzung von BH ₃ ·thf mit Natriumacetat in thf.....	126
6.8 Darstellung von Natrium- <i>iso</i> -thiocyanatotrihydroborat (36)	127
6.9 Umsetzung von BH ₃ ·thf mit Trimethylsilylthiocyanat	128
6.10 Umsetzung von Diboran mit Trimethylsilylthiocyanat	128
6.11 Umsetzung von BH ₃ ·thf mit Natriumcyanat	129
6.12 Darstellung von Phthalatohydroboran (38)	129
6.13 Darstellung von Lithium-tri- <i>tert</i> -butylhydroborat (39).....	130
6.14 Darstellung von LiHB(NPhMe) ₃	130
6.15 Darstellung von Natrium-tri- <i>tert</i> -butoxyhydroborat (40).....	131
6.16 Darstellung von Lithiumdi- <i>tert</i> -butylcatecholatorat (41).....	131
6.17 Darstellung von Catecholathiocyanatoboran.....	132
6.18 Darstellung von Natriumcatecholobisthioyanatoborat (42).....	133
6.19 Darstellung von Dilithiumdicatecholatohydroborat (43)	133
6.20 Umsetzung von 9-BBN-H mit Natrium- <i>tert</i> -butylat	134
6.21 Darstellung des Bis-Adduktes von 9-BBN-H an Natriumcyanid (44).....	134
6.22 Darstellung des Addukts von 9-BBN-H an Natriumthiocyanat (45)	135
F Tabellenanhang zu den Röntgenstrukturanalysen.....	137
G Literaturverzeichnis	155

Verwendete Abkürzungen

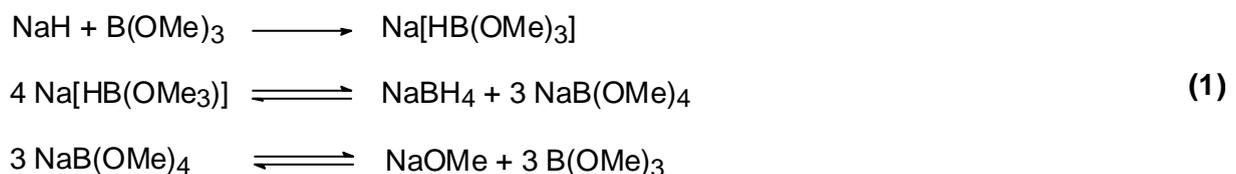
Å	Angström	t	Triplett (NMR)
Ac	Acetyl	Ph	Phenyl
9-BBN	9-Borabicyclo[3.3.1]nonyl	pmdta	1,1,4,7,7-Pentamethylen-triamin
ber	berechnet	py	Pyridin
Binap	Binaphtyl	Pz	Pyrazolyl
br	breit (NMR, IR)	q	Quartett (NMR)
Bu	Butyl	quin	Quintett (NMR)
Bzl	Benzyl	s	Singulett (NMR), stark (IR)
Cat	Catechol	sh	Schulter (IR)
CN	Koordinationszahl	thf	Tetrahydrofuran
d	Dublett (NMR)	tmeda	Tetramethylethyldiamin
DFT	Dichtefunktionaltheorie	tmt	Hexahydro-1,3,5-trimethyltriazin
dmf	Dimethylformamid	w	schwach (IR)
dme	Dimethoxyethan	Z	Formeleinheit pro Zelle
dmsO	Dimethylsulfoxid		
dien	Diethylentriamin		
en	Ethylendiamin		
gef	gefunden		
$h_{1/2}$	Halbhöhenbreite		
H_b	zum Metallatom bindendes Wasserstoffatom (von BH_4^-)		
H_t	terminales Wasserstoffatom am BH_4^-		
hmpt	Hexamethylphosphorsäure-triamid		
Hz	Hertz		
IR	Infrarot		
nJ	Kopplungskonstante über n Atome		
12-Krone-4	1,4,7,10-Tetraoxacyclo-dodecan		
15-Krone-5	1,4,7,10,13-Pentaoxacyclo-pentadecan		
18-Krone-6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxa-cyclooctadecan		
m	mittel (IR)		
Me	Methyl		
MHz	Megahertz		
mmol	Millimol		
MP2	Müller-Plesset-Störungstheorie 2. Ordnung		
MP2(fc)	MP2 „frozen core“; Nur die Valenzelektronen werden für die Berechnung der Korrelationsenergie berücksichtigt		
NMR	magnetische Kernresonanz		
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot		

A Einleitung

Die Existenz des Tetrahydroborates wurde schon im Jahr 1930 von *E. Wiberg*^[1] vorausgesagt. In Erweiterung des Grimmschen Hydridverschiebungssatzes sollte nach F^- , OH^- , NH_2^- und CH_3^- auch BH_4^- stabil sein. Daraufhin versuchten im Jahre 1936 *A. Stock et al.*^[2] die Darstellung von KBH_4 durch Umsetzung von $K_2B_2H_6$ mit aktiviertem Wasserstoff zu erreichen. Die Synthese misslang, und $K_2B_2H_6$ blieb unverändert. Erst 1939 gelang es *H. I. Schlesinger et al.*^[3] mit $Al(BH_4)_3$ den ersten Vertreter der Tetrahydroborate darzustellen. Dies gelang durch die Reaktion von $AlMe_3$ mit Diboran im Überschuß.

$Al(BH_4)_3$ gehört zur Gruppe der kovalenten Tetrahydroborate, die sich durch niedrigen Schmelzpunkt, hohe Flüchtigkeit und Löslichkeit in unpolaren Lösemitteln auszeichnen^[4]. Die kurz darauf gefundenen Tetrahydroborate der Alkali-^[5] und Erdalkalimetalle^[6] gehören mit Ausnahme des $Be(BH_4)_2$ ^[7] zur Gruppe der ionischen Tetrahydroborate. Diese zeigen schlechte Löslichkeit in unpolaren Lösemitteln und zersetzen sich erst bei höheren Temperaturen^[4].

Den wichtigsten Vertreter der Tetrahydroborate stellt das $NaBH_4$ dar. Technisch wird es im Kilotonnenmaßstab^[8] nach dem Schlesinger-Verfahren^[9] durch Umsetzung von $B(OMe)_3$ mit Natriumhydrid dargestellt (Gleichung 1). Dabei bildet sich im ersten Schritt Trimethoxyhydroborat, das bei den Reaktionstemperaturen von 250-270°C umlagert.



Das entstandene $NaBH_4$ wird mit Isopropylamin extrahiert und nach dem Umkristallisieren mit 98.5% Reinheit erhalten.

In dem technisch nicht mehr durchgeführten Bayer-Verfahren^[10] wird feingemahlene Borosilikatglas mit Natrium und Wasserstoff umgesetzt (Gleichung 2). Das Natriumhydrid wird hierbei während der Reaktion erzeugt.



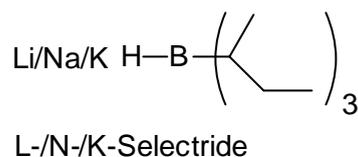
Da Tetrahydroborate in der Lage sind, Aldehyde und Ketone in Anwesenheit anderer funktioneller Gruppen (z. B.: Amide, Imide, Nitrile und Halogenide) zu reduzieren^[11] sind sie wertvolle Reagenzien in der organische Synthese. Daneben werden sie zur Reinigung von Kunststoffmonomeren verwendet^[12]. Diese enthalten häufig schlecht riechende Aldehyde, die mit wässriger NaBH_4 -Lösung kostengünstig zu geruchsneutralen Alkoholen reduziert werden können.

In der anorganische Chemie wird NaBH_4 zur stromlosen Abscheidung von Metallen aus wässrigen Lösungen verwendet^[12]. Diese Reaktion kann sowohl zur Reinigung von Abwässern, die mit giftigen Schwermetallsalzen (z. B.: Hg^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+}) belastet sind, wie auch zur Rückgewinnung von wertvollen Edelmetallen (z. B.: Ru^{3+} , Pd^{2+} , Ag^+) verwendet werden. Auf diese Weise gelingt auch das Abscheiden dünner Nickelschichten auf Glas.

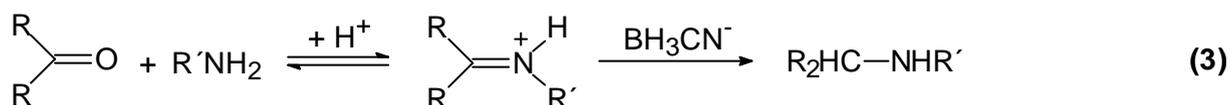
Ein weiteres Anwendungsgebiet für Natriumtetrahydroborat liegt in der Darstellung von Diboran^[12]. Da die Handhabung des gasförmigen, sehr giftigen Diborans viel schwieriger ist als die von NaBH_4 , wird es häufig in situ dargestellt. Es entsteht bei der Umsetzung von NaBH_4 mit NaBF_4 ^[13], $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ^[14] oder konzentrierter Schwefelsäure^[14].

Lithiumtetrahydroborat ist ein stärkeres Reduktionsmittel als NaBH_4 . Es reduziert auch Ester und Lactone^[15]. Obwohl LiBH_4 kommerziell erhältlich ist, wird es häufig in situ durch Zugabe von Lithiumsalzen erzeugt^[16]. Durch Umsalzen von NaBH_4 sind auch die Tetrahydroborate des Rubidiums^[17], des Cäsiums^[17] und des Thalliums^[18] zugänglich.

Substituierte Hydroborate $\text{H}_n\text{BR}_{4-n}^-$ können sich in Bezug auf Reduktionsverhalten und Löslichkeit von BH_4^- unterscheiden^[19]. So sind die Lithium-, Natrium- und Kalium-Salze von Tri-(2-butyl)-hydroborat unter dem Handelsnamen Selectride kommerziell erhältlich. Da die Boratome in diesen Reagenzien sterisch stark abgeschirmt sind, zeigen sie in Reduktionsreaktionen höhere Stereoselektivität^[20,21].



Natriumcyanoborhydrid NaBH_3CN weist im Gegensatz zu NaBH_4 so große Hydrolysestabilität auf, dass es bei pH-Werten von 6-7 verwendet werden kann^[22]. Carbonylgruppen werden bei diesen pH-Werten von NaBH_3CN nur langsam reduziert. Wird deshalb eine Mischung aus einem Keton oder einem Aldehyden und einem Amin eingesetzt (Gleichung 3), so wird nur das im Gleichgewicht entstehende protonierte Imin reduziert^[23]. Diese Reaktion kann zur Darstellung von primären und sekundären Aminen verwendet werden.



Es ist somit möglich, durch Variation des Lösemittels, des Kations oder durch teilweise Substitution der Hydride des BH_4^- , die Struktur und die Reaktivität des Hydroborates zu verändern.

In **Kapitel 1** werden die Strukturen von Solvaten der Lithium-, Natrium-, Kalium- und Magnesiumtetrahydroborate vorgestellt und diskutiert. Zusätzlich werden im Unterkapitel 1.3 die Festkörperstrukturen von Lithiumhalogeniden mit denen der Lithiumtetrahydroborate verglichen.

Kapitel 2 befasst sich mit der unerwarteten Reduktion von Pyridin durch Lithiumtetrahydroborat.

In **Kapitel 3** wird untersucht, ob sich die Umsetzung von Alkoholen und Carbonsäuren mit Tetrahydroboraten zur Darstellung von substituierten Hydroboraten $\text{H}_n\text{B}(\text{OR})_{4-n}^-$ oder $\text{H}_n\text{B}(\text{OOC-R})_{4-n}^-$ eignet.

In **Kapitel 4** werden die Produkte vorgestellt, die bei der Umsetzung der Borane $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$, Catecholboran, Phthalatohydroboran und 9-BBN-H mit diversen Nukleophilen entstehen.

B Diskussion der Ergebnisse

1 Strukturen von Solvaten der Alkali- und Magnesiumtetrahydroborate

1.1 Einleitung

Obwohl die Tetrahydroborate der Alkalimetalle (besonders des Natriums) eine große wirtschaftliche Bedeutung haben^[12], begann die systematische Erforschung der Strukturen ihrer Solvate erst in jüngster Zeit^[24]. Der Grund dafür ist, dass nur mit Einkristallstrukturanalyse eine aussagekräftige Information über die Wechselwirkung der Metallkationen mit den BH_4^- Anionen gewonnen werden kann. Die ^{11}B -NMR-Spektroskopie zeigt nur das zeitliche Mittel der Koordination, in der alle Wasserstoffatome des Tetrahydroborates äquivalent sind. Der kleine Bereich in der die Resonanzen für ionische Tetrahydroborate detektiert werden (-35 bis -43 ppm) erlaubt keine Rückschlüsse auf Wechselwirkungen zwischen Kation und BH_4^- . Die Kopplungskonstante $^1J(^1\text{H}-^{11}\text{B})$ liegt bei fast allen Tetrahydroboraten im Bereich $81 \pm 1 \text{ Hz}$ ^[25]. Sie ist damit weitgehend unabhängig von ihrer Umgebung.

Für einkernige Komplexe sind prinzipiell vier Koordinationsarten denkbar. Die BH_4^- -Einheit kann über ein, zwei oder drei Hydride zum Metallzentrum koordinieren oder auch isoliert vorliegen. Tatsächlich treten alle vier Koordinationstypen bei Tetrahydroboraten auf. In $\text{Cr}(\text{BH}_4)_2 \cdot 4 \text{ py}$ ^[26] liegt eine monodentate Koordination vor, in $\text{Cr}(\text{BH}_4)_2 \cdot \text{tmeda}$ ^[26] eine bidentate und in $\text{LiBH}_4 \cdot \text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3$ ^[27] eine tridentate. $\text{Mg}(\text{dmsO})_6(\text{BH}_4)_2 \cdot 2 \text{ dmsO}$ ^[28] stellt ein Beispiel vor, das über isolierte Tetrahydroborat-Anion verfügt.

Da das Tetrahydroborat-Ion auch mehrere Metallionen verbrücken kann, sind zweikernige oder polymere Strukturen keine Seltenheit. So tritt beispielsweise $\text{NaBH}_4 \cdot \text{pmdta}$ ^[29] als zweikerniger Komplex, $\text{NaBH}_4 \cdot \text{diglyme}$ ^[30] als Kettenpolymer auf.

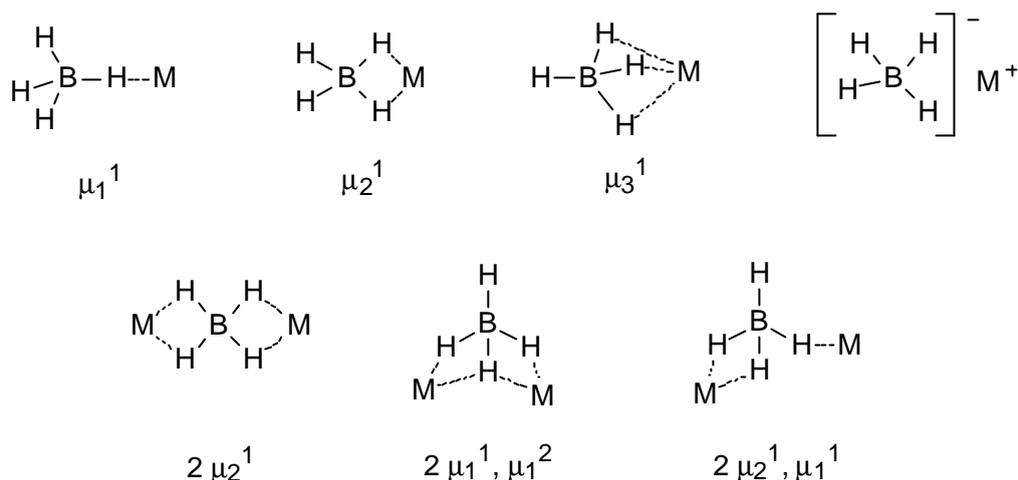


Abbildung 1: Koordinationen des Tetrahydroborates (Auswahl)

Zur exakten Beschreibung der Koordination des Tetrahydroborates wird die Zahl der Wasserstoffatome, die mit einem Metallzentrum in Wechselwirkung stehen, in den Index geschrieben. Im Exponenten steht die Zahl der Metallzentren, die an ein Wasserstoffatom koordinieren (Abbildung 1).

Die IR-Spektroskopie zeigt abhängig von der Koordination des Tetrahydroborates eine deutliche Änderung von Anzahl und Lage der IR-Banden. Dies eignet sich für eine Strukturbestimmung, wie *T. J. Marks, W. J. Kennelly und J. R. Kolb*^[31] 1972 für die Übergangsmetall-Tetrahydroborate zeigten. Durch den überwiegend ionischen Bindungscharakter der Alkali- und Erdalkalimetall-Tetrahydroborate verringert sich jedoch der Abstand der IR-Banden zwischen den terminalen und den bindenden Wasserstoffatomen, so dass meistens nur eine breite Bande mit Schultern detektiert wird. Auch betrachteten *T. J. Marks et al.*^[31] nur die Koordinationen μ_1^1 , μ_2^1 und μ_3^1 (Abbildung 1). Für die Fälle, bei denen mehrkernige oder polymere Strukturen vorliegen, bereitet die Auswertung der IR-Spektren große Probleme. Da besonders Lithiumtetrahydroborate häufig sehr komplexe Strukturen^[24] mit unterschiedlich gebundenen BH_4 -Einheiten bilden, ist eine sichere Strukturvorhersage aufgrund von IR-Daten meist nicht möglich.

1.2 Strukturen von Lithiumtetrahydroborat-Solvaten

Obwohl die Kristallstrukturen von mehreren LiBH_4 -Solvaten bekannt sind^[27,29,24,32], gibt es keine Untersuchungen, wie sich eine systematische Variation des Liganden auf die Koordination und Zusammensetzung der Solvate auswirkt. Für eine systematische Untersuchung eignen sich besonders Pyridinderivate, da sich ihr sterischer Anspruch durch Modifikation der Substituenten variieren lässt. Außerdem zeigt LiBH_4 in allen Pyridinderivaten eine ausreichende Löslichkeit, so dass die Kristallisation in dem entsprechenden Pyridinderivat als Lösemittel erfolgen kann.

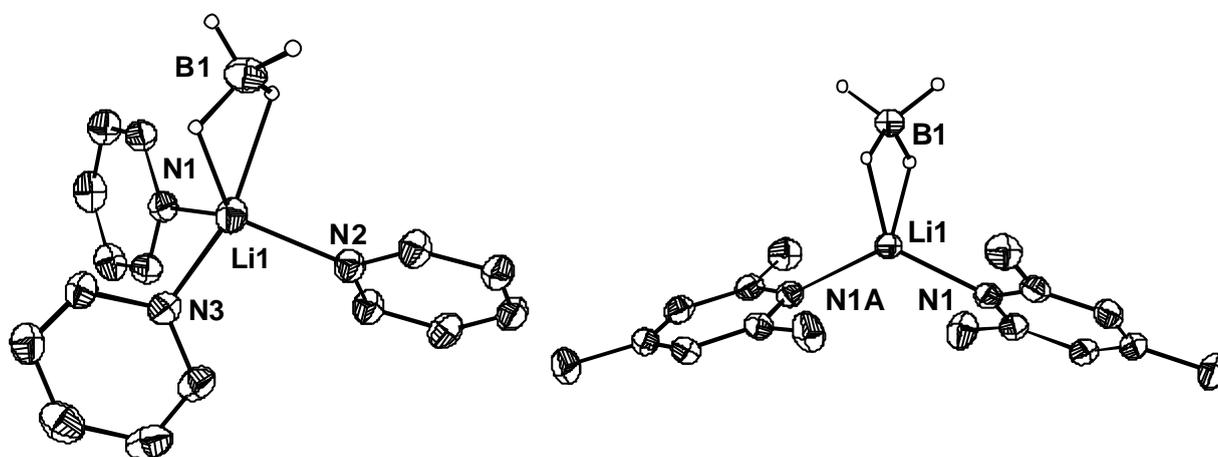


Abbildung 2: ORTEP-Darstellung für $\text{LiBH}_4 \cdot 3 \text{ py}$ (1) und $\text{LiBH}_4 \cdot 2 \text{ Collidin}$ (2)

Zu Beginn dieser Arbeit waren bereits die Komplexe $\text{LiBH}_4 \cdot 3 \text{ py}$ (1), $\text{LiBH}_4 \cdot 2 \text{ Collidin}$ (2) und $\text{LiBH}_4 \cdot 3$ (4-Benzylpyridin) (3) bekannt^[32,33]. In den ersten beiden Komplexen (Abbildung 2) liegt eine μ_2 -, im letzten eine μ_3 -Koordination der BH_4 -Gruppe vor. Eine geringe Änderung des Liganden kann somit zu einer beträchtlichen Änderung der Bindungssituation führen. Im folgenden wird untersucht, welchen Einfluss eine Variation des Liganden auf die Zusammensetzung des Solvates und die Koordination der BH_4 -Gruppe besitzt.

Die Verbindung $\text{LiBH}_4 \cdot 3$ (4-Picolin) (4.1 und 4.2) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei unabhängige Moleküle 4.1 und 4.2 (Abbildung 3 und Abbildung 4), die sich beide signifikant in der Bindung ihrer Tetrahydroborate unterscheiden. Im ersten Molekül liegt eine μ_3 -Koordination vor, im zweiten hingegen eine verzerrte μ_2 -Koordination.

Li1 – N1 2.100(4)

Li1 – N2 2.092(5)

Li1 – N3 2.095(4)

Li1 – B1 2.319(5)

B1 – H_t 1.09(4)B1 – H_b 1.16(4) (gemittelt)Li1 – H_b 2.13(3) (gemittelt)

B1 – Li1 – N1 113.1(2)

B1 – Li1 – N2 112.4(2)

B1 – Li1 – N3 116.4(3)

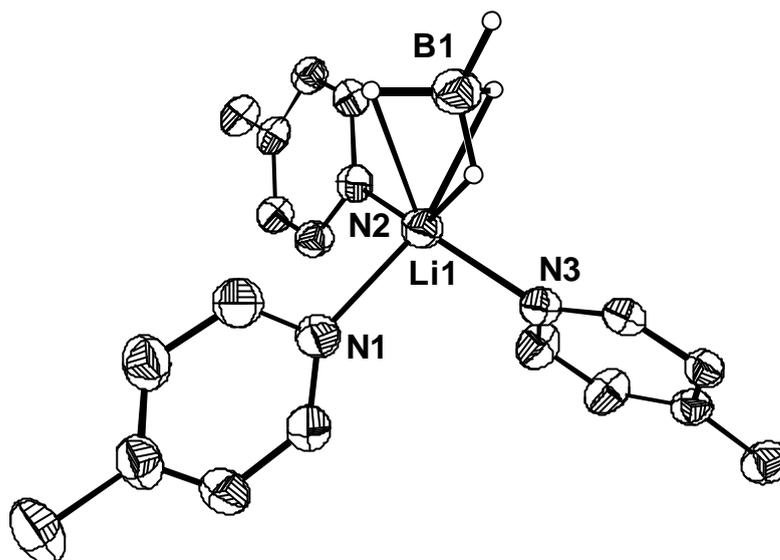


Abbildung 3: ORTEP-Darstellung, ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für $\text{LiBH}_4 \cdot 3$ (4-Picolin) (**4.1**)

Li1 – N1 2.086(4)

Li1 – N2 2.079(5)

Li1 – N3 2.078(4)

Li1 – B1 2.381(5)

B1 – H_t 1.08(4)B1 – H_{t/b} 1.07(4)B1 – H_b 1.15(4) (gemittelt)Li1 – H_{t/b} 2.36(4)Li1 – H_b 2.20(3) (gemittelt)

B2 – Li2 – N4 114.6(2)

B2 – Li2 – N5 118.1(2)

B2 – Li2 – N6 106.5(2)

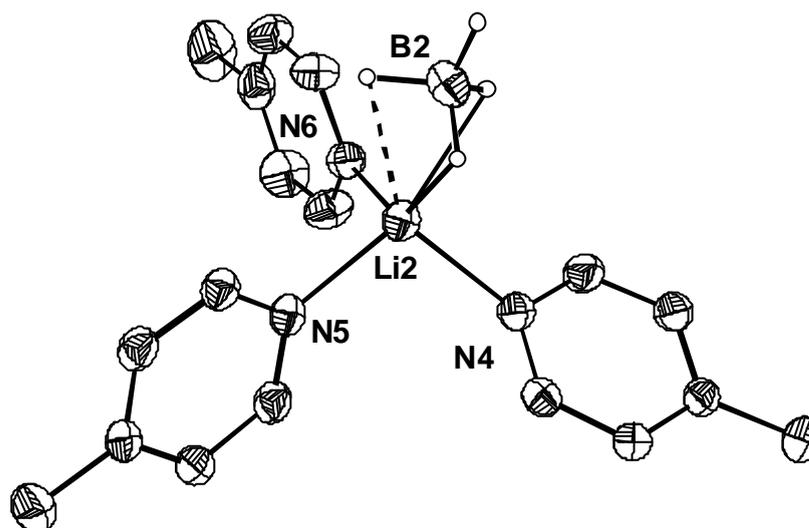


Abbildung 4: ORTEP-Darstellung, ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für $\text{LiBH}_4 \cdot 3$ (4-Picolin) (**4.2**)

Molekül **4.1** mit der μ_3 -gebundenen BH_4 -Gruppe weist im Vergleich zu **4.2** einen geringfügig längeren Lithium-Stickstoff-Abstand ($0.015(7)$ Å im Mittel) und einen beträchtlich kürzeren Lithium-Bor-Abstand ($0.062(7)$ Å) auf. Die Unterschiede zeigen sich auch in den Bindungslängen der Wasserstoffatome. So ist in **4.1** die Bindungslänge des terminalen Wasserstoffatoms zum Boratom verkürzt, verglichen mit den verbrückenden Wasserstoffatomen H_b . Im **4.2** werden hingegen zwei kurze Bor-Wasserstoff-Abstände für die nicht-koordinierenden Wasserstoffatome (H_t und $\text{H}_{t/b}$) gefunden. Das Wasserstoffatom, das eine Zwischenstellung zwischen terminal und verbrückend einnimmt ($\text{H}_{t/b}$), weist auch einen

längeren Abstand zum Lithiumatom auf. Das Picolin hingegen, das an dieser Seite an das Lithiumatom koordiniert (mit Stickstoffatom N6), besitzt einen deutlich kleineren Winkel zu dem Tetrahydroborat als die anderen Picolinringe. Dies zeigt, dass der Platzbedarf des Tetrahydroborates auf dieser Seite deutlich geringer ist und stellt einen weiteren Hinweis auf die μ_2 -Koordination der BH_4 -Gruppe dar. In $\text{LiBH}_4 \cdot 3 \text{ py}$ (**1**) (Abbildung 2), das eine unverzerrte μ_2 -Koordination aufweist, finden sich im Vergleich zu **4.2** ein noch größerer Lithium-Bor-Abstand (2.402(7) Å) und zwei verkleinerte Winkel (108.6(2)°/ 109.8(2)°).

Wird der sterische Anspruch des Pyridinliganden durch die Verwendung von 2-Picolin erhöht, so wird $\text{LiBH}_4 \cdot 2$ (2-Picolin) (**5**) erhalten. Verbindung **5** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit 2 Molekülen pro Elementarzelle. Im Festkörper liegt **5** dimer mit einer $2\mu_1^1, \mu_1^2$ -Koordination der BH_4 -Gruppe vor. Dies bedeutet, dass zwei Wasserstoffatome jeweils an ein Lithiumatom koordinieren und ein Wasserstoffatom beide Lithiumatome verbrückt.

Li1 – N1 2.121(4)

Li1 – N2 2.095(4)

B1 – Li1 2.517(4)

B1 – Li1A 2.518(4)

Li1 – Li1A 3.369(8)

B – H 1.12(1) – 1.18(1)

Li – H 1.96(1) – 2.13(1)

N1 – Li1 – N2 110.2(2)

Li1 – B1 – Li1A 84.0(2)

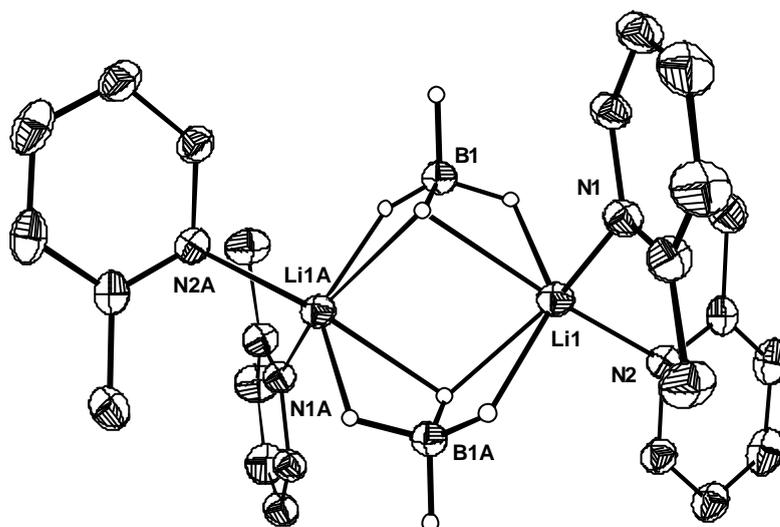


Abbildung 5: ORTEP-Darstellung, ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für $\text{LiBH}_4 \cdot 2$ (2-Picolin) (**5**)

Bei Verwendung von 2-Benzylpyridin, dessen sterischer Anspruch erneut größer ist, wird $\text{LiBH}_4 \cdot 2$ (2-Benzylpyridin) (**6**) erhalten. Verbindung **6** (Abbildung 6) kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Da sich diese im Rahmen der Standardabweichung kaum voneinander unterscheiden, wird nur ein Molekül diskutiert.

Li1 – N1 2.136(8)

Li1 – N2 2.140(8)

B1 – Li1 2.44(1)

B1 – Li1A 2.57(1)

Li1 – Li1A 3.27(1)

B – H 1.11(3) – 1.17(3)

Li – H 1.98(3) – 2.25(3)

N1 – Li1 – N2 103.8(3)

Li1 – B1 – Li1A 81.5(4)

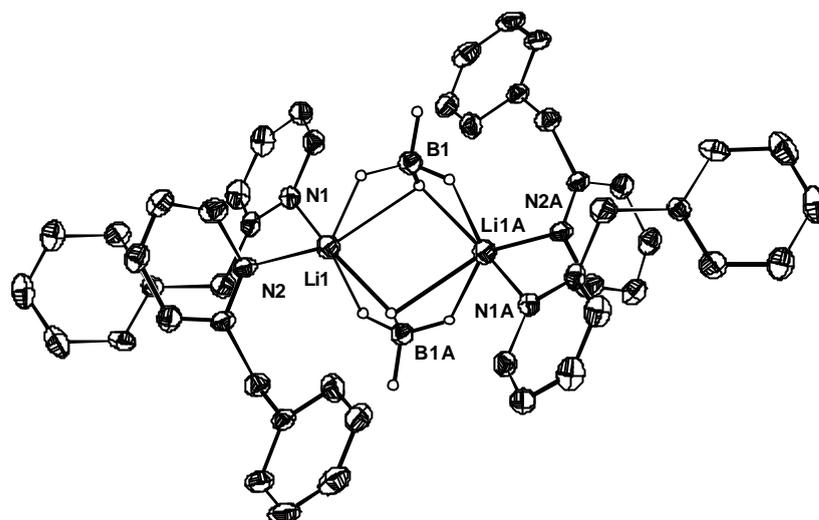


Abbildung 6: ORTEP-Darstellung, ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für $\text{LiBH}_4 \cdot 2$ (2-Benzylpyridin) **6**

Verbindung **6** besitzt das gleiche Koordinationsschema wie **5**. Diese Koordination wird bei Lithiumtetrahydroboraten häufiger beobachtet. $\text{LiBH}_4 \cdot \text{tmeda}$ ^[34], $\text{LiBH}_4 \cdot [\text{H}_2\text{C}(3,5\text{-Mepz})_2]$ ^[27], $\text{LiBH}_4 \cdot (4,4'\text{-Me}_2\text{bipy})$ ^[27], $\text{LiBH}_4 \cdot \text{tmt}$ ^[24] und $\text{LiBH}_4 \cdot 2 \text{NHBzl}_2$ ^[32] besitzen eine analoge Struktur. Die Lithium-Lithium-Abstände variieren in diesen Verbindungen zwischen 3.2 Å und 3.4 Å. Der $(\text{LiBH}_4)_2$ -Kern dieser Strukturen kann wie bei Verbindung **5** sehr symmetrisch aufgebaut sein oder wie bei **6** eher asymmetrisch. Die Asymmetrie in Verbindung **6** zeigt sich durch unterschiedliche Bor-Lithium-Abstände.

Tabelle 1 fasst die Ergebnisse der sechs bekannten Lithiumtetrahydroborat-Strukturen mit Pyridinderivaten zusammen. Sogar der bidentate Ligand $(4,4'\text{-Me}_2\text{bipy})$ ^[27] lässt sich in das Schema als Ligand mit mittlerem sterischen Anspruch einreihen. Da bisher noch keine Röntgenstrukturen mit *meta*-substituierten Pyridinen bekannt sind, können diese nicht eingeordnet werden.

Tabelle 1: Übersicht über die Zusammensetzung von Pyridinsolvaten des LiBH_4

Sterischer Anspruch des Pyridinliganden	Zusammensetzung des Solvates und Koordination der BH_4 -Gruppe
gering (Pyridin oder <i>para</i> -substituierte Pyridine)	drei Liganden; μ_2 - oder μ_3 -Koordination
mittel (einfach <i>ortho</i> -substituierte Pyridine)	zwei Liganden; Ausbildung eines Dimeres mit $2\mu_1^1, \mu_1^2$ -Koordination
hoch (zweifach <i>ortho</i> -substituierte Pyridine)	zwei Liganden; μ_2 -Koordination

Wird dieses Konzept auf andere monodentate Stickstoffliganden ausgedehnt, so ist Dibenzylamin als Ligand mit mittlerem sterischen Anspruch zu werten. Tatsächlich liegt $\text{LiBH}_4 \cdot 2$ Dibenzylamin^[32] im Festkörper als Dimeres mit $2\mu_1^1, \mu_1^2$ -Koordination des Tetrahydroborates vor.

Anilin hingegen stellt einen Liganden mit geringem Platzbedarf dar. Beim Abkühlen einer Lösung von Lithiumtetrahydroborat in Anilin werden farblose Nadeln der Zusammensetzung $\text{LiBH}_4 \cdot 3$ Anilin (**7**) erhalten. Die Verbindung **7** (Abbildung 7) kristallisiert in der Raumgruppe $R3$ mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Da die beiden Moleküle sehr ähnliche Bindungsparameter aufweisen, wird nur ein Molekül diskutiert.

Li1 – N1 2.135(2)

Li1 – B1 2.279(6)

Li1 – H12 1.96(4)

B1 – H11 0.86(5)

B1 – H12 1.10(4)

N1 – Li1 – N1A 102.1(1)

N1 – Li1 – B1 116.1(1)

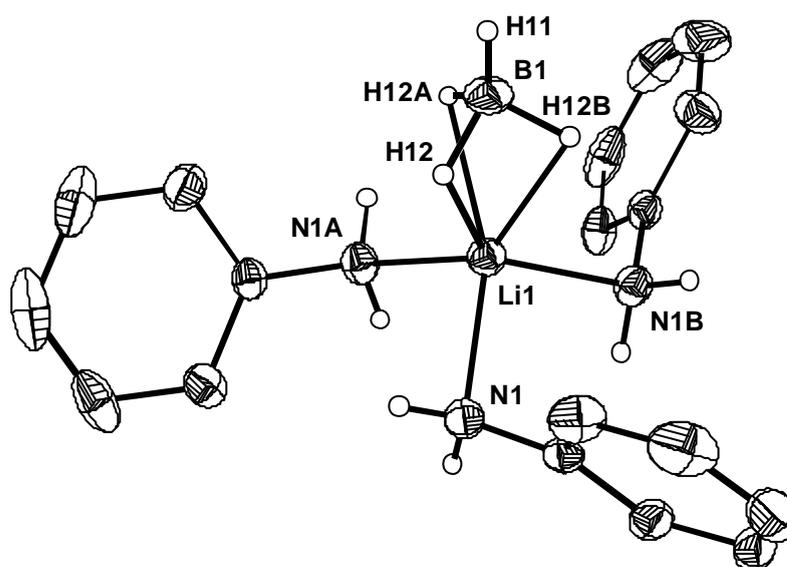


Abbildung 7: ORTEP-Darstellung, ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für $\text{LiBH}_4 \cdot 3$ Anilin (**7**)

Wie in Tabelle 1 vorhergesagt, wird das Lithiumion von drei Anilinmolekülen solvatisiert. Die BH_4 -Gruppe tritt als tridentater Ligand auf. Da durch das Molekül eine dreizählige Drehachse verläuft, auf der die Atome Li1, B1 und H11 liegen, wird das Tetrahydroborat durch die Kristallsymmetrie zu einer völlig unverzerrten μ_3 -Koordination gezwungen. Das terminale Wasserstoffatom H11 weist im Vergleich zu dem bindenden Wasserstoffatom H12 einen um $0.24(6) \text{ \AA}$ verkürzten Abstand zum Boratom auf. Da Wasserstoffatome durch Röntgenstrukturanalyse nur ungenau lokalisiert werden können^[35], ist selten wie in **7** ein signifikanter Unterschied in den Bindungslängen erkennbar.

Solvate des Lithiumtetrahydroborates mit primären Aminen sind bislang kaum röntgenstrukturell charakterisiert worden. Nur von der Verbindung $3\text{LiBH}_4 \cdot 4 \text{ }^t\text{BuNH}_2$ ^[24] ist die Festkörperstruktur bekannt. Das Problem bei der Darstellung solcher Verbindungen liegt in der hohen Flüchtigkeit der meisten primären Amine. Dies führt zu Kristallen, die meist schon im trockenen Stickstoffstrom verwittern und damit schwer zuverlässig zu analysieren sind.

Im Falle von Ethylendiamin und Diethylentriamin kommt ein weiteres Problem hinzu. Die Löslichkeit des Lithiumtetrahydroborates ist in diesen Aminen sehr hoch und die Amine sind nicht mit unpolaren Lösemitteln mischbar. Eine Kristallisation gelingt nur in Pyridin als Lösemittel mit einem Äquivalent des entsprechenden Amins.

$\text{LiBH}_4 \cdot 2 \text{ en}$ (**8**) (Abbildung 8) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit 4 Molekülen pro Elementarzelle. An jedes Lithiumatom koordinieren drei Ethylendiaminmoleküle, von denen eines das Lithiumatom chelatisiert, die anderen beiden zu zwei weiteren Lithiumatomen koordinieren. Daraus resultiert eine Kettenstruktur mit isolierten Tetrahydroboraten. Dies ist das erste Mal, dass für ein LiBH_4 -Solvat isolierte Tetrahydroborationen nachgewiesen werden konnten.

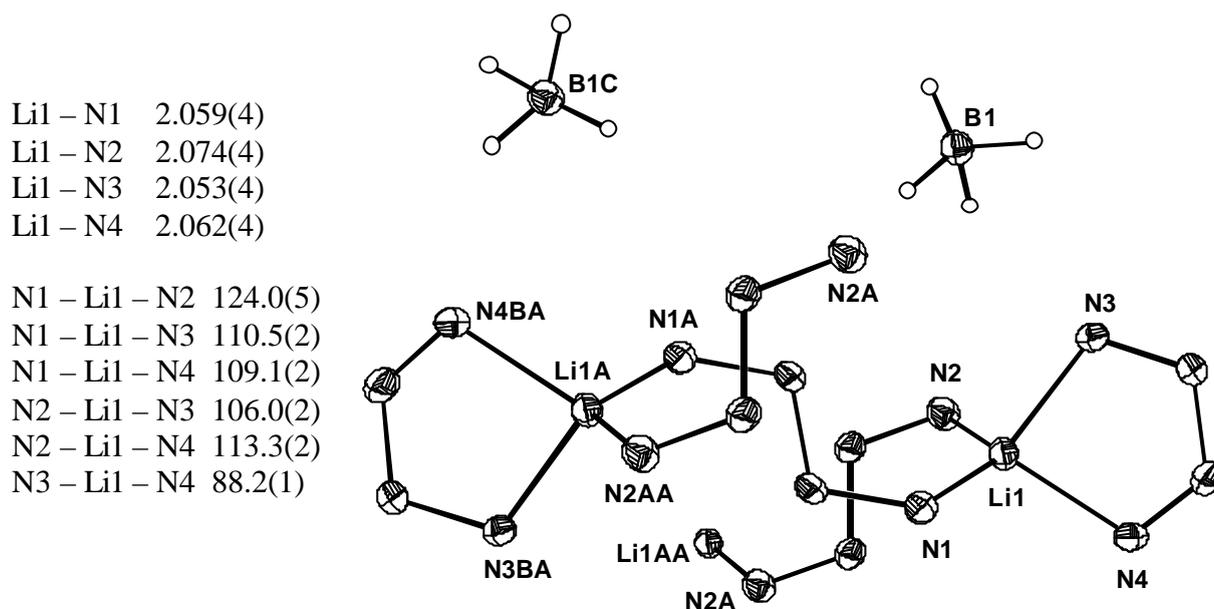


Abbildung 8: ORTEP-Darstellung, ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für $\text{LiBH}_4 \cdot \text{dien}$ (**8**)

Eine andere Struktur besitzt hingegen $\text{LiBH}_4 \cdot \text{dien}$ (**9**) (Abbildung 9), welches in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn* kristallisiert. In Verbindung **9** koordinieren zwei Stickstoffatome des tridentaten Liganden an ein Lithiumatom. Das dritte Stickstoffatom verbrückt zu einem weiteren Lithiumatom. Dies führt wie bei **8** zu einer Kettenstruktur, nur diesmal mit μ_3 -koordinierendem Tetrahydroborat.

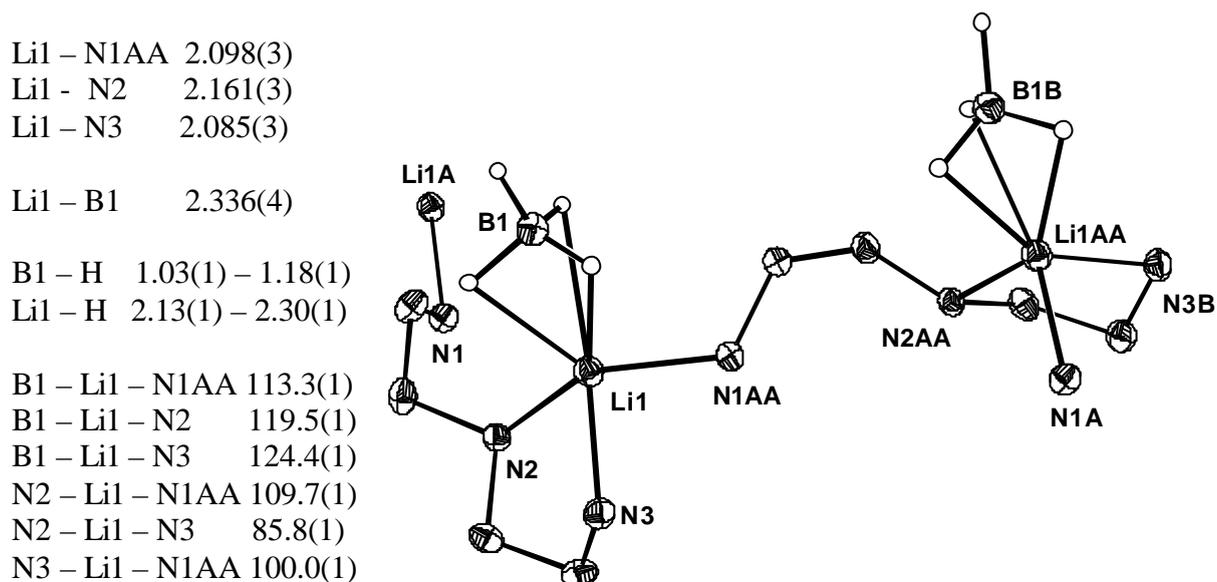


Abbildung 9: ORTEP-Darstellung, ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für $\text{LiBH}_4 \cdot \text{dien}$ (**9**)

Eine völlig unerwartete Struktur weisen die aus Piperidin erhaltenen Kristalle mit der Zusammensetzung $3 \text{LiBH}_4 \cdot 8 \text{Piperidin}$ (**10**) (Abbildung 10 und Abbildung 11) auf. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. In der asymmetrischen Einheit findet sich ein monomerer (**10.1**) und ein dimerer (**10.2**) Komplex. Zu jedem dieser Moleküle findet sich noch ein weiteres unabhängiges Molekül, so dass die Zusammensetzung der asymmetrischen Einheit $6 \text{LiBH}_4 \cdot 16 \text{Piperidin}$ lautet. Von den 16 Piperidin-Molekülen sind drei stark fehlgeordnet und konnten deshalb nach Auflösung der Splittlagen nur mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert werden.

Die Diskussion wird auf die am wenigsten fehlgeordneten Moleküle beschränkt. Obwohl die zu den Boratomen bindenden Wasserstoffe gefunden werden, treten besonders bei den fehlgeordneten Molekülen zum Teil große Thermalparameter auf. Deshalb wird auf die Diskussion von Wasserstoff-Bindungslängen verzichtet.

Li1 – N1 2.160(8)

Li1 – N2 2.166(7)

Li1 – N3 2.206(6)

Li1 – B1 2.387(7)

B1 – Li1 – N1 111.6(3)

B1 – Li1 – N2 112.5(3)

B1 – Li1 – N3 115.4(3)

N1 – Li1 – N2 107.2(3)

N1 – Li1 – N3 113.7(3)

N2 – Li1 – N3 95.0(3)

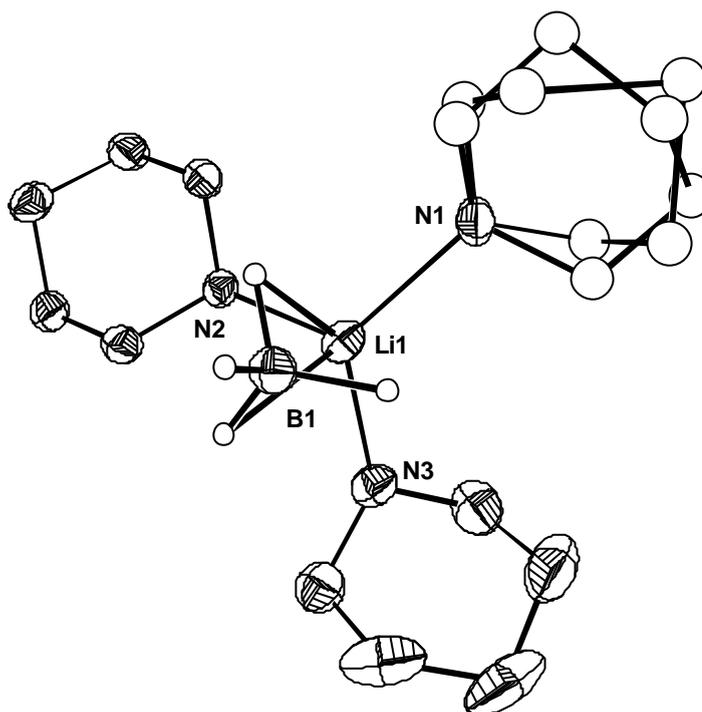


Abbildung 10: ORTEP-Darstellung, ausgewählte Bindungslängen (\AA) und Bindungswinkel ($^\circ$) für $\text{LiBH}_4 \cdot 3 \text{Piperidin}$ (**10.1**)

N4 – Li2 2.103(8)
 N5 – Li2 2.122(6)
 N6 – Li2 2.101(6)
 N7 – Li3 2.042(7)
 N8 – Li3 2.110(8)

Li2 – B2 2.433(7)
 Li3 – B2 2.777(7)
 Li3 – B3 2.402(8)

B3 – Li3 – B2 111.8(3)
 Li3 – B2 – Li2 138.8(3)

N4 – Li2 – B2 111.8(3)
 N5 – Li2 – B2 113.3(3)
 N6 – Li2 – B2 109.3(3)
 N7 – Li3 – B2 100.6(3)
 N8 – Li3 – B2 89.4(3)
 N7 – Li3 – B3 109.7(3)
 N8 – Li3 – B3 125.7(3)

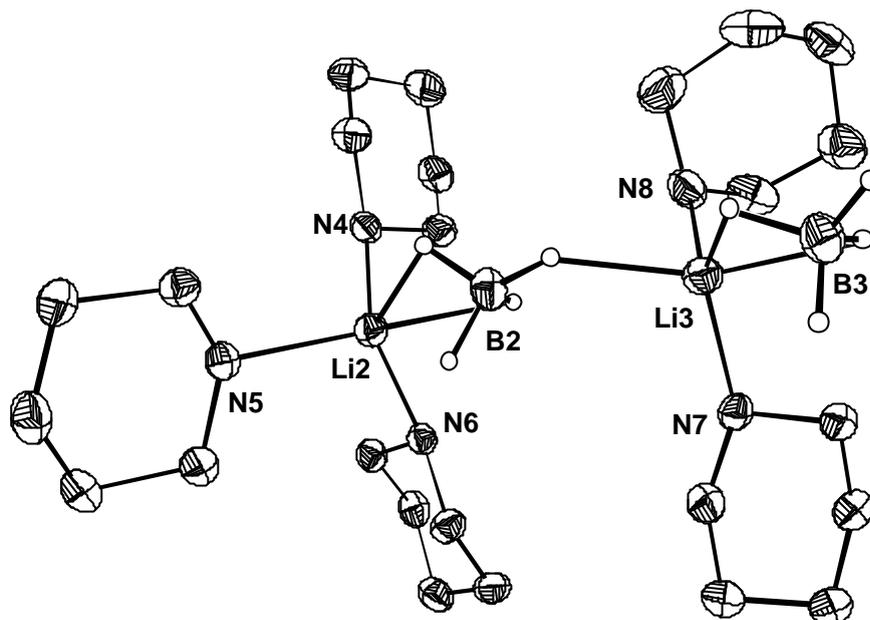


Abbildung 11: ORTEP-Darstellung, ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für 2 $\text{LiBH}_4 \cdot 5$ Piperidin (**10.2**)

Das monomere Molekül **10.1** (Abbildung 10) weist eine verzerrte μ_2 -Koordination des Tetrahydroborates auf und entspricht der nach Tabelle 1 vorhergesagten Molekülstruktur. Im zweiten Molekül **10.2** (Abbildung 11) verdrängt das Tetrahydroborat-Ion einen Piperidinring von Lithiumatom Li3, so dass ein Dimer resultiert. Verbindung **10.2** kann als Zwischenstufe zwischen dem monomeren Komplex mit drei Solvatmolekülen und dem dimeren Komplex mit vier Solvatmolekülen betrachtet werden. Der gemittelte Lithium-Stickstoff-Abstand (Li1 2.177 Å, Li2 2.108 Å, Li3 2.076 Å) nimmt von Lithiumatom Li1 zu Li3 ab. Deshalb wird an Lithiumatom Li1 im Vergleich zu Li2 ein um 0.046(9) Å verkürzter Bor-Lithium-Abstand gefunden. Das Tetrahydroborat des Boratoms B2 zeigt eine ungewöhnliche μ_2^1, μ_1^1 -Koordination, die bislang für Lithiumtetrahydroborate unbekannt war. Aufgrund der zwischen Li2 und B2 vorliegenden μ_1 -Koordination, wird der bisher längste in Lithiumtetrahydroboraten gemessene Lithium-Bor-Abstand von 2.777(7) Å beobachtet.

Bei der Umsetzung von Lithium-*N*-methylanilid mit $\text{BH}_3\text{-thf}$ (Kapitel 4.1) entsteht als Nebenprodukt Lithiumtetrahydroborat. Nach Zugabe von eineinhalb Äquivalenten dme wird $\text{LiBH}_4 \cdot \text{dme}$ (**11**) (Abbildung 12) in Form von farblosen Nadeln isoliert. Diese weisen die monokline Raumgruppe *Cc* auf.

Li1 – O1	2.052(4)
Li1 – O2	2.021(4)
Li1 – B1	2.377(6)
Li1 – B1AA	2.413(5)
B – H	1.07(1) – 1.18(1)
Li – H	2.02(1) – 2.15(1)
O1 – Li1 – O2	81.6(2)
B1 – Li1 – B1AA	126.0(2)
Li1 – B1 – Li1A	138.6(2)

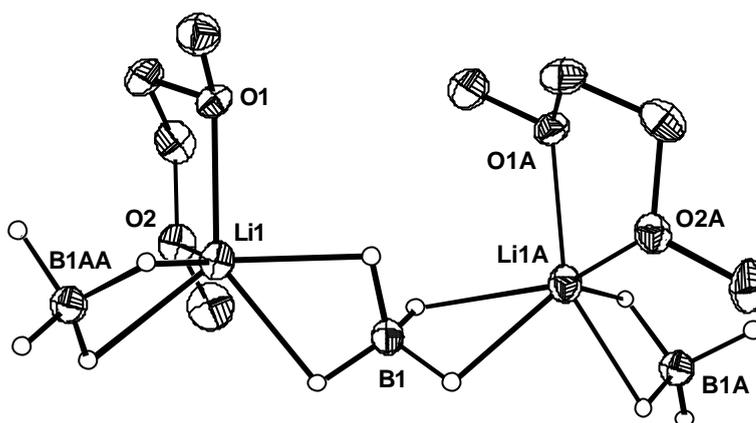


Abbildung 12: ORTEP-Darstellung, ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für $\text{LiBH}_4 \cdot \text{dme}$ (**11**)

In Verbindung **11** (Abbildung 12) verbrückt das Tetrahydroborat zwei Lithiumatome durch eine $2\mu_2^1$ -Koordination. Das gleiche Koordinationsschema liegt auch in $\text{LiBH}_4 \cdot \text{Dioxolan}$ ^[29,36] (**12**) (Abbildung 13) vor. Die Bor- und Lithiumatome in **12** besitzen eine ähnliche Umgebung wie in **11**. Jedoch liegt in **12** eine dreidimensionale Struktur vor, da jedes Dioxolan Molekül zwei LiBH_4 -Ketten über Li-O Kontakte verbrückt. Ein Vergleich der Strukturen zeigt, dass *dme* aufgrund des kleinen Bisswinkels (O1-Li1-O2) von nur 82° ein schlechterer Donor als Dioxolan ist. In **12** ist der O-Li-O-Winkel um gemittelte 14° größer und der Lithium-Sauerstoff-Abstand um $0.025(5)$ Å kleiner. Da das Lithiumatom in **11** somit schlechter durch die Sauerstoffatome solvatisiert wird, weist es im Mittel einen um $0.043(7)$ Å verkürzten Lithium-Bor-Abstand auf. Dies verdeutlicht wie schwer es ist, einen sinnvollen Ionenradius für das Tetrahydroborat zu bestimmen, da selbst geringe Änderungen in der Solvataion des Kations zu drastischen Veränderungen der Tetrahydroborat-Metall-Bindungslänge führen können.

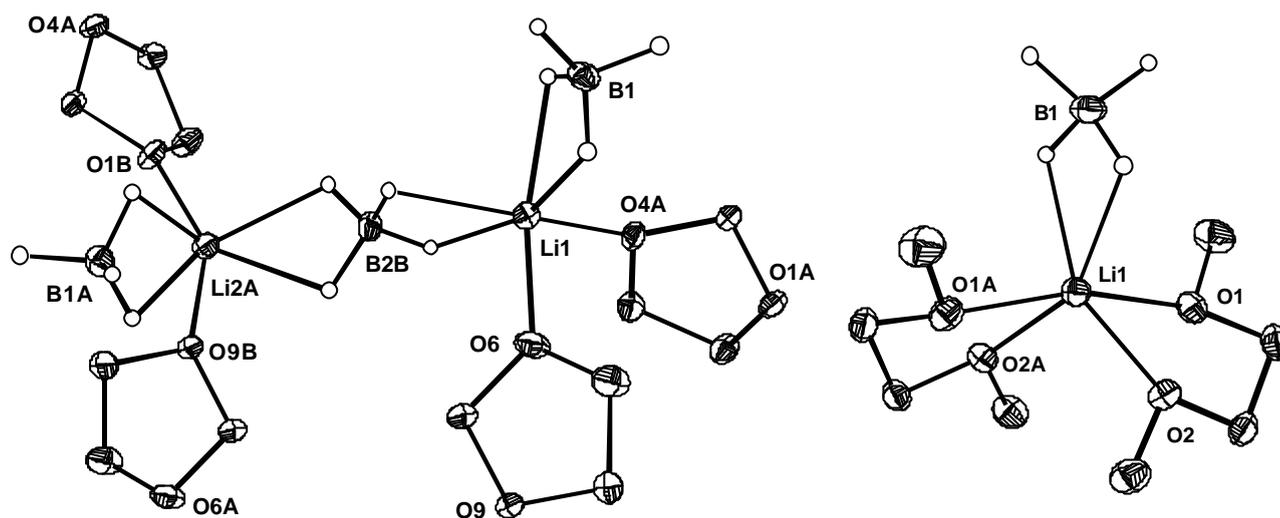


Abbildung 13: ORTEP-Darstellung für $\text{LiBH}_4 \cdot \text{Dioxolan } 12^{[29]}$ und $\text{LiBH}_4 \cdot 2 \text{ dme } 13^{[24]}$

H. H. Giese ^[24,36] konnte aus dme als Lösemittel Kristalle der Zusammensetzung $\text{LiBH}_4 \cdot 2 \text{ dme}$ (**13**) (Abbildung 13) isolieren. Im Gegensatz zu **11** liegt hier eine monomere Verbindung vor, in der das Lithiumion durch zwei dme Moleküle und ein μ_2 -koordinierendes BH_4^- komplexiert wird. Der mittlere Lithium-Sauerstoff-Abstand ist in **13** um $0.059(4) \text{ \AA}$, der mittlere Bor-Lithium-Abstand um $0.075(7) \text{ \AA}$ länger als in **11**. Diese Verlängerung ist hauptsächlich auf die Erhöhung der Koordinationszahl des Lithiumatoms von vier auf fünf zurückzuführen.

Werden Lithiumtetrahydroborat-Solvate mit stickstoff- und sauerstoffhaltigen Liganden miteinander verglichen, so fällt auf, dass stickstoffhaltige Solvate häufig zu einer dimeren Struktur führen. Die Verwendung von sauerstoffhaltigen Liganden führt entweder zu einer monomeren oder einer polymeren Struktur. Das bei stickstoffhaltigen Solvaten sehr häufig beobachtete Koordinationsschema $2 \mu_1^1, \mu_2^1$ ist bislang bei sauerstoffhaltigen Liganden nicht aufgetreten. Lediglich bei $\text{LiBH}_4 \cdot \text{OEt}_2^{[24,36]}$ wird dieses Strukturelement als Ausschnitt aus einem Doppelstrang gefunden. Für diesen Befund gibt es bislang noch keine Erklärung.

1.3 Vergleich der Strukturen von Lithiumtetrahydroboraten mit Lithiumhalogeniden

Das Tetrahydroborat-Ion weist viele Ähnlichkeiten zu den Halogenid-Ionen auf. Es besitzt fast kugelsymmetrische Ladungsverteilung, kein Dipolmoment und vergleichbare Ionenradien (Cl^- : 1.72 Å; Br^- : 1.88 Å; I^- : 2.10 Å; BH_4^- : 1.93 Å³⁷). Aus diesen Gründen sollten die Halogenide und Tetrahydroborate vergleichbare Solvatstrukturen aufweisen, wie es beispielsweise bei $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 8 \text{ dmsO}$ ^[28] und $\text{MgBr}_2 \cdot 8 \text{ dmsO}$ ^[38] gefunden wird. Bei Lithiumhalogeniden häufig beobachtete Solvatstrukturen (Tabelle 2) sind in Abbildung 14 wiedergegeben.

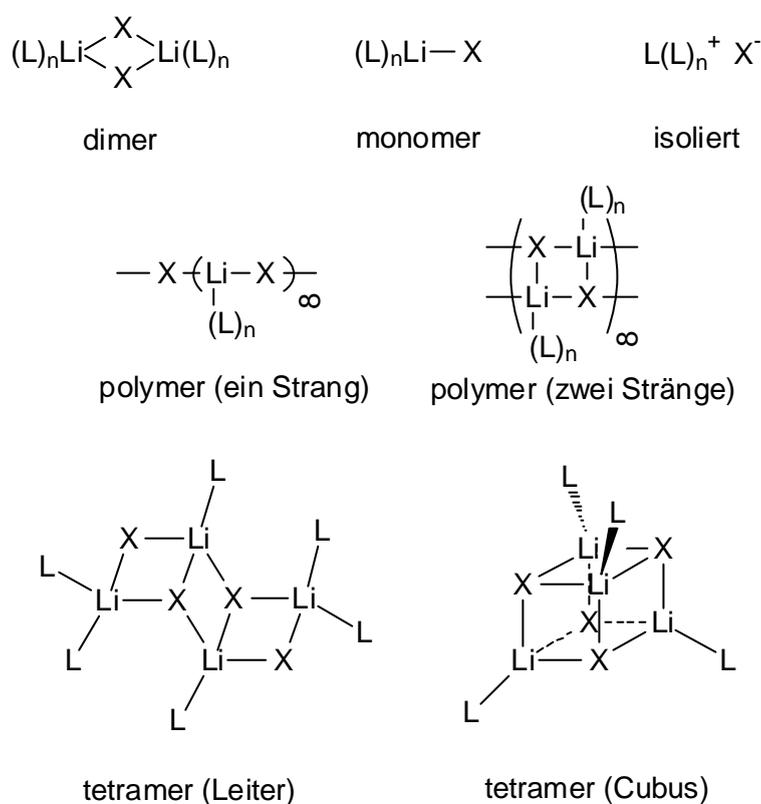


Abbildung 14: Häufig auftretende Lithiumhalogenidstrukturen

Es gibt einige Solvate des LiCl , die keine der in Abb 14 angegebenen Strukturen aufweisen. Diese werden in Tabelle 2 als „komplex“ bezeichnet und sind aus Gründen der Vollständigkeit aufgeführt. Zum Vergleich sind die Strukturen der Lithiumtetrahydroborate in der dritten Spalte angegeben.

Tabelle 2 : Vergleich von Lithiumhalogeniden mit Lithiumtetrahydroboraten

Lithiumhalogen	Struktur	Lit	Lithiumtetrahydroborat	Struktur	Lit
LiCl·thf	polymer ^a	39			
LiBr·thf	polymer ^a	40			
LiCl·2 thf	dimer	41/42			
LiBr·2 thf	dimer	43			
LiI·3 thf (18)	monomer	44/45/ d.A.	LiBH ₄ ·3 thf	monomer	24
LiI·2 Dioxan	monomer ^b	46			
LiCl·2 dme / LiBr·2 dme	monomer	47	LiBH ₄ ·2 dme (13)	monomer	24
LiI·2 dme	monomer	48	LiBH ₄ ·dme (11)	polymer	d. A.
LiBr·2 Aceton	dimer	49			
LiCl·hmpt	tetramer ^c	50			
LiBr·1.5 hmpt	monomer ^d	51			
LiCl·dmf·0.5 H ₂ O	komplex	52			
LiCl·12-Krone-4	monomer	53			
LiCl·tmeda	dimer	54/55/ 56	LiBH ₄ ·tmeda	dimer	34
LiBr·tmeda	dimer	58/57			
LiI·tmeda	dimer	58			
LiCl·0.67 tmeda	komplex	58			
LiI·2 tmeda	isoliert	58			
LiCl·0.75 pmdta	komplex	59			
LiBr·pmdta	dimer	60			
LiI·pmdta	monomer	59	LiBH ₄ ·pmdta	monomer	29
LiI·pmdta·H ₂ O	isoliert	61			
LiCl·2 Acetonitril	polymer ^e	54			
LiBr·2 Acetonitril	dimer	62			
LiI·4 Acetonitril	isoliert	62			
LiBr·3 py / LiI·3 py	monomer	63	LiBH ₄ ·3 Pyridin (1)	monomer	32

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Lithiumhalogen	Struktur	Lit	Lithiumtetrahydroborat	Struktur	Lit
LiCl·2 py·2 H ₂ O	monomer	64			
LiCl·3 (4- <i>tert</i> -Butylpyridin)	monomer	65	LiBH ₄ ·3 (4-Picolin) (4);	monomer	d. A. 32
LiBr·3 (4- <i>tert</i> -Butylpyridin)	monomer	65	LiBH ₄ ·3 (4-Benzyl		
LiI·3 (4- <i>tert</i> -Butylpyridin)	monomer	65	pyridin) (3)		
LiBr·1.5 (2,6-Dimethylpyridin)	tetramer ^f	66	LiBH ₄ ·2(2,4,6-Collidin) (2)	monomer	32
LiI·2 (2,6-Dimethylpyridin)	dimer	66			
LiI·1.5 (2,4,6-Collidin)	tetramer ^f	63			
LiBr·2 Chinolin	dimer	63	LiBH ₄ ·2 (2-Picolin) (5)	dimer	d. A.
LiI·3 Chinolin	monomer	65			
LiI·2 2-Methylchinolin	dimer	63			
LiBr·2 1,10-Phenanthrolin	monomer	67			
LiBr·Bipyridin·Isopropanol	monomer	68			
LiI·3 en	isoliert	69/70			
LiBr·en	polymer ^e	70			
LiI·en	polymer ^e	70			
LiI·2en (14a)/ LiBr·2en (14b)	isoliert ^b	d. A.	LiBH ₄ ·2 en (8)	isoliert ^b	d. A.
LiI·dien·py (15)	isoliert ^b	d. A.	LiBH ₄ ·dien (9)	monomer ^b	d. A.
LiI·1.5 tmt·0.5 H ₂ O (17)	komplex	d. A.			

^a Polymere Struktur mit zwei Strängen

^b Polymere Struktur durch verbrückendes Solvat

^c Tetramere Cubus-Struktur

^d Dimere Struktur durch verbrückendes Solvat

^e Polymere Struktur mit einem Strang

^f Tetramere Leiter-Struktur

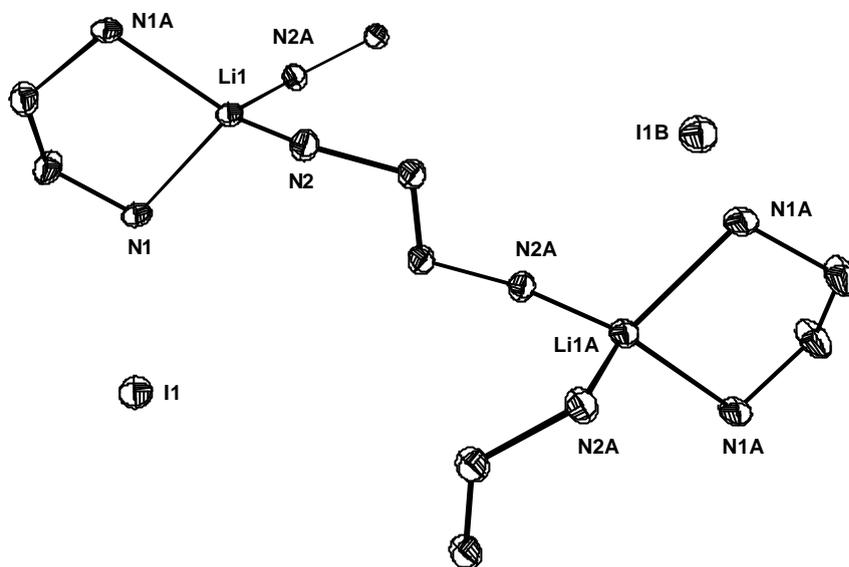
Zu den Verbindungen LiBH₄·2 en (**8**) und LiBH₄·dien (**9**) aus Kapitel 1.2 (Abbildung 8 und Abbildung 9) sind noch keine vergleichbaren Halogenidstrukturen bekannt. Deshalb wurde versucht, diese auf analoge Weise durch Kristallisation in Pyridin darzustellen. Da die Kristalle mit Lithiumiodid die höchste Kristallqualität aufwiesen, wurden hauptsächlich diese synthetisiert.

LiI·2 en (**14a**) (Abbildung 15) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* mit 4 Molekülen in der Elementarzelle. Aufgrund der höheren Symmetrie des Iodids (*K_h*) im Vergleich zum Tetrahydroborat (*T_d*) wird eine höher symmetrische Raumgruppe erhalten, in

der sowohl das Lithiumatom als auch das Iodid auf einer speziellen Lage liegen. Die sich ausbildende Kettenstruktur ist aber vergleichbar mit der von **7**. $\text{LiBr} \cdot 2$ en (**14b**) kristallisiert isotyp zu **14a**, so dass auf eine separate Darstellung verzichtet werden kann.

$\text{LiI} \cdot 2$ en (**14a**) :

Li1 – N1 2.09(1)
 Li1 – N2 2.065(7)
 N1 – Li1 – N1A 85.7(5)
 N1 – Li1 – N2 113.2(2)
 N1 – Li1 – N2A 107.8(2)
 N2 – Li1 – N2A 123.0(6)



$\text{LiBr} \cdot 2$ en (**14b**) :

Li1 – N1 2.04(1)
 Li1 – N2 2.074(8)
 N1 – Li1 – N1A 88.4(6)
 N1 – Li1 – N2 113.8(2)
 N1 – Li1 – N2A 108.2(2)
 N2 – Li1 – N2A 120.2(7)

Abbildung 15: ORTEP-Darstellung, ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für **14a** und **14b**

$\text{LiI} \cdot \text{dien}$ (**15**) (Abbildung 16) kristallisiert mit einem Molekül Pyridin in der Raumgruppe $P2_1/n$. Schon das unterschiedliche Kristallsystem von **15** (monoklin) und **9** (orthorhombisch) weist daraufhin, dass in diesem Fall keine vergleichbare Struktur zu erwarten ist. Die Lösung der Kristallstruktur zeigt, dass anstelle des Iodids ein Pyridin an das Lithiumatom koordiniert. Das Iodid ist im Vergleich zum Pyridin ein schlechterer Donor, so dass es im Gegensatz zu dem Tetrahydroborat verdrängt wird.

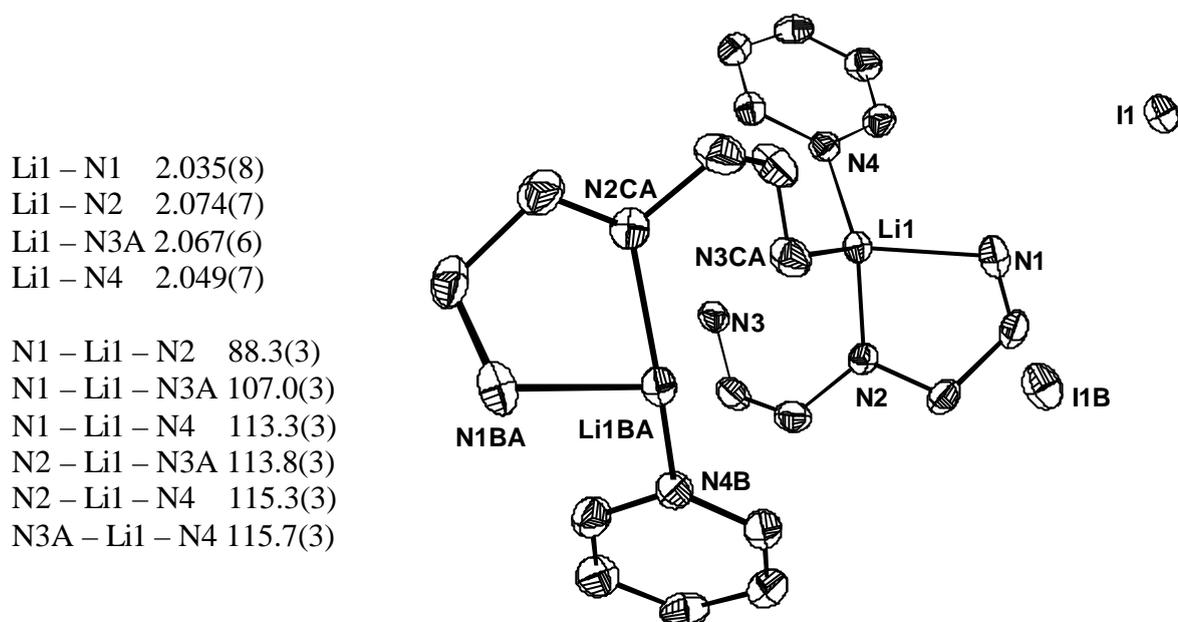
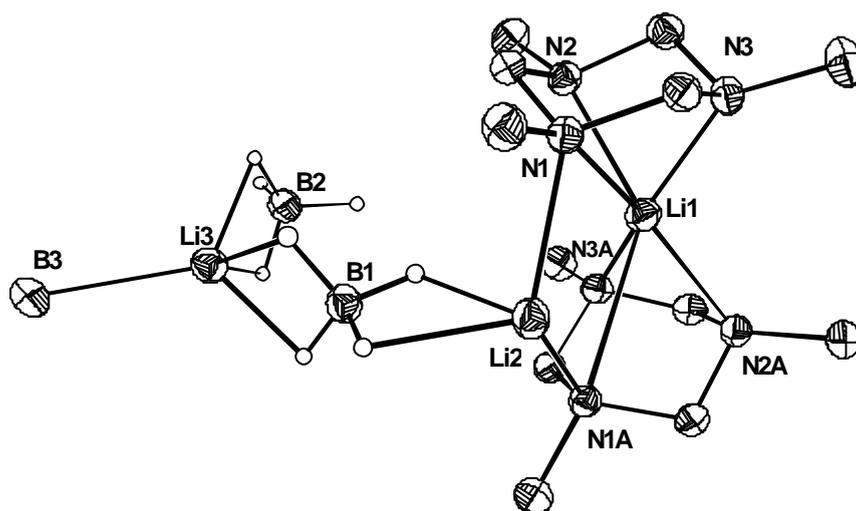


Abbildung 16: ORTEP-Darstellung, ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für $\text{Li} \cdot \text{dien} \cdot \text{Pyridin}$ (15)

Mit dem Chelatliganden tmt konnte *H.-H. Giese*^[24] mit Lithiumtetrahydroborat eine Verbindung $[\text{Li}(\text{tmt})_2 \cdot \text{Li}_2(\text{BH}_4)_3]$ (16) mit ungewöhnlicher Struktur (Abbildung 17) darstellen. Während ein Lithiumatom von zwei tmt-Gruppen komplexiert wird, bilden die beiden anderen Lithiumionen zusammen mit drei Tetrahydroboraten ein zweidimensionales Netzwerk. Das Lithiumatom Li3 wird dabei nur von Tetrahydroboraten umgeben.



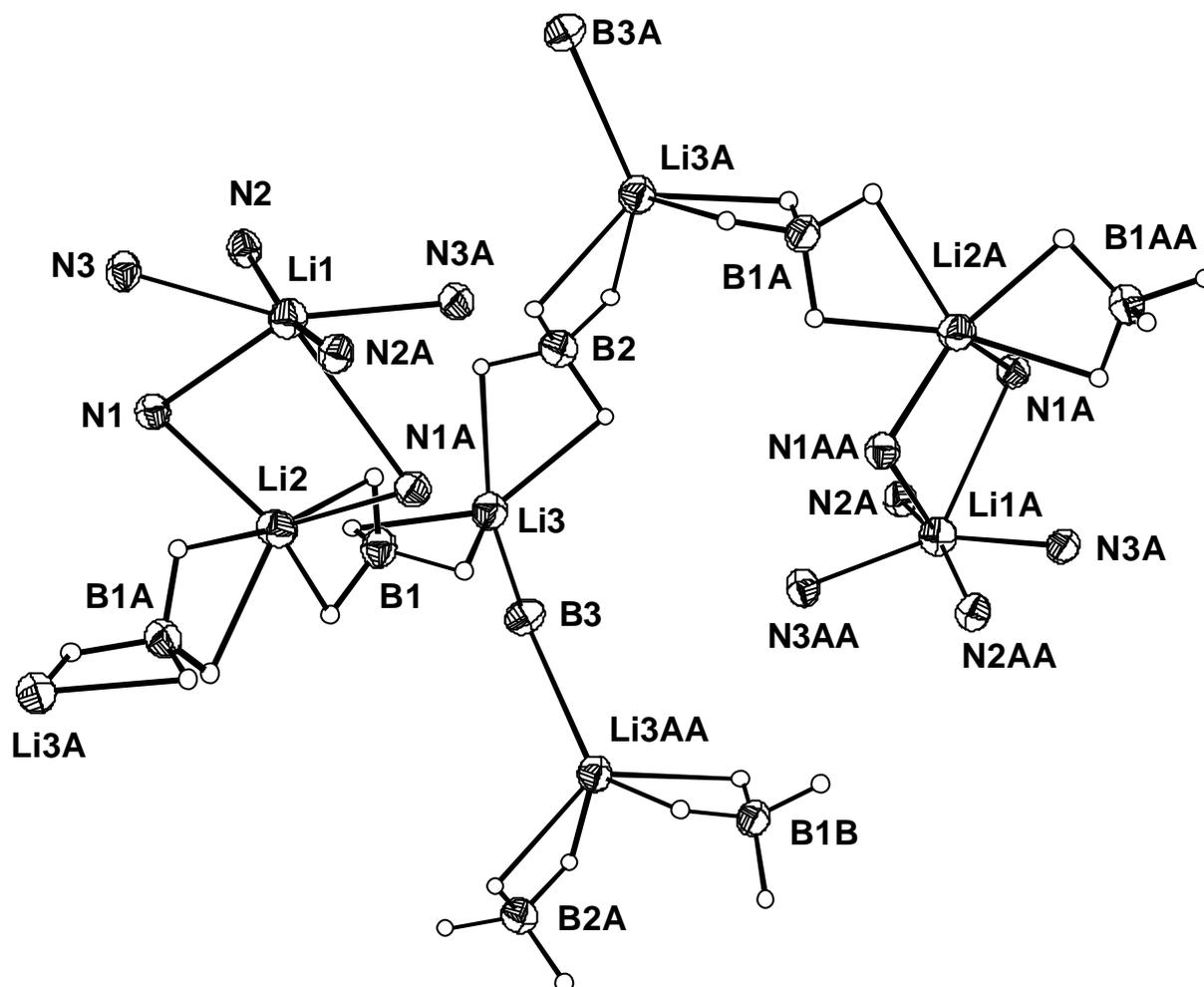


Abbildung 17: ORTEP-Darstellung für $\text{Li}(\text{tmt})_2 \cdot \text{Li}_2(\text{BH}_4)_3$ (**16**); oben: Asymmetrische Einheit (mit symmetrie generiertem tmt-Ring); unten: Ausschnitt aus der Netzstruktur (Die tmt-Gruppen sind nur durch die Stickstoffatome dargestellt.)

Bei dem Versuch, eine strukturell analoge Verbindung mit Lithiumiodid in Toluol darzustellen, wurden Kristalle der Zusammensetzung $2\text{LiI} \cdot 3\text{tmt} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**17**) erhalten. Zentrales Element dieser Verbindung ist ein Li-I-Li-O Vierring (Abbildung 18). Jedes Lithiumatom wird von einem Molekül tmt komplexiert und ein drittes Molekül tmt verbrückt die beiden Lithiumatome. Die Wasserstoffatome am Wassermolekül konnten nicht lokalisiert werden. Versuche, Verbindung **17** wasserfrei darzustellen, scheiterten.

Li1 – I1 2.98(1)
 Li2 – I1 2.88(1)
 Li1 – O1 1.98(1)
 Li2 – O1 2.04(1)

Li1 – I1 – Li2 61.0(3)
 I1 – Li1 – O1 98.0(4)
 I1 – Li2 – O1 99.5(4)
 Li1 – O1 – Li2 95.4(4)

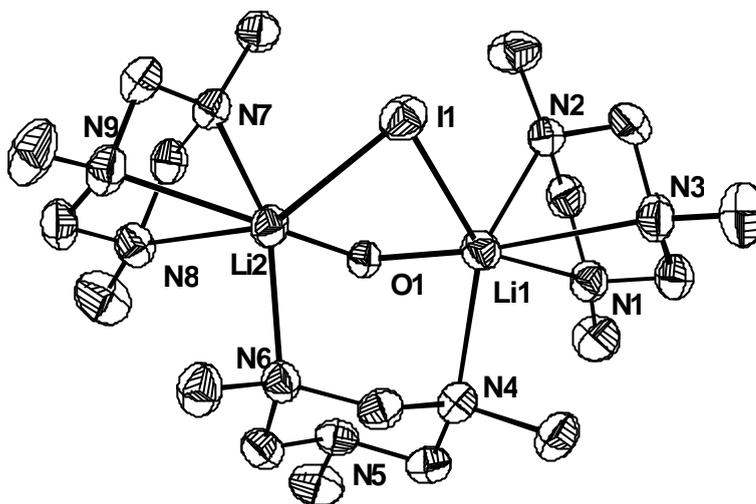


Abbildung 18: ORTEP-Darstellung, ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für 2 $\text{LiI} \cdot 3 \text{tmt} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**17**)

Bei dem Versuch, Lithiumiodid mit tmt in thf umzusetzen wurde eine neue Modifikation von $\text{LiI} \cdot 3 \text{thf}$ (**18**) (Abbildung 19) isoliert. Diese kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1cd$ und ist somit isotyp zu der von *H.-H. Giese*^[24] dargestellten Tetrahydroborat-Struktur $\text{LiBH}_4 \cdot 3 \text{thf}$. Die von *R. Waldhör*^[71] isolierte Verbindung $\text{LiI} \cdot 3 \text{thf}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. In den Bindungsparametern unterscheiden sich die beiden Modifikationen nur geringfügig.

	monoklin	tetragonal 18
Li1 – I1	2.741(7)	2.727(7)
Li1 – O1	1.927(7)	1.948(8)
Li1 – O2	1.915(8)	1.907(9)
Li1 – O3	1.947(7)	1.944(9)
I1 – Li1 – O1	114.5(3)	113.1(3)
I1 – Li1 – O2	111.2(3)	112.3(3)
I1 – Li1 – O3	113.2(3)	114.1(3)
O1 – Li1 – O2	105.0(4)	106.4(4)
O2 – Li1 – O3	105.6(3)	105.0(4)
O3 – Li1 – O1	106.7(3)	105.3(4)

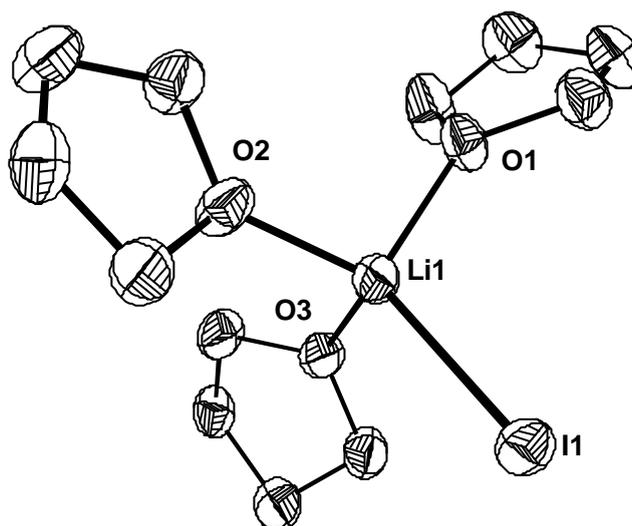


Abbildung 19: ORTEP-Darstellung, ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für die monokline^[71] und tetragonale Modifikation von $\text{LiI} \cdot 3 \text{thf}$ (**18**)

Bei dem analogen Versuch, Lithiumiodid mit tmt in Pyridin umzukristallisieren wurde nur $\text{LiI} \cdot 3\text{py}$ ^[63] erhalten und anhand der Zellkonstanten ($a = 9.827(2)$, $b = 9.911(5)$, $c = 17.714(7)$, $\beta = 102.68(2)$) identifiziert.

Häufig zeigen Lithiumhalogenide vergleichbare oder zum Teil sogar isotype Verbindungen zu den entsprechenden Lithiumtetrahydroboraten. Daneben gibt es auch eine Reihe von Solvaten, in denen es keine Ähnlichkeiten gibt. So treten bei Lithiumhalogeniden häufig polymere Ketten, „Leiter-“ und „Stapelverbindungen“ auf, die als Ausschnitt aus der Packung von solvatreien Lithiumhalogenid betrachtet werden können^[72].

Im Gegensatz dazu sind sehr solvatarne Verbindungen des Lithiumtetrahydroborates (z.B.: $\text{Li}(\text{BH}_4) \cdot 0.67 \text{ tmt}$ (**16**), $\text{LiBH}_4 \cdot \text{OEt}_2$, $\text{LiBH}_4 \cdot 1.33 \text{ }^t\text{BuNH}_2$)^[24] bekannt, die bei Lithiumhalogeniden nicht beobachtet werden. Einer der Gründe dafür liegt in den vielen Variationsmöglichkeiten, die das Tetrahydroborat-Ion bei der Ausbildung seiner Bindungen besitzt. Sowohl die Stärke seiner Bindung als auch der sterische Anspruch des Tetrahydroborates variieren bei dem Übergang von μ_1 - zu μ_3 -Koordination. Bei den solvatarnten Strukturen treten Lithiumionen auf, die ausschließlich von Tetrahydroboraten solvatisiert werden (z.B.: in $\text{Li}(\text{BH}_4) \cdot 0.67 \text{ tmt}$ (**16**), $\text{LiBH}_4 \cdot 1.33 \text{ }^t\text{BuNH}_2$)^[24]. Bei Solvaten der Lithiumhalogenide wird dies nicht beobachtet.

Es darf nicht außer acht gelassen werden, dass häufig der verwendete Chelatligand die gefundene Struktur erzwingt (z.B.: pmdta: $\text{LiBr} \cdot \text{pmdta}$ – monomer; $\text{LiBH}_4 \cdot \text{pmdta}$ – monomer). So ist die Übereinstimmung zwischen Halogeniden und Tetrahydroboraten bei den Systemen am größten, in denen die Lithiumionen zusätzlich von mindestens zwei Solvatemolekülen koordiniert werden.

1.4 Strukturen von Natrium- und Kaliumtetrahydroborat-Solvaten

Das Wissen über die Festkörperstrukturen von Natriumtetrahydroborat-Solvaten ist noch sehr begrenzt. Ein Grund dafür ist die schlechte Löslichkeit von NaBH_4 in vielen organischen Lösemitteln auch in Anwesenheit eines Donors. Da das Natriumion größer ist, als das Lithiumion, ist auch die Bindung zu dem Liganden schwächer. Die Kristalle verwitern deshalb meist schon bei Raumtemperatur (z. B.: $\text{NaBH}_4 \cdot 2 \text{BzylNH}_2$ ^[32]).

Zur Zeit sind die Strukturen von sechs Natriumtetrahydroborat-Solvaten bekannt (Tabelle 3). Es ist offensichtlich, dass NaBH_4 im Vergleich zum LiBH_4 eher zur Bildung von Oligomeren und Polymeren neigt. Der Grund dafür liegt in dem größeren Ionenradius^[73] des Natriumions, der eine höhere Koordinationszahl ermöglicht. Pmdta ist der einzige Ligand, von dem Strukturdaten sowohl von dem Lithium- als auch von dem Natriumsalz existieren. $\text{LiBH}_4 \cdot \text{pmdta}$ ist monomer und $\text{NaBH}_4 \cdot \text{pmdta}$ dimer^[29].

Tabelle 3: Zusammensetzung und Assoziationsgrad von Natriumtetrahydroborat-Solvaten

Solvat S	pmdta	diglyme	Bis(2-methoxyethylamin)	1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan	Benzylamin	Morpholin
$(\text{NaBH}_4 \cdot n\text{S})_x$	n = 1; x = 2	n = 1; x = 8	n = 1; x = 8	n = 1; x = 4	n = 2; x = 8	n = 2; x = 8
Literatur	29	30	32	32	32	32

Um weitere Vergleichsdaten über Lithium- und Natriumtetrahydroborate zu erhalten, wurde NaBH_4 aus Pyridin umkristallisiert. Bei -35°C gelang es, Kristalle der Zusammensetzung $\text{NaBH}_4 \cdot 3 \text{py}$ (**19**) (Abbildung 20) zu isolieren. Diese zersetzen sich bereits bei -10°C . Verbindung **19** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit 4 Molekülen in der Elementarzelle.

Na1 – N1 2.491(2)
 Na1 – N2 2.504(2)
 Na1 – N3 2.468(2)

Na1 – B1 2.927(3)
 Na1 – B1A 2.958(3)
 B – H 1.06(4) – 1.13(3)
 Na – H 2.48(3) – 2.61(3)

Na1 – B1A – Na1A 119.92(8)
 B1 – Na1 – B1A 141.61(6)
 N1 – Na1 – N2 90.69(6)
 N2 – Na1 – N3 85.18(7)

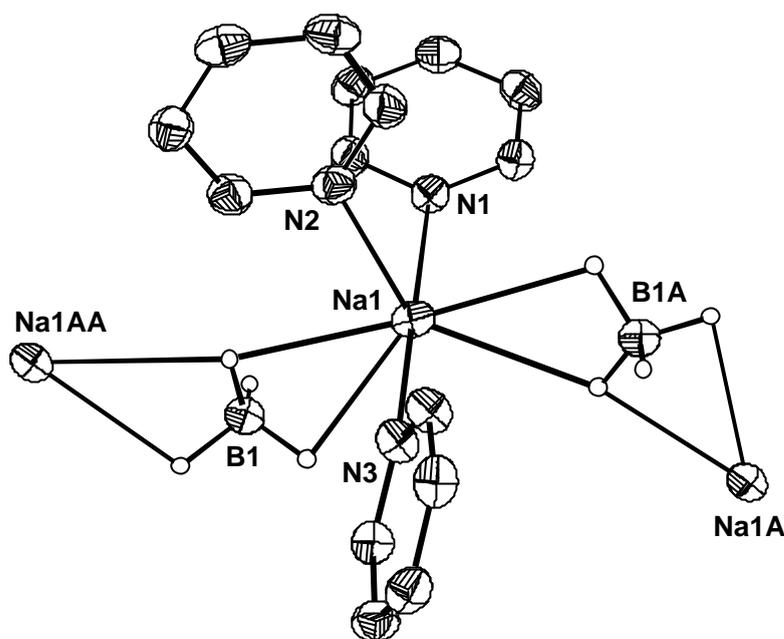


Abbildung 20: ORTEP-Darstellung, ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für $\text{NaBH}_4 \cdot 3 \text{ py}$ (**19**)

Der mittlere Na-N-Abstand in **19** ist mit 2.488(2) Å geringfügig länger als in $\text{Cp}^*\text{Na} \cdot 3\text{py}$ ^[74], wo ein Na-N-Abstand von 2.463(5) Å vorliegt. In $[\text{Na}(\text{py})_6]^+ [\text{W}_6\text{Te}_8(\text{py})_6]^- \cdot \text{py}$ ^[75] wird mit 2.56(2) Å aufgrund der höheren Koordinationszahl des Natriumatoms ein längerer Na-N-Abstand beobachtet.

Im Gegensatz zu monomerem $\text{LiBH}_4 \cdot 3 \text{ py}$ (**1**)^[32] bildet **19** eine polymere Kettenstruktur aus, in der die Tetrahydroborate über ein $2\mu_1^1, \mu_1^2$ -Koordinationsschema die Natriumatome verbrücken. Obwohl $\text{NaBH}_4 \cdot \text{diglyme}$ (**20**)^[30] im Festkörper die gleiche Struktur aufweist, unterscheiden sich die Bindungslängen der beiden Moleküle beträchtlich. Der Natrium-Bor-Abstand ist bei **19** im Mittel um 0.236(4) Å vergrößert und der Bor-Natrium-Bor-Winkel um 20° aufgeweitet. Die Abstände und Bindungswinkel von **19** liegen im Bereich einer $2\mu_2^1$ -Koordination wie sie bei $\text{NaBH}_4 \cdot 2 \text{ Morpholin}$ ^[32] vorliegt. Dies belegt erneut, dass der energetische Unterschied zwischen den einzelnen Koordinationsschemata des Tetrahydroboratanion relativ gering sein muss, so dass Packungseffekte letztendlich über die ausgebildete Koordination entscheiden. Die schwächer gebundene Solvathülle um das Natriumatom in **19** verglichen mit **20** erklärt die hohe Instabilität der Verbindung.

Ein weiteres Ziel war monomere NaBH_4 -Solvate darzustellen. Dies dürfte am Besten durch den Einsatz von polydentaten Liganden gelingen. Einige Kronenether-Solvate von Natrium- und Kaliumtetrahydroborat wurden bereits isoliert und durch Elementaranalyse, Leitfähig-

keitsmessungen und IR-Spektroskopie charakterisiert^[76]. Durch die Umsetzung von NaBH_4 mit Kronenethern in etherischen Lösemitteln werden stets sehr kleine Kristalle erhalten, die sich nicht zur Einkristallstrukturanalyse eignen. Erst durch die Verwendung von Pyridin als Lösemittel gelang es, für eine Einkristallstrukturanalyse brauchbare Kristalle zu isolieren.

$\text{NaBH}_4 \cdot 15$ -Krone-5 (**21**) (Abbildung 21) kristallisiert zusammen mit einem halben Molekül Pyridin in der Raumgruppe $P2_1/n$.

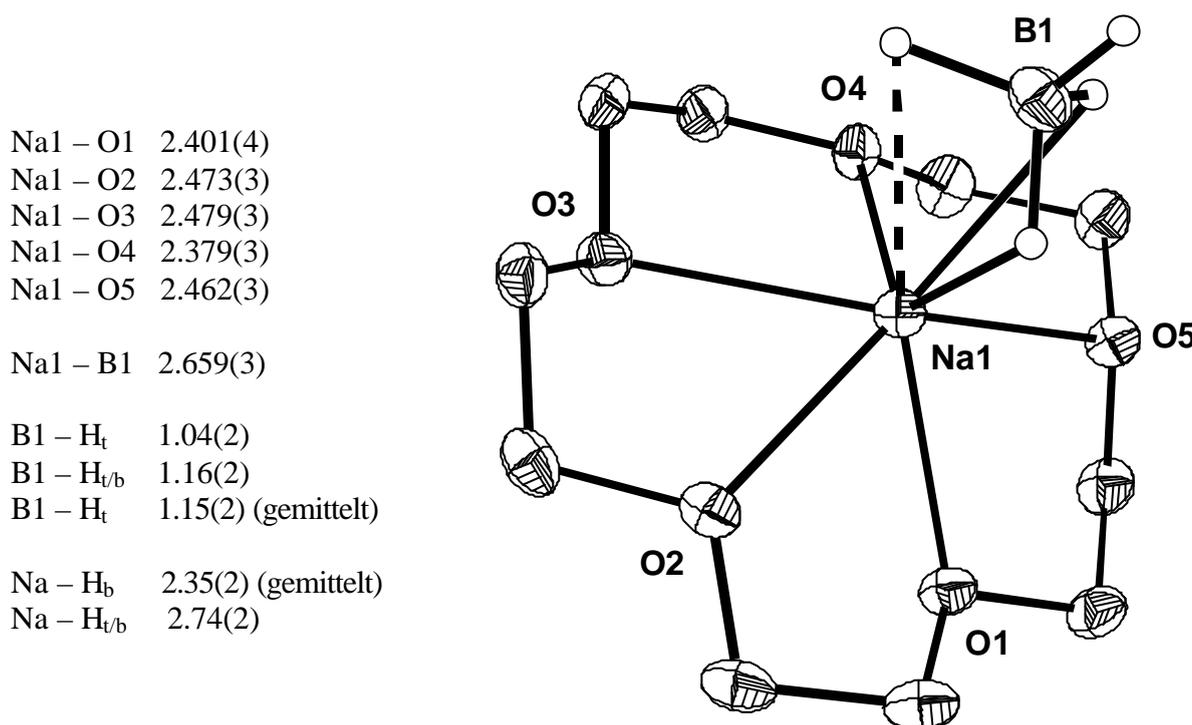


Abbildung 21: ORTEP-Darstellung, ausgewählte Bindungslängen (Å) für $\text{NaBH}_4 \cdot 15$ -Krone-5 (**21**)

In Verbindung **21** (Abbildung 21) bindet die Tetrahydroborat-Gruppe über eine verzerrte μ_2 -Koordination an das Natriumion. Eine vergleichbare Koordination liegt bei $\text{LiBH}_4 \cdot 3$ (4-Picolin) **4.2** vor (Kapitel 1.2, Abbildung 4). Das Wasserstoffatom $\text{H}_{t/b}$ zeigt einen um $0.39(3)$ Å größeren-Abstand zum Natriumion als die koordinierenden Wasserstoffatome H_b . Bezüglich des Boratoms zeigen alle drei Wasserstoffatome (H_b und $\text{H}_{t/b}$) im Rahmen der Standardabweichung gleiche Bindungslängen. Lediglich das terminale Wasserstoffatom H_t weist einen um $0.11(3)$ Å verkürzten Abstand auf.

A. I. Gorbunoy *et al.*^[77] konnten 1986 sehr kleine Kristalle der Zusammensetzung $\text{NaBH}_4 \cdot 15$ -Krone-5 **22** isolieren. Die relativ ungenaue Röntgenstrukturanalyse ($R_1 = 0.117$)

erlaubte die Lokalisation der Wasserstoffatome nicht*. Somit blieb die Frage nach der Koordination des Tetrahydroborations offen. Der Natrium-Bor-Abstand wurde zu 2.70(2) Å bestimmt.

A. S. Antsyshkina *et al.*^[78] konnten 1993 die Struktur von $\text{LiBH}_4 \cdot \frac{1}{2}$ 18-Krone-6 bestimmen, in der eine μ_1 -Koordination der Tetrahydroborate an das Lithiumion vorliegt. Sie folgerten, dass $\text{NaBH}_4 \cdot 15$ -Krone-5 (**22**) eine analoge Koordination aufweisen sollte. Die Röntgenstrukturanalyse von **21** stellt diese Folgerung in Frage. Da die Bindungsparameter von **21** und $\text{NaBH}_4 \cdot 15$ -Krone-5 (**22**) im Rahmen der Standardabweichung übereinstimmen gibt es keinen Grund anzunehmen, dass eine μ_1 -Koordination in **22** vorliegt. Eine endgültige Beantwortung kann nur eine erneute Röntgenstrukturanalyse von **22** geben.

Eine grundlegend andere Struktur besitzt $\text{NaBH}_4 \cdot 18$ -Krone-6 $\cdot 2$ Pyridin (**23**) (Abbildung 22), das in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit 2 Molekülen in der Elementarzelle kristallisiert.

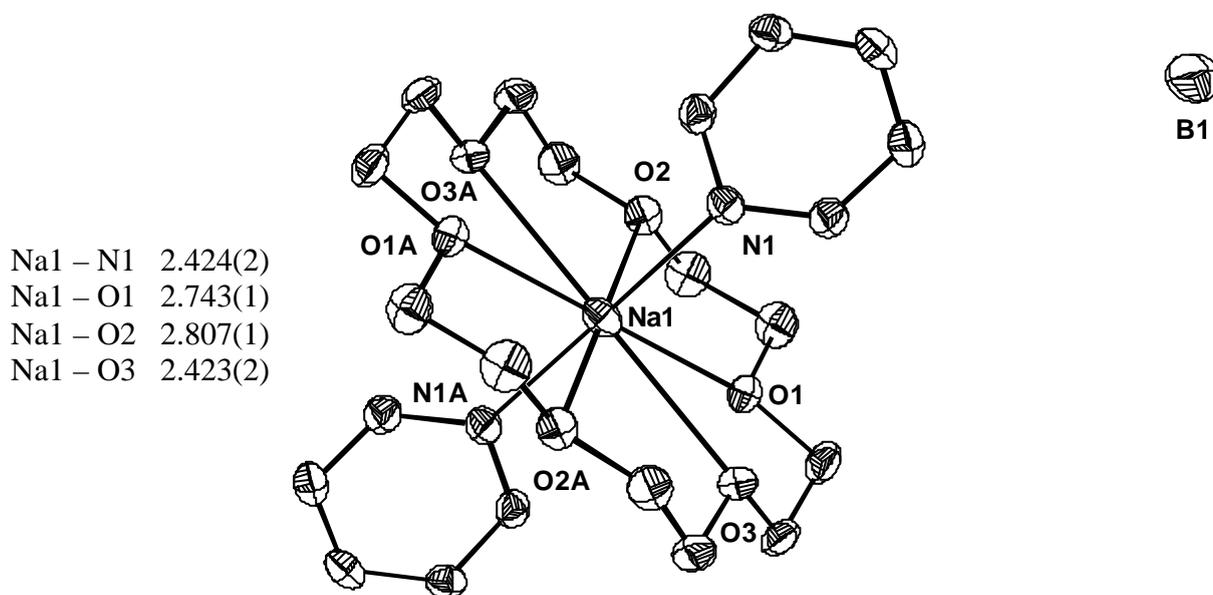


Abbildung 22: ORTEP-Darstellung, ausgewählte Bindungslängen (Å) für $\text{NaBH}_4 \cdot 18$ -Krone-6 $\cdot 2$ Pyridin (**23**)

Das Natriumatom in **23** wird von dem Kronenether und zwei Pyridinmolekülen solvatisiert. Somit liegt das Tetrahydroboration isoliert vor. Verbindung **23** stellt das erste NaBH_4 Solvat dar, in dem dies nachgewiesen wird. Sowohl das Natriumatom als auch das Boratom liegen auf einem Inversionszentrum. Da ein BH_4 -Tetraeder aber kein Inversionszentrum besitzt,

* Da diese Struktur nicht in der *Cambridge Structural Database* aufgeführt ist, wird sie nicht in Tabelle 3 erwähnt.

muss das Anion fehlgeordnet sein. Obwohl die drei größten Restelektronendichten um das Boratom liegen, gelingt es nicht, die Fehlordnung sinnvoll aufzulösen. Diese Orientierungsfehlordnung^[79] wird häufig beobachtet, wenn große Moleküle (hier Na[18-Krone-6]·2 Pyridin) die Symmetrie vorgeben und annähernd kugelförmige Baugruppen (hier: BH₄) auf eine spezielle Lage mit „falscher“ Symmetrie zwingen.

Die eingangs erwähnten Schwierigkeiten bei der Synthese von NaBH₄-Solvaten, wie geringe Löslichkeit und schlechte Bindung an Donoren, verschärfen sich bei dem Übergang von Natrium zu Kalium. KBH₄ zeigt selbst in etherischen Lösemitteln (Ether/thf) sehr schlechte Löslichkeit und ist unlöslich in Aminen. Erst durch Zugabe von 18-Krone-6 gelingt es, KBH₄ in Pyridin zu lösen. Beim Abkühlen werden farblose Nadeln der Zusammensetzung KBH₄·18-Krone-6 (**24**) (Abbildung 23) erhalten. Diese besitzen die orthorhombische Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit 4 Molekülen in der Elementarzelle.

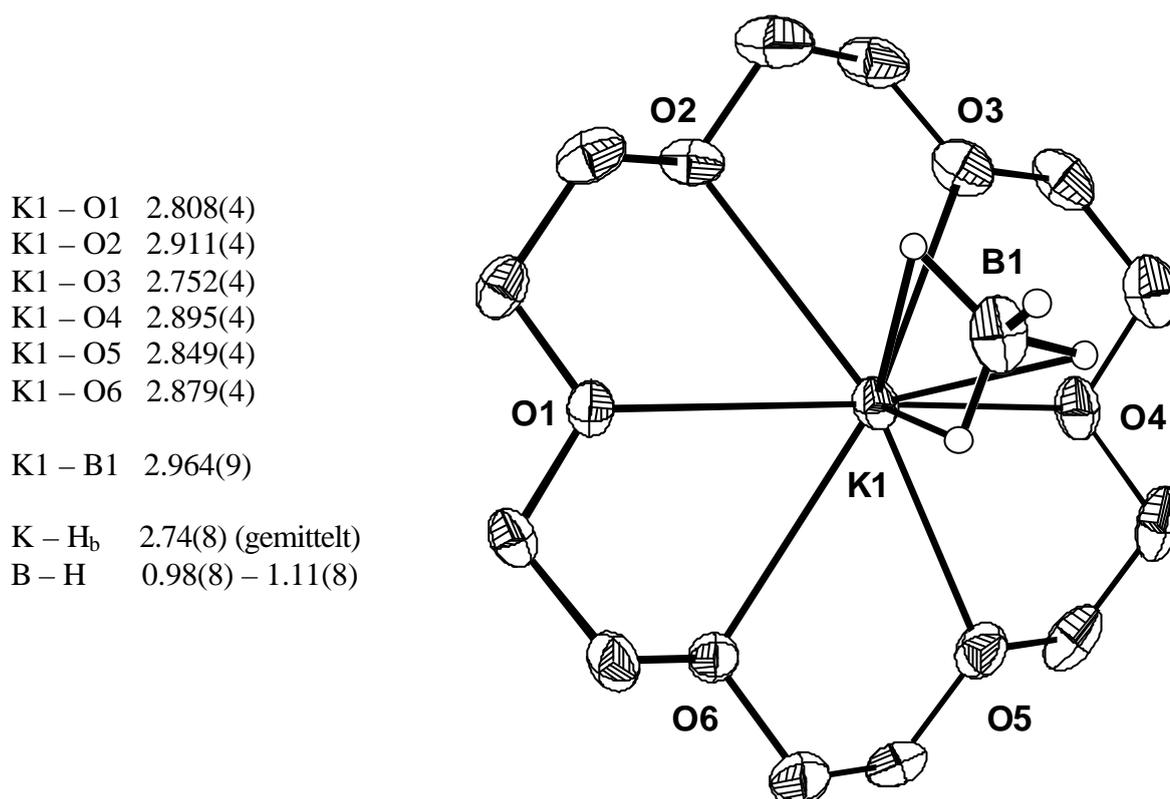
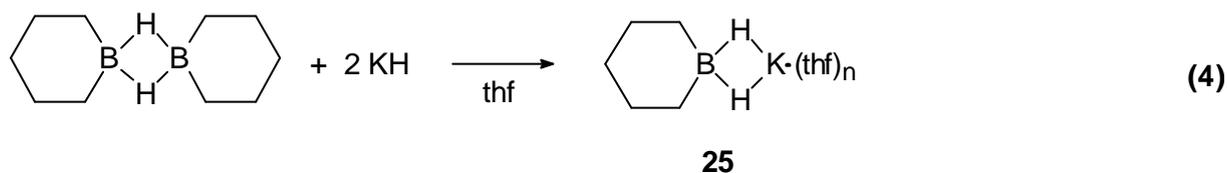


Abbildung 23: ORTEP-Darstellung, ausgewählte Bindungslängen (Å) für KBH₄·18-Krone-6 (**24**)

Verbindung **24** (Abbildung 23) ist das erste röntgenstrukturanalytisch charakterisierte KBH₄-Solvat. Die Tetrahydroborat-Gruppe tritt als tridentater Ligand auf. Der Kalium-Bor-Abstand ist um 0.305(9) Å größer als bei NaBH₄·15-Krone-5 (**21**). Zum Vergleich werden die Ionen-

radien nach *R. D. Shannon* betrachtet, wobei das Tetrahydroborat bei der Bestimmung der Koordinationszahl als Pseudohalogenid aufgefasst wird. Für Natrium, das die Koordinationszahl sechs besitzt beträgt der Ionenradius 1.16 \AA , für Kalium mit der Koordinationszahl sieben 1.60 \AA . Der Unterschied der Ionenradien beträgt 0.44 \AA und ist somit etwas größer als der gemessene. Der Grund für diese Abweichung liegt in der unterschiedlichen Koordinationsart der Tetrahydroborate in **21** und **24**. Obwohl in Verbindung **21** eine andere Koordinationszahl und ein anderer Bindungsmodus des BH_4 -Ions vorliegt ist es von den bekannten Verbindungen am ehesten zum Vergleich mit **24** geeignet.

Durch den Zusatz von 18-Krone-6 gelang es, die Kristalle des Kaliumborinats **25** (Abbildung 24) zu erhalten. Das Borinat **25** stellt ein disubstituiertes Tetrahydroborat dar und sollte eine analoge Struktur wie **24** besitzen. Verbindung **25** wird bei der Umsetzung von Borinan mit Kaliumhydrid (Gleichung 4) in guten Ausbeuten erhalten.^[80]



Das Kaliumborinat **25** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. In der asymmetrischen Einheit werden zwei unabhängige Moleküle gefunden, die sich kaum in ihren Bindungsparametern unterscheiden. Deshalb wird die Diskussion auf ein Molekül beschränkt. Alle Wasserstoffatome, die mit dem Metallzentrum in Wechselwirkung stehen, wurden gefunden und frei verfeinert.

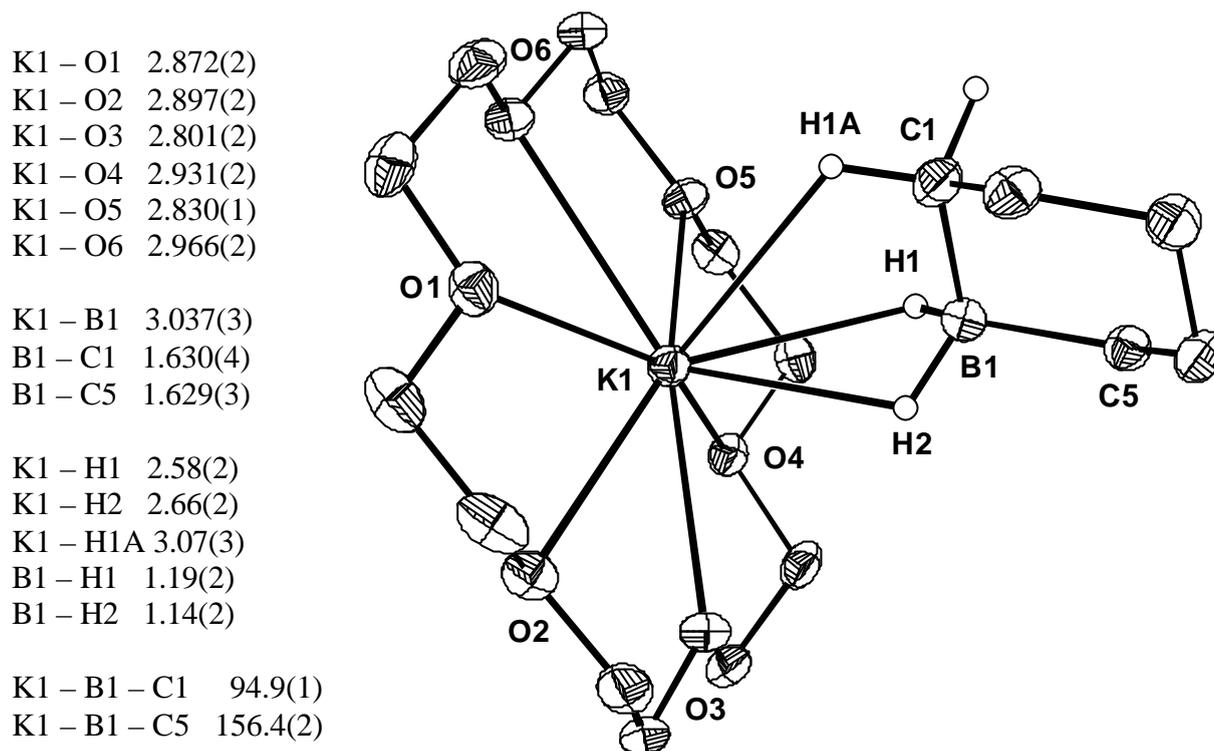


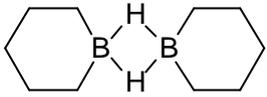
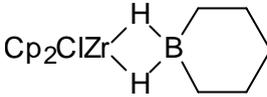
Abbildung 24: ORTEP-Darstellung, ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für Kaliumborinat-18-Krone-6 (**25**)

Das Kaliumatom weist in Molekül **25** (Abbildung 24) eine ähnliche Koordination wie in **24** auf. Der mittlere Kalium-Sauerstoff-Abstand beträgt im Kaliumdihydroborinat 2.883(2) Å und im Kaliumtetrahydroborat 2.849(4) Å. Somit ist der Kalium-Bor-Abstand in Verbindung **25** um 0.073(9) Å länger. In beiden Verbindungen wird das Kaliumatom durch drei Wasserstoffatome solvatisiert. Die agostische Kalium-CH Wechselwirkung in **25** wird nicht nur durch den Kalium-CH-Abstand von 3.07(3) Å belegt, sondern auch von der Lage des Borinates. Der Sechsring ist deutlich gekippt, so dass es zu einer agostischen Wechselwirkung kommt. Dies zeigt eine Betrachtung der Winkel K1-B1-C. Der Winkel zum Kohlenstoffatom C5 beträgt 156.4(2)°, der zu C1 94.9(1)°.

Die B–C Bindungslänge ist eine gute Sonde, um zu entscheiden ob ein mehr kovalentes oder ionisches Hydroborat vorliegt. Ein Vergleich mit den von *S. G. Shore et al.*^[81] dargestellten Borinan und der Zirkonverbindung des Borinates zeigt deutliche Unterschiede in den Bindungsparametern, obwohl die Boratome in allen Verbindungen vierfach koordiniert sind. Zwischen dem Borinan und dem Borinat der Zirkonverbindung nimmt der Bor-Kohlenstoff-Abstand im Mittel um 0.012(6) Å zu. Die Kaliumverbindung **25** zeigt hingegen eine Zunahme von 0.050(6) Å im Vergleich zum Borinan und um 0.038(6) Å im Vergleich zur Zirkonverbindung. Auch die Winkel am Boratom ändern sich signifikant. Während in Borinan ein stark

verzerrter Tetraeder (großer C–B–C-Winkel und kleiner H–B–H-Winkel) vorliegt, werden in **25** fast ideale Tetraederwinkel gefunden.

Tabelle 4: Vergleich der Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von **25** mit der Zirkonverbindung $\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\mathbf{m}\text{-H})_2\text{BC}_5\text{H}_{10}$ und dem Borinan^[81]

			25
B – C (gemittelt)	1.580(5)	1.592(4)	1.630(4)
C – B – C	115.9(3)	110.9(2)	108.7(2)
H – B – H	88(3)	103(1)	107(2)
H – M – H	—	50.9(7)	41.8(7)
$\delta^{11}\text{B}$ [$^1\text{J}(^{11}\text{B}-^1\text{H})$]	25.6 (t, 42 Hz)	9.3 (t, 53 Hz)	-19.9 (t, 74 Hz)

Dies zeigt, dass es sich bei **25** um ein echtes Ionenpaar handelt und der kovalente Bindungsanteil zwischen den Hydridwasserstoffen und dem Kalium-Ion vernachlässigt werden kann. Der Vergleich der NMR-Verschiebungen und der B–H Kopplungskonstanten der drei Verbindungen legt die gleiche Schlussfolgerung nahe.

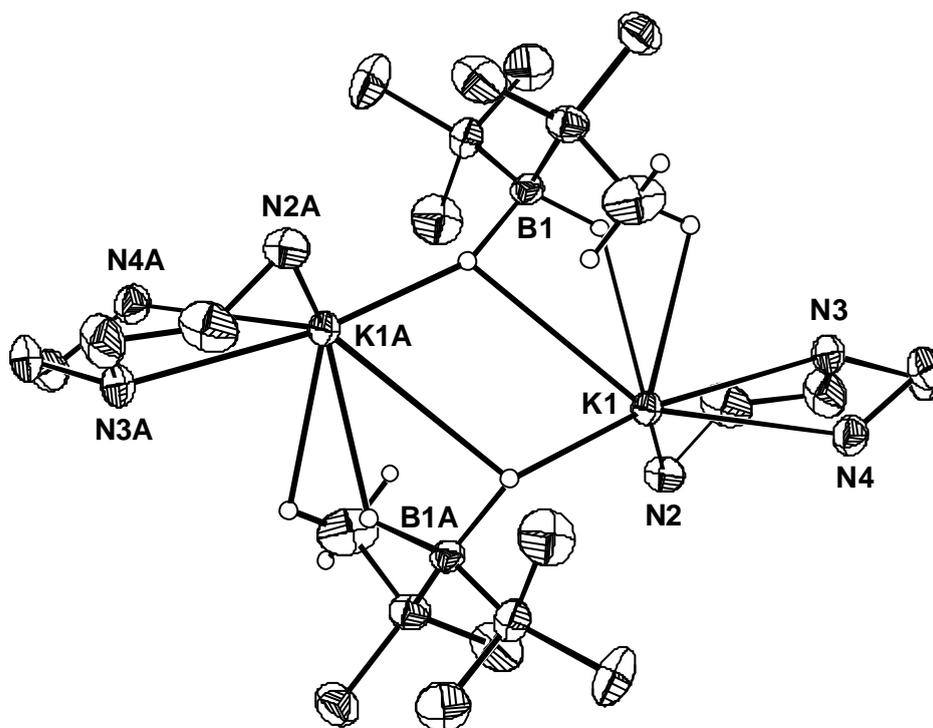
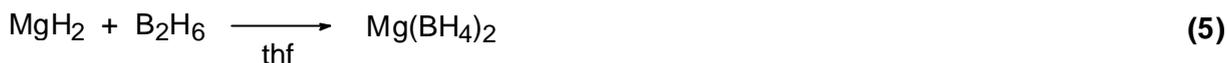


Abbildung 25: ORTEP-Darstellung von Kalium-di(tert-butyl)-dihydroborat (**26**) (Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Methylgruppen des Liganden pmdta nicht abgebildet.)

Neben Kalium-di(*tert*-butyl)-dihydroborat^[82] (**26**) ist **25** das einzige Kaliumdihydrodiorganylborat, dessen Struktur bekannt ist. Verbindung **26** liegt als pmdta-Solvat vor und ist Dimer (Abbildung 25). In **26** wird das Kaliumion von drei Stickstoffatomen, drei Borwasserstoffatomen und einem CH-Wasserstoffatom einer *tert*-Butylgruppe koordiniert. Der Kalium-CH-Abstand wird zu 2.89 Å bestimmt und ist somit um 0.18 Å kürzer als in **25**. Da in **26** das agostisch wechselwirkende CH-Atom nicht frei gefunden wird, ist der Vergleich nicht sehr aussagekräftig.

1.5 Strukturen von Magnesiumtetrahydroborat-Solvaten

Magnesiumtetrahydroborat wurde erstmals von *E. Wiberg et al.*^[83] im Jahre 1950 durch Umsetzung von Diethylmagnesium mit 1.5-fachen Überschuss an Diboran erhalten. Aufgrund der leichten Zugänglichkeit von Magnesiumhydrid^[84] wird heutzutage die Umsetzung nach Gleichung 5 bevorzugt^[6].



Aufgrund des hohen Schmelzpunktes (180°C)^[85] und der Schwerlöslichkeit in unpolaren Solventien wird $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ den salzartigen Tetrahydroboraten zugeordnet. Eine Reihe von Solvaten des $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ sind bereits in ihrer Zusammensetzung charakterisiert (Tabelle 5). Nur von $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 3 \text{ thf}$ (**27**)^[87], $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot \text{diglyme}$ ^[88] und $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 8 \text{ dmsO}$ ^[28] ist eine Röntgenstruktur verfügbar.

Tabelle 5: Isolierte Solvate $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot n\text{S}$

Solvat S	thf	dmsO	diglyme	DMF	NH ₃	MeNH ₂	Me ₂ NH	NMe ₃	ⁱ PrNH ₂	Pyridin
n	3	8 ^a	1	6	6	6	2	2	3	3
Lit	86/87	28	88	89	90/91	92	92	92	92	92

^a An das Magnesium-Ion koordinieren nur 6 dmsO-Moleküle.

Damit die Solvatkomplexe des $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ eine ausreichende Stabilität besitzen, werden hauptsächlich Aminliganden mit höherem Molekulargewicht verwendet. Diese Amine besitzen einen geringeren Dampfdruck. Somit sind die erhaltenen Kristalle besser isolierbar. Bei dem Versuch, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ aus *iso*-Propylamin umzukristallisieren, wurden farblose Kristalle erhalten, die während des Isolationsversuchs sofort verwitterten. Wird der gleiche Versuch hingegen mit *tert*-Butylamin durchgeführt, so gelingt es, geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu isolieren.

$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 3 \text{ }^t\text{BuNH}_2$ (**28**) kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Da sich diese nur geringfügig voneinander unterscheiden wird nur ein Molekül diskutiert.

Mg1 – N1	2.243(2)
Mg1 – N2	2.212(2)
Mg1 – N3	2.227(2)
Mg1 – B1	2.549(2)
Mg1 – B2	2.521(2)
Mg1 – H _b	2.08(1) (gemittelt)
B – H _b	1.15(1) (gemittelt)
B – H _t	1.12(1) (gemittelt)
B1 – Mg1 – B2	137.87(8)
N1 – Mg1 – N2	89.48(6)
N1 – Mg1 – N3	177.55(7)
N2 – Mg1 – N3	90.44(7)

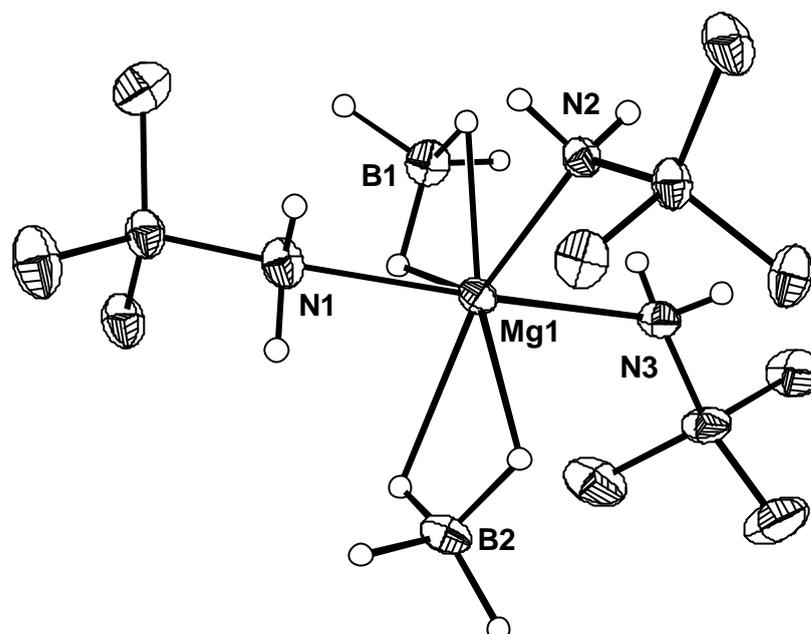


Abbildung 26: ORTEP-Darstellung, ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 3 \text{ }^t\text{BuNH}_2$ (**28**)

Die Molekülstruktur von **28** (Abbildung 26) ist vergleichbar mit der von $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 3 \text{ thf}$ (**27**)^[87]. In beiden Verbindungen koordinieren drei Solvatmoleküle und zwei Tetrahydroborate an das Magnesium-Ion, das somit eine verzerrt trigonal-bipyramidale Umgebung besitzt. Die Boratome liegen äquatorial und koordinieren mit zwei Wasserstoffen (μ_2) zu den Magnesiumzentrum. In Verbindung **28** ist der mittlere Mg–B-Abstand verglichen mit **27** um 0.097(6) Å länger. Dies dürfte eher auf die bessere Donorfähigkeit der Stickstoffatome im Vergleich zu den Ethersauerstoffatomen als auf den erhöhten sterischen Anspruch der drei *tert*-Butylgruppen zurückzuführen sein.

Eine mit **28** vergleichbare Struktur besitzt auch $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 3 \text{ Piperidin}$ (**29**) (Abbildung 27), das in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle kristallisiert.

Mg1 – N1 2.233(4)
 Mg1 – N2 2.244(4)
 Mg1 – N3 2.249(4)

Mg1 – B1 2.536(6)
 Mg1 – B2 2.520(6)

Mg1 – H_b 1.99(5) (gemittelt)
 B – H_b 1.12(5) (gemittelt)
 B – H_t 1.15(5) (gemittelt)

B1 – Mg1 – B2 143.6(2)
 N1 – Mg1 – N2 102.2(2)
 N1 – Mg1 – N3 165.0(2)
 N2 – Mg1 – N3 92.7(2)

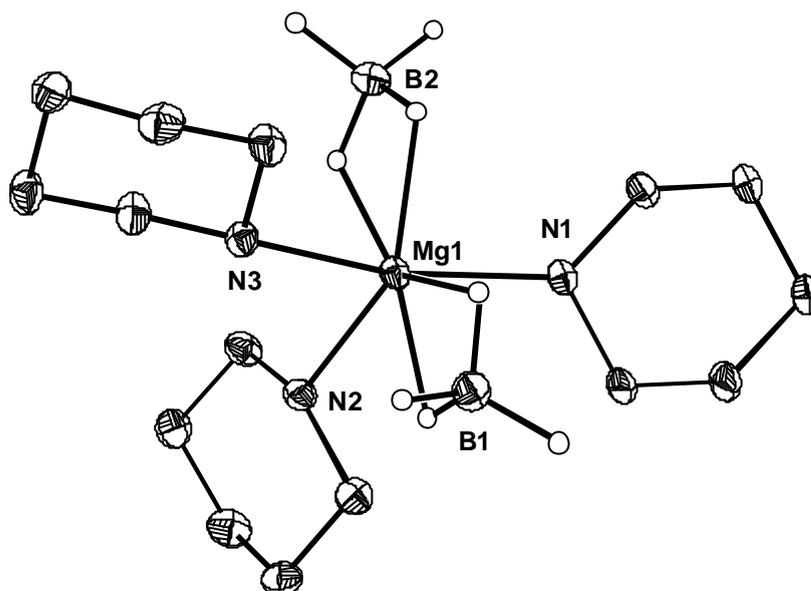


Abbildung 27: ORTEP-Darstellung, ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für $Mg(BH_4)_2 \cdot 3$ Piperidin (**29**)

Auch die Bindungslängen von **29** zeigen im Vergleich zu **28** nur geringe Unterschiede. So ist der mittlere Mg–N-Abstand in **29** um 0.015(4) Å und der mittlere Mg–B-Abstand um 0.007(6) Å länger. Ebenso wie in den Verbindungen **27** und **28** liegt eine μ_2 -Koordination der Tetrahydroboratgruppen vor.

Aufgrund dieser Befunde wird eine analoge Struktur für das Pyridin Solvat erwartet. Alle Versuche $Mg(BH_4)_2$ aus Pyridin umzukristallisieren, schlugen fehl. Erst nach Zugabe von tmt konnten wenige Kristalle der Zusammensetzung $Mg(BH_4)_2 \cdot 6$ Pyridin (**30**) isoliert werden. Für diese wurde als Raumgruppe *Ccca* (orthorhombisch) gefunden. In der Elementarzelle befinden sich vier Moleküle.

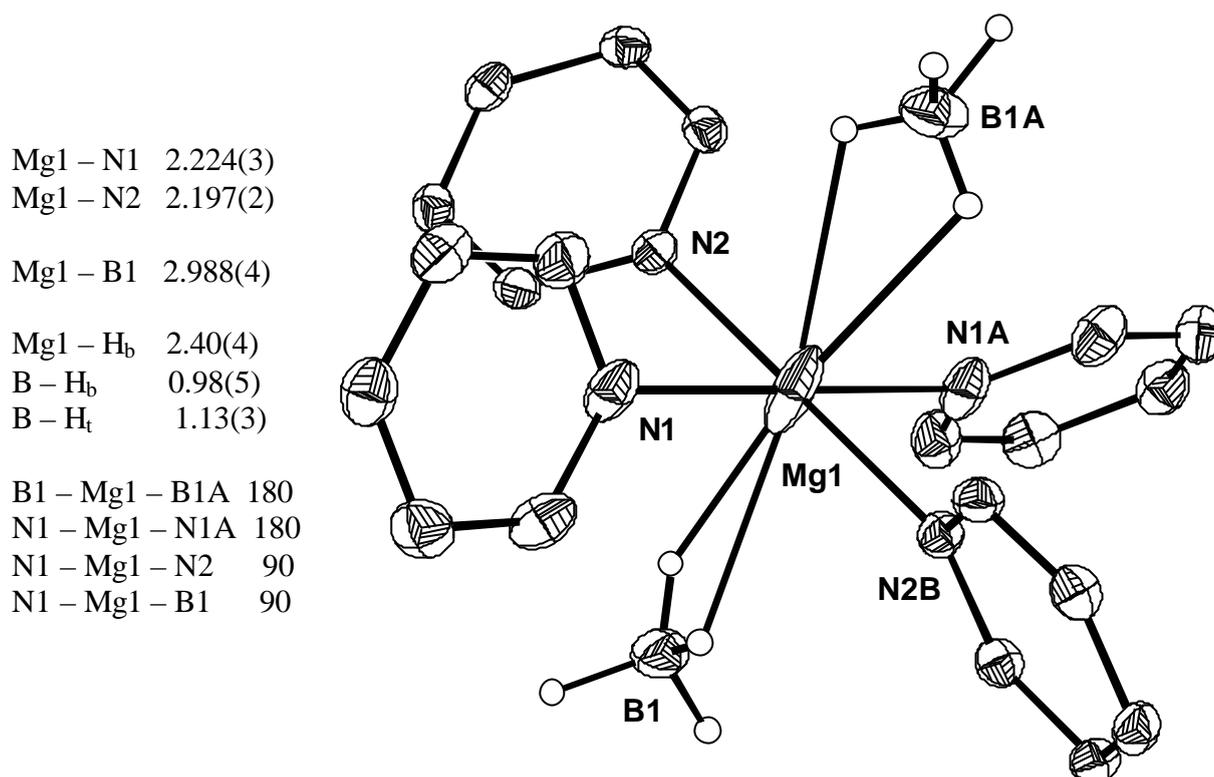


Abbildung 28: ORTEP-Darstellung, ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für $Mg(BH_4)_2 \cdot 6$ Pyridin (**30**)

Das Molekül **30** (Abbildung 28) besitzt die Punktgruppe D_2 . Von den 6 Pyridinringen koordinieren nur vier an das Magnesiumatom. Trotz der μ_2 -Koordination der Tetrahydroboratgruppe findet sich ein sehr großer Mg–B-Abstand von 2.988(4) Å. Die Koordination des Tetrahydroborates in **30** kann als Zwischenstufe zwischen koordinierend und isoliert betrachtet werden. Eine analoge Bindungssituation findet sich in $Cr(BH_4)_2 \cdot 4$ py^[93]. Die vier Pyridinringe in dieser Chromverbindung weisen im Mittel einen Cr–N-Abstand von 2.127(9) Å auf und für die μ_1 -koordinierenden Tetrahydroborate wird ein Cr–B-Abstand von 3.281(9) Å beobachtet. Da Cr^{2+} (CN = 6, ls) mit 0.87 Å einen vergleichbaren Ionenradius wie Mg^{2+} (0.86 Å)^[73] besitzt, ist es bemerkenswert, dass die Cr–N-Abstände um 0.084(9) Å kürzer, der Cr–B-Abstand hingegen um 0.29(1) Å länger ist, als in der analogen Magnesiumverbindung. Die Verlängerung des Cr–B-Abstandes dürfte hauptsächlich durch die unterschiedliche Koordination des Tetrahydroborates verursacht werden sein. Der Cr–B-Abstand in $Cr(BH_4)_2 \cdot tmeda$ ^[93] beträgt für das μ_2 -gebundene BH_4 2.43(1) Å und liegt somit in der gleichen Größenordnung wie in $Mg(BH_4)_2 \cdot 3$ thf (**27**)^[87].

Aus Benzylamin konnten Kristalle der Zusammensetzung $Mg(BH_4)_2 \cdot 6$ Benzylamin (**31**) isoliert werden. Diese weisen die monokline Raumgruppe $P2_1/c$ auf und enthalten vier

Moleküle in der Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit von **31** finden sich drei Boratomlagen, von denen die Boratome B1 und B3 auf einem Inversionszentrum liegen, und somit nur halb besetzt sind. Folglich lautet die Summenformel von **31** $\text{Mg} \cdot 6 \text{Benzylamin} \cdot (\text{BH}_4) \cdot 2 \frac{1}{2}(\text{BH}_4)$. Die Inversionssymmetrie verhindert auch, dass die Wasserstoffe an den Boratomen B1 und B3 sinnvoll zugeordnet werden können, obwohl die größten Restelektronendichten an diesen lokalisiert sind.

Mg1 – N1	2.252(2)
Mg1 – N2	2.247(2)
Mg1 – N3	2.263(2)
Mg1 – N4	2.258(2)
Mg1 – N5	2.258(2)
Mg1 – N6	2.233(2)
N1 – Mg1 – N2	176.50(9)
N1 – Mg1 – N3	89.92(8)
N1 – Mg1 – N4	87.88(8)
N1 – Mg1 – N5	89.62(9)
N1 – Mg1 – N6	91.23(9)
N3 – Mg1 – N4	176.89(9)
N5 – Mg1 – N6	176.95(9)

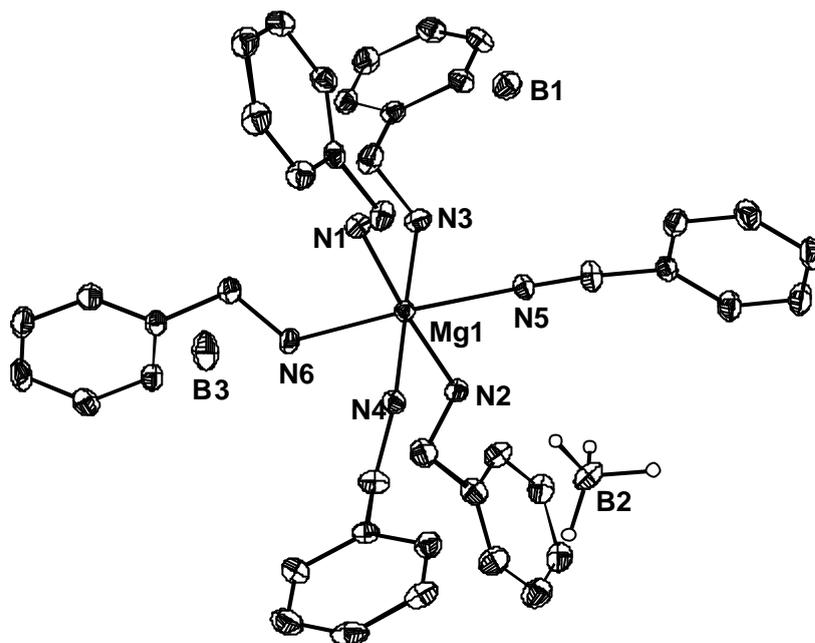


Abbildung 29: ORTEP-Darstellung, ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 6 \text{Benzylamin}$ (**31**)

Das Magnesiumatom in **31** (Abbildung 29) findet sich in einer fast idealen oktaedrischen Anordnung mit fast gleich langen Mg–N Bindungen. Eine analoge Koordination findet sich in $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 8 \text{dmsO}$ ^[28]. Auch dort wird das Magnesium-Ion oktaedrisch von sechs Molekülen dmsO solvatisiert. Deshalb liegen isolierte Tetrahydroboratanionen vor.

1.6 DFT-Rechnungen zu Tetrahydroborat-Solvaten

Um die Auswirkungen der Solvatation auf die Bindungsverhältnisse des Tetrahydroborat-Ions zu verstehen, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Dazu wurde das Gaussian 98 Programm Paket^[94] verwendet. Soweit nicht anders angegeben, wurden alle Rechnungen auf B3LYP^[95,96]-Niveau unter Verwendung des triple- ζ Basissatzes^[97] 6-311++G(d,p) durchgeführt. Auf diesem Niveau mit gleichem Basissatz berechneten *P. Knochel et al.*^[98] die Aktivierungsenergien für unkatalysierte B-C-Verknüpfungen durch Boran-Dehydrierungen. Im Anschluss an die Geometrieoptimierung wurde eine Frequenzanalyse durchgeführt. Sofern nicht anders vermerkt, besitzen die ermittelten Geometrien keine imaginären Frequenzen und stellen folglich ein Minimum auf der Energiehyperfläche dar.

Bei der Annäherung eines Metallkations an ein Tetrahydroboratanion sollten die verbrückenden Wasserstoffatome H_b einen längeren Bor-Wasserstoff-Abstand zeigen, als die terminalen H_t . Je stärker das Metall-Ion das Hydroborat polarisiert, desto größer sollte dieser Unterschied in der Bindungslänge sein. Da die absolute Änderung der Bindungslängen relativ gering ist, ist es besser die Schwingungsfrequenzen der Wasserstoffatome zu vergleichen. Die terminalen Wasserstoffatome H_t sollten dabei mit zunehmender Polarisierung zu höheren Frequenzen verschoben sein.

Tabelle 6 gibt einen Überblick über die berechneten Verbindungen. Zuerst wird nur das Metall-Ion, dann die Solvatation für das Lithiumatom variiert. Als Modellverbindung für stickstoffhaltige Solvate wird NH_3 verwendet. Sauerstoffhaltige Solvate können nicht mit H_2O simuliert werden, da immer Proton-Hydrid Wechselwirkungen auftreten, die die berechnete Geometrie verzerren. Deshalb werden etherische Lösemittel durch Dimethylether modelliert. Die Schwingungsfrequenzen sind unkorrigiert wiedergegeben. Da für das System $LiBH_4 \cdot 2 NH_3$ als einziges, eine verzernte μ_2 -Koordinationsart gefunden wird, ist es nicht in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6: Auswirkungen von Koordination und Solvation auf das Hydroborat Ion ($B3LYP/6-311++G(d,p)$, sofern nicht anders angegeben)

Verbindung	Punktgruppe	Schwingungsfrequenzen in cm^{-1}			Bindungslängen in Å		
		$\nu_{\text{asym}}(\text{BH}_b)$	$\nu_{\text{sym}}(\text{BH}_b)$	$\nu(\text{BH}_t)$	B – H _b	B – H _t	M – B
BH_4^-	T_d	2226 (T)			1.238		—
LiBH_4	C_{3v}	2210 (E)	2249	2594	1.244	1.193	1.914
LiBH_4^a	C_{3v}	2216 (E)	2256	2606	1.243	1.191	1.914
NaBH_4	C_{3v}	2206 (E)	2240	2521	1.242	1.201	2.288
KBH_4	C_{3v}	2215 (E)	2248	2493	1.241	1.205	2.648
HMgBH_4	C_{3v}	2217 (E)	2241	2640	1.246	1.187	2.117
$\text{NH}_3 \cdot \text{LiBH}_4$	C_3	2220 (E)	2253	2566	1.243	1.196	1.954
$3 \text{ NH}_3 \cdot \text{LiBH}_4$	C_1	2271/2273	2284	2488	1.235	1.205	2.232
$\text{OMe}_2 \cdot \text{LiBH}_4$	C_1	2216/2226	2255	2565	1.243	1.196	1.955
$2 \text{ OMe}_2 \cdot \text{LiBH}_4$	C_1	2231/2247	2311	2526	1.238	1.201	2.044
$3 \text{ OMe}_2 \cdot \text{LiBH}_4$	C_1	2268/2284	2296	2499	1.235	1.204	2.116

^a Mit vergrößertem Basissatz $B3LYP/6-311++G(3df,3pd)$ berechnet

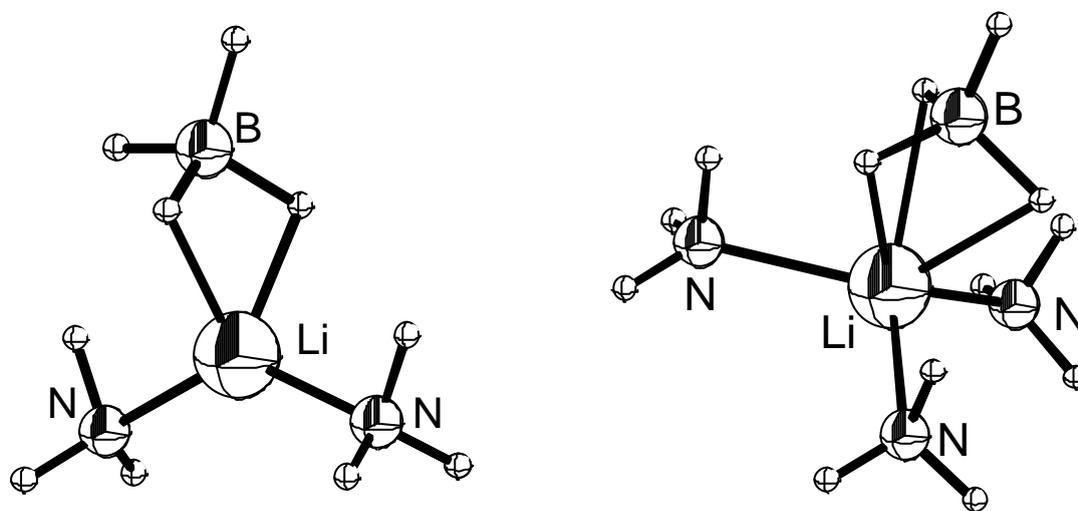


Abbildung 30: Berechnete Geometrie für $\text{LiBH}_4 \cdot 2 \text{ NH}_3$ und $\text{LiBH}_4 \cdot 3 \text{ NH}_3$

Die Systeme $\text{LiBH}_4 \cdot n \text{ NH}_3$ mit $n=2$ und 3 (Abbildung 30) sind hinreichend solvatisiert, so dass ein Vergleich mit Röntgenstrukturdaten sinnvoll ist. Für $n=2$ wird $\text{LiBH}_4 \cdot 2$ Collidin (**2**)^[32] (Abbildung 2) und für $n=3$ $\text{LiBH}_4 \cdot 3$ Anilin (**7**) (Kapitel 1.2) als Vergleichsverbindung verwendet.

Tabelle 7: Vergleich zwischen berechneten [B3LYP/6-311++G(d,p)] und durch Röntgenstrukturanalyse bestimmten Bindungslängen in Å (Werte zum Teil gemittelt)

	Rechnung LiBH ₄ ·2 NH ₃	Struktur LiBH ₄ ·2 Collidin (2)	Rechnung LiBH ₄ ·3 NH ₃	Struktur LiBH ₄ ·3 Anilin (7)
Li – B	2.172	2.252(6)	2.232	2.135(2)
Li – N	2.056	2.051(3)	2.129	2.279(6)
B – H _b	1.246	1.17(2)	1.235	1.10(4)
B – H _t	1.215	1.14(2)	1.205	0.86(5)
Li - H _b	1.819	1.81(2)	2.129	1.96(4)

Der Vergleich zwischen berechneten und experimentell bestimmten Strukturen zeigt, dass die verwendeten Modellverbindungen die tatsächlichen Bindungsverhältnisse gut beschreiben.

Einblicke in die Bindungssituation von Tetrahydroboraten können auch über energetische Betrachtungen erhalten werden. Es werden die elektronischen Energien, korrigiert mit den unskalierten Nullpunktsenergien, relativ zu Li-μ₃-BH₄ (E = 0) betrachtet. Bei den solvatisierten Verbindungen LiBH₄·n Solvat sind die Energien relativ zu Li-μ₃-BH₄ (E = 0) und n freien Solvaten angegeben. Die Energien der Dimere werden relativ zu zwei Monomeren und n freien Solvaten betrachtet.

Zum Vergleich werden die berechneten Energien anderer Autoren angegeben. Diese wurden in keinem Fall durch eine Frequenzanalyse überprüft, stellen folglich nicht zwingend ein Minimum auf der Energiehyperfläche dar und enthalten keine Nullpunktsenergiekorrekturen.

Tabelle 8: Relative Energieänderung bei Variation der Koordination des Tetrahydroborates und der Solvation des Lithiumions

Verbindung	Punktgruppe	relative Energie ^a (kJ/mol)	Lit 99 ^b (kJ/mol)	Lit 100 ^c (kJ/mol)	Lit 34 ^d (kJ/mol)
Li- μ_1 -HBH ₃	C _{3v}	109 ^e	125	113	
Li- μ_2 -H ₂ BH ₂ ^b	C _{2v}	19 ^f	24	23	15
Li- μ_3 -H ₃ BH	C _{3v}	0	0	0	0
(LiBH ₄) ₂	C ₁	-68			-79
LiBH ₄ ·NH ₃	C ₃	-84			
LiBH ₄ ·2 NH ₃	C ₁	-132			
LiBH ₄ ·3 NH ₃	C ₁	-165			
(LiBH ₄ ·2 NH ₃) ₂	C ₁	-172			
LiBH ₄ ·OMe ₂	C ₁	-87			
LiBH ₄ ·2 OMe ₂	C ₁	-141			
LiBH ₄ ·3 OMe ₂	C ₁	-175			

^a Verwendete Methode B3LYP/6-311++G(d,p)

^b Verwendete Methode HF/6-31G(d,p)

^c Verwendete Methode HF/6-31G(d)//HF/STO-3G

^d Verwendete Methode HF/6-31G; Geometrien zum Teil fixiert

^e Durch Festsetzung der Geometrie erzwungen; Zwei imaginäre Frequenzen

^f Durch Festsetzung der Geometrie erzwungen; Eine imaginäre Frequenz

Die theoretischen Betrachtungen bekräftigen die in Kapitel 1.2 bis 1.5 beschriebenen experimentellen Befunde. Die sehr selten beobachtete μ_1 -Koordination ist energetisch am ungünstigsten. Dagegen ist die μ_2 -Koordination im ungünstigsten Fall, also ohne Solvation, nur um 19 kJ/mol energiereicher als die μ_3 -Koordination. Da die μ_2 -Koordination genau eine imaginäre Frequenz aufweist, stellt sie den Übergangszustand zwischen zwei μ_3 -Koordinationen dar. In Lösung sollte diese Aktivierungsenergie von 19 kJ/mol noch geringer sein. Dies erklärt warum durch ¹H-NMR-Spektroskopie vier äquivalente Protonen detektiert werden.

Am günstigsten ist das experimentell sehr häufig erhaltene Dimer das unsolvatisiert um 68 kJ/mol günstiger ist als zwei Li- μ_3 -BH₄ Monomere. Solvatisiert ist (LiBH₄·2 NH₃)₂ sogar um 7 kJ/mol günstiger als das monomere Lithiumtetrahydroborat mit drei Ammoniakmolekülen. Dies erklärt, warum monomeres, dreifach solvatisiertes Lithiumtetrahydroborat nur erhalten wird, wenn das Amin als Solvens und damit im großen Überschuss eingesetzt

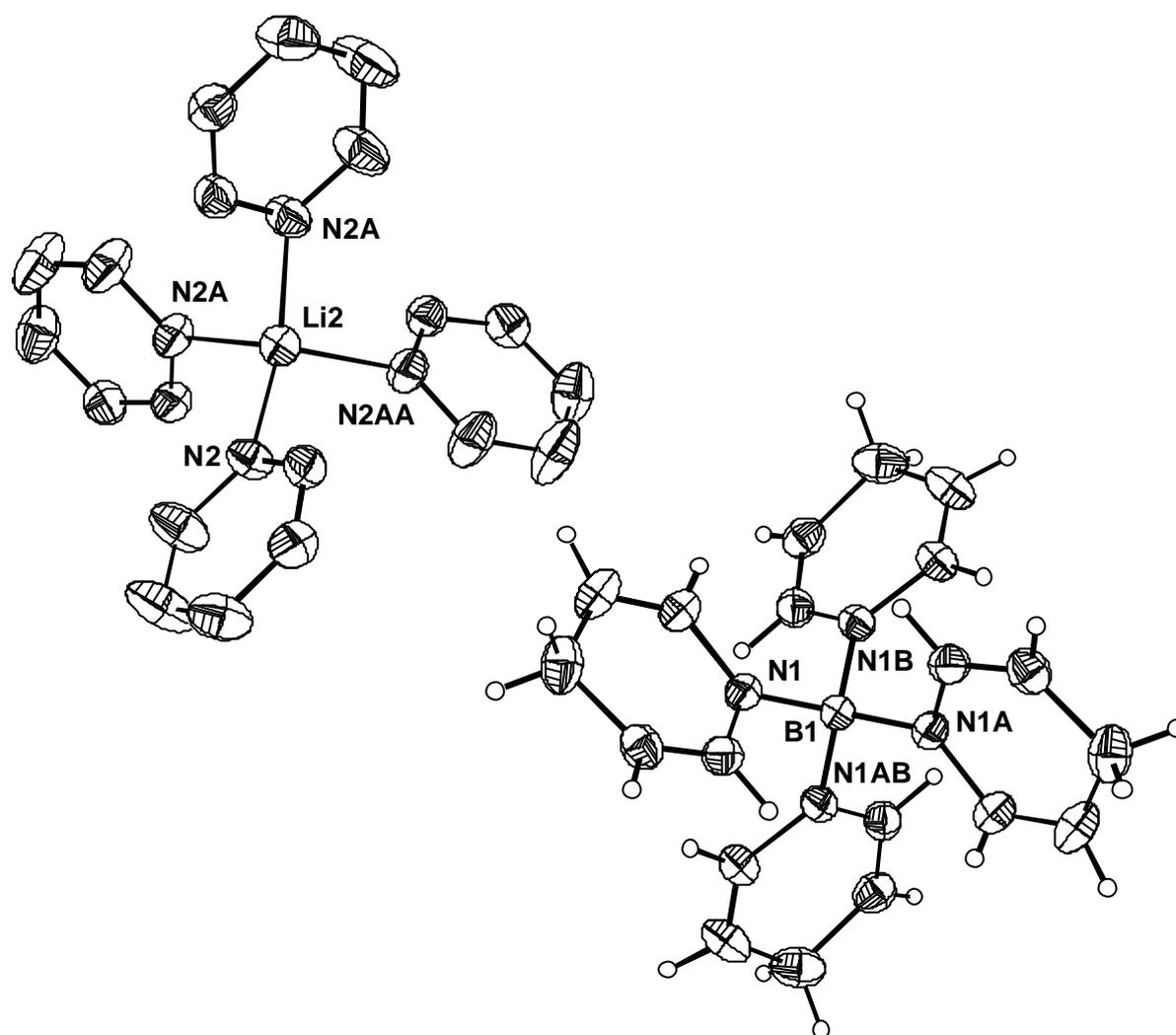
wird. Hingegen wird das Dimere besonders bei sterisch anspruchsvollen Solvaten bevorzugt. Die Dimethylether-Solvate sind im Durchschnitt um 7 kJ/mol stabiler als die entsprechenden Ammoniak-Verbindungen. Die Geometrieoptimierung für das mit Dimethylether solvatisierte Dimer scheiterte aufgrund von Konvergenzproblemen.

2 Reduktion von Pyridin mit Lithiumtetrahydroborat

H.-H. Giese^[24] berichtete, dass LiBH_4 mit 1,4-Dioxan einen Komplex bildet, dessen Zusammensetzung $\text{LiBH}_4 \cdot 2 \text{Dioxan}$ lautet. Aufgrund der geringen Löslichkeit konnten keine Einkristalle gezüchtet werden.

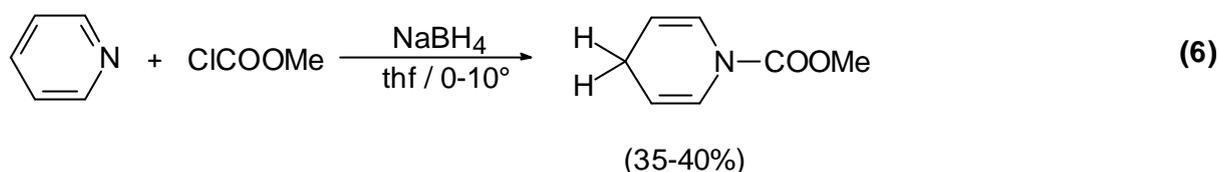
In Kapitel 1 wurde gezeigt, dass in vielen Fällen Pyridin ein geeignetes Lösemittel zur Lösung solcher Probleme darstellt. Deshalb wurde Lithiumtetrahydroborat und 1,4-Dioxan in Verhältnis 1:2 in Pyridin aufgenommen. Nach mehreren Monaten wurden farblose und wenige gelb-orange Nadeln isoliert. Die farblosen Nadeln wurden durch Bestimmung der Zellkonstanten als $\text{LiBH}_4 \cdot 3 \text{py}$ (**1**)^[32] identifiziert.

Die orangen Nadeln bestehen aus Lithiumtetrakis(1,4-dihydropyridyl)borat $\cdot 4 \text{py} \cdot 2 \text{Dioxan}$ (**32**) (Abbildung 31). Die Dioxanmoleküle sind fehlgeordnet und koordinieren nicht an das Lithiumion. Verbindung **32** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4_2/n$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Alle Wasserstoffatome des reduzierten Pyridinringes konnten durch Differenz-Fourie-Analyse gefunden und bezüglich Position und isotropen Thermalparameter frei verfeinert werden.

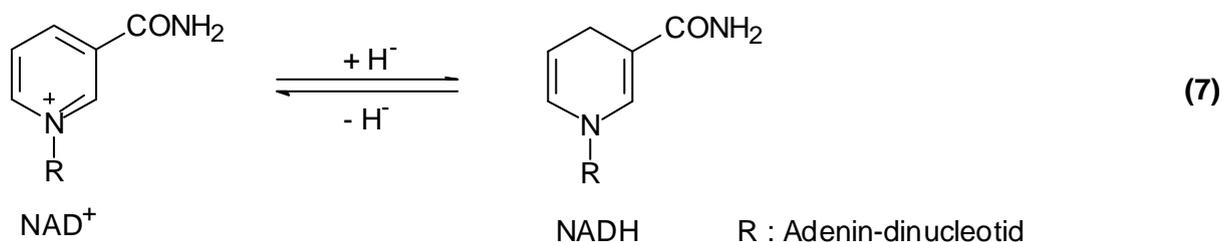
Abbildung 31: ORTEP-Darstellung für $\text{Li}(\text{py})_4\text{B}(\text{pyH})_4$ (32)Tabelle 9: Gegenüberstellung der Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel ($^\circ$) zwischen reduziertem 1,4-Dihydropyridin und Pyridin in 32

$\begin{pmatrix} \text{H} & \text{C2}=\text{C1} \\ & \text{N1}-\text{B1} \\ \text{H} & \text{C3} & \text{C4}=\text{C5} \\ & \end{pmatrix}_4$	$\begin{pmatrix} \text{C7}-\text{C6} \\ \text{C8} & \text{N2}-\text{Li1} \\ \text{C9}-\text{C10} \\ & \end{pmatrix}_4$	$\begin{pmatrix} \text{H} & \text{C2}=\text{C1} \\ & \text{N1}-\text{B1} \\ \text{H} & \text{C3} & \text{C4}=\text{C5} \\ & \end{pmatrix}_4$	$\begin{pmatrix} \text{C7}-\text{C6} \\ \text{C8} & \text{N2}-\text{Li1} \\ \text{C9}-\text{C10} \\ & \end{pmatrix}_4$
B1 – N1 1.546(2)	Li1 – N2 2.036(3)		
N1 – C1 1.364(3)	N2 – C6 1.310(4)	C1 – N1 – C5 114.3(2)	C6 – N2 – C10 117.1(3)
N1 – C5 1.391(3)	N2 – C10 1.324(4)	N1 – C1 – C2 124.3(3)	N2 – C6 – C7 122.7(3)
C1 – C2 1.323(4)	C6 – C7 1.359(5)	C1 – C2 – C3 123.8(3)	C6 – C7 – C8 119.5(4)
C4 – C5 1.318(4)	C9 – C10 1.365(4)	C2 – C3 – C4 109.2(3)	C7 – C8 – C9 118.7(3)
C2 – C3 1.482(5)	C7 – C8 1.359(5)	C3 – C4 – C5 122.2(3)	C8 – C9 – C10 118.3(3)
C3 – C4 1.478(5)	C8 – C9 1.347(5)	C4 – C5 – N1 125.5(3)	C9 – C10 – N2 123.6(3)

Wie die Kristallstruktur von **32** zweifellos zeigt, gelingt es, Pyridin mit Lithiumtetrahydroborat zu reduzieren. Diese Reaktion war bislang noch nicht bekannt. Ein Versuch zeigt, dass LiBH_4 in trockenem Pyridin nach 18 Stunden Erhitzen unter Rückfluss keine Reduktionstendenzen zeigt. Auch ist die Struktur des Solvates $\text{LiBH}_4 \cdot 3 \text{ py}$ (**1**)^[32] (Kapitel 1.2, Abbildung 2) bekannt. Literaturbekannt ist nur eine Reaktion mit der es gelingt, Pyridin mit Tetrahydroborat zu reduzieren^[101]. In thf und einem Überschuss an NaBH_4 lässt sich Methylchloroformiat zu *N*-Carbomethoxy-1,4-dihydropyridin in mäßigen Ausbeuten (35-40%) umsetzen (Gleichung 6). Auf den Mechanismus dieser Reaktion und zu möglichen Zwischenstufen gehen die Autoren nicht ein.



Für das homologe Lithiumaluminiumhydrid ist die Reduktion von Pyridin schon seit 1949 bekannt^[102]. Die Autoren erhielten nach wässriger Aufarbeitung eine Base, die „piperidinartig“ riecht und später als Dihydropyridin identifiziert wurde^[103]. *Landsbury et al.*^[104,105,106] entdeckten schließlich, dass Reduktionen von Carbonylgruppen mit LiAlH_4 in Pyridin deutlich selektiver ablaufen, wenn die Lösung vor der Reaktion „altert“. Später wurde erkannt, dass dieses „Altern“ auf die Bildung von Lithium tetrakis(*N*-1,4-dihydropyridyl)aluminat zurück geht^[107]. Nach seinem Entdecker wird diese Verbindung *Landsbury-Reagenz* genannt, und findet Verwendung für selektive Reduktionen^[108,109]. Es entspricht dem in der Natur vorkommendem Reduktionsmittel Nicotinamid-adenin-dinucleotid^[110] (Gleichung 7).



Neuere NMR-Studien zur Bildung von $\text{LiAl}(\text{pyH})_4$ zeigen, dass die Reduktion zuerst über ein 1,2-Dihydropyridin abläuft^[111]. Im Jahre 1999 wurde schließlich die Röntgenstruktur von

$\text{Li(py)}_4\text{Al(pyH)}_4$ veröffentlicht^[112]. Außerdem ist auch die Struktur von $[\text{Li(py)}_2(\text{pyH})]_2$ bekannt in dem die 1,4-Dihydropyridinringe beide Lithiumatome verbrücken^[113].

In Tabelle 10 werden die Bindungsparameter von **32** denen der homologen Aluminiumverbindung zur Seite gestellt. Zusätzlich sind die durch DFT-Rechnung für das Anion B(pyH)_4^- auf B3LYP/6-311+G(d)-Niveau (D_{2d} -Symmetrie) erhaltenen Bindungslängen und -winkel angegeben.

Tabelle 10: Vergleich der Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) zwischen der DFT-Rechnung von B(pyH)_4^- , **32** und dem Aluminiumderivat^[112] (Werte zum Teil gemittelt)

	Rechnung B(pyH)_4^- B3LYP/6-311+G(d)	32	$\text{Li(py)}_4\text{Al(pyH)}_4$
B/Al – N	1.569	1.546(2)	1.863(4)
N – C _{ortho}	1.393	1.378(3)	1.395(5)
C _{ortho} – C _{meta}	1.345	1.321(4)	1.372(6)
C _{meta} – C _{para}	1.510	1.480(5)	1.411(7)
C _{ortho} – N – C _{ortho}	114.1	114.3(2)	114.9(4)
N – C _{ortho} – C _{meta}	125.1	124.9(3)	keine Angabe
C _{ortho} – C _{meta} – C _{para}	122.8	123.0(3)	keine Angabe
C _{meta} – C _{para} – C _{meta}	108.9	109.2(3)	117.5(4)

Die durch DFT-Rechnung erhaltenen Daten stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen. Die Bindungslänge $\text{C}_{\text{meta}}\text{--C}_{\text{para}}$ ist im Vergleich zu dem nicht reduzierten Pyridin um 0.127(7) Å aufgeweitet und der Winkel $\text{C}_{\text{meta}}\text{--C}_{\text{para}}\text{--C}_{\text{meta}}$ liegt mit 109.2(3)° im Bereich von sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff. Ein Vergleich (Tabelle 10) der Strukturdaten von $\text{Li(py)}_4\text{Al(pyH)}_4$ mit **32** zeigt, dass in der Aluminiumverbindung möglicherweise eine Fehlordnung zwischen 1,2- und 1,4-Dihydropyridin vorliegt, da sowohl die Bindungslängen als auch die Bindungswinkel nicht für das Vorliegen von 1,4-Dihydropyridinogruppen sprechen. So liegt der Winkel $\text{C}_{\text{meta}}\text{--C}_{\text{para}}\text{--C}_{\text{meta}}$ bei 117.5(4)° und der $\text{C}_{\text{meta}}\text{--C}_{\text{para}}$ -Abstand bei 1.411(7) Å.

Die Röntgenstrukturanalyse von **32** beweist zwar eindeutig die Reduktion von Pyridin mit LiBH_4 , der Mechanismus ist dennoch rätselhaft. Weder reduziert LiBH_4 reines Pyridin, noch scheint das zugegebene 1,4-Dioxan eine Rolle in der Reaktion zu spielen. Da Dioxan häufig Feuchtigkeit enthält, wurde versucht, durch Zugabe von Wasser die Reduktion einzuleiten. Bei Zugabe von einem Äquivalent Wasser wurde beim Erhitzen unter Rückfluss ein

plötzlicher Farbumschlag von farblos nach tief rot und die Entstehung eines farblosen Niederschlags beobachtet. Nach mehreren Stunden Erhitzen unter Rückfluss war die Reaktion vollständig und in Lösung lag $\text{LiB}(\text{pyH})_4$ und $\text{B}(\text{pyH})_3$ vor (^{11}B -NMR-Spektroskopie). Der farblose Niederschlag bestand offensichtlich aus Borsäure. Durch schrittweise Extraktion von $\text{B}(\text{pyH})_3$ mit Hexan und von $\text{LiB}(\text{pyH})_4$ mit thf gelang es, $\text{LiB}(\text{pyH})_4$ in einer Ausbeute von 59% zu isolieren. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen nahezu die gleichen Verschiebungen wie für die analoge Aluminiumverbindung^[111]. $\text{LiB}(\text{pyH})_4$ ist sehr hydrolyseempfindlich. Bei dem Versuch, es in feuchtem Acetonitril zu lösen, fiel Borsäure aus und die überstehende Lösung enthält 1,4-Dihydropyridin, welches durch seine bekannten ^1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen^[114] identifiziert wurde.

Über den möglichen Mechanismus der Reduktion können nur Vermutungen angestellt werden. Wird die Reaktion mit zwei Äquivalenten Wasser durchgeführt, so kommt es zu keinem Farbumschlag. Die Reaktionslösung enthielt nach zwei Stunden Erhitzen $\text{BH}_3\cdot\text{py}$ und zu ca. 10% eine Verbindung mit $\delta^{11}\text{B} = -15.4$ ppm (q, 92 Hz). Hierbei kann es sich um BH_3OH handeln, das zuerst von *J. A. Gardiner et al.*^[115] als Zwischenprodukt bei der Hydrolyse von NaBH_4 beobachtet wurde. Es ist bekannt, dass die Reaktivität von NaBH_4 durch die Zugabe von Methanol erhöht wird^[116,117]. Als mögliches Zwischenprodukt wird BH_3OMe^- diskutiert^[118]. Bei Zugabe von einem halben Äquivalent Wasser ist nach Durchführung der Reduktion in der überstehenden Lösung noch BH_4^- nachzuweisen. Wichtig für die Reduktion dürfte auch die Aktivierung des Pyridins durch die Bildung eines Pyridin-Boran Adduktes sein. In Gleichung 6 wird dies durch die Carbonylierung des Stickstoffatoms erreicht. Auch gibt es Hinweise auf ein mögliches Boran-Borat Gleichgewicht von **32** (Gleichung 8).



So wird in thf-Lösungen von $\text{B}(\text{pyH})_4^-$ auch $\text{B}(\text{pyH})_3$ detektiert. Auch die schnelle Hydrolyse von $\text{B}(\text{pyH})_4^-$ spricht für ein Gleichgewicht, da tetrakoordinierte Borate häufig im Vergleich zu ihren Boranen relativ reaktionsträge sind. Beispielsweise ist BPh_4^- an Luft stabil^[119], wohingegen BPh_3 rasch oxidiert wird^[120].

3 Umsetzung von Tetrahydroboraten mit Alkoholen und Carbonsäuren

3.1 Umsetzung von Tetrahydroboraten mit Carbonsäuren

Die Umsetzung von Tetrahydroboraten mit Carbonsäuren stellt eine Möglichkeit zur Darstellung von substituierten Hydroboraten dar. Diese Methode ist einfacher als die Reaktion von Metallhydriden mit den Boranen $B(O-CO-R)_3$ ^[121] (Gleichung 9). Außerdem ist die Reindarstellung von Tri(carboxy)boranen sehr schwer, da diese sich leicht unter Abgabe des entsprechenden Säureanhydrids in das Tetra(carboxy)diboroxid umlagern^[122].



Durch die Umsetzung von Tetrahydroboraten mit Carbonsäure gelingt es, die Reaktivität und Selektivität des BH_4 -Anions zu variieren. So reduziert $NaHB(OAc)_3$ selektiv Aldehyde, wohingegen Ketone nicht angegriffen werden^[123]. Durch die Umsetzung von $NaBH_4$ mit Aminosäuren^[124,125] und Weinsäure^[126] werden nach der Reduktion chirale Alkohole erhalten.

Obwohl die Carboxyhydroborate häufig als Reagenz für spezielle Reduktionen eingesetzt werden^[127,128,129], ist nur in wenigen Fällen geklärt, welche Spezies in Lösung vorliegen. Nach der Umsetzung von $NaBH_4$ mit einem Äquivalent Essigsäure soll Monoacetoxytrihydroborat vorliegen^[130,131]. Neuere Untersuchungen von *H. C. Brown et al.*^[132] zeigen, dass bei der Umsetzung von $LiBH_4$ mit Essigsäure in thf eine Mischung aus Tetrahydroborat, Tetraacetoxyborat und Triacetoxyhydroborat entsteht. Bei Verwendung von Diethylether als Lösemittel bildet sich zusätzlich Diboran, das aus der Lösung entweicht. Diese Beobachtung stellt die einfache Entstehung von H_3BOAc^- in Frage.

Um zu klären, welche Spezies bei der Umsetzung von Tetrahydroboraten mit Carbonsäuren entstehen, wurde Lithiumtetrahydroborat in vier Ansätzen mit Pivalinsäure in verschiedenen Molverhältnissen bei $-78^\circ C$ umgesetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde ein ^{11}B -NMR-Spektrum aufgenommen. Dem Quartet bei -13.7 ($^1J(^1H-^{11}B) = 101$ Hz) wird die Verbindung $H_3B(OAc)^-$ zugeordnet. Da die Signale für $HB(O-CO-^tBu)_3^-$ und $B(O-CO-^tBu)_4^-$ sich teilweise überlappen, sind die Integrale mit großen Fehlern behaftet.

Tabelle 11: Produktverteilung der Umsetzung $\text{LiBH}_4 + n$ Pivalinsäure (NMR-Integrale)

n	BH_4^-	$\text{H}_3\text{B}(\text{O}-\text{CO}-^t\text{Bu})^-$	$\text{HB}(\text{O}-\text{CO}-^t\text{Bu})_3^-$	$\text{B}(\text{O}-\text{CO}-^t\text{Bu})_4^-$
1	16%	12%	30%	42%
2	10%	10%	50%	30%
3	0%	0%	100%	^a
4	0%	0%	^a	100%

^a Nur eine Schulter erkennbar, deshalb nicht integrierbar.

Bei der Umsetzung mit einem und zwei Äquivalenten Pivalinsäure wird im Gegensatz zur Essigsäure sogar die Entstehung des monosubstituierten Borates beobachtet. In beiden Fällen liegt jedoch ein Gemisch vor, in dem hauptsächlich die drei- bzw. vierfach-substituierte Spezies vorliegt. Erst bei Zugabe von drei und vier Äquivalenten an Säure wurde eine nahezu vollständige Umsetzung gefunden. $\text{B}(\text{O}-\text{CO}-^t\text{Bu})_4^-$ ist in Lösung nur begrenzt stabil und zersetzt sich zumindest teilweise zum entsprechenden Boran $\text{B}(\text{O}-\text{CO}-^t\text{Bu})_3$.

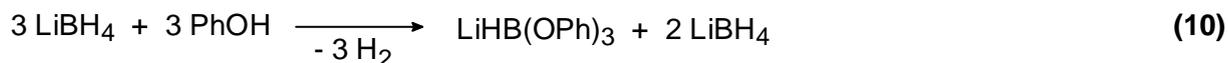
Die in Tabelle 11 zusammengefassten Ergebnisse stellen die von A.-C. Malmvik *et al.*^[133] getroffenen Annahmen in Frage. Diese Autoren folgerten, dass bei der Umsetzung von NaBH_4 mit Isobuttersäure sowohl die einfach, zweifach und dreifach substituierten Borate nebeneinander vorliegen, nicht aber das vierfach substituierte. Da der sterische Anspruch der Isobuttersäure geringer ist, als der von Pivalinsäure, gibt es keinen Grund anzunehmen, dass $\text{B}(\text{O}-\text{CO}-\text{R})_4^-$ nicht entsteht. Auch gibt es bislang keinen Hinweis auf die Existenz von $\text{H}_2\text{B}(\text{O}-\text{CO}-\text{R})_2^-$.

Phthalsäure sollte sich durch den Chelateffekt zur Darstellung von disubstituierten Tetrahydroboraten eignen. Die Umsetzung von LiBH_4 mit einem Äquivalent Phthalsäure zeigt im ^{11}B -NMR-Spektrum nur ein breites Signal bei 0.7 ppm, dessen Multiplizität nicht erkennbar ist. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt hingegen vier Resonanzen für die Carbonylkohlenstoffe (164.4, 169.8, 174.6) und eine Verschiebung bei 199.5 ppm, die einem Aldehyden zugeordnet werden könnte. Somit führt auch diese Umsetzung zu keiner Reinsubstanz. Auch bei der Umsetzung von Natriumtetrahydroborat mit einem Äquivalent Citronensäure wird kein trisubstituiertes Hydroborat erhalten.

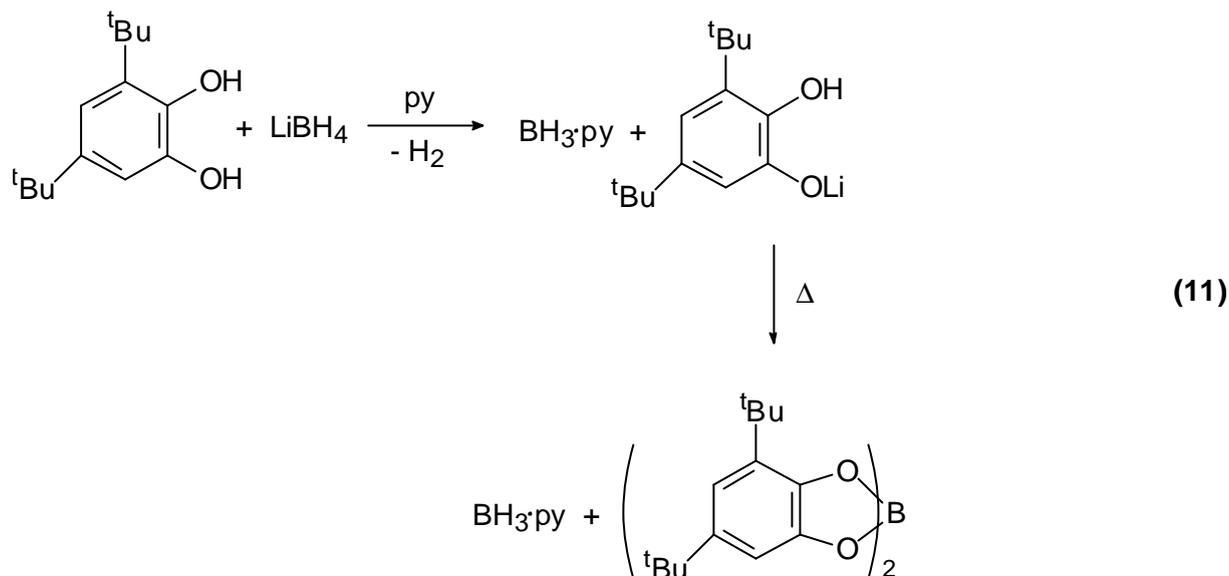
3.2 Umsetzung von Tetrahydroboraten mit Alkoholen

Reduktionen mit NaBH_4 werden häufig in Alkoholen durchgeführt, obwohl sich das BH_4^- -Ion dabei langsam zersetzt. Der Grund hierfür liegt darin, dass Tetrahydroborate in Alkoholen eine erhöhte Reaktivität zeigen^[116]. Dies wird auf das Vorliegen von substituierten Hydroboraten $\text{H}_{4-n}\text{B}(\text{OR})_n$ zurückgeführt^[118]. So folgerten *E. Santaniello et al.*^[134,135], dass sich bei der Umsetzung von zwei Äquivalenten Polyethylenglykol (peg) mit Natriumtetrahydroborat die Verbindung $\text{H}_2\text{B}(\text{peg})_2^-$ bildet. Auch gibt es aus Zeiten, in denen die ^{11}B -NMR-Spektroskopie noch unbekannt war, eine große Anzahl an kinetischen Untersuchungen^[136] über die Hydrolyse von BH_4^- . In diesen Studien wird das Intermediat $\text{H}\ddot{\text{B}}(\text{OH})_2^-$ als besonders stabile Zwischenstufe beschrieben. In ^{11}B -NMR-Untersuchungen können nur mono- und trisubstituierte Borate nachgewiesen^[115,118,137] werden, so dass die Existenz der zweifach substituierten Spezies zweifelhaft ist. Auf anderem Wege dargestellte zweifach substituierte Borate $\text{H}_2\text{B}(\text{OR})_2^-$ disproportionieren sehr schnell^[82,138].

Ein Problem bei der Darstellung von monosubstituierten Boraten stellt die erhöhte Reaktivität des Produktes BH_3OR^- im Vergleich zu dem Edukt BH_4^- dar. Deshalb werden bei der Umsetzung mit einem Äquivalent stets Gemische erhalten. So reagiert LiBH_4 in thf mit einem Äquivalent Phenol ausschließlich zu Triphenolatohydroborat (Gleichung 10). Dies deckt sich weitgehend mit den Beobachtungen von *H. C. Brown et al.*^[132], die zusätzlich die Entstehung von Tetraphenolatoborat nachwiesen.



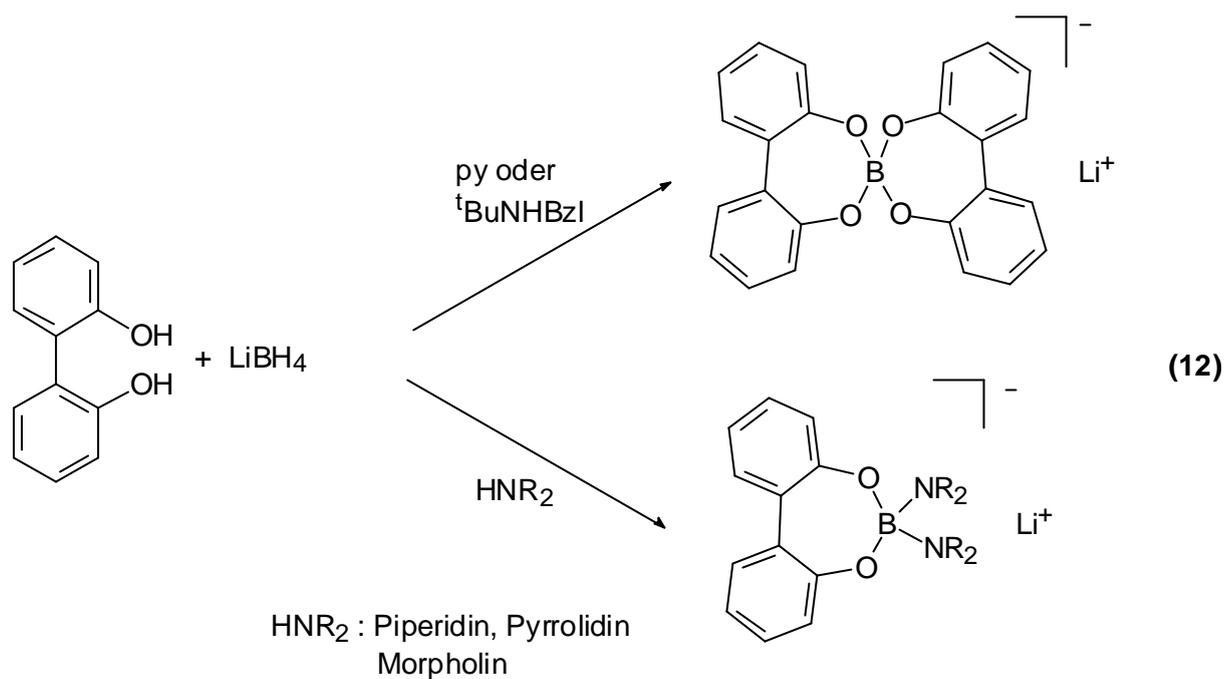
Das Gegenion kann eine wichtige Rolle in der Stabilisierung des substituierten Tetrahydroborates spielen. So ist $\text{NaHB}(\text{OMe})_3$ deutlich stabiler als $\text{LiHB}(\text{OMe})_3$ ^[139]. Die Natriumverbindungen besitzen hingegen den Nachteil der deutlich schlechteren Löslichkeit. Deshalb wurde versucht, Reaktionen mit Lithium als Gegenion in polaren, aprotischen Lösemitteln durchzuführen. Bei der Umsetzung von LiBH_4 mit 3,5-Di-*tert*-butylcatechol in Pyridin lässt sich zuerst nur die Entstehung von $\text{BH}_3 \cdot \text{py}$ nachweisen. Nach Erhitzen unter Rückfluss wird nur das tetrasubstituierte Produkt erhalten (Gleichung 11).



Besonders interessant ist die Umsetzung von Tetrahydroboraten mit chiralen Alkoholen, da auf diese Weise ein chirales Reagenz erhalten wird. Mit dem *Noyori-Reagenz*, das Aluminium als Zentralatom enthält werden gute Enantiomerenüberschüsse erhalten^[140,141]. Dazu wird LiAlH_4 mit einem Äquivalent 2,2'-Bi-1,1'-naphthol (Binap) und *tert*-Butylalkohol umgesetzt. Neuere Studien zeigen, dass es sich bei dem entstehenden Reagenz nicht um $\text{LiHAl}(\text{Binap})_2(\text{O}^t\text{Bu})_2$ sondern um ein komplexes Gemisch handelt^[142].

In der Borchemie ist die Verbindung $\text{B}_2(\text{Binap})_2$ bekannt, die durch Umsetzung von drei Äquivalenten Binaphtol mit zwei Äquivalenten $\text{H}_2\text{BBr}\cdot\text{SMe}_2$ entsteht^[143]. Hierbei handelt es sich um eine „Propellerverbindung“ in dem drei Binaphtolmoleküle zwei Boratome verbrücken. Im folgenden wird aus Kostengründen der racemische Alkohol 2,2'-Dihydroxybiphenyl verwendet, der ähnliche Reaktivität wie das nicht racemisierende Binaphtol aufweisen sollte.

Bei der Umsetzung von LiBH_4 mit Biphenol wird in Pyridin und in *N*-Benzyl-*tert*-butylamin das tetrakoordinierte Borat erhalten. Werden sekundäre Amine mit geringem sterischen Anspruch als Lösemittel verwendet, so nimmt die Reaktion einen anderen Verlauf. Es wird ein Dihydroxybiphenolato-di-amino-borat erhalten (Gleichung 12). Dies zeigt, dass durch die teilweise Substitution von Wasserstoffatomen die Borate aktiviert werden und sie deshalb auch mit Aminwasserstoffen reagieren können. Dies gelingt sonst nur bei höheren Temperaturen mit Pyrazol- und Imidazol-Derivaten^[144].

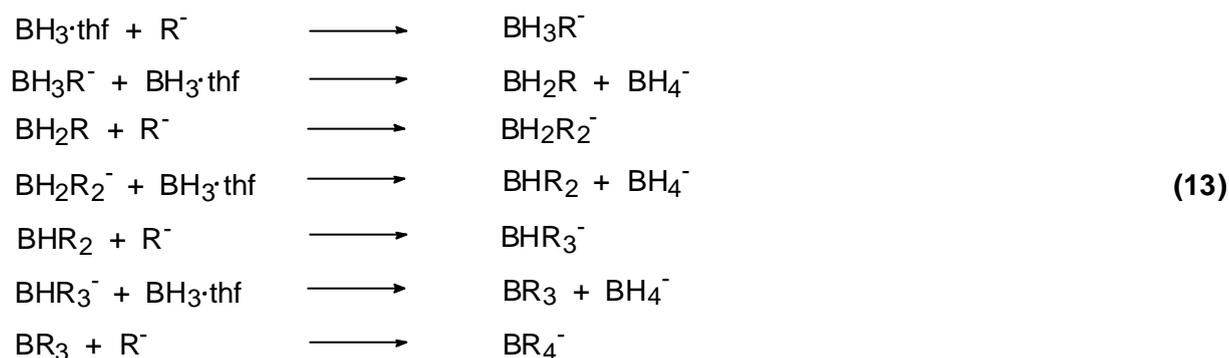


Da die Dihydroxybiphenolato-di-amino-borate während der Reaktion ausfallen, ist die Isolierung einfach und gelingt in guten Ausbeuten. Hinweise auf eine nur teilweise substituierte Borat-Spezies wurden nicht erhalten. Offensichtlich ist die Reaktivität des dreifach substituierten Hydroborates so groß, dass sofort eine weitere Substitution stattfindet.

4 Reaktionen von Nucleophilen mit Hydroboraten

4.1 Umsetzungen von Nucleophilen mit $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$

Durch die Umsetzung von $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ mit Nucleophilen sollten Trihydroborate in guten Ausbeuten zugänglich sein. Für die Pseudohalogene SCN^- und CN^- trifft dies zu^[145]. Bei den Alkylolithium-Verbindungen wird hingegen abhängig von der Größe des Alkylrestes ein Reaktionsgemisch beobachtet^[146]. Dies wird durch Hydridabstraktion zwischen dem Organohydroborat und dem $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ erklärt. (Gleichung 13). Neuere Untersuchungen zeigen, dass diese Hydridabstraktion durch Verdünnung und tiefere Temperaturen unterdrückt werden kann^[147].



Die Umsetzung von $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ mit Alkalimetallalkoholaten verläuft ähnlich wie die Reaktion mit den Alkylolithium-Verbindungen. Es werden stets Gemische erhalten, auf die die Änderung der Reaktionstemperatur keinen Einfluss hat. Für das *tert*-Butylation wurde die Umsetzung mit Lithium, Natrium und Kalium als Gegenion durchgeführt. Bei Verwendung des Lithiumsalzes traten komplexe Gemische auf, die auch das Boran $\text{B}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ enthielten (Gleichung 14 und Tabelle 12). Hingegen ist Kaliumtetrahydroborat nahezu unlöslich in thf, so dass die genaue Produktverteilung nicht bestimmt werden kann.



Tabelle 12: Produktverteilung (NMR-Integrale) bei Umsetzungen nach Gleichung 14 in Abhängigkeit vom Gegenion und Alkoholat

MOR	MBH_4	MH_3BOR	$\text{MHB}(\text{OR})_3$	$\text{B}(\text{OR})_3$	$\text{HB}(\text{OR})_2$
LiO^tBu	26%	7%	44% ^a	23%	0%
NaO^tBu	43%	19%	38%	0%	0%
KO^tBu	— ^b	35% ^b	65% ^b	0%	0%
LiOCPh_3	51%	2%	47%	0%	0%
$\text{LiOC}_6(^t\text{Bu})_3\text{H}_2^c$	41%	0%	4% ^d	0%	55% ^d

^a Verunreinigt mit anderen tetrakoordinierten Borverbindungen

^b Produktverteilung unsicher, da KBH_4 nicht in thf löslich

^c Lithium-2,4,6-tri-*tert*-butylphenolat

^d Zuordnung aufgrund der chemischen Verschiebung; Keine ^1H - ^{11}B -Kopplungen aufgrund geringer Intensität oder großer Signalbreite erkennbar

Auch bei Variation des Alkoholates gelingt es nicht, monosubstituiertes Trihydroborat als Hauptprodukt zu erhalten. Tri-*tert*-butylphenolat besitzt einen so großen sterischen Anspruch, dass sich im Gegensatz zum *tert*-Butylat das Hydroboran bildet. Diese Versuchsreihe zeigt, dass die Umsetzung von Alkoholaten mit $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ nicht zur Darstellung von Monoalkoholato-trihydroboraten geeignet ist. Der Grund hierfür dürfte in dem Hydridabstraktionsmechanismus zu BH_4^- (Gleichung 13) liegen, der auch bei den Alkylverbindungen diskutiert wird^[146]. Ein Ligandenaustausch bei Monoalkoholato-trihydroboraten kann nicht ausgeschlossen werden. Es ist jedoch unwahrscheinlich, dass diese allein für die Entstehung der Produktgemische verantwortlich ist. So sind Aminotrihydroborate, die durch Deprotonierung von Aminoboranen hergestellt werden, stabil^[148]. Die Umsetzung von $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ mit Lithiumamiden führt hingegen zu einem Produktgemisch^[29].

Die Einwirkung von Thiocyanaten auf $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ (oder Diboran) wurde zuerst 1960 von *V. D. Aftandilian et al.*^[149] beschrieben (Gleichung 15).



Die Autoren charakterisierten das Produkt durch IR-, ^{11}B -NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse. Aufgrund der IR-Banden schlugen sie eine Bindung über das Schwefelatom vor. Schon zwei Jahre später erkannte *F. Klanberg*^[150] durch sorgfältigen Vergleich von Referenzverbindungen, dass das Thiocyanat in $\text{LiB}(\text{NCS})_4$ als Isothiocyanato Ligand vorliegt. 18 Jahre später behauptete *B. C. Hu*^[145], dass die IR-Spektren von BH_3NCS^- für ein Gemisch

sprächen, in dem hauptsächlich das Thiocyanato-Isomere vorläge. Schließlich zeigte *M. Thomann*^[151] durch ^{14}N -NMR-Spektroskopie, dass wahrscheinlich ein Isothiocyanato-Komplex vorliegt.

Tabelle 13: IR-Banden (cm^{-1}) von BH_3NCS^- im Vergleich mit *Me-NCS* und *NaNCS*

IR-Banden	<i>Aftandilian et al.</i> ^[149]	<i>Hui</i> ^[145]	<i>M. Thoman</i> ^[151]	d. A. ^a	DFT-Rechnung ^b	<i>Me-NCS</i> ^[152]	<i>NaNCS</i> · 2 14-Krone-4 ^[153]
B-H	2380-2300	2380, 2330, 2290	2334, 2295, 2260	2365, 2325	2358, 2355, 2354	—	—
-NCS	2175, 2085	2180, 2080	2158, 2055	2172, 2050	2149	2129	2045

^a Ramanbanden: 2361, 2331, 2150, 2050;

^b B3LYP/6-311++G(d,p)-Frequenzen in C_1 -Symmetrie mit Faktor 0.96 multipliziert^[154].

Die Darstellung von BH_3NCS^- gelingt durch Umsetzung von Thiocyanat mit $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$. Das Produkt wird im Gegensatz zu den älteren Veröffentlichungen^[145,149] nicht mit Dioxan sondern mit 18-Krone-6 ausgefällt. Es zeigt sich, dass abhängig von Alter des Niederschlags die Bande bei 2050 cm^{-1} mit stark unterschiedlicher Intensität auftritt. In $\text{NaNCS} \cdot 2$ 14-Krone-4, in der ein isolierte NCS^- auftritt, wird die C-N-Bande bei 2045 cm^{-1} detektiert^[153]. Daher wird diese Bande dem unkomplexierten Thiocyanat zugeordnet. Tabelle 13 zeigt, dass alle bislang dargestellten Isothiocyanatotrihydroborate als Verunreinigung freies Thiocyanat enthalten. Die durchgeführte DFT-Rechnung hilft bei der Zuordnung der Banden. Es sollte eine symmetrische B-H Schwingung bei 2358 cm^{-1} und eine entartete antisymmetrische B-H Streckschwingung bei 2355 cm^{-1} auftreten. Da die Rechnung in C_1 -Symmetrie durchgeführt wird, ist diese Entartung aufgehoben. Für die C-N-Streckschwingung, die mit der B-H Schwingung koppelt, wird nur eine Bande bei 2149 cm^{-1} vorhergesagt. Dies stimmt mit der experimentellen Lage der Banden gut überein. Lediglich die antisymmetrische Streckschwingung wird um ca. 20 cm^{-1} zu hoch berechnet.

Die im ^{14}N -NMR-Spektrum auftretende Verschiebung von $\delta = -244 \text{ ppm}$ deutet stark auf das Vorliegen eines Isothiocyanates hin, wie ein Vergleich mit dem Literaturwerten (*MeNCS*: $\delta = -290$; $^n\text{Bu-SCN}$: $\delta = -103$)^[155] zeigt. Auch die ^{13}C -NMR-Verschiebung spricht eher für die N-Koordination des NCS . Das Signal ist durch die ^{13}C - ^{14}N Kopplung zu einem Triplett ($^1J = 24 \text{ Hz}$) mit den Intensitäten 1:1:1 aufgespalten. Dies wird auch bei den Isonitrilen^[156] und Nitrocubanen^[157] beobachtet. Aufgrund der Quadrupolrelaxation des ^{14}N -Kernes tritt

dieser Effekt nur bei Verbindungen auf, in denen das Stickstoffatom symmetrisch substituiert ist, und der elektrische Feldgradient nahe bei Null liegt. Anhand der ^{11}B -NMR-Verschiebung ($\delta^{11}\text{B} = -27$, q , $^1J(^1\text{H}-^{11}\text{B}) = 96 \text{ Hz}$) kann hingegen nicht zwischen den beiden Isomeren unterschieden werden. Sowohl für die über Schwefel (H_3BSH : $\delta^{11}\text{B} = -25$)^[158] als auch für die über Stickstoff gebundenen Borate (H_3BNC^- : $\delta^{11}\text{B} = -27$)^[159] werden ähnliche Verschiebungen gefunden.

In Lösung zeigt das Anion $\text{BH}_3 \cdot \text{NCS}^-$ nur geringe Umlagerungstendenzen (Gleichung 16). Nach vier Tagen Erhitzen unter Rückfluss ist eine 0.1 M thf-Lösung von NaBH_3NCS nur zu 40% zu $\text{BH}_2\text{SCN}_2^-$ und BH_4^- dismutiert.



Alle Versuche, Einkristalle von NaBH_3NCS durch Umkristallisation aus thf zu erhalten scheiterten, da dabei stets das freie Thiocyanat zusammen mit 18-Krone-6 (**33**) oder 15-Krone-5 (**34**) (Abbildung 32) auskristallisiert. Dies bestätigt, die Beobachtung, dass NaBH_3NCS häufig mit Thiocyanat verunreinigt ist. Bei dem Versuch NaBH_3NCS in Pyridin umzukristallisieren, zeigt ein ^{11}B -NMR-Spektrum langsame Solvolyse zu $\text{BH}_3 \cdot \text{py}$ und es werden Kristalle der Zusammensetzung $\text{NaNCS} \cdot 4 \text{ py} \cdot \frac{1}{2} \text{ py}$ (**35**) (Abbildung 33) erhalten. Da die Strukturen dieser Verbindungen bislang unbekannt sind, werden sie im folgenden kurz vorgestellt.

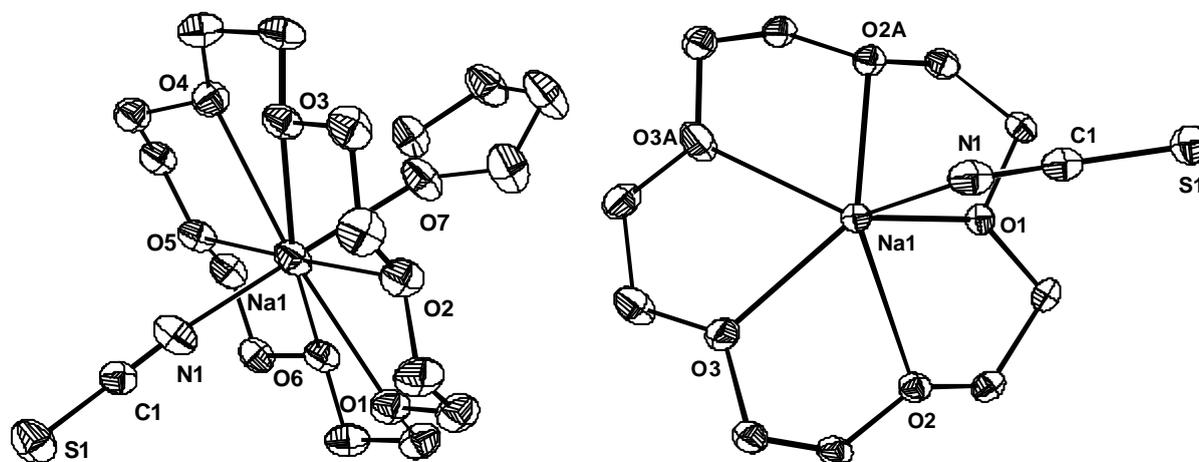


Abbildung 32: ORTEP-Darstellung von $\text{NaNCS} \cdot 18\text{-Krone-6} \cdot \text{thf}$ (**33**) und $\text{NaNCS} \cdot 15\text{-Krone-5}$ (**34**)

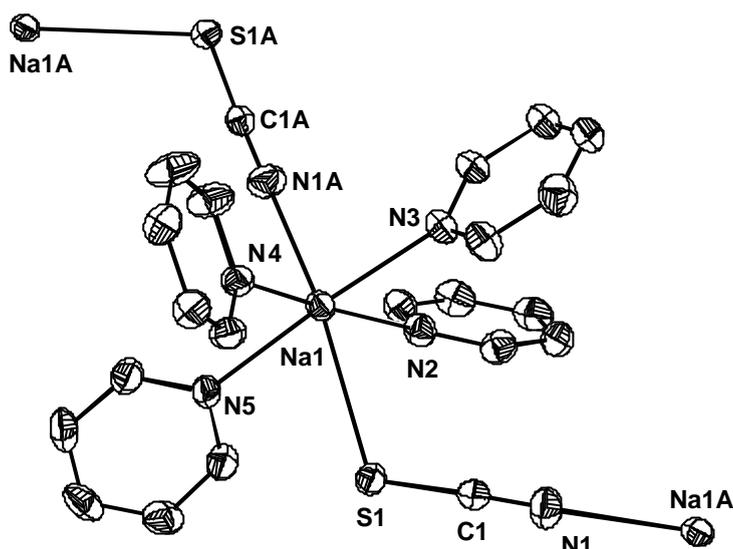


Abbildung 33: ORTEP-Darstellung von $\text{NaNCS} \cdot 4 \text{ py}$ (**35**)

Tabelle 14: Raumgruppe und ausgewählte Bindungslängen (Å) von $\text{NaNCS} \cdot 18\text{-Krone-6} \cdot \text{thf}$ (**33**), $\text{NaNCS} \cdot 15\text{-Krone-5}$ (**34**) und $\text{NaNCS} \cdot 4 \text{ py}$ (**35**)

	33	34	35
Raumgruppe	$P2_1/c$	$Pmn2_1$	$I2/a$
Na1 – N1	2.375(3)	2.393(5)	2.417(3)
Na1 – S1	—	—	3.063(1)
N1 – C1	1.156(3)	1.170(8)	1.151(3)
C1 – S1	1.635(3)	1.633(7)	1.639(3)
Na – Ligand (gemittelt)	2.754(2) Kronenether 2.419(2) thf	2.401(4)	2.507(2)

In Analogie zu den Natriumtetrahydroboraten (Kapitel 1.3) liegt das Natrium-Ion zusammen mit 18-Krone-6 achtfach koordiniert vor, während mit 15-Krone-5 als Ligand die Koordinationszahl sechs bevorzugt ist. Mit Pyridin als Solvat wird wie bei den Natriumtetrahydroborat **19** eine Kettenstruktur erhalten.

Wird die Kristallisation in thf zusammen mit $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ durchgeführt, so gelingt es Kristalle von NaBH_3NCS zu erhalten. Das überschüssige $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ verhindert, dass freies Thiocyanat auskristallisiert. $\text{NaBH}_3\text{NCS} \cdot 18\text{-Krone-6} \cdot 2 \text{ thf}$ (**36**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül in der Elementarzelle. Sowohl das Kation $(\text{Na} \cdot 18\text{-Krone-6} \cdot 2 \text{ thf})^+$ wie auch das Anion BH_3NCS^- liegen auf einem Inversionszentrum. Das Anion wird durch diese Symmetrieoperation auf sich selbst abgebildet (Abbildung 34). Dies hat zur Folge, dass die

Bindungslängen und -winkel nur ungenau bestimmt werden können. Aufgrund einer vergleichbaren Fehlordnung kann die Struktur von $\text{NBu}_4\text{BH}_3\text{NCS}$, die *M. Thomann*^[151] erhalten hat, nicht zufriedenstellend gelöst werden. *M. Thomann* erhält nachdem die Atomlagen von N und C aufeinander fixiert werden eine B-N-Bindungslänge von 1.81(2) Å.

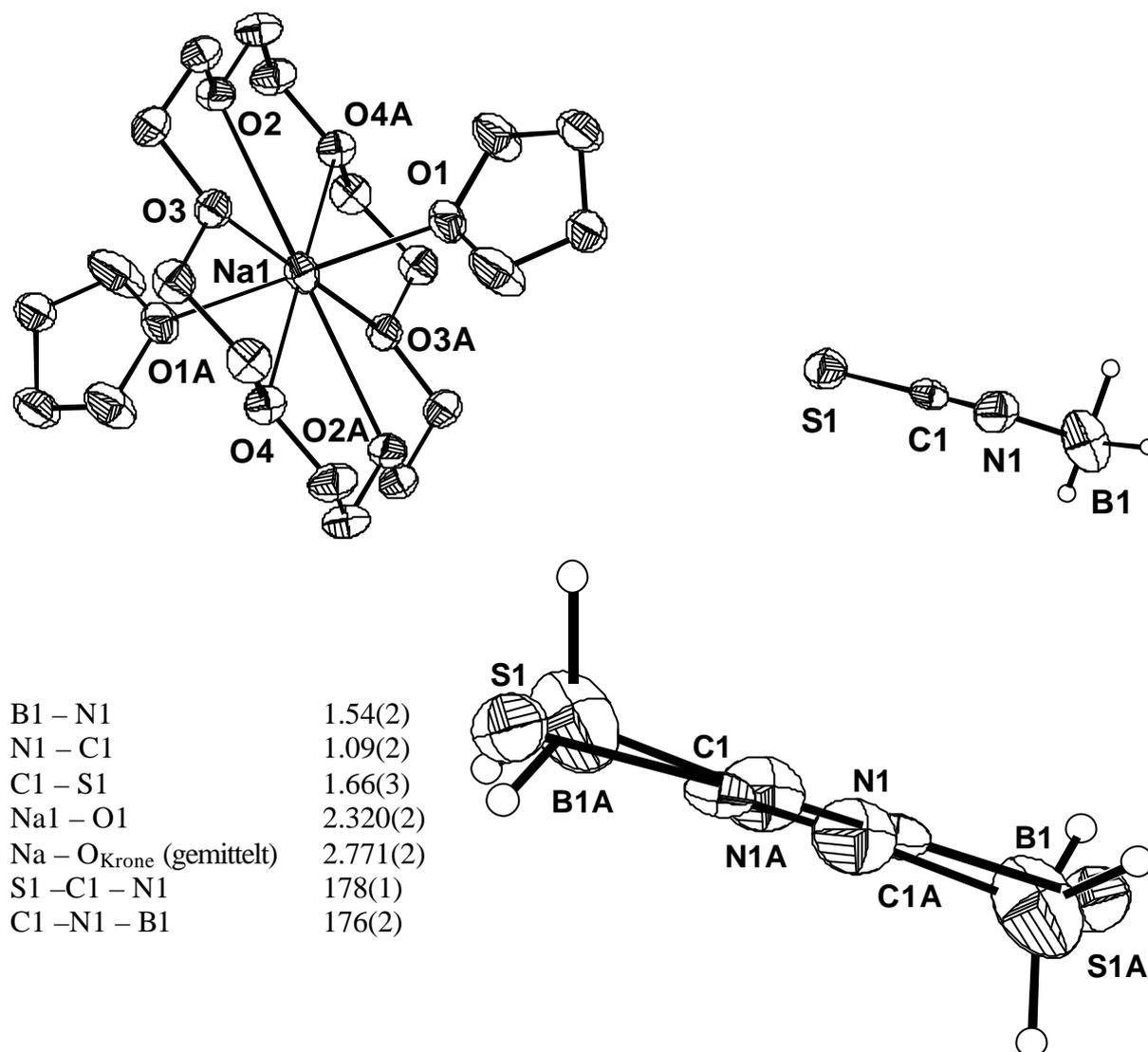
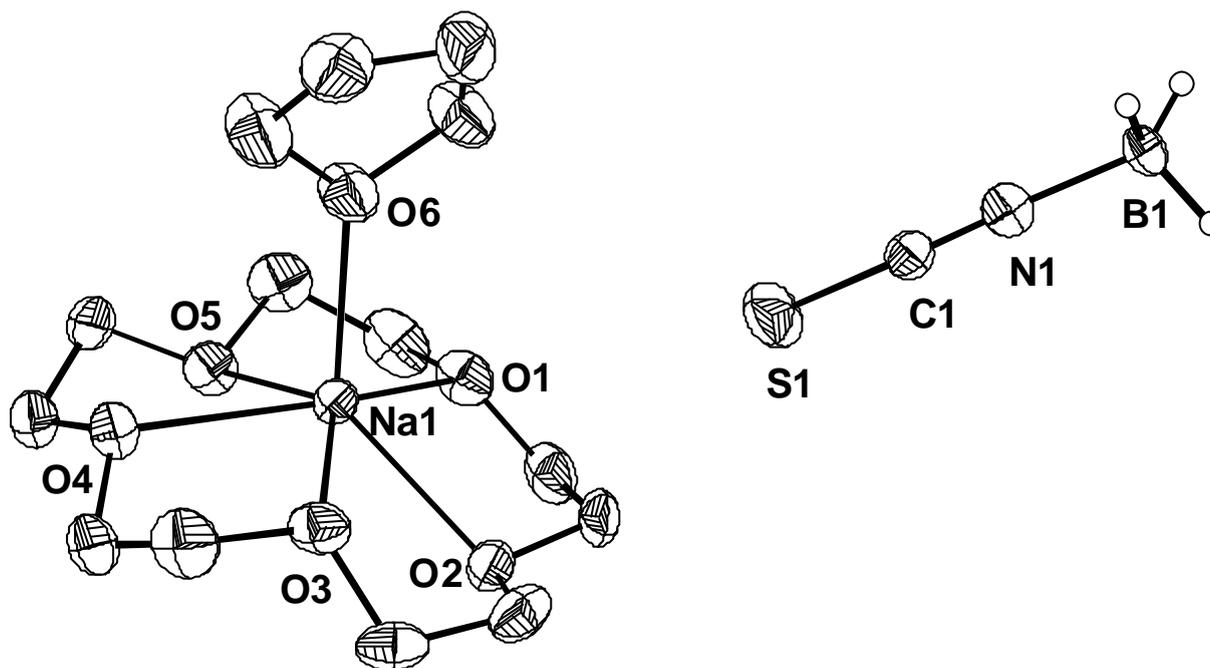


Abbildung 34: ORTEP-Darstellung, ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für $\text{NaBH}_3\text{NCS} \cdot 18\text{-Krone-6} \cdot 2 \text{ thf}$ (**36**) mit gesonderter Abbildung des fehlgeordneten Anions

Trotz dieser Fehlordnung ist es sicher, dass BH_3NCS^- als Isothiocyanato-Komplex vorliegt. Um verlässliche Bindungslängen zu erhalten, wird als Ligand 15-Krone-5 eingesetzt. Mit diesem Liganden gelingt es bei den Tetrahydroboraten in Kapitel 1.4 nicht fehlgeordnete Strukturen zu erhalten. Durch die Verwendung von 15-Krone-5 wird die Symmetrie des großen Kations herabgesetzt und die Verbindung kristallisiert nicht in einer Raumgruppe aus, in der das große Kation dem kleinen Anion eine unpassende Symmetrie aufzwingt. Es wird

$\text{NaBH}_3\text{NCS} \cdot 15\text{-Krone-5}$ (**37**), ohne Fehlordnung, in Form von farblosen Prismen erhalten. Diese besitzen die orthorhombische Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Obwohl die größten Restelektronendichten in der Nähe des Boratoms gefunden werden, ist es nicht möglich die Wasserstoffatome der BH_3 -Gruppe sinnvoll zu lokalisieren. Die Wasserstoffatome werden deshalb mit dem AFIX 137 Befehl, der sonst für Acetonitril verwendet wird, an das Boratom fixiert.



B1 – N1	1.575(5)	S1 – C1 – N1	178.9(4)
N1 – C1	1.150(5)	C1 – N1 – B1	178.7(4)
C1 – S1	1.613(4)		
Na1 – O6	2.280(3)		
Na – O _{Krone} (gemittelt)	2.366(3)		

Abbildung 35: ORTEP-Darstellung, ausgewählte Bindungslängen (\AA) und Bindungswinkel ($^\circ$) für $\text{NaBH}_3\text{NCS} \cdot 15\text{-Krone-5} \cdot \text{thf}$ (**37**)

Um die durch Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Bindungsparameter zu überprüfen, wird das Anion BH_3NCS^- auf B3LYP und MP2(fc) Niveau mit den 6-311++G(d,p) Basissatz optimiert. Da die Röntgenstrukturanalysen eine C_1 -Symmetrie für das Anion finden, werden die Rechnungen ohne Symmetrie durchgeführt. Beide Methoden finden jedoch C_{3v} -Symmetrie.

Tabelle 15: Gegenüberstellung von theoretischen und experimentellen Bindungslängen (Å) und Bindungswinkeln (°) für BH_3NCS^-

	MP2(fc)/ 6-311++G(d,p)	B3LYP/ 6-311++G(d,p)	37	36	$\text{NBu}_4\text{BH}_3\text{NCS}^{[151]}$
B – N	1.560	1.548	1.575(5)	1.54(2)	1.81(2)
N – C	1.185	1.168	1.150(5)	1.09(2)	1.143(4)
C – S	1.631	1.641	1.613(4)	1.66(3)	1.661(4)
S – C – N	180.0	180.0	178.9(4)	178(1)	179.4(3)
C – N – B	180.0	180.0	178.7(4)	176(2)	179.1(8)

Durch die Koordination des BH_3 ändern sich die Bindungslängen innerhalb des Thiocyanates kaum. Der C-N und C-S-Abstand werden geringfügig verkürzt. Der B-N-Abstand von 1.575(5) Å liegt in der gleichen Größenordnung wie in $\text{NaBH}_3\text{NMe}_2 \cdot 0.5 \text{ thf}^{[29]}$ (1.58 Å). Die Rechnungen beschreiben die Bindungsverhältnisse zufriedenstellend. Beide Rechnungen ergeben einen zu großen C-S-Abstand.

Zum Vergleich wird auf dem gleichen Niveau mit gleichem Basissatz die Geometrie und Energie des Thiocyanato-Isomeren bestimmt. Sowohl auf MP2(fc)- als auch auf B3LYP-Niveau wird eine gewinkelte Geometrie erhalten. In beiden Fälle ist das Isothiocyanato-Isomere das stabilere Molekül.

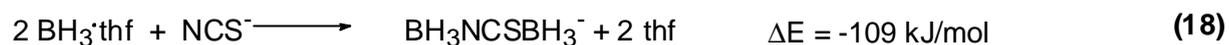
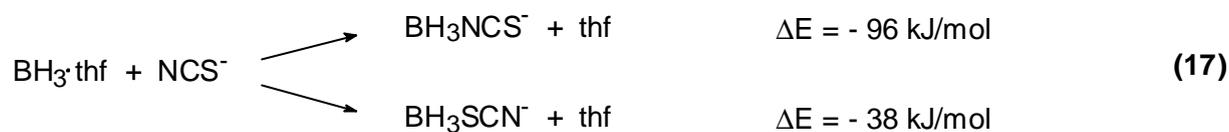
Tabelle 16: Berechnete Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für BH_3SCN^-

	MP2(fc)/6-311++G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p)
B – S	1.992	2.044
N – C	1.187	1.167
C – S	1.679	1.687
S – C – N	177.4	177.2
C – S – B	103.0	105.7
?E ^a (zum Isothiocyanat)	+27 kJ/mol	+57 kJ/mol

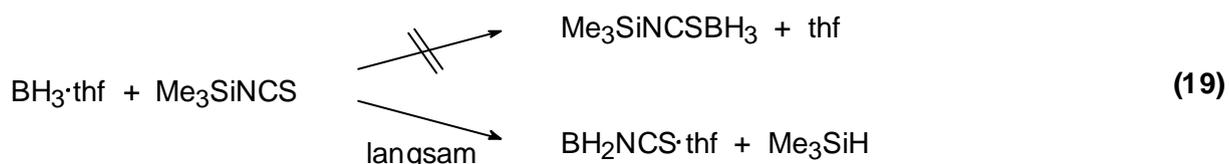
^a Elektronische Energien, korrigiert mit den unskalierten Nullpunktsenergien

In der Literatur gibt es nur wenige, meist von IR-Daten abgeleitete Hinweise auf das Vorliegen von Thiocyanato-Komplexen $\text{B-SCN}^{[160]}$. Durch Röntgenstrukturanalyse wird keine dieser Verbindungen abgesichert. Deswegen werden auf B3LYP/6-311++G(d,p)-Niveau die

Reaktionsenergien für die Darstellung der verschiedenen Addukte (Gleichung 17) ausgehend von $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ berechnet.



Obwohl das Isothiocyanato-Isomere deutlich stabiler ist, wird auch für das Thiocyanato-Isomere eine negative Reaktionsenergie ermittelt. Auch das doppelte Addukt (Gleichung 18) ist energetisch begünstigt. Dies steht im Gegensatz zu experimentellen Beobachtungen. Auch in konzentrierten $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ Lösungen wird nur das Anion BH_3NCS^- detektiert. Es gibt keinen Hinweis auf das Thiocyanato-Isomere oder auf das doppelt komplexierte NCS^- . Ein Grund hierfür könnte die hohe Konzentration an thf sein, das als Lösmittel verwendet wurde, und das Gleichgewicht auf die linke Seite verschiebt. Da NaNCS in nicht koordinierenden Lösmitteln unlöslich ist, kann thf nicht ersetzt werden. Um dies zu umgehen, wird Me_3SiNCS mit $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ (Gleichung 19) umgesetzt. Da hierbei nur die langsame Spaltung der Si-N Bindung zu beobachten ist, wird in einem weiteren Versuch Me_3SiNCS in Toluol bei -50°C vier Stunden lang mit Diboran umgesetzt. Hierbei kann keine Reaktion festgestellt werden.



Ein Grund für die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment liegt darin, dass nur die elektronischen Reaktionsenergien berücksichtigt werden. Die erhaltenen Werte sind deshalb nur für Moleküle in der Gasphase bei 0°K gültig. Auch werden Effekte die durch Solvation oder durch Koordination des Kations entstehen in Gleichung 17 und 18 nicht berücksichtigt.

Analog zu der Reaktion mit Thiocyanat gelingt auch die Umsetzung von $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ mit Cyanat. Auch in diesem Fall stellt sich die Frage, ob die Koordination über das Sauerstoffatom oder

das Stickstoffatom erfolgt. Das im ^{11}B -NMR-Spektrum auftretende Quartett bei $\delta = -25$ ppm ($^1J(^1\text{H}-^{11}\text{B}) = 93$ Hz) entspricht in Bezug auf Verschiebung und Kopplungskonstante den für BH_3NCS^- gefundenen Werten. Das im ^{14}N -NMR-Spektrum bei $\delta = -337$ ppm auftretende Signal liegt in dem für Isocyanate typischen Bereich (Me-NCO: $\delta = -365$; $^t\text{Bu-NCO}$: $\delta = -326$)^[155]. Die DFT-Rechnung auf B3LYP/6-311++G(d,p)-Niveau in C_1 -Symmetrie ergab, dass das Isocyanato-Isomere um $\Delta E = 62$ kJ/mol energieärmer ist.

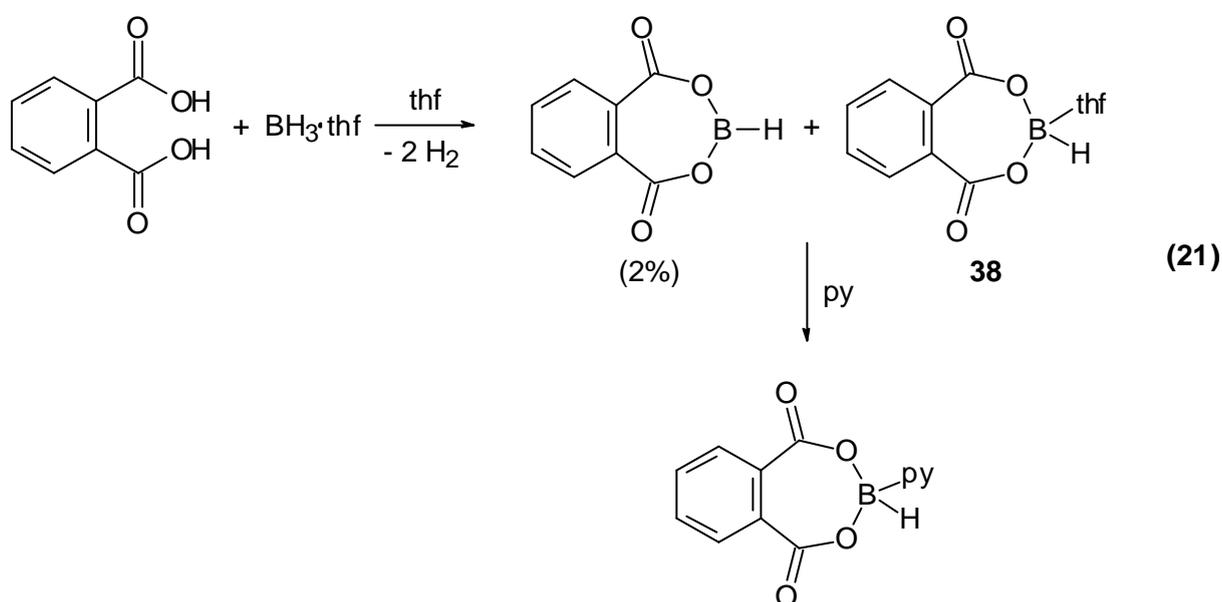
Tabelle 17: Berechnete [B3LYP/6-311++G(d,p)] Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel ($^\circ$) für BH_3NCO^- und BH_3OCN^-

	BH_3NCO^-	BH_3OCN^-
B – N/O	1.556	1.609
N – C	1.175	1.171
C – O	1.210	1.251
O – C – N	180.0	176.9
C – N/O – B	180.0	122.1

Es gelang $\text{NaBH}_3\text{NCO} \cdot 18\text{-Krone-6} \cdot 2 \text{ thf}$ als Einkristalle zu isolieren. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Zellparametern $a = 9.64$ Å, $b = 13.18$ Å, $c = 11.58$ Å und $\beta = 108.08^\circ$. Im Gegensatz zu dem Isothiocyanat-Komplex **36** ist die Fehlordnung des Anions so beträchtlich, dass die Strukturbestimmung nicht gelingt. Ein Ramanspektrum der Kristalle zeigt eine Bande bei 2238 cm^{-1} . Dies passt deutlich besser zu dem Isocyanato-Isomeren, für das die oben durchgeführte DFT-Rechnung, korrigiert mit dem Faktor 0.96 ^[154], eine Bande bei 2220 cm^{-1} und eine nahezu ramaninaktive Bande bei 2309 cm^{-1} vorhersagt. Das Cyanato-Isomere sollte vier ramanaktive Banden bei 2189, 2285, 2291 und 2312 cm^{-1} aufweisen. Diese Fakten sprechen stark für das Isocyanato-Isomere. Eine endgültige Entscheidung, welches Isomer vorliegt, kann nur durch eine weitere Röntgenstrukturanalyse getroffen werden.

4.2 Umsetzung von Nucleophilen mit Phthalatohydroborat

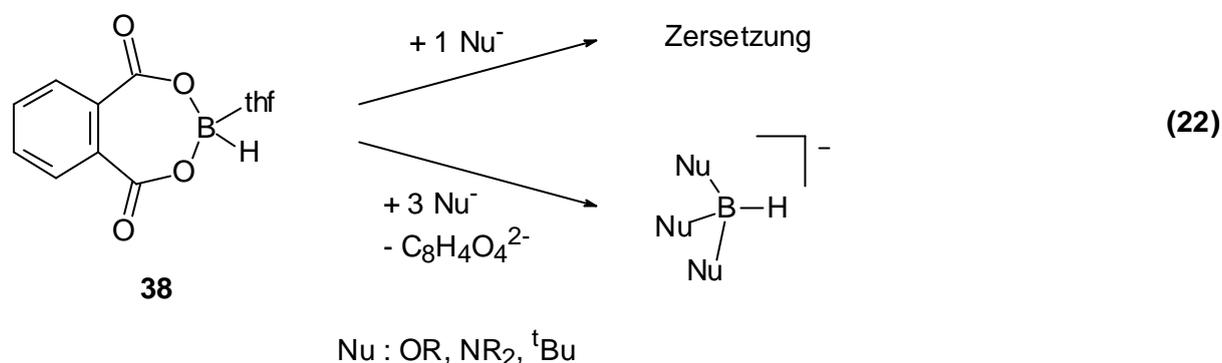
In Kapitel 3.1 wurde beschrieben, dass substituierte Hydroborate durch Umsetzung von BH_4^- mit Carbonsäuren entstehen. Eine alternative Möglichkeit, die sich besonders zur Darstellung von unterschiedlich substituierten Boraten eignet, sollte die Umsetzung von Nucleophilen mit Monohydroboranen sein. Diese werden durch Reaktion von $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ mit Dialkoholen oder Dicarbonsäuren erhalten. Für diese Reaktion sollte sich die Phthalsäure besonders eignen, da aufgrund des Chelateffektes die Entstehung von verbrückten Boranen unwahrscheinlich ist (Gleichung 21).



Ein ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt, dass Phthalatohydroboran (**38**) hauptsächlich als thf Addukt und nur zu 2% als dreifachkoordiniertes Boran vorliegt. Nach Zugabe von Pyridin, das ein besserer Donor als thf ist, wird zu 100% das Addukt erhalten (Gleichung 21). Diese Adduktbildung wurde auch von *H. C. Brown et al.*^[161] bei der Umsetzung von $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ mit zwei Äquivalenten Dichloressigsäure, Benzoesäure und *para*-Chlorbenzoesäure beobachtet. Diese Verbindungen sind nur mit elektronenarmen Carbonsäuren stabil.

Die Umsetzung von **38** mit einem Äquivalent Nucleophil wie Alkoholaten, Amiden oder Alkylolithiumverbindungen führt stets zu einem komplexen Gemisch (Gleichung 22). Wird **38** hingegen mit drei Äquivalenten an Nucleophilen zur Reaktion gebracht, so wird das dreifach substituierte Monohydroborat erhalten. Bei dieser Reaktion darf zu keiner Zeit ein Überschuss

an Hydroboran vorliegen, da dies sofort zur Zersetzung führt. Deshalb wird das Hydroboran zu der Lösung des Nucleophiles hinzugegeben.



Durch diese Methode gelingt es, Monohydroborate herzustellen, die durch die Umsetzung von Metallhydriden mit Boranen nicht zugänglich sind. So reagiert NaH mit B(O^tBu)₃ nur in diglyme bei erhöhter Temperatur in schlechter Ausbeute^[139]. Ein Nachteil bei der Umsetzung von Nucleophilen mit Phthalatohydroborat ist das bei der Reaktion entstehende Salz der Phthalsäure. Dies kann nur schwer abgetrennt werden, da es vergleichbare Löslichkeit wie das Monohydroborat aufweist. Die Reinigung kann nur über Kristallisation erfolgen, was Ausbeuteverluste zur Folge hat. Ein weiterer Nachteil besteht darin, dass **38** nur in Lösung stabil ist. Da die Darstellung von **38** in thf stattfindet, werden immer thf-Lösungen von **38** erhalten. Beim Umsetzen von **38** mit Alkylolithiumverbindungen treten auch bei tiefen Temperaturen stets Nebenreaktionen mit dem Lösemittel thf auf.

Durch die Umsetzung von drei Äquivalenten *tert*-Butyllithium mit **38** gelingt die Synthese von Lithium-tri-*tert*-butylhydroborat (**39**). Verbindung **39** kann nicht durch die Reaktion von LiH mit B(^tBu)₃ erhalten werden^[162]. Die Umsetzung von Metallhydriden mit Boranen BR₃ ist auf primäre und sekundäre Reste R begrenzt. Obwohl das Kaliumhydrid beträchtlich größere Reaktivität als das Lithium- und Natriumhydrid aufweist, verhält sich KH gegenüber Trisiamylboran [Tris(3-methyl-2-butyl)boran] nahezu inert^[162]. Als Nebenprodukt tritt **39** bei der Umsetzung von ^tBu-Li mit BH₃·thf (Kapitel 4.1)^[146] auf. Durch Umkristallisation gelingt es, wenige Kristalle von LiHB^tBu₃·3 thf (**39**) in Form von dünnen Plättchen zu isolieren. Diese besitzen die orthorhombische Raumgruppe *Pna*2₁ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Aufgrund der geringen Größe der Kristalle sind die Reflexintensitäten niedrig und die Lösung der Struktur erfolgte deshalb nur mit unbefriedigender Genauigkeit. An der Konstitution des Moleküls besteht jedoch kein Zweifel.

Li1 – O1 1.97(1)
 Li1 – O2 1.94(2)
 Li1 – O3 1.96(2)

B1 – C1 1.71(1)
 B1 – C5 1.73(1)
 B1 – C9 1.69(1)
 B1 – H1 1.30(1)
 Li1 – H1 1.81(2)

C1 – B1 – C5 113.2(6)
 C1 – B1 – C9 113.8(7)
 C5 – B1 – C9 112.7(7)

C1 – B1 – H1 96.6(8)
 C5 – B1 – H1 109.3(9)
 C9 – B1 – H1 110.1(7)

B1 – H1 – Li1 153(1)

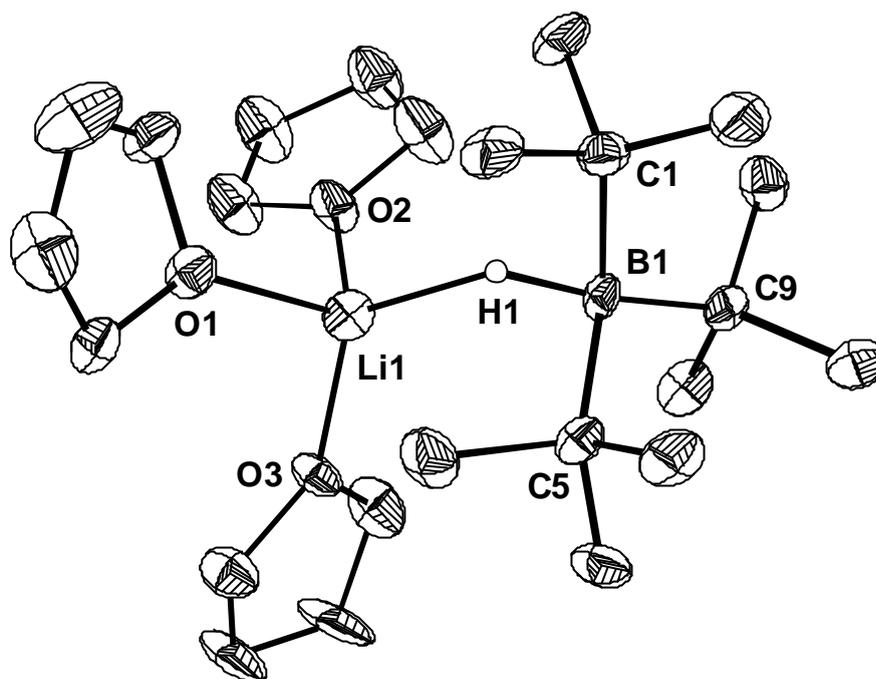


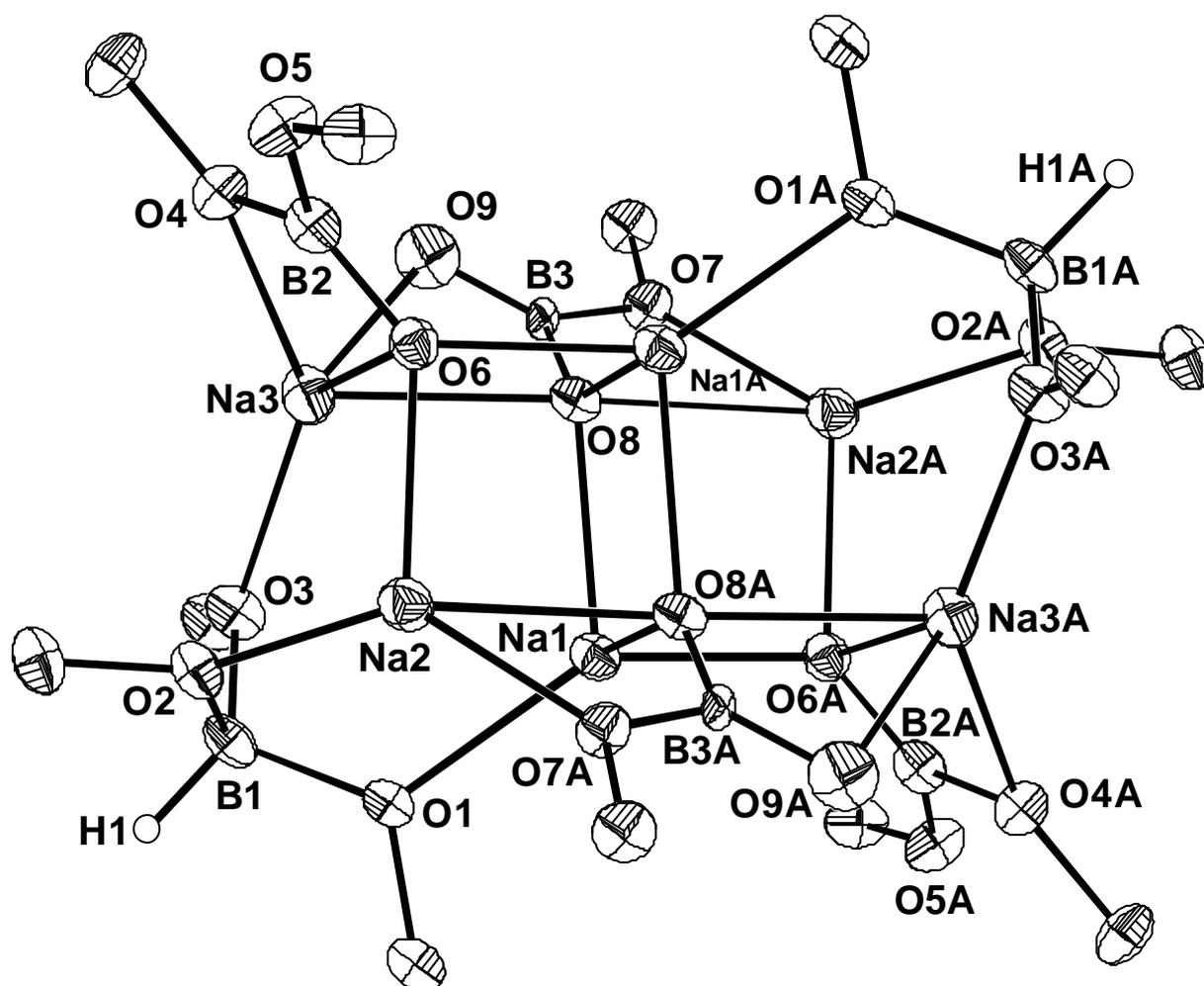
Abbildung 36: ORTEP-Darstellung, ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für $\text{LiHB}(\text{t-Bu})_3 \cdot 3 \text{ thf}$ (**39**)

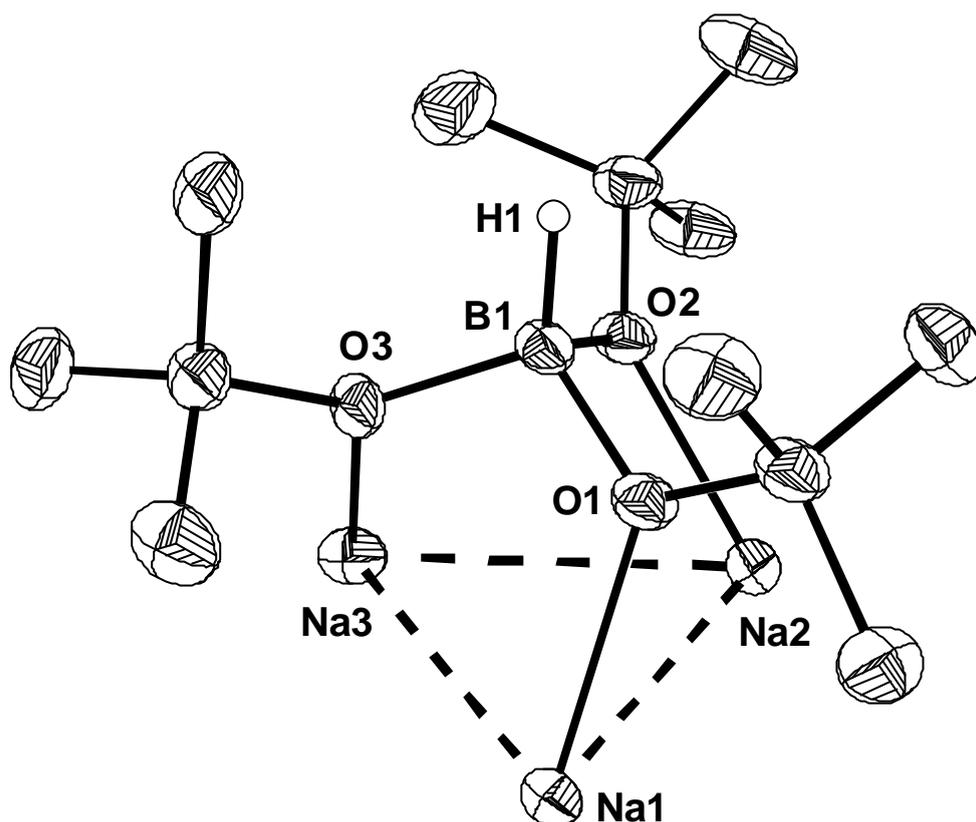
Verbindung **39** (Abbildung 36) stellt das noch fehlende Molekül in der Kette BH_4^- , $\text{H}_3\text{B}^{\text{t-Bu}}^-$ [147] und $\text{H}_2\text{B}(\text{t-Bu})_2^-$ [82] dar. Aufgrund der großen Sperrigkeit der drei *tert*-Butylgruppen ist der B-C-Abstand deutlich länger. So wird in $\text{H}_3\text{B}^{\text{t-Bu}}^-$ ein B-C-Abstand von 1.625(3) Å und in $\text{H}_2\text{B}(\text{t-Bu})_2^-$ ein Abstand von 1.643(3) Å gefunden. Der mittlere B-C-Abstand in **39** ist mit 1.71(1) Å um 0.07(1) Å länger als in $\text{H}_2\text{B}(\text{t-Bu})_2^-$. Auch in NaHBEt_3 [163] wird mit 1.630(8) Å ein deutlich kürzerer B-C-Abstand gefunden. Neben dem B-C-Abstand ist auch der B-H-Abstand deutlich länger. Der mittlere B-H-Abstand nimmt von 1.14(1) Å im Trihydroborat auf 1.27(1) Å im Dihydroborat zu und beträgt im Monohydroborat **39** 1.30(1) Å. Der Abstand des Wasserstoffatoms zum Lithiumatom ist hingegen mit 1.81(2) Å deutlich verkürzt. Li-H-Abstände in Hydroboraten werden meist im Bereich von 1.96 - 2.25 Å (Kapitel 1.2) gefunden. Die Winkelsumme der drei C-B-C-Winkel in **39** beträgt 340°, wohingegen in NaHBMe_3 [164,165] eine Winkelsumme von 332° gefunden wurde. Im idealen Tetraeder beträgt die Summe von drei Winkeln 328.5°. Verbindung **39** kann folglich als Addukt von Lithiumhydrid an ein Tri-*tert*-butylboran betrachtet werden. Tatsächlich kann in der überstehenden Lösung durch ^{11}B -NMR-Spektroskopie das Tri-*tert*-butylboran nachgewiesen werden.

Die analoge Reaktion mit Lithium-*N*-methylanilid führt auch zum dreifach substituiertem Hydroborat. In Abständen von mehreren Wochen aufgenommene ^{11}B -NMR-Spektren belegen die langsame Eliminierung von LiH. Beim Abkühlen der Lösung wurden Kristalle des

Zersetzungsprodukt $B(NPhMe)_3$ erhalten und durch ihre Zellparameter ($a = 12.36 \text{ \AA}$, $b = 12.36 \text{ \AA}$, $c = 10.36 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$)^[166] identifiziert. Die Isolierung des Produktes durch fraktionierte Kristallisation gelang nicht.

Auch mit Natrium-*tert*-butylat als Nucleophil gelang die Umsetzung nach Gleichung 22. Die Reinigung des Rohproduktes durch Kristallisation gestaltete sich auch in diesem Fall sehr schwierig. Erst nach mehreren Wochen bei -80°C wurden wenige Kristalle erhalten, die schon kurz nach der Entnahme aus der Mutterlauge verwittern. Die Zusammensetzung der triklinen Kristalle (Raumgruppe $P\bar{1}$) ist unerwartet komplex. Neben dem Produkt $NaHB(O^tBu)_3$ und zwei durch partielle Hydrolyse entstandene Borane die zusammen als Dimeres **40** vorliegen befindet sich ein nicht fehlgeordnetes Molekül *n*-Hexan in der Elementarzelle. Mit der Röntgenstrukturanalyse von **40** gelingt es, erstmalig die Festkörperstruktur eines Trialkoholatmonohydroborats aufzuklären.





B1 – O1	1.498(6)	O1 – B1 – O2	105.3(4)	Na1 – O1	2.286(3)
B1 – O2	1.510(5)	O1 – B1 – O3	104.5(3)	Na1 – O6A	2.233(3)
B1 – O3	1.476(5)	O2 – B1 – O3	107.6(3)	Na1 – O8	2.319(3)
B1 – H1	1.12(1)	S(O – B1 – O)	317.4(6)	Na1 – O8A	2.397(3)
B2 – O4	1.406(5)	O4 – B2 – O5	114.2(4)	Na2 – O2	2.239(3)
B2 – O5	1.392(5)	O4 – B2 – O6	117.5(4)	Na2 – O6	2.223(3)
B2 – O6	1.319(5)	O5 – B2 – O6	128.3(5)	Na2 – O7A	2.297(3)
		S(O – B2 – O)	360.0(8)	Na2 – O8A	2.434(3)
B3 – O7	1.389(5)	O7 – B3 – O8	116.4(4)	Na3 – O3	2.292(3)
B3 – O8	1.269(5)	O7 – B3 – O9	119.6(5)	Na3 – O4	2.278(3)
B3 – O9	1.193(6)	O8 – B3 – O9	123.9(5)	Na3 – O6	2.466(3)
		S(O – B3 – O)	359.9(8)	Na3 – O9	2.513(5)

Abbildung 37: ORTEP-Darstellung, ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von **40** (Die tert-Butylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nur durch ihre quartären Kohlenstoffatome angedeutet); Die Umgebung von Boratom B1 ist gesondert wiedergegeben.

Besondere Probleme bei der Lösung der Röntgenstruktur bereitete das Sauerstoffatom O9. Bei O9 sollte es sich aus Ladungsgründen um ein Hydroxid handeln. Das Wasserstoffatom konnte nicht gefunden werden. Da der Thermalparameter von O9 sehr groß ist, wurde der Besetzungsgrad frei verfeinert. Er konvergierte bei 63.7%. Dies deutet auf eine Fehlordnung hin, bei der die OH-Gruppe zu ca. 40% von einem Hydrid ersetzt wird.

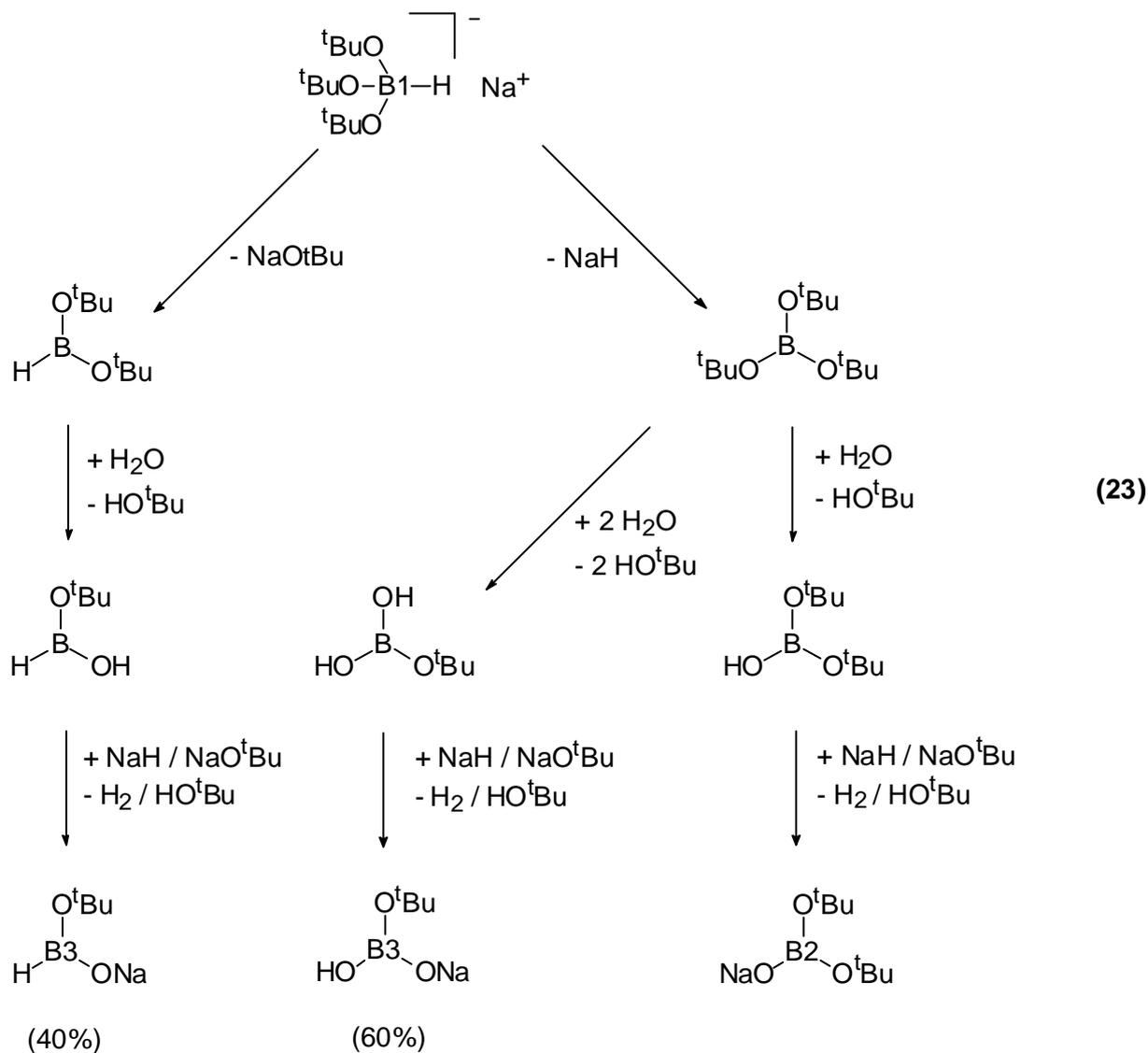
Diese Interpretation wird von einem ^{11}B -NMR-Spektrum der Mutterlauge gestützt, in dem ein Dublett bei 25.5 ppm ($^1\text{J}(^1\text{H}-^{11}\text{B}) = 163$ Hz) auftritt. Dieses Signal ist einer HBO_2 Spezies

zuzuordnen. Die Fehlordnung von O9 erklärt auch den zu kurzen B-O-Abstand von 1.193(6) Å.

Das zentrale Element von **40** besteht aus zwei flächenverknüpften Würfeln, dessen Ecken abwechselnd mit Natrium- und Sauerstoffatomen besetzt sind. Das Sauerstoffatom O3 ist dabei etwas aus seiner Ecke herausgezogen. Die Sauerstoffatome der *tert*-Butoxy-Gruppen (O1, O2, O3, O4, O7) binden jeweils nur zu einem Natriumatom mit Ausnahme von O5 das zu keinem Natriumatom bindet. Die Sauerstoffatome O6 und O8, die keinen organischen Rest tragen, verbrücken drei bzw. vier Natriumatome. O9, bei dem es sich um eine Hydroxylgruppe handeln dürfte, koordiniert ebenfalls nur an ein Natriumatom.

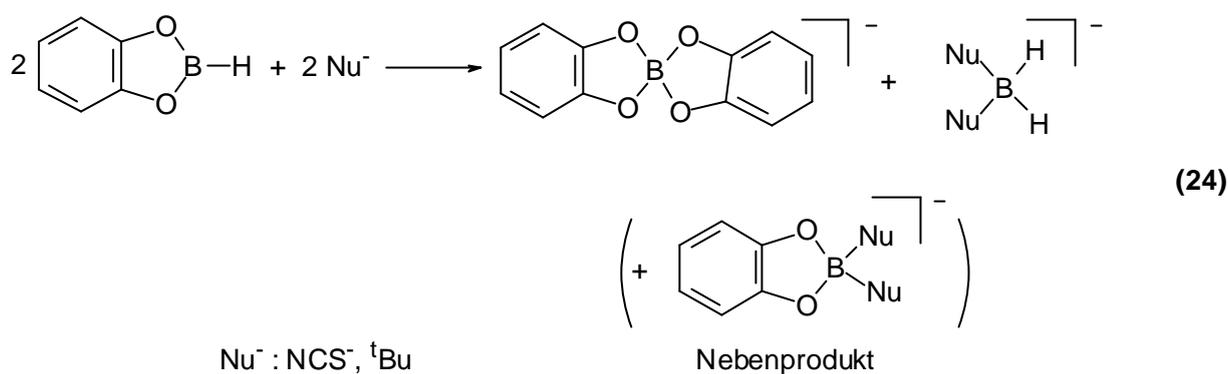
Die Winkelsumme der drei O-B-O-Winkel von Boratom B1 beträgt 317.4(6)°. Die Winkelsumme von drei Tetraederwinkeln beträgt 328.5°, und somit ist der O-B-O-Winkel zugunsten der O-B1-H1-Winkel verkleinert. Da der sterische Anspruch eines Hydrids deutlich geringer ist, als der einer *tert*-Butoxy-Gruppe, ist die Koordination der Natriumatome (Abbildung 37) der Grund für die Verkleinerung der O-B-O-Winkel. Die B-O-Abstände um B1 betragen im Mittel 1.495(5) Å. Dies ist um 0.123(7) Å länger als zum trigonal koordiniertem Boratom B2. Die mittleren B-O-Abstände um B2 werden zu 1.372(5) Å bestimmt, und sind nur geringfügig länger wie in B(OH)₃ (1.360(8) Å)^[167]. Die Winkelsumme der O-B-O-Winkel von B2 und B3 beträgt im Rahmen der Standardabweichung 360°.

Der mögliche Mechanismus zur Entstehung von **40** wird in Schema 23 skizziert. Die ersten Zwischenprodukte dieser Zerfallskette $B(O^tBu)_3$ und $HB(O^tBu)_2$ können durch ^{11}B -NMR-Spektroskopie in der Mutterlauge nachgewiesen werden.



4.3 Umsetzung von Nucleophilen mit Catecholhydroboran

Neben dem in Kapitel 4.2 besprochenen Phthalatohydroborat stellt auch Catecholboran ein leicht zugängliches^[168] Monohydroboran dar, das mit Nucleophilen umgesetzt werden kann. Bei der Reaktion von Catecholboran mit einem Äquivalent Nucleophil (Gleichung 24) wird kein Monohydroborat erhalten, sondern nach Eliminierung von Biscatecholborat das durch Umlagerung entstandene Dihydroborat.



Mit LiH als Nucleophil führt Gleichung 24 zum Lithiumtetrahydroborat^[138]. Eine ähnliche Umlagerung konnte *M. Rackl*^[169] bei der Reaktion von Catecholbromboran mit *tert*-Butyldi-phenylchlorosilan und Lithiumpulver beobachten. Er erhielt $\text{Li}(\text{Cat}_2\text{B}) \cdot \text{Li}(\text{Br}_{0,4}, \text{Cl}_{0,6})$ in Form von farblosen Prismen. Auch bei der analogen Umsetzung von Catecholazidboran mit Tetramethylamoniumazid erhielt *W. Fraenk*^[170] ein Gemisch aus Biscatecholborat, Catecholato-bisazidborat und Tetraazidborat. Dies zeigt, dass Schema 24 auch auf andere Catecholborane CatB-X erweitert werden kann.

Da Dihydroborate meist schwer zugänglich sind^[82], wurde untersucht, ob sich die Umsetzung von Nucleophilen mit Catecholboran zur Darstellung von Dihydroboraten eignet. Biscatecholborat zeigt in etherischen Lösemitteln deutlich geringere Löslichkeit als das Dihydroborat. Es fällt größtenteils aus der Reaktionslösung aus, und kann somit von dem Dihydroborat abgetrennt werden.

Die Umsetzung von Catecholboran mit *tert*-Butyllithium wurde in einem Gemisch aus Ether und Hexan bei -78°C durchgeführt. Tabelle 18 zeigt die in der Reaktionslösung vorhandenen Produkte.

Tabelle 18: Zusammensetzung (NMR-Integrale) der Reaktionslösung mit $t\text{BuLi}$ als Nucleophil (Gleichung 24)

Verbindung	^{11}B -NMR-Verschiebung	Anteil
CatB $t\text{Bu}$	36.1 s	15%
Li(Cat $_2\text{B}$)/Li[CatB($t\text{Bu}$) $_2$] (41)	14.6 br	10%
Unbekannte Verbindung	7.8 s	3%
LiH $_2\text{B}$ ($t\text{Bu}$) $_2$	-4.5 t (69 Hz)	50%
LiH $_3\text{B}$ $t\text{Bu}$	-20.3 q (79 Hz)	17%
LiBH $_4$	-40.8 quin (81 Hz)	5%

Zur Isolation des Hauptproduktes LiH $_2\text{B}$ ($t\text{Bu}$) $_2$ wird das Reaktionsgemisch mit dme versetzt. Nach wenigen Stunden wurden Einkristalle des Nebenproduktes Li[CatB($t\text{Bu}$) $_2$] \cdot 2 dme (**41**) isoliert. Diese liegen in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ vor.

B1 – O1 1.531(4)
 B1 – O2 1.589(4)
 B1 – C7 1.646(5)
 B1 – C11 1.644(5)

Li1 – O2 1.936(5)
 Li1 – O3 2.013(6)
 Li1 – O4 2.010(6)
 Li1 – O5 1.966(6)

O1 – B1 – O2 100.6(2)
 O1 – B1 – C7 106.8(3)
 O1 – B1 – C11 108.8(2)
 O2 – B1 – C7 109.7(2)
 O2 – B1 – C11 106.9(2)
 C7 – B1 – C11 121.8(3)

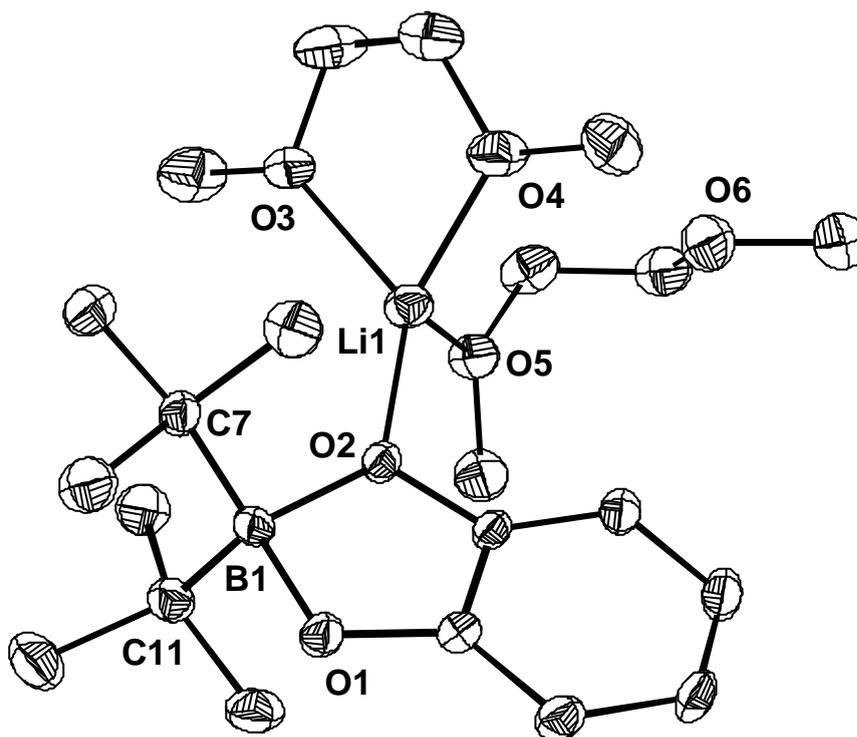


Abbildung 38: ORTEP-Darstellung, ausgewählte Bindungslängen (\AA) und Bindungswinkel ($^\circ$) für Li[CatB($t\text{Bu}$) $_2$] \cdot 2 dme (**41**)

Die B-O-Abstände von **41** (Abbildung 38) sind in Vergleich zu Lithiumbiscatecholoborat^[169] im Mittel um 0.075(4) \AA länger. Der B-C-Abstand entspricht dem für H B $t\text{Bu}_2^-$ gefundenen^[82]. Die tetraedrische Umgebung des Boratoms ist verzerrt. Dabei ist der O1-B1-O2-Winkel deutlich kleiner und der C7-B1-C11-Winkel hingegen größer als der

unverzerrte Tetraederwinkel (109.5°). Lithiumatom Li1 wird nur von einem Molekül dme chelatisiert. Das zweite Molekül dme bindet nur über ein Sauerstoffatom zu Li1. Das Sauerstoffatom O6 koordiniert nicht. Durch die Koordination des Lithiumatoms an O2, ist der B1-O2-Abstand länger, als der B1-O1-Abstand. Die Isolierung von $\text{H}_2\text{B}^t\text{Bu}_2^-$ durch Kristallisation gelang nicht.

Die Umsetzung von Catecholboran mit Natriumthiocyanat in thf führte zu einer vergleichbaren Produktverteilung (Tabelle 19). Es gelang nicht, $\text{NaH}_2\text{B}(\text{NCS})_2$ durch fraktionierte Kristallisation zu isolieren. Auffällig an der Produktverteilung ist das Quintett im ^{11}B -NMR-Spektrum bei -0.1 ppm, das auch im ^1H -entkoppten NMR-Spektrum auftritt. Diese Aufspaltung kann folglich nicht durch eine B-H Kopplung entstanden sein. Auch deutet das Intensitätsverhältnis 1:2:3:2:1 des Quintetts auf eine Kopplung des Boratoms mit zwei Kernen, deren Spin $I = 1$ ist, hin. Dies trifft für ^{14}N zu.

Tabelle 19: Zusammensetzung (NMR-Integrale) der Reaktionslösung mit NaNCS als Nucleophil (Gleichung 24)

Verbindung	^{11}B -NMR-Verschiebung	Anteil
CatBH	23.0 d (190 Hz)	7%
$\text{Na}(\text{Cat}_2\text{B})$	12.3 s	58%
$\text{Na}[\text{CatB}(\text{NCS})_2]$ (42)	-0.1 quin (24 Hz) ^a	8%
$\text{NaH}_2\text{B}(\text{NCS})_2$	-19.5 t (115 Hz)	27%

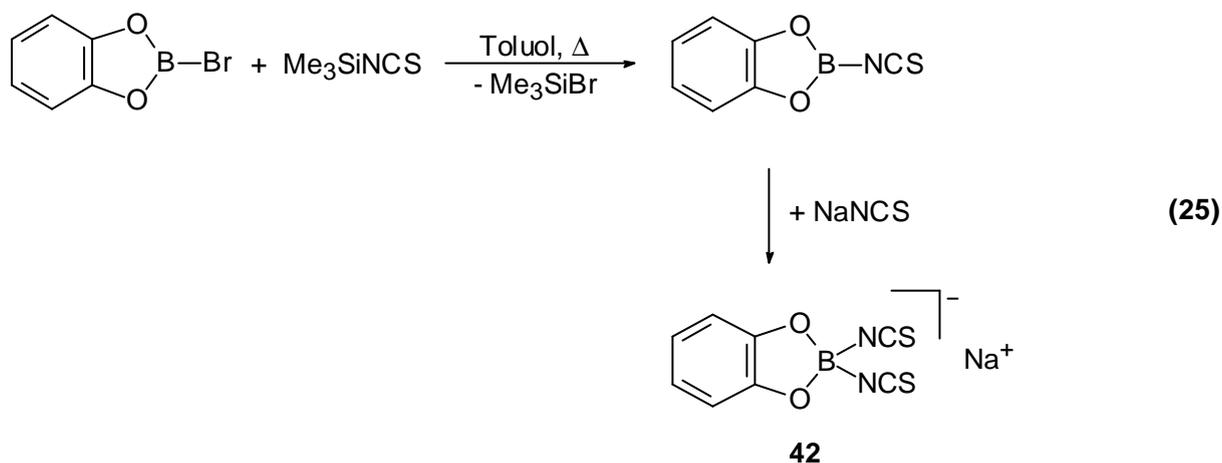
^a Keine ^{11}B - ^1H Kopplung zu beobachten

Da die Thiocyanatgruppe fast immer über das Stickstoffatom an das Boratom gebunden ist, liegt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um die ^{11}B - ^{14}N Kopplung handelt. Wegen der schnellen Quadrupolrelaxation des ^{14}N -Kernes wird diese Kopplung normalerweise nicht aufgelöst. So zeigt das von *W. Fraenk*^[170] dargestellte Catecholot Diazidoborat nur ein Singulett bei $\delta^{11}\text{B} = 8.0$ ppm.

Durch die Verwendung von ^{15}N -angereicherten Verbindungen gelingt es, die ^{11}B - ^{15}N Kopplungen von Amin-Boran-Addukten zu messen^[171]. Die Kopplungskonstanten liegen in der Größenordnung von 20 Hz. Die direkte Messung von ^{11}B - ^{14}N Kopplungen gelingt nur bei gemischten Thiocyanatohalogenoboraten $\text{B}(\text{NCS})_{4-n}\text{X}_n^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}; n = 1, 2, 3$)^[172]. Die Verbindungen konnten nicht isoliert werden und wurden nur durch ^{11}B -NMR-Spektroskopie

charakterisiert. Die gemessenen Kopplungskonstanten liegen zwischen 21 und 28 Hz. Für $X = \text{Br}$ ist die Bestimmung der Kopplungskonstanten nicht möglich, da die Halbhöhenbreite zu groß ist. Es gelingt auch, für die analogen Aluminium^[173]- und Galliumchloride^[174] entsprechende Kopplungskonstanten zu bestimmen. Auch in Isothiocyanatverbindungen des Phosphors^[175], des Cadmiums^[176] und des Platins^[177] kann die entsprechende ^{14}N -Kopplung aufgelöst werden. In den Platinkomplex $\text{cis-Pt}(\text{NCS})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ lässt sich sogar die $^2J(^{14}\text{N}-^{31}\text{P})$ Kopplung beobachten^[178].

Da $\text{Na}[\text{CatB}(\text{NCS})_2]$ (**42**) bei der Umsetzung von Catecholboran mit NaNCS nur zu 8% entsteht, kann es nicht aus der Reaktionslösung isoliert werden. Aus diesem Grunde wurde **42** ausgehend vom Catecholdibromboran (Gleichung 25) zweistufig synthetisiert.



Sowohl im ^{11}B - als auch im ^{14}N -NMR-Spektrum von **42** ist die Kopplung aufgelöst (Abbildung 39). Das Quartett mit den Intensitäten 1:1:1:1 im ^{14}N -NMR-Spektrum stammt von der Kopplung des Stickstoffkernes zu dem ^{11}B -Kern mit Spin $I = 3/2$. Aufgrund partieller Überlappung der einzelnen Signale erscheinen die mittleren Signale etwas größer. In konzentrierten Lösungen von **42** kann auch die ^{13}C -Resonanz für das Kohlenstoffatom der Thiocyanat-Gruppe detektiert werden. Das breite Signal bei 131 ppm zeigt keine ^{13}C - ^{14}N Kopplung wie sie für BH_3NCS^- (**37**) (Kapitel 4.1, Abbildung 35) beobachtet wird.

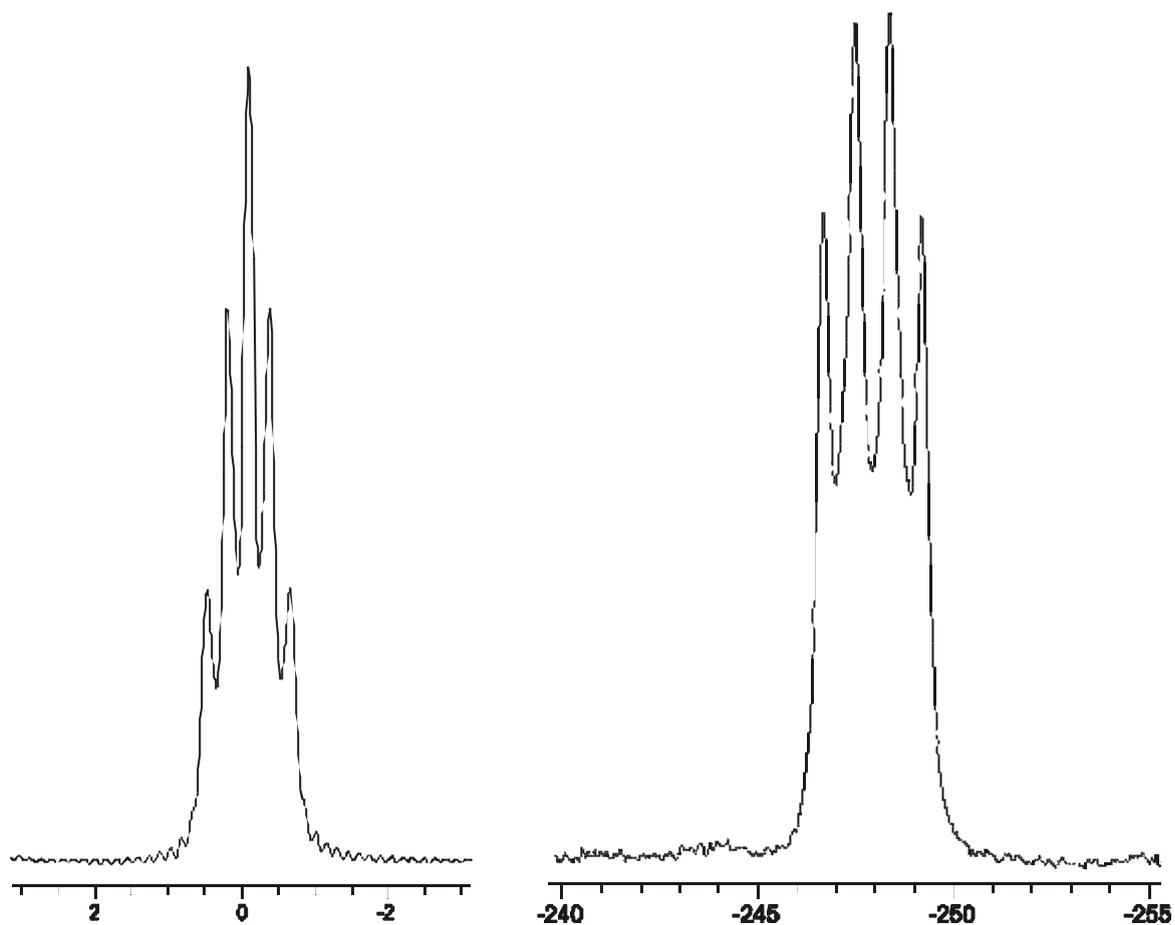
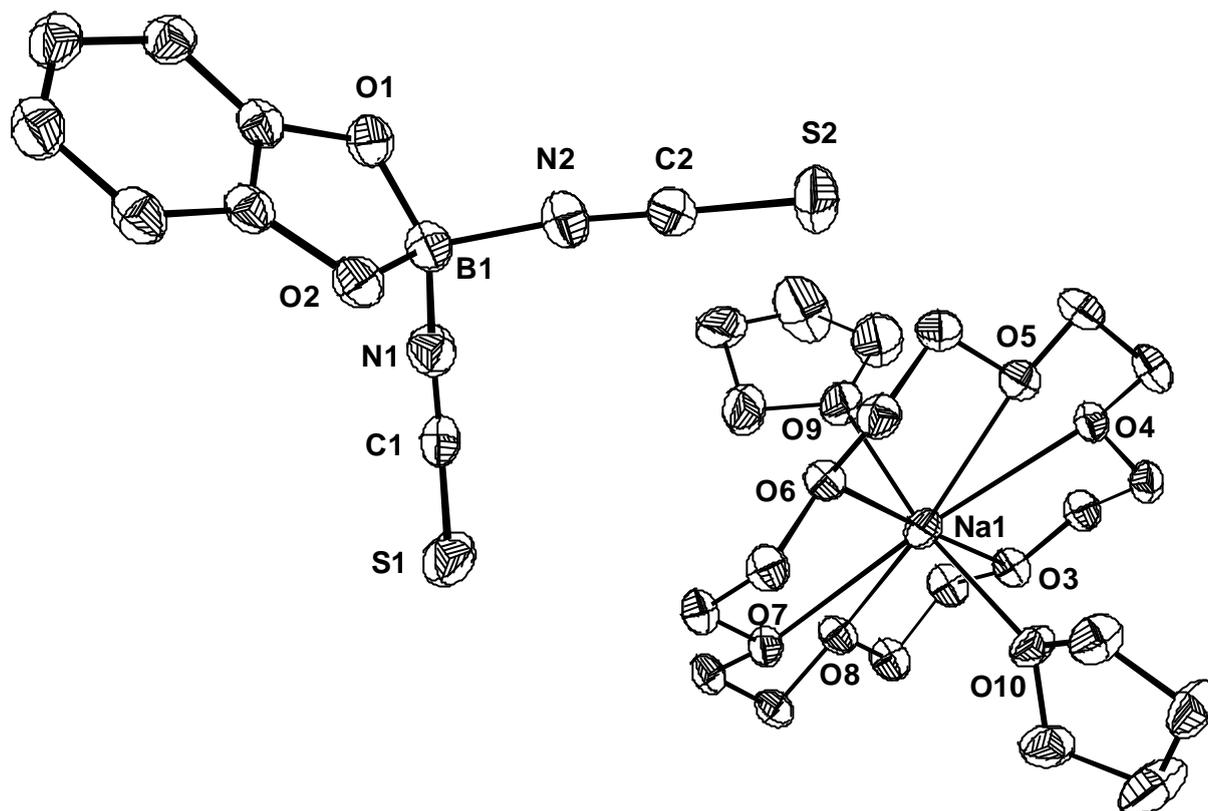


Abbildung 39: ^{11}B - und ^{14}N -NMR-Spektrum von $\text{Na}[\text{CatB}(\text{NCS})_2]$ (**42**); (Skala in ppm)

Nach Zugabe von 18-Krone-6 gelang es, Einkristalle von **42** zu erhalten. Diese kristallisieren triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt, dass es sich bei **42** um das Isothiocyanato-Isomere handelt.



B1 – N1	1.551(4)	O1 – B1 – O2	107.9(3)	Na1 – O3	2.697(2)
B1 – N2	1.535(5)	O1 – B1 – N1	111.6(3)	Na1 – O4	2.835(2)
N1 – C1	1.164(4)	O1 – B1 – N2	110.5(3)	Na1 – O5	2.906(2)
N2 – C2	1.161(4)	O2 – B1 – N1	109.8(3)	Na1 – O6	2.704(2)
C1 – S1	1.593(4)	O2 – B1 – N2	112.2(3)	Na1 – O7	2.703(2)
C2 – S2	1.587(4)	N1 – B1 – N2	104.8(3)	Na1 – O8	2.672(2)
B1 – O1	1.452(4)	B1 – N1 – C1	163.0(3)	Na1 – O9	2.307(2)
B1 – O2	1.477(4)	B1 – N2 – C2	166.9(3)	Na1 – O10	2.305(2)
		N1 – C1 – S1	177.8(3)		
		N2 – C2 – S2	178.8(3)		

Abbildung 40: ORTEP-Darstellung, ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für $\text{Na}[\text{CatB}(\text{NCS})_2] \cdot 18\text{-Krone-6} \cdot 2 \text{ thf}$ (**42**)

Um die durch Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Bindungsparameter zu überprüfen, wurde das Anion $\text{CatB}(\text{NCS})_2^-$ auf B3LYP/6-311+G(d)-Niveau in der Punktgruppe C_{2v} optimiert. Eine im Anschluss durchgeführte Frequenzanalyse zeigt, dass es sich bei der erhaltenen Geometrie um ein Minimum handelt.

Tabelle 20: Gegenüberstellung von theoretischen und experimentellen Bindungslängen (Å) und Bindungswinkeln (°) für $\text{CatB}(\text{NCS})_2^-$ (Werte teilweise gemittelt)

	experimentelle Daten von 42	berechnete Daten von $\text{CatB}(\text{NCS})_2^-$
B – O	1.465(4)	1.482
B – N	1.543(5)	1.527
N – C	1.163(4)	1.174
C – S	1.590(4)	1.614
O – B – O	107.9(3)	105.3
N – B – N	104.8(3)	107.8
B – N – C	165.0(3)	177.3
N – C – S	178.3(3)	178.6

Der Vergleich der durch Rechnung und Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Parameter zeigt gute Übereinstimmung. Lediglich der experimentell ermittelte B-N-C-Winkel von **42** ist um 12.3° kleiner. Der Unterschied dürfte auf Packungseffekte im Kristall zurückzuführen sein. Das Boratom befindet sich in einer fast idealen tetraedrischen Umgebung. Der B-N-Abstand ist um $0.032(7)$ Å kürzer als der für BH_3NCS^- (**37**) (Kapitel 4.1, Abbildung 35) und liegt somit in der gleichen Größenordnung. Auffällig ist der kurze C-S-Abstand der um 0.04 Å kürzer ist als im nicht komplexierten NCS^- (ca. 1.63 Å) und um $0.023(7)$ Å kürzer ist als in BH_3NCS^- (**37**).

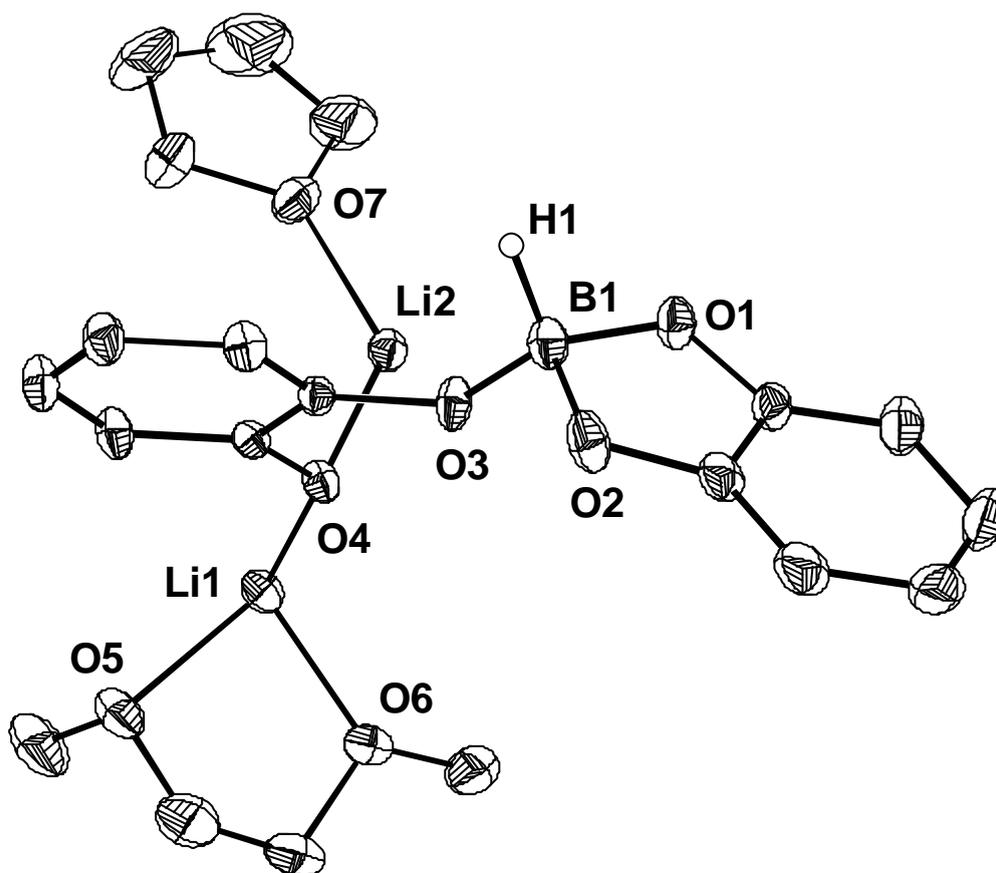
Die durch Rechnung erhaltenen Frequenzen stimmen nach Multiplikation mit dem Faktor^[154] 0.96 im Rahmen der Messgenauigkeit mit den experimentell erhaltenen überein. Nach Rechnung sollten zwei Banden bei 2150 cm^{-1} (A_1) und 2112 cm^{-1} (B_1) auftreten. Im IR Spektrum wurden diese Banden bei 2150 cm^{-1} , 2115 cm^{-1} und im Raman Spektrum bei 2144 cm^{-1} , 2108 cm^{-1} gefunden.

Nach Umsetzung von Catecholboran mit Lithiumpiperidid unterscheidet sich die Zusammensetzung der Reaktionslösung (Tabelle 21) im Vergleich zu den Umsetzungen mit Natriumthiocyanat und *tert*-Butyllithium. In der überstehenden Lösung wird kein Edukt oder Tetrahydroborat gefunden, dafür aber Bisaminohydroboran.

Tabelle 21: Zusammensetzung (NMR-Integrale) der Reaktionslösung mit $\text{LiNC}_5\text{H}_{10}$ als Nucleophil (Gleichung 24)

Verbindung	^{11}B -NMR-Verschiebung	Anteil
$\text{HB}(\text{NC}_5\text{H}_{10})_2$	25.8 d (124 Hz)	34%
$\text{Li}(\text{Cat}_2\text{B})$	12.4 s	22%
$\text{LiCatBH-O-C}_6\text{H}_4\text{-OLi}$ (43)	6.5 br	38%
$\text{LiH}_3\text{BNC}_5\text{H}_{10}$ ^[148]	-16.3	6%

Nach Zugabe von dme wurde die Reaktionslösung bei 8°C aufbewahrt. Es entstand ein farbloser Niederschlag, der hauptsächlich aus $\text{Li}(\text{Cat}_2\text{B})$ besteht. In diesem Niederschlag fanden sich wenige farblose Rhomben von **43**, die sich zur Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse eignen. Diese besitzen die unerwartete Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{Cat}_2\text{BH}\cdot\text{dme}\cdot\text{thf}$ (**43**) und liegen im Festkörper als Dimeres vor. Als Raumgruppe wurde $P\bar{1}$ gefunden. In der Elementarzelle befindet sich ein Dimeres.



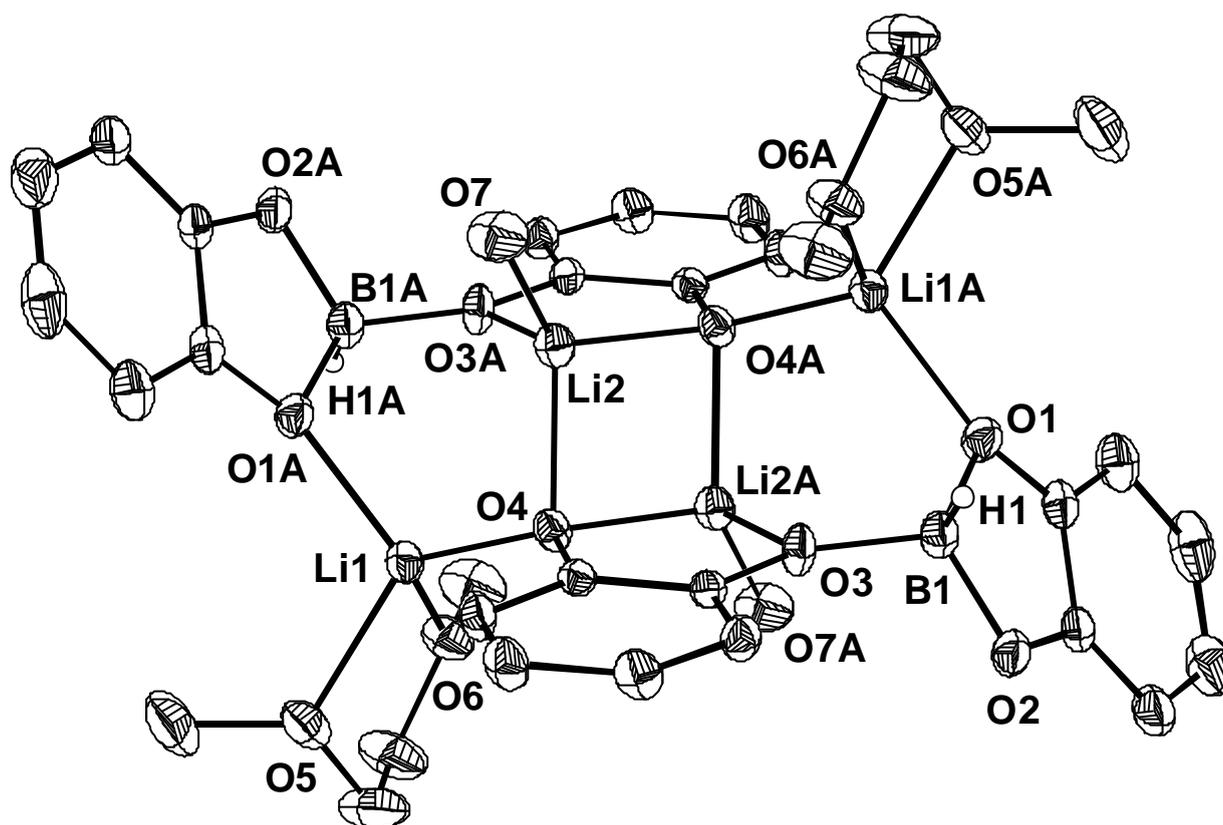


Abbildung 41: ORTEP-Darstellung für $\text{Li}_2\text{Cat}_2\text{BH}\cdot\text{dme}\cdot\text{thf}$ (**43**); oben: asymmetrische Einheit von **43**; unten: dimere Struktur von **43** (Die Kohlenstoffatome der thf-Ringe sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt)

Tabelle 22: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für $\text{Li}_2\text{Cat}_2\text{BH}\cdot\text{dme}\cdot\text{thf}$ (**43**)

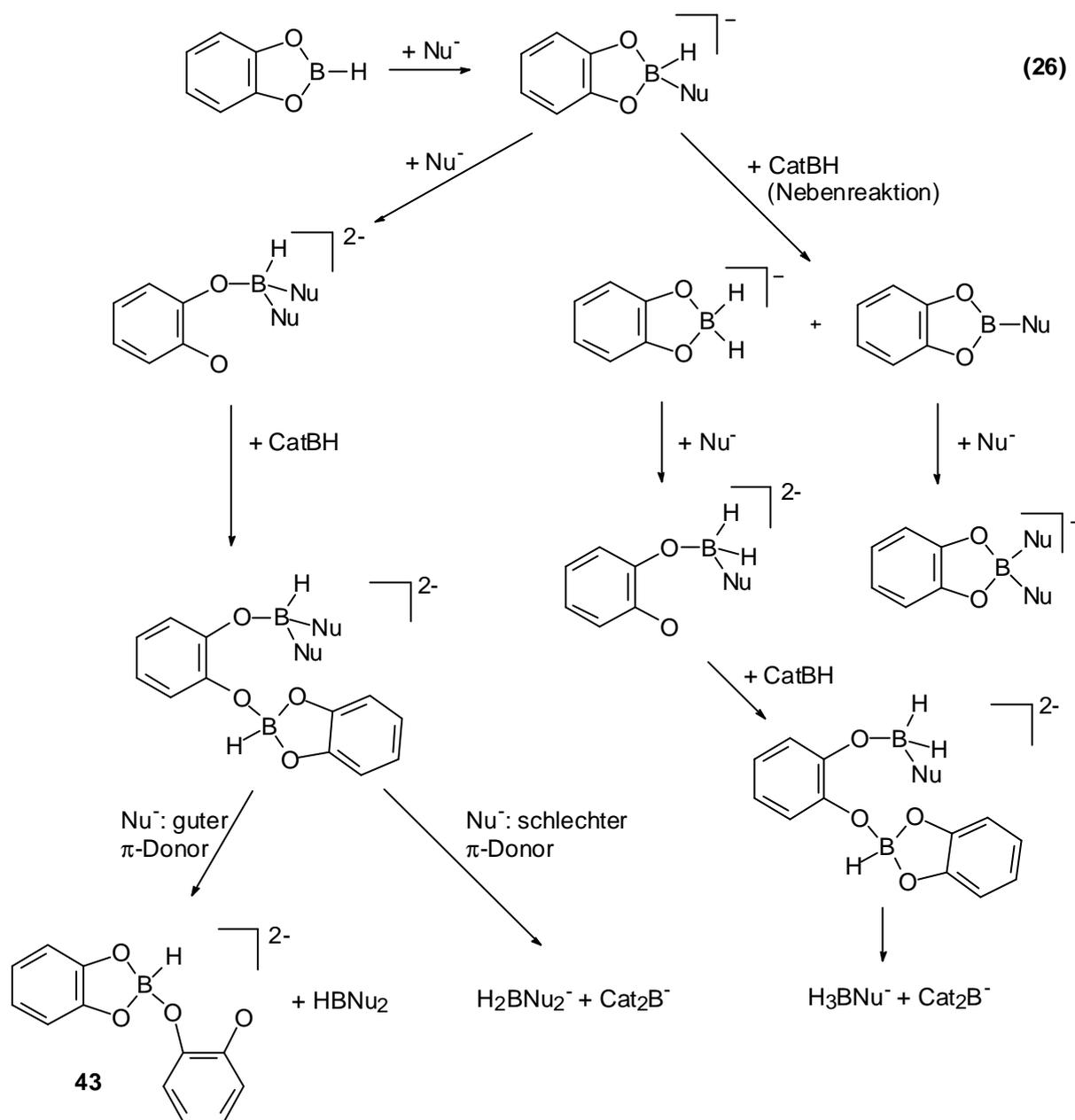
B1 – H1	1.10(2)	O1 – B1 – O2	104.1(2)	Li1 – O1A	1.953(5)
B1 – O1	1.519(3)	O1 – B1 – O3	104.3(2)	Li1 – O4	1.887(4)
B1 – O2	1.466(4)	O2 – B1 – O3	111.6(2)	Li1 – O5	2.022(4)
B1 – O3	1.471(4)	H1 – B1 – O2	111(1)	Li1 – O6	2.010(4)
		H1 – B1 – O2	113(1)	Li2 – O3A	1.944(4)
		H1 – B1 – O2	113(1)	Li2 – O4	1.940(4)
		O4 – Li2 – O4A	99.5(2)	Li2 – O4A	1.970(4)
		Li2 – O4 – Li2A	80.5(2)	Li2 – Li2A	2.527(8)

Die Boratome B1 und B1A in **43** (Abbildung 41) sind verzerrt tetraedrisch koordiniert. Sauerstoffatom O1, das an Li1 koordiniert, weist einen um 0.053(3) Å längeren B-O-Abstand auf als das nicht koordinierende O2. Dieser Effekt wird auch für $\text{LiCatB}^t\text{Bu}_2$ (**41**) (Abbildung 38) beobachtet. Das hydridische Wasserstoffatom H1 zeigt keine Koordination zu einem Lithiumatom. Auch in $\text{NaHB}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ (**40**) (Kapitel 4.2, Abbildung 37) wird keine Koordination des borgebundenen Wasserstoffatoms beobachtet. Der B-H-Abstand ist im Rahmen der Standardabweichung in beiden Verbindungen gleich lang. Beide Lithiumatome in **43** sind von vier Sauerstoffatomen solvatisiert. Das Lithiumatom Li1 bindet neben O1 an das deprotonierte

Sauerstoffatom O4 und an ein Molekül dme. Hingegen wird das Lithiumatom Li2 von den beiden Sauerstoffatomen eines Catechol-Moleküls koordiniert. Dabei liegt dieses Lithiumion nahezu in der Ebene des Catecholringes (Interplanarwinkel zwischen der Ebene des Benzolringes und der durch O3, Li2A und O4 aufgespannten Ebene: 2.7°). Durch das Inversionszentrum kommt es zur Ausbildung eines planaren Li_2O_2 -Vierrings. Dieses Strukturmerkmal wird häufiger bei Lithiumalkoholaten beobachtet^[179,180]. Das deprotonierte Sauerstoffatom O4 bindet an drei Lithiumatome. Hingegen koordinieren alle anderen Sauerstoffatome in **43** höchstens an ein Lithiumatom. Die komplexen Strukturen die für **40** und **43** gefunden wurden, könnten den Grund darstellen, warum bisher keine Molekülstrukturen von Trialkoholathydroboraten bekannt sind. Die drei Sauerstoffatome des Monohydroborats können durch Koordination mit den Gegenionen ein dreidimensionales Raumnetz aufbauen, dass sich nur in besonderen Fällen zum Einbau in ein Kristallsystem eignet.

Das Auftreten von Verbindung **43** ermöglicht neue Einblicke in die Reaktionsmechanismen die beim Umsetzen von Catecholboran mit Nukleophilen ablaufen. So stellt es den von *J. Knizek*^[82] aufgestellten Mechanismus zur Zersetzung von CatBH_2^- in Frage, bei der **43** als instabiles Intermediat auftritt.

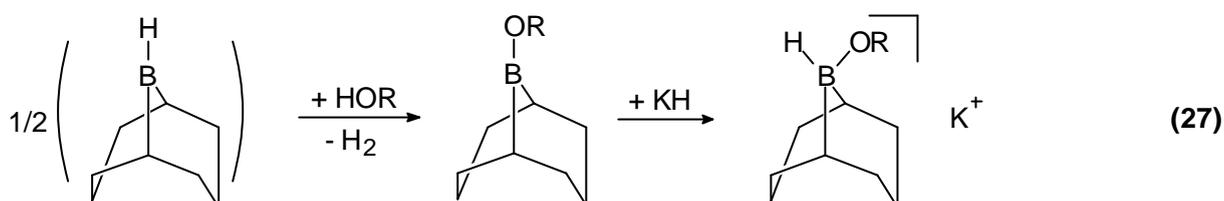
Gleichung 26 stellt einen möglichen Mechanismus dar, der das Entstehen der meisten Produkte erklärt. Abhängig von der π -Donorstärke des Nukleophiles werden offensichtlich zwei unterschiedliche Reaktionswege eingeschlagen. Starke π -Donoren wie Amide sind in der Lage, das Boran HBNU_2 zu stabilisieren und führen somit zur Entstehung des Dianions **43**. Bei Substituenten, die keine oder sehr schwache π -Donoren sind, wie H, ^tBu oder NCS, überwiegt die Bildung des disubstituierten Hydroborates H_2BNU_2^- .



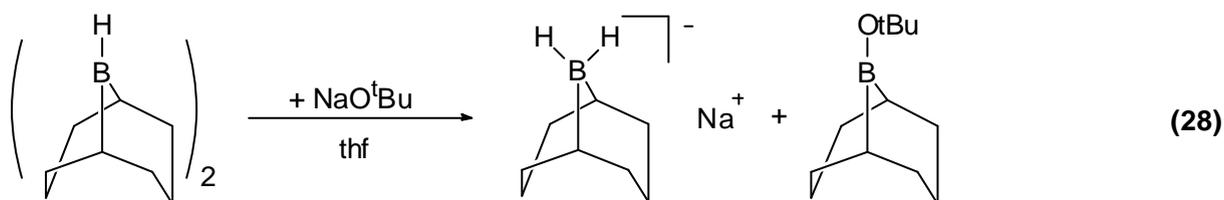
Die Hydridübertragung auf Catecholboran (Gleichung 26, rechte Reaktion) findet nur als Nebenreaktion statt, da das Catecholboran zu dem vorgelegten Nucleophil hinzugegeben wird. Eine umgekehrte Reaktionsführung ist nicht ratsam, da das dabei entstehende CatBH_2^- zu BH_4^- und Cat_2B^- umlagern^[82] kann.

4.4 Umsetzung von Nucleophilen mit 9-Borabicyclononan (9-BBN-H)

Neben den in Kapitel 4.2 verwendeten Phthalatohydroborat und den in Kapitel 4.3 benutzten Catecholboran stellt auch 9-Borabicyclononan 9-BBN-H ein gutes Edukt zur Darstellung von Hydroboraten dar. Bei der Darstellung nach Gleichung 27 verwendeten *H. C. Brown et al.*^[181] die Umsetzung von 9-BBN-OR mit Kaliumhydrid anstelle von 9-BBN-H und Kaliumalkoholat. Bei Verwendung von sekundären und tertiären Alkoholen erhielten sie stabile Produkte, die keinem Substituentenaustausch unterliegen.

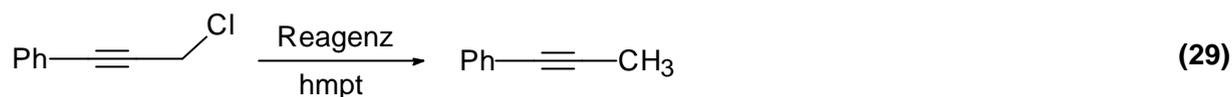


Die Umsetzung von 9-BBN-H mit Natrium-*tert*-butylat (Gleichung 28) führt ausschließlich zu 9-BBN-H₂⁻. Dieser Reaktionsverlauf ist vergleichbar mit der asymmetrischen Spaltung, die bei der Umsetzung von Ammoniak mit Diboran beobachtet wird^[182]. Dies erklärt warum *H. C. Brown et al.*^[181] die aufwendigere und teurere Synthese über das Kaliumhydrid wählten.



In anschließenden Reduktionen konnten sie zeigen^[183], dass Trialkylhydroborate höhere Stereoselektivität zeigen als gemischte Hydroborate HBR_nOR'_{n-3}.

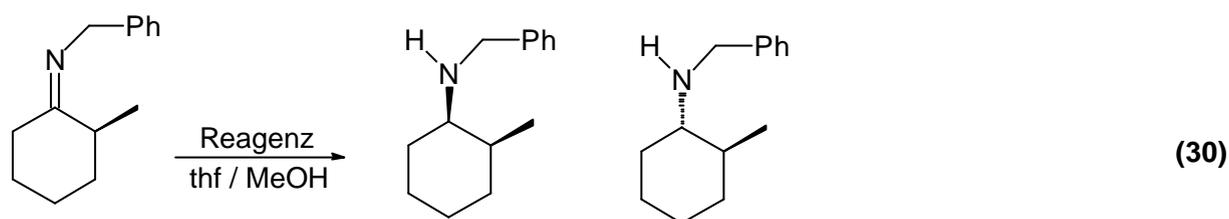
Ein solches Trialkylhydroborat soll bei der Umsetzung von Natriumcyanid mit 9-BBN-H in thf entstehen^[184]. Die Autoren isolierten das Produkt und charakterisierten es durch IR-Spektroskopie und Elementaranalyse. Aufgrund dieser Analysen schlossen sie auf das Vorliegen eines 1:1 Adduktes. Das erhaltene Reagenz wird im folgenden mit 9-BBN-CN abgekürzt. Es wurde gezeigt, dass sich 9-BBN-CN besonders zur Enthaloxygenierung von ungesättigten Halogenen eignet, da es im Gegensatz zu BH₃CN⁻ keine Hydroborierungsreaktionen eingeht. Gleichung 29 verdeutlicht den Vorteil von 9-BBN-CN gegenüber BH₃CN.



9-BBN-CN: 60% Ausbeute nach 1h

BH₃CN⁻: 34% Ausbeute nach 8h

Im Jahre 1981 konnten *J. E. Wrobel et al.*^[185] zeigen, dass 9-BBN-CN auch bei der Reduktion von Iminen im Vergleich zu BH₃CN deutlich höhere Stereoselektivität aufweist (Gleichung 30).



9-BBN-CN 80% nach 10h

BH₃CN⁻ 82% nach 72h

84

64

:

:

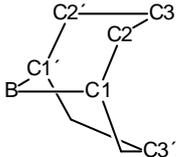
16

36

Obwohl 9-BBN-CN großen synthetischen Nutzen aufweist, ist seine Zusammensetzung unsicher. Bei der Umsetzung von NaCN mit 9-BBN-H in thf wird ein farbloser Niederschlag erhalten, der in dmsO zwei Signale im ¹¹B-NMR-Spektrum zeigt. Eines der Signale spaltet im ¹H-gekoppeltem ¹¹B-NMR-Spektrum in ein Dublett bei $\delta^{11}\text{B} = -22.7$ ppm (79 Hz) auf. Das andere Signal bei $\delta^{11}\text{B} = -11.4$ ppm zeigt aufgrund seiner großen Halbhöhenbreite keine Aufspaltung.

Dies legt die Vermutung nahe, dass das disubstituierte Cyanid entstanden ist, wie es auch bei der Reaktion von BH₃·thf mit NaCN beobachtet wird^[149,186,187]. Ein Vergleich mit BH₃CNBH₃⁻ zeigt^[188], dass dem Signal bei $\delta^{11}\text{B} = -22.7$ ppm dem kohlenstoffgebundenen Boratom zuzuordnen ist. Die ¹³C-Verschiebungen des 9-BBN-Restes können als „Symmetrie-sonde“^[189] (Tabelle 23) verwendet werden.

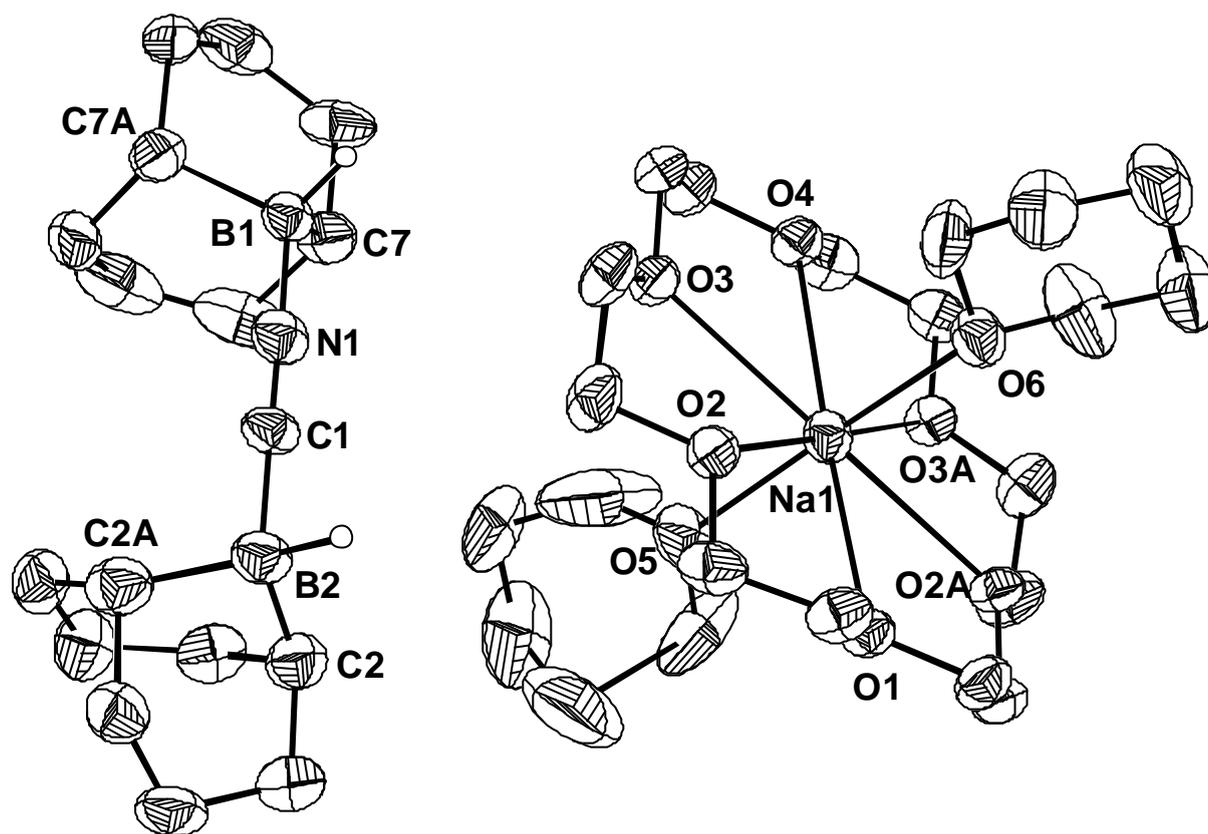
Tabelle 23: Anzahl der ^{13}C -Signale in Abhängigkeit von der Molekülsymmetrie

Symmetrie		Anzahl der im ^{13}C -Signale		
		C1	C2	C3
keine		2	4	2
s1: C1-B-C1'		2	2	1
s2: C3-B-C3'		1	2	2
s1 und s2		1	1	1

Für das Reagenz 9-BBN-CN werden im ^{13}C -NMR-Spektrum 2 Signale für das C1-, 4 Signale für das C2- und 4 Signale für das C3-Atom detektiert. Dies bedeutet, dass zwei 9-BBN-Bicyclen mit je einer s2-Spiegelebene vorliegen.

Zur Bestätigung der Struktur von BBN-CN wurde versucht, Einkristalle mit 18-Krone-6 als Ligand in thf zu erhalten. Die auf diese Weise synthetisierten Kristalle lassen sich die Zellparameter ($a = 16.82$; $b = 21.77$; $c = 11.02$; orthorhombisch; $Pnma$) bestimmen, die Lösung der Röntgenstruktur gelingt jedoch nicht.

Erst nach Umkristallisation in thp werden brauchbare Kristalle erhalten. Diese besitzen die orthorhombische Raumgruppe $Pmc2_1$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt die durch NMR-Spektroskopie getroffenen Annahmen. In 9-BBN-CN wird das Cyanid-Ion von zwei Molekülen 9-BBN-H koordiniert. Die durch das ^{13}C -NMR-Spektrum vorhergesagte s2-Spiegelebene wird auch in der Röntgenstrukturanalyse gefunden. Durch das Kation $\text{Na} \cdot 18\text{-Krone-6} \cdot 2 \text{ thp}$ geht eine Spiegelebene. Der Kronenether und ein Molekül thp (mit Sauerstoffatom O6) stehen rechtwinklig zur Spiegelebene und sind deshalb nicht fehlgeordnet. Das zweite Molekül thp (mit O5) ist gegenüber dem ersten um 90° verdreht und liegt in der Spiegelebene. Da der thp-Ring nicht planar ist, bedeutet dies, dass der zweite thp-Ring fehlgeordnet ist.



B1 – N1	1.56(1)	C7 – B1 – C7A	103.9(6)	Na1 – O1	2.775(5)
B1 – C7	1.631(7)	C7 – B1 – N1	110.8(4)	Na1 – O2	2.707(3)
C1 – N1	1.172(9)	B1 – N1 – C1	177.5(6)	Na1 – O3	2.709(3)
B2 – C1	1.57(1)	C2 – B2 – C2A	105.4(6)	Na1 – O4	2.819(5)
B2 – C2	1.632(8)	C2 – B2 – C1	110.3(4)	Na1 – O5	2.345(6)
		B2 – C1 – N1	178.1(7)	Na1 – O6	2.349(6)

Abbildung 42: ORTEP-Darstellung, ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für $\text{NaCN} \cdot 2(9\text{-BBN-H}) \cdot 18\text{-Krone-6} \cdot 2 \text{ thp}$ (**44**) (Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur eine Lage des fehlgeordneten thp-Ringes mit O5 abgebildet.)

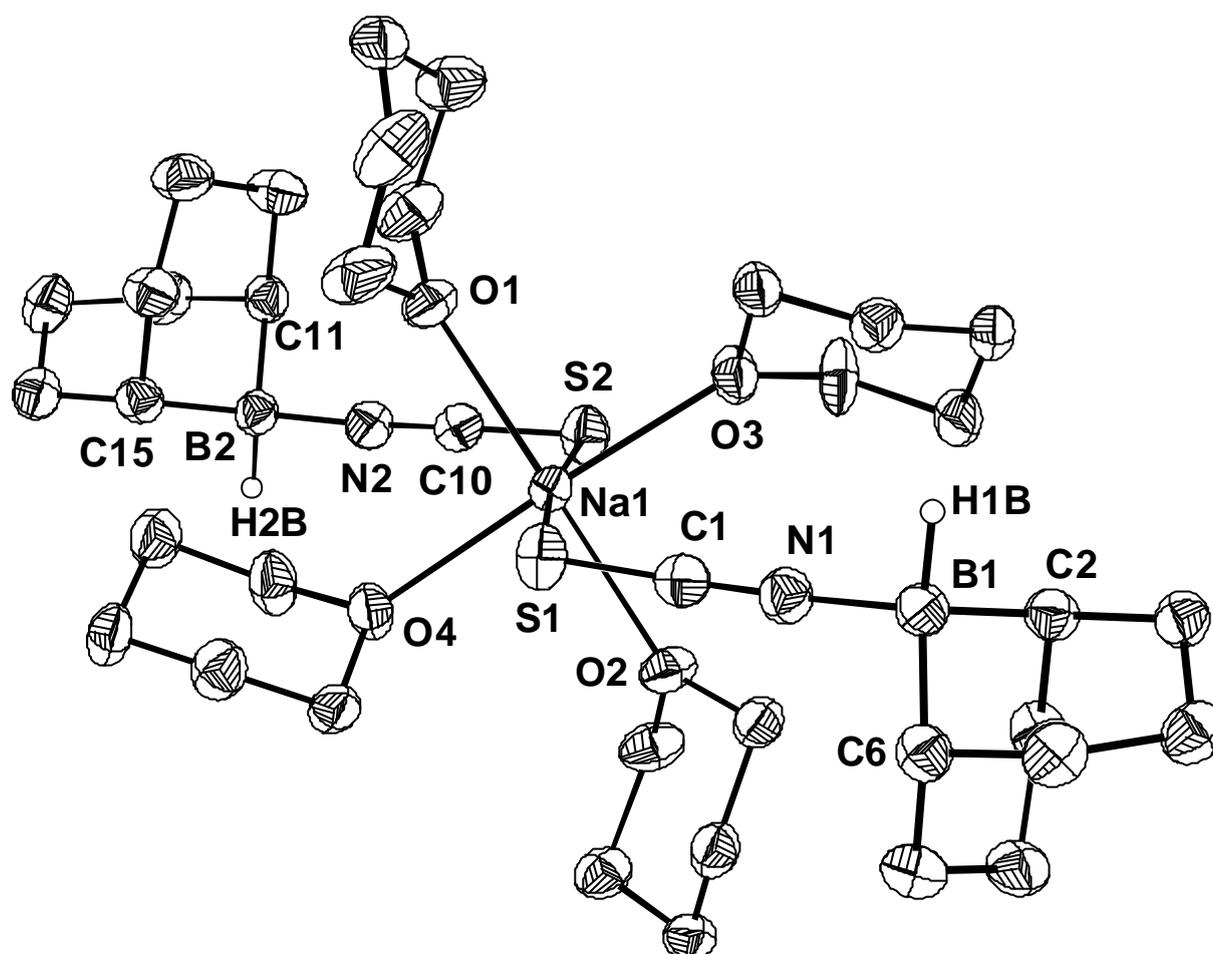
Der B-N- und B-C-Abstände in **44** sind im Rahmen der Standardabweichung gleich. Dies bedeutet, dass eine Fehlordnung der C-N Gruppe nicht ausgeschlossen werden kann. Der B-N-Abstand entspricht mit 1.56(1) Å den von NaBH_3NCS (**37**) (Kapitel 4.1, Abbildung 35), wo 1.575(5) Å gefunden wurden. Im Kobalt-Komplex $(\text{PPh}_3)_2\text{CoH}(\text{NCBH}_3)^{[190]}$ wird ein B-C-Abstand von 1.60(2) Å gefunden. Dieser liegt in der gleichen Größenordnung wie der für **44** bestimmte B-C-Abstand von 1.57(1) Å. Auch der in dem Kobalt-Komplex gefundene C-N-Abstand von 1.15(1) Å ist mit dem von **44** vergleichbar. Der B-C-Abstand zu den Brückenköpfen im 9-BBN-Bicyclus wird mit 1.632(8) Å etwas länger wie in $\text{Li}(9\text{-BBN-H}_2)^{[82]}$ gefunden. Dort beträgt der durchschnittliche B-C-Abstand 1.62 Å. Sowohl in $\text{Li}(9\text{-BBN-H}_2)^{[82]}$ als auch in **44** liegen die C-B-C-Winkel innerhalb des 9-BBN-Bicyclus von ca. 105° vor. Somit sind die Boratome verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei die geringe Qualität der Strukturbestimmung von **44** die Diskussion der B-H-Abstände und der C-B-H-Winkel nicht

erlaubt. Die Atome B2-C1-N1-B1 liegen nahezu auf einer Geraden. Im Kobalt-Komplex von BH_3CN^- wird tritt ein B-N-C-Winkel von $174.8(9)^\circ$ auf. Dieser ist somit deutlich stärker gewinkelt als in **44**.

Die Umsetzung von NaNCS mit 9-BBN-H verläuft anders als die Reaktion mit NaCN. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt nur ein Dublett bei $\delta = -11.4$ ppm (100 Hz). Dies spricht dafür, dass nur ein Molekül 9-BBN-H an das Thiocyanat koordiniert. Der Vergleich dieser NMR-Verschiebung mit **44** und NaBH_3NCS (**37**) (Kapitel 4.1, Abbildung 35) deutet auf das Vorliegen des Isothiocyanato-Isomeren hin. Die Aufnahme weiterer Spektren gestaltet sich komplizierter als bei **44**. Werden Einkristalle von $\text{NaNCS}\cdot 18\text{-Krone-6}$ (**45**) im Vakuum getrocknet und in thf aufgenommen, so zeigt das ^{11}B -NMR-Spektrum der Lösung zwei Zersetzungsprodukte $\delta^{11}\text{B} = -6.3$ ppm und $\delta^{11}\text{B} = 31.0$ ppm an. Beide Signale werden im ^1H -gekoppelten ^{11}B -NMR-Spektrum nicht aufgespalten. Da sowohl das ^1H -, wie auch das ^{13}C -NMR-Spektrum dieser Zersetzungsprodukte sehr komplex ist, kann ihre Zusammensetzung nicht aufgeklärt werden.

NMR-Daten von **45** konnten nur aus der Reaktionslösung gewonnen werden. Hierbei fanden sich jeweils zwei Signale für das C2- und das C3-Atom. Für das borgebundene Kohlenstoffatom C1 kann hingegen kein Signal detektiert werden. Möglicherweise wird es durch das thf-Signal überdeckt. Nach Tabelle 23 sollte ein 9-BBN-Bicyclus mit einer s_2 -Spiegelebene vorliegen.

Die aus thf gewonnen Kristalle der Zusammensetzung $\text{NaNCS}\cdot(9\text{-BBN-H})\cdot 18\text{-Krone-6}\cdot 2\text{ thf}$ lassen sich trotz gutem Datensatz ($R_{\text{int}} = 2.5\%$) nicht zufriedenstellend lösen. Für die Kristalle wird eine monokline Gittermetrik ($a = 9.93$; $b = 18.67$; $c = 18.83$; $\beta = 91.5^\circ$; $P2_1/c$) gefunden. Wie bei **44** werden messbare Kristalle durch die Verwendung von thp als Lösemittel erhalten. Die Kristalle besitzen die trikline Raumgruppe $P\bar{1}$ und ihre Zusammensetzung lautet $2 [\text{NaNCS}\cdot(9\text{-BBN-H})]\cdot 18\text{-Krone-6}\cdot 2\text{ thp}$ (**45**). Ein Natriumatom wird von dem Kronenether und zwei Molekülen thp solvatisiert. An das andere Natriumatom koordinieren vier Moleküle thp und die zwei Schwefelatome der Thiocyanat-Moleküle.



B1 – H1B 1.16(4)	B2 – H2B 1.08(4)	Na1 – S1 3.254(2)
B1 – C2 1.617(7)	B2 – C11 1.596(6)	Na1 – S2 3.045(2)
B1 – C6 1.609(6)	B2 – C15 1.607(6)	Na1 – O1 2.377(3)
B1 – N1 1.564(7)	B2 – N2 1.568(7)	Na1 – O2 2.329(3)
N1 – C1 1.168(5)	N1 – C10 1.166(5)	Na1 – O3 2.302(3)
C1 – S1 1.593(6)	C10 – S2 1.595(6)	Na1 – O4 2.322(3)
H1B – B1 – N1 107(2)	H2B – B2 – N2 107(2)	S1 – Na1 – S2 174.47(6)
C2 – B1 – C6 105.7(4)	C11 – B2 – C15 106.9(4)	O1 – Na1 – O2 177.4(1)
C2 – B1 – N1 111.8(4)	C11 – B2 – N2 109.2(4)	O3 – Na1 – O4 176.4(1)
C6 – B1 – N1 110.0(4)	C15 – B2 – N2 110.2(4)	gemittelt:
B1 – N1 – C1 174.7(4)	B2 – N2 – C10 175.1(4)	S1 – Na1 – O 88.57(9)
N1 – C1 – S1 177.8(4)	N2 – C10 – S2 178.2(4)	S2 – Na1 – O 91.54(9)
C1 – S1 – Na1 116.4(2)	C10 – S2 – Na2 110.6(2)	

Abbildung 43: ORTEP-Darstellung, ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für 2 [NaNCS·(9-BBN-H)]·18-Krone-6·2 thp (**45**) (Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist das Kation Na·18-Krone-6·2 thp nicht abgebildet.)

Der B-N-Abstand in **45** (Abbildung 43) beträgt im Mittel 1.566(6) Å und entspricht somit den für BH_3NCS^- (**37**) gefundenen Abstand von 1.575(5) Å (Kapitel 4.1, Abbildung 35). Die Bindungsparameter der beiden Anionen (9-BBN-H)·NCS⁻ unterscheiden sich nur geringfügig. Sowohl der C-N als auch der C-S-Abstand stimmen im Rahmen der Standardabweichung mit den für $\text{CatB}(\text{NCS})_2^-$ (**42**) gefundenen Werten überein (Kapitel 4.3, Abbildung 40).

Die Boratome sind wie in **44** verzerrt tetraedrisch umgeben. In **45** wird mit im Mittel $1.607(7) \text{ \AA}$ ein deutlich kürzerer B-C-Abstand zu den Brückenatomen des 9-BBN-Bicyclus wie in **44** beobachtet. Diese Verkürzung zeigt, dass die Bindung des Kohlenstoffatoms zum Boratom stärker wird, da das Thiocyanat-Ion einen deutlich schlechteren Donor als Cyanid darstellt. Dies erklärt die bei der Aufnahme von NMR-Spektren beobachtete Instabilität von **45**.

Das Natriumatom in **45** ist asymmetrisch von den Schwefelatomen koordiniert. Der Na1-S1-Abstand ist um $0.209(3) \text{ \AA}$ länger als der zu Schwefelatom S2. Hingegen ist der Na1-S2-Abstand nur geringfügig kürzer ($0.018(1) \text{ \AA}$) als der in $\text{NaNCS} \cdot 4 \text{ py}$ (Kapitel 4.1). Die Betrachtung der mittleren S-Na-O-Winkel kann diese Beobachtung erklären. Für das Schwefelatom S1 sind diese Winkel um $3.0(1)^\circ$ kleiner als für S2. Dies bedeutet, dass die thp-Ringe zu Schwefelatom S1 „hingebogen“ sind. Dabei dürfte es sich um einen Packungseffekt handeln.

Neben den in Kapitel 4.1 diskutierten $\text{NaNCS} \cdot 4 \text{ py}$ **35** und **45** sind nur zwei weitere Verbindungen^[191,192] bekannt, in denen die Thiocyanat-Gruppe über das Schwefelatom an das Natriumatom koordiniert.

4.5 DFT-Rechnungen zur Stabilität substituierter Hydroborate

Die in Kapitel 3 und 4 besprochenen Hydroborate zeigen häufig Ligandenaustauschreaktionen. Zur Untersuchung dieses Phänomens wurden DFT-Rechnungen auf B3LYP/6-311++G(d,p)-Niveau durchgeführt. Für alle auf diese Weise erhaltenen Geometrien werden im Anschluss Frequenzanalysen durchgeführt. In keinem Fall fanden sich imaginäre Frequenzen, so dass es sich um Minima auf der Energiehyperfläche handelt. Die angegebenen Reaktionsenergien sind elektronischen Energien, korrigiert mit den unskalierten Nullpunktsenergien. Tabelle 24 fasst die bei der Rechnung verwendeten Symmetrien zusammen.

Tabelle 24: Für DFT-Rechnungen verwendete Punktgruppen von $H_nBX_{4-n}^-$

	F/Cl	OMe	CN	NCS	Me	NH ₂
H ₃ BX ⁻	C _{3v}	C ₁	C _{3v}	C ₁	C _{3v}	C ₁
H ₂ BX ₂ ⁻	C _{2v}	C ₂	C _{2v}	C _{2v}	C _{2v}	C ₁
HBX ₃ ⁻	C _{3v}	C _s	C _{3v}	C _{3v}	C _{3v}	C ₁
BX ₄ ⁻	T _d	D _{2d}	C ₁	D _{2d}	T	C ₁

Die auf diese Weise erhaltenen Bildungsenergien ermöglichten die Berechnung der Reaktionsenergien für die in Tabelle 24 aufgeführten isodesmischen Reaktionen. Da bei isodesmischen Reaktionen die Anzahl der Bindungen jedes Bindungstyps während der Reaktion gleich bleibt, kompensieren sich die systematische Fehler^[193]. Die erhaltene Energie wird auf ein Mol des Hydroborat umgerechnet.

Tabelle 25: Reaktionsenergien (kJ/mol) für die Bildung von BX₄⁻ und BH₄⁻ in Abhängigkeit von dem Substituenten X und dessen Elektronegativität

	F	Cl	OMe	CN	NCS	Me	NH ₂
4 H ₃ BX ⁻ → BX ₄ ⁻ + 3 BH ₄ ⁻	-43	+25	-28	+53	+49	-9	-31
2 H ₂ BX ₂ ⁻ → BX ₄ ⁻ + BH ₄ ⁻	-44	+18	-26	+68	+56	-4	-32
4 HBX ₃ ⁻ → 3 BX ₄ ⁻ + BH ₄ ⁻	-19	+29	-13	+49	+37	-5	-21
Elektronegativität ^a von X	3.98	3.16	2.52	3.32	3.09	2.31	2.47

^a Elektronegativitäten nach Pauling^[194] oder auf die Pauling-Skala umgerechnete Gruppenelektronegativitäten^[195]

Tabelle 25 zeigt, dass es zwei Gruppen von Substituenten gibt. Mit X= F, OMe und NH₂ als Substituent sind die Bildung des Tetraborat BX₄⁻ und Tetrahydroborat begünstigt. Im Einklang mit den experimentellen Beobachtungen kommt dem trisubstituierten Borat HBX₃⁻ unter den Hydroboraten die größte Stabilität zu.

Eine völlig andere Situation liegt bei den Substituenten Cl, CN oder NCS vor. Hier sind die Reaktionen energetisch gehemmt und das disubstituierte Hydroborat H₂BX₂⁻ ist am stabilsten. Die Methylgruppe lässt sich in keine der beiden Gruppen einordnen, da ihre Reaktionsenergien nahe bei Null liegen. Nach *J. Knizek*^[82] nimmt die Stabilität des disubstituierten Hydroborates zu, wenn Substituenten mit geringerer Elektronegativität verwendet werden. Wie Tabelle 25 zeigt, gibt es keine offensichtliche Beziehung zwischen Tendenz zum Substituentenaustausch und Elektronegativität.

Auffällig ist, dass alle Substituenten, die gute π-Donoren sind, auch für den Austausch förderlich sind, während CN und NCS gemischte Hydroborate stabilisieren. Eine Änderung der Bindungssituation im Borat sollte sich in der Änderung der Bindungslängen spiegeln (Tabelle 26 und Tabelle 27).

Tabelle 26: B-X-Abstände (Å) für verschiedene Substituenten

	F	Cl	OMe	CN	NCS	Me	NH ₂
H ₃ BX ⁻	1.483	2.012	1.506	1.590	1.548	1.657	1.577
H ₂ BX ₂ ⁻	1.456	1.941	1.499	1.589	1.535	1.653	1.570 ^a
HBX ₃ ⁻	1.433	1.901	1.484	1.591	1.525	1.654	1.566
BX ₄ ⁻	1.417	1.882	1.479	1.596	1.518	1.658	1.565

^a Mittelwert: 1.556, 1.583

Tabelle 27: B-H-Abstände (Å) für verschiedene Substituenten

	F	Cl	OMe	CN	NCS	Me	NH ₂
H ₃ BX ⁻	1.240	1.215	1.242	1.224	1.222	1.243	1.245 ^a
H ₂ BX ₂ ⁻	1.238	1.200	1.238	1.215	1.213	1.245	1.246 ^b
HBX ₃ ⁻	1.228	1.191	1.242	1.210	1.208	1.249	1.241

^a Mittelwert: 1.239, 1.239, 1.256

^b Mittelwert: 1.241, 1.251

Der allgemeine Trend, der aus Tabelle 26 und Tabelle 27 abzulesen ist, zeigt, dass sowohl der B-X-Abstand wie auch der B-H-Abstand bei Zunahme des Substitutionsgrades kleiner werden. Eine Ausnahme stellen das Cyanid und die Methylgruppe dar. Bei beiden Substituenten liegt der längste B-X-Abstand im Tetraborat BX_4^- vor. Im Fall der Methylgruppe kann dies auf sterische Effekte zurückgeführt werden. NH_2 als Substituent stellt einen Sonderfall dar, da das freie Elektronenpaar die Bindung des dazu *anti*-stehenden Substituenten verlängert. Deshalb treten z.B. in $\text{H}_3\text{B}(\text{NH}_2)^-$ zwei unterschiedliche B-H-Abstände auf.

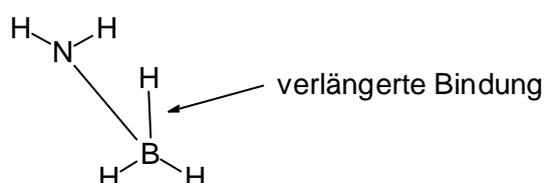


Abbildung 44: Bindungssituation in $\text{H}_3\text{B}(\text{NH}_2)^-$

Da für beide Arten von Substituenten der gleiche Trend beobachtet wird, und es in beiden Gruppen Ausnahmen gibt, ergibt die Betrachtung der Bindungslängen keine Erklärung, für die unterschiedliche Reaktivität der substituierten Hydroborate.

Die durchgeführten Rechnungen betrachten nur die thermodynamische Seite. Die Kinetik der betrachteten Reaktion von Hydroboraten hängt stark von dem Lösemittel und dem Gegenion ab. Da die Austauschreaktionen offensichtlich über ein dreifachkoordiniertes Boran ablaufen, beschleunigen π -Donoren diese Reaktion. Fraglich ist, warum gute π -Donoren, wie Tabelle 25 zeigt, auch thermodynamisch den Austausch begünstigen. Bei Amino-Substituenten, in denen das Stickstoffatom einen sehr guten π -Donor darstellt, tritt neben dem Austausch auch die Eliminierung des Hydrids auf. Bei alkylierten Hydroboraten, wird hingegen kein Substituentenaustausch beobachtet^[146]. Offensichtlich ist das als Zwischenprodukt auftretende Alkylhydroboran zu energiereich.

In Kapitel 4.1 wird die Umsetzung von Nucleophilen mit $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ betrachtet. Dabei können für NCS^- und NCO^- als Nucleophile keine doppelten BH_3 -Addukte nachgewiesen werden. Für CN sind alle drei Borate bekannt^[149,186,187]. Aus diesem Grund werden die Reaktionsenergien für die Darstellung der einzelnen Spezies (Gleichung 31-33) berechnet. In der Spalte Diff. in Tabelle 28 ist die Differenz zwischen den beiden einfachen BH_3 -Addukten und dem

doppelten BH_3 -Addukt wiedergegeben. Diese Differenz zeigt, um wieviel das doppelte BH_3 -Addukt energiereicher ist, als die beiden einfachen BH_3 -Addukte (Reaktion 34).

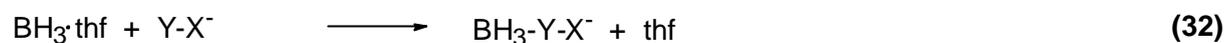
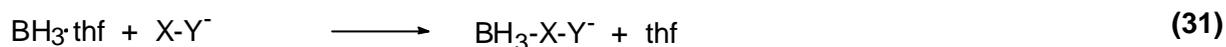


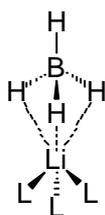
Tabelle 28: Bildungsenergien (kJ/mol) für BH_3 -Addukte

X-Y = NCS^-	? E	X-Y = NCO^-	? E	X-Y = CN^-	? E	X-Y = N_3^-	? E
-NCS	-96	-NCO	-121	-CN	-176	- N_3	-102
-SCN	-39	-OCN	-59	-NC	-127		
-NCS-	-109	-NCO-	-136	-CN-	-268	- N_3 -	-146
Diff.	+26	Diff.	+44	Diff.	+35	Diff.	+58

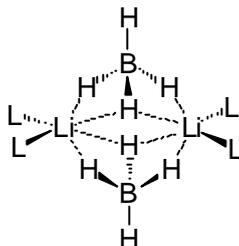
In allen Fällen ist das doppelte BH_3 -Addukt deutlich energiereicher als die Summe der einfachen Addukte. Für das Thiocyanat-Ion ist die Differenz am geringsten, obwohl es im Gegensatz zum Cyanid nicht gelingt, das doppelte BH_3 -Addukt herzustellen. Ein Grund hierfür könnte die mit 39 kJ/mol auffällig geringe Bildungsenergie des Thiocyanat-Adduktes $\text{BH}_3\text{-SCN}^-$ sein. Mit stärkeren Lewis-Säuren wie z.B.: $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$ sollte es möglich sein das 2:1-Addukt darzustellen.

C Zusammenfassung

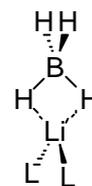
Durch die systematische Umsetzung von Lithiumtetrahydroboraten mit verschiedenen substituierten Pyridin-Liganden gelingt es, Regelmäßigkeiten in den erhaltenen Strukturen zu erkennen. Bei Substitution an der *para*-Stellung der Pyridinringe ändert sich die Zusammensetzung der Verbindung im Vergleich zu $\text{LiBH}_4 \cdot 3 \text{ py}$ (**1**) nicht. Das Tetrahydroborat zeigt μ_2 - oder μ_3 -Koordination zum Lithiumion. Bei einfacher *ortho*-Substitution der Pyridinringe wird eine Verbindung der Zusammensetzung $(\text{LiBH}_4 \cdot 2 \text{ L})_2$ erhalten, in der das Tetrahydroborat über ein $2\mu_1^1$, μ_1^2 -Koordinationschema zwei Lithiumatome verbrückt. DFT-Rechnungen bestätigen, dass dieses Dimere sich durch besondere Stabilität auszeichnet. Hingegen wird bei zweifacher *ortho*-Substitution eine monomere Verbindung der Zusammensetzung $\text{LiBH}_4 \cdot 2 \text{ L}$ erhalten.



L: *para*-substituierte Pyridine (auch μ_2 -Koordination möglich)



L: einfach *ortho*-substituierte Pyridine



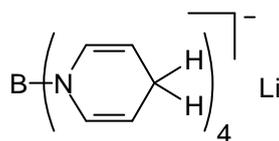
L: zweifach *ortho*-substituierte Pyridine

Durch die Verwendung von Pyridin als Lösemittel gelingt es, Solvate von Lithiumtetrahydroborat mit den Liganden Ethylendiamin und Diethylentriamin darzustellen. Der Vergleich zwischen den Solvaten des Lithiumtetrahydroborates und Lithiumhalogeniden zeigt, dass nur bei guter Solvataion des Lithiumkations analoge Strukturen vorliegen.

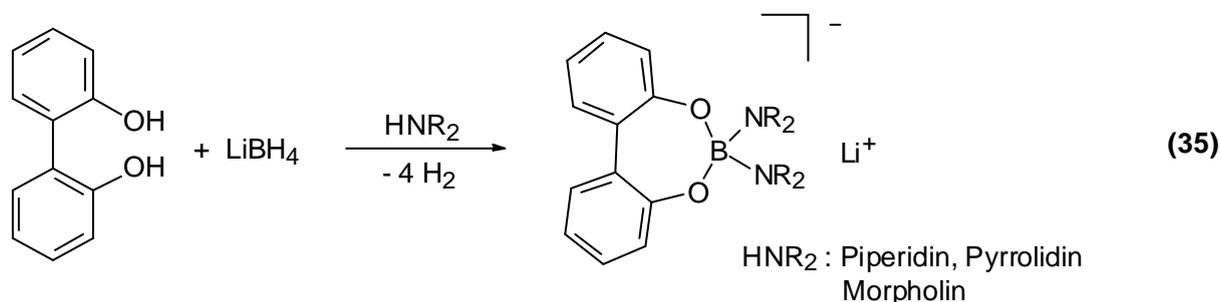
Pyridin als Lösemittel eignet sich auch zur Darstellung der Kronenether-Solvate von Natrium- und Kaliumtetrahydroborat. Mit $\text{KBH}_4 \cdot 18\text{-Krone-6}$ (**24**) gelingt erstmalig eine Einkristallstrukturanalyse eines KBH_4 -Solvates. Durch Verwendung von 18-Krone-6 kann die Struktur des Kaliumborinats $\text{KH}_2\text{BC}_5\text{H}_{10}$ (**25**) aufgeklärt werden. Da zwischen dem Borinat und dem Kaliumion hauptsächlich ionische Wechselwirkungen auftreten, zeigt es deutlich andere Bindungsparameter als die analoge Zirkonverbindung. Insbesondere ist der Bor-Kohlenstoff-Abstand signifikant länger.

Ferner gelangt es, Strukturen von vier Amin-Solvaten des Magnesiumtetrahydroborates zu bestimmen. Dabei zeigt sich, dass das Tetrahydroborat-Ion durch Liganden vom Magnesiumatom verdrängt werden kann. Während in $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 3 \text{ } ^t\text{BuNH}_2$ (**28**) der durchschnittliche Magnesium-Bor-Abstand 2.537(2) Å beträgt, wird in $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 4 \text{ py}$ (**30**) ein Abstand von 2.988(4) Å gefunden. In $[\text{Mg}(\text{BzlnH}_2)_6](\text{BH}_4)_2$ (**31**) wird das Tetrahydroborat vollständig von dem Magnesium-Ion verdrängt.

Durch den Zusatz von einem Äquivalent Wasser gelingt es, Pyridin mit LiBH_4 zu Dihydropyridin zu reduzieren. Ohne Wasserzusatz verhält sich LiBH_4 gegenüber Pyridin inert. Das Produkt Lithiumtetrakis(1,4-dihydropyridyl)borat·4 py (**32**) konnte durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Es handelt sich um das Bor-Analoge des Landsbury-Reagenz, das Aluminium als Zentralatom enthält. Nach Hydrolyse wird 1,4-Dihydropyridin erhalten.

**32**

Die Umsetzung von Tetrahydroboraten mit Alkoholen und Carbonsäuren eignet sich nur in wenigen Fällen zur Darstellung substituierter Hydroboraten $\text{H}_n\text{B}(\text{OR})_{4-n}^-$ bzw. $\text{H}_n\text{B}(\text{O}_2\text{CR})_{4-n}^-$. Durch die Reaktion von LiBH_4 mit 2,2'-Dihydroxybiphenyl in den sekundären Aminen Piperidin, Morpholin und Pyrrolidin als Lösemittel (Gleichung 35) werden gemischte Borate leicht erhalten.

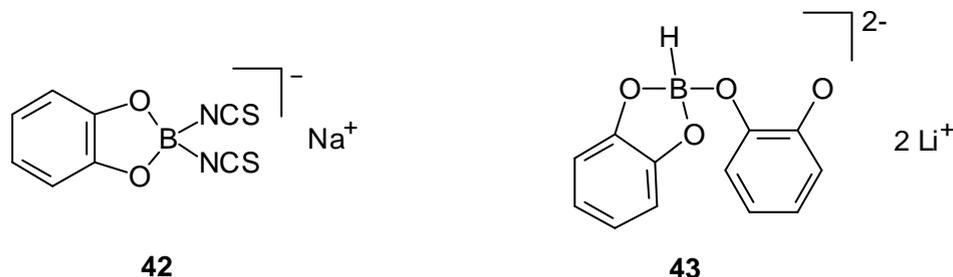


Auch bei der Umsetzung von Alkoholaten mit $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ werden verschiedene, von dem eingesetzten Alkoholat abhängige, Reaktionsprodukte erhalten. Auf diesem Weg gelang es NaBH_3NCS darzustellen. Mit $\text{NaBH}_3\text{NCS} \cdot 15\text{-Krone-5 thf}$ (**37**) war es erstmals möglich, eine nicht fehlgeordnete Struktur mit dem Anion BH_3NCS^- zu untersuchen. Wie durch IR- und

^{14}N -NMR-Spektroskopie vorhergesagt, liegt **37** als Isothiocyanato-Komplex vor. Der B-N-Abstand wird zu $1.575(5)\text{ \AA}$ bestimmt. Die durch DFT-Rechnung für das Anion BH_3NCS^- vorhergesagten Bindungsparameter stimmen gut mit den experimentell erhaltenen überein.

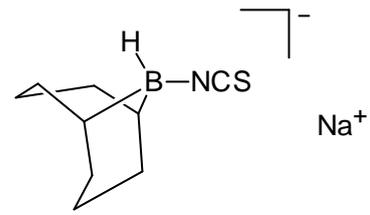
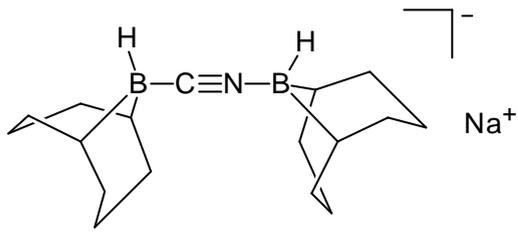
Phthalsäure reagiert mit $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$ unter Bildung von Phthalatohydroborat. Dies kann als Edukt für die Synthese von Monohydroboraten HBR_3^- mit sterisch anspruchsvollen Resten R verwendet werden. Deren Darstellung gelingt für $\text{R} = \text{}^t\text{Bu}$, O^tBu und NMePh . Doch nur für $\text{R} = \text{}^t\text{Bu}$ wurden Einkristalle erhalten. Für $\text{R} = \text{O}^t\text{Bu}$ konnten Kristalle isoliert werden, die neben zwei Zersetzungsprodukten auch $\text{NaHB}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ enthalten.

Die Umsetzung von Nucleophilen mit Catecholboran führte in keinem Fall zu dem erwarteten Monohydroborat. Wird Lithiumpiperidid als Nucleophil verwendet, so gelingt es $\text{Li}_2\text{Cat}_2\text{BH}\cdot\text{dme}\cdot\text{thf}$ (**43**) zu isolieren. **43** ist formal als Additionsprodukt des bislithiierten Catechols mit Catecholboran aufzufassen. Das Auftreten von **43** gibt wertvolle Einblicke in den Mechanismus des Ligandenaustausches. Neben $\text{NaHB}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ (**40**) ist **43** bisher das einzige durch Röntgenstrukturanalyse charakterisierte Trialkoholatohydroborat.



Die Verbindung $\text{Na}[\text{CatB}(\text{NCS})_2]$ (**42**), die bei der Umsetzung von Catecholboran mit Natriumthiocyanat als Nebenprodukt auftritt, zeigt ein außergewöhnliches NMR-Spektrum. Sowohl im ^{11}B - als auch im ^{14}N -NMR-Spektrum ist die $^1\text{J}(^{11}\text{B}-^{14}\text{N})$ -Kopplung aufgelöst. Sie beträgt 24 Hz. Mit **42** gelang es zu erstem mal, eine Verbindung, die diese Kopplung zeigt, zu isolieren und in ihrer Struktur aufzuklären.

Die Zusammensetzung des Reagenz BBN-CN , das durch Umsetzung von 9-BBN-H mit Natriumcyanid entsteht, wurde durch ^{11}B -, ^{13}C -NMR-Spektroskopie und Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt. Es handelt sich bei **44** um das doppelte Addukt von 9-BBN-H an CN^- . Die Umsetzung von Thiocyanat mit 9-BBN-H führt zu dem 1:1 Isothiocyanato-Addukt **45**.



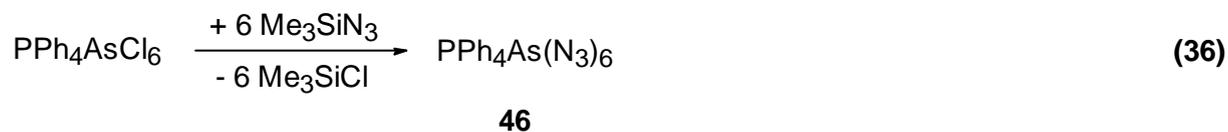
Die experimentellen Befunde, dass Amide und Alkoholate zur Destabilisierung von substituierten Hydroboraten $H_nBR_{4-n}^-$ führen, wohingegen Cyanid und Thiocyanat diese stabilisieren, wird durch DFT-Rechnungen bestätigt.

D Ausgewählte Röntgenstrukturanalysen

Im Rahmen diese Dissertation wurden ca. 150 Röntgenstrukturanalysen durchgeführt, die alle vorzustellen den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde. Im folgenden werden deshalb nur einige Strukturen vorgestellt, die kristallographisch interessante Aspekte oder thematische Berührungspunkte mit den vorangegangenen Kapiteln aufweisen. Neben den in diesem Kapitel erwähnten Literaturangaben gibt [196] einen Überblick über die bereits veröffentlichten Verbindungen.

1 Auswirkung der Kristallqualität auf die Strukturbestimmung von $\text{PPh}_4\text{As}(\text{N}_3)_6$ (46)

Durch die Umsetzung von Trimethylsilylazid mit $\text{PPh}_4(\text{AsCl}_6)$ (Gleichung 36) gelang es *T. M. Klapötke et al.*^[197] ein Hexaazidoarsenat darzustellen.



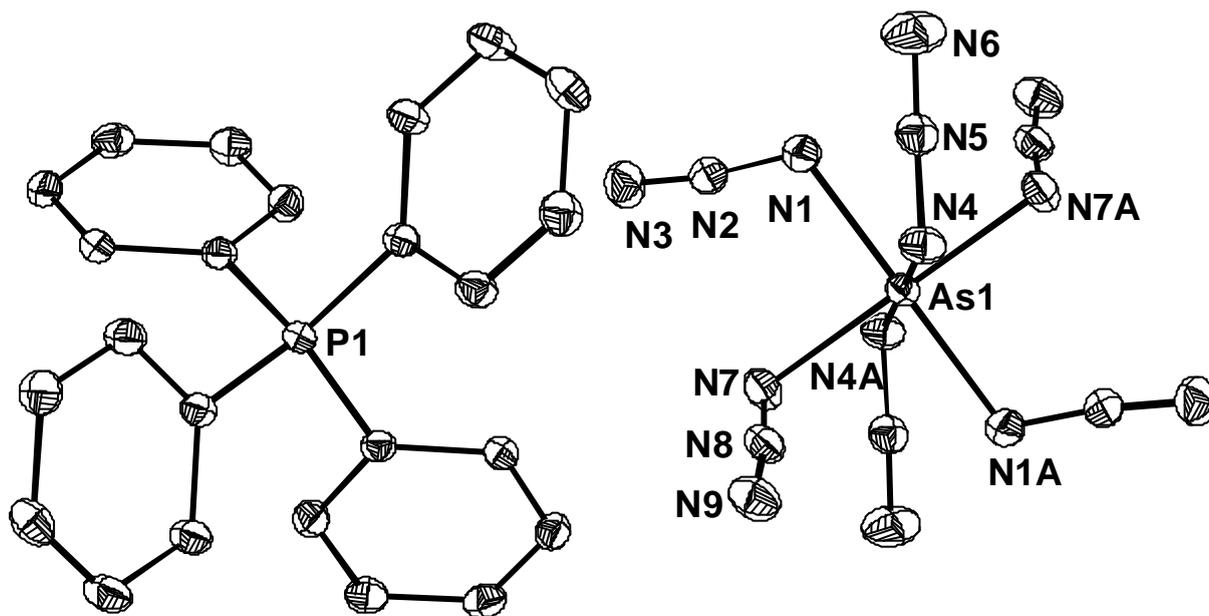
Durch Abkühlen einer CH_2Cl_2 Lösung wurden nur sehr kleine Kristalle erhalten. Dennoch gelang es eine Röntgenstrukturanalyse durchzuführen. Die Qualität der Strukturbestimmung ist jedoch unbefriedigend.

Nur wenig später gelingt es, Kristalle die durch langsames Verdampfen des Lösemittels entstanden waren, zu untersuchen. Diese wiesen hohe Kristallqualität auf. Somit existieren von $\text{PPh}_4\text{As}(\text{N}_3)_6$ (46) zwei Röntgenstrukturanalysen, deren Daten unter genau gleichen experimentellen Bedingungen wie Temperatur, Belichtungszeit und Röntgenleistung aufgenommen wurden. In beiden Fällen wird die monokline Raumgruppe $C2/c$ gefunden. Im folgenden werden beide Strukturen miteinander verglichen.

Tabelle 29: Ausgewählte Kristall- und Datensammlungsparameter zu Lösung 1 und 2

	R_{int}	Refl. observed (4σ)	Parameter	Daten $F > 4\sigma(F)$ zu Parameter	wR_2 (alle Daten)	Goof
Lösung 1	0.0986	1618	201	8.0:1	0.1858	1.131
Lösung 2	0.0343	2399	241 ^a	10.0:1	0.0986	1.035

^a Der Datensatz erlaubte die freie Verfeinerung der Wasserstoffatomlagen der Phenylringe

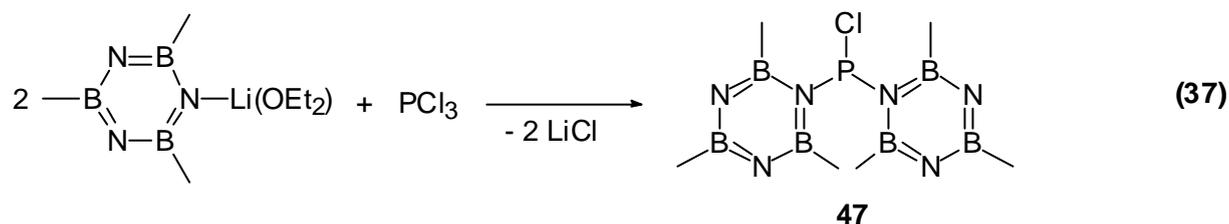
Abbildung 45: ORTEP für $PPh_4As(N_3)_6$ (46) (Lösung 2)Tabelle 30: Gegenüberstellung von ausgewählten Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel ($^\circ$) für $PPh_4As(N_3)_6$ (46) bei unterschiedlicher Kristallqualität

	Lösung 1	Lösung 2		Lösung 1	Lösung 2
As1 – N1	1.941(6)	1.931(2)	As1 – N1 – N2	115.0(5)	115.6(2)
As1 – N4	1.922(5)	1.920(3)	As1 – N4 – N5	116.6(4)	116.2(2)
As1 – N7	1.988(9)	1.938(3)	As1 – N7 – N8	113.0(7)	114.9(2)
N1 – N2	1.228(9)	1.229(3)	N1 – N2 – N3	172.9(8)	173.6(3)
N4 – N5	1.218(8)	1.222(3)	N4 – N5 – N6	176.6(8)	176.3(3)
N7 – N8	1.210(8)	1.238(3)	N7 – N8 – N9	171(1)	173.4(3)
N2 – N3	1.122(9)	1.123(3)	N1 – As1 – N4	91.7(3)	91.5(1)
N5 – N6	1.125(9)	1.123(3)	N1 – As1 – N7	91.4(2)	91.3(1)
N8 – N9	1.109(9)	1.120(3)	N4 – As1 – N7	91.9(3)	91.8(1)

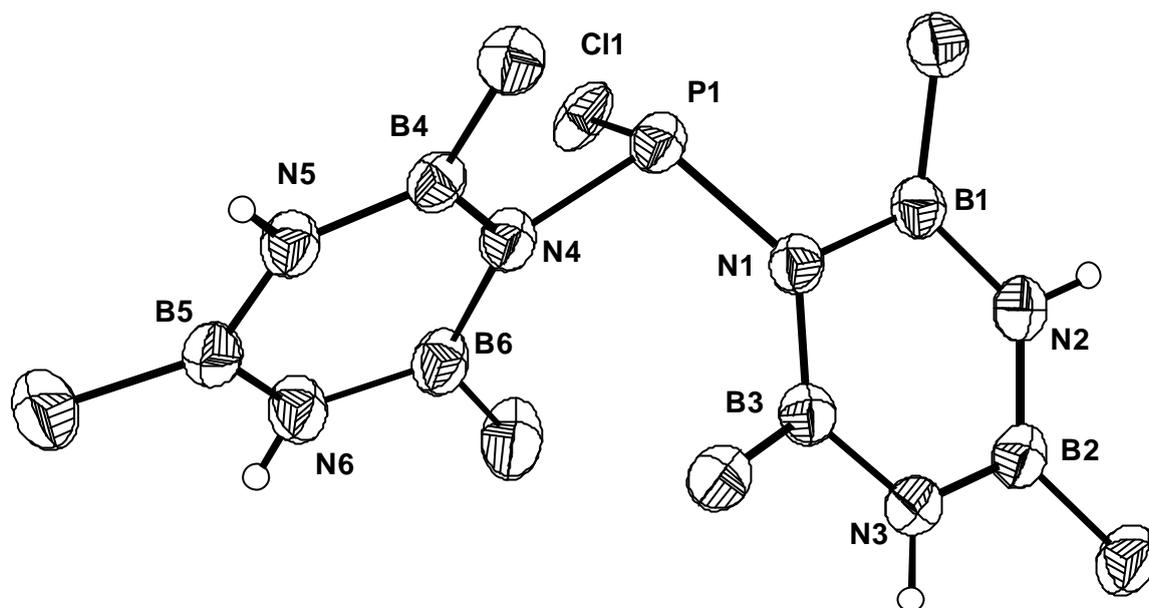
Trotz der beträchtlichen Unterschiede in der Kristallqualität (Tabelle 29) wurden vergleichbare Bindungsparameter erhalten (Tabelle 30). Lediglich der mittlere As- N_{α} -Abstand ist in Lösung 2 mit 1.930(2) Å deutlich kürzer als in Lösung 1, wo er 1.950(7) Å beträgt. Als Folge davon wird in Lösung 1 mit 1.219(8) Å ein verkürzter N_{α} - N_{β} -Abstand gefunden. In Lösung 2 beträgt dieser 1.230(3) Å. Die terminalen N_{β} - N_{γ} -Abstände sind in beiden Lösungen im Rahmen der Standardabweichung gleich (Lösung 1: 1.119(9) Å; Lösung 2: 1.121(3) Å). Lediglich der Streubereich, in dem diese Abstände gefunden werden ist in Lösung 1 mit 1.109(9) Å bis 1.122(9) Å etwas größer als in Lösung 2 (1.120(3) Å bis 1.123(3) Å).

2 Kristallstruktur von $\text{ClP}(\text{B},\text{B}',\text{B}'')\text{-trimethylborazin)}_2$ (47)

Bei der Umsetzung von *N*-Lithio- $\text{B},\text{B}',\text{B}''$ -trimethylborazin mit Elementhalogeniden der fünften Hauptgruppe gelang es *B. Gemünd*^[198], $\text{ClP}(\text{B},\text{B}',\text{B}'')\text{-trimethylborazin)}_2$ (47) in Form von farblosen Prismen (Gleichung 37) zu isolieren.



Für diese wird die trikline Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen pro Elementarzelle gefunden. Zusätzlich befinden sich zwei halbe Toluolmoleküle in der asymmetrischen Einheit.



N1 – B1	1.474(7)	N1 – B1 – N2	116.6(5)	N1 – P1 – N4	106.7(2)
B1 – N2	1.423(6)	B1 – N2 – B2	125.9(5)	N1 – P1 – Cl1	100.3(1)
N2 – B2	1.405(7)	N2 – B2 – N3	114.7(4)	N4 – P1 – Cl1	96.4(1)
B2 – N3	1.425(8)	B2 – N3 – B3	125.6(5)		
N3 – B3	1.437(6)	N3 – B3 – N1	115.2(5)		
B3 – N1	1.481(7)	B3 – N1 – B1	119.1(4)		
P1 – N1	1.702(4)				
P1 – N4	1.698(4)				
P1 – Cl1	2.307(1)				

Abbildung 46: ORTEP-Darstellung, ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für $CIP(B,B',B''\text{-trimethylborazin})_2$ (**47**)

Verbindung **47** (Abbildung 46) besitzt den für R_2PX Verbindungen typischen pyramidalen Aufbau. Die Winkelsumme an dem Phosphoratom beträgt 303.5° . In der analogen Bromverbindung ist die Winkelsumme an dem Phosphoratom 306.4° ^[198]. Die Bindungslängen und -winkel der beiden Borazinringe sind im Rahmen der Standardabweichung gleich. Die Borazinringe liegen „verzerrt“ vor, wobei der N1-B1 bzw. der N1-B3-Abstand mit im Mittel $1.478(7)$ Å deutlich länger ist, als die übrigen B-N-Abstände, die im Mittel $1.423(8)$ Å betragen. Die Innenwinkel B-N-B sind an N2 und N3 mit $125.6(5)^\circ$ bzw. $125.9(5)^\circ$ deutlich größer als an N1 ($119.1(4)^\circ$). Die Innenwinkel N-B-N liegen zwischen $114.7(4)^\circ$ und $116.6(5)^\circ$. Dabei ist der Innenwinkel an B2 geringfügig kleiner als an B1 und B3. Diese Verzerrung der Borazinringe wird auch in dem Bromderivat von **47** beobachtet^[198].

Probleme bei der Strukturlösung bereiten zwei unterschiedlich fehlgeordnete Toluolmoleküle (Abbildung 47). Da Toluol keine Inversionssymmetrie besitzt, ist eine Fehlordnung unvermeidlich.

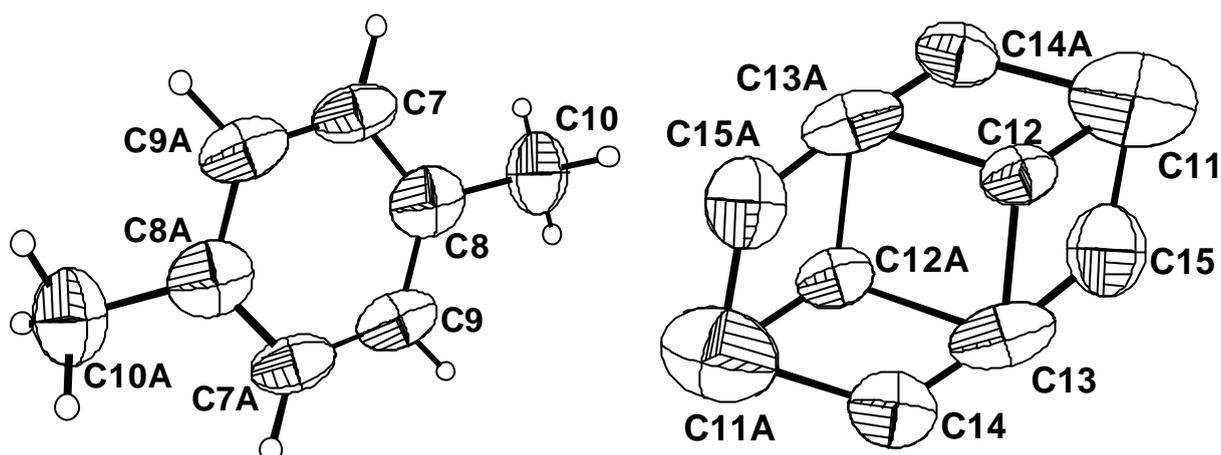
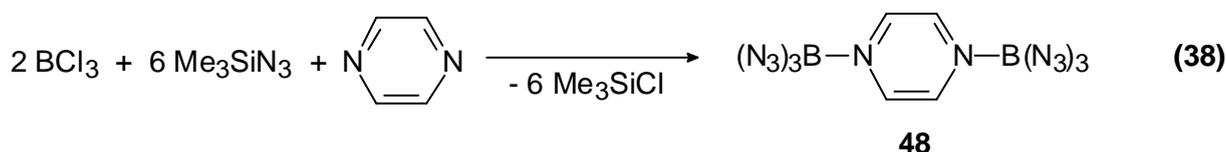


Abbildung 47: ORTEP-Darstellung der beiden fehlgeordneten Toluolmoleküle in **47**

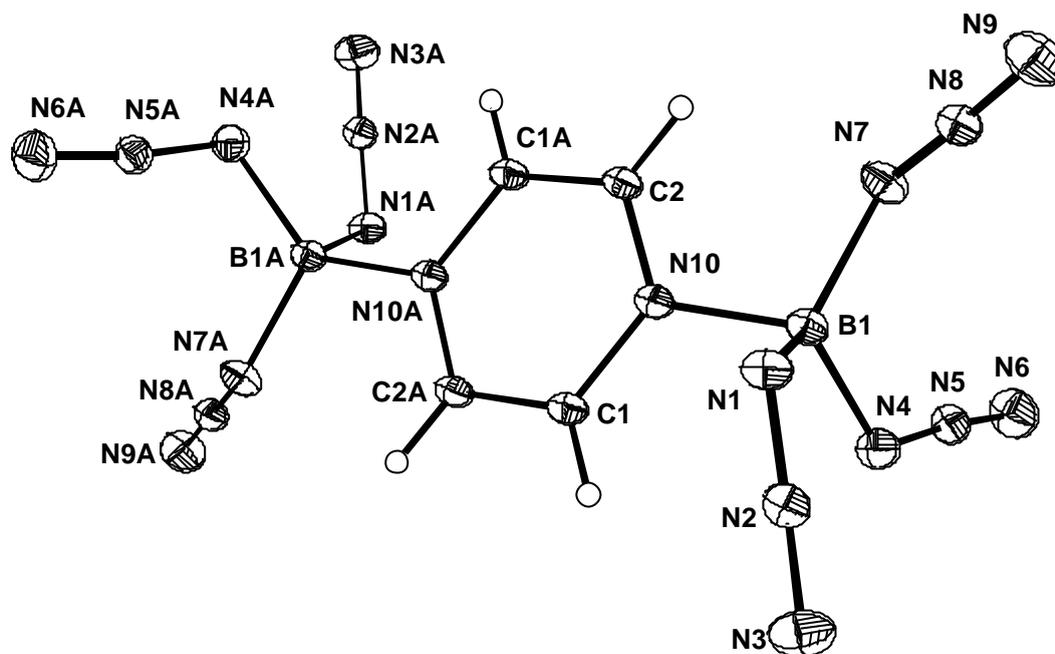
Im ersten Molekül sitzt das Inversionszentrum in der Mitte des Ringes, so dass zwei halbe Methylgruppen auftreten (Abbildung 47). Im zweiten Molekül bildet das Inversionszentrum die Methylgruppe auf das *para*-ständige Kohlenstoffatom ab. Die fehlgeordneten Atomlagen können anisotrop verfeinert werden. Da sich Einfach- und Doppelbindung in ihrer Lage unterscheiden, kommen die beiden Kohlenstoffatomlagen nicht zur Deckung. Dies zeigt sich an den großen Thermalparametern für C11 und C13. Die analoge Bromverbindung von **47** kristallisiert ohne Solvatmoleküle in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ ^[198].

3 Kristallstruktur von $(N_3)_3B \cdot NC_4H_4N \cdot B(N_3)_3$ (**48**)

Durch die Umsetzung von Me_3SiN_3 mit BCl_3 und Pyrazin (Gleichung 38) konnte *W. Fraenk et al.*^[199] das doppelte Addukt von $B(N_3)_3$ an Pyrazin darstellen.



Für die Kristalle wurde die Raumgruppe $P\bar{1}$ ermittelt. Da das Molekül auf einem kristallographischen Inversionszentrum liegt, befindet sich nur ein Molekül in der Elementarzelle.



B1 – N1	1.511(3)	N1 – N2	1.225(2)	N1 – N2 – N3	175.4(2)
B1 – N4	1.520(3)	N4 – N5	1.217(2)	N4 – N5 – N6	174.4(2)
B1 – N7	1.514(2)	N7 – N8	1.223(2)	N7 – N8 – N9	174.8(2)
B1 – N10	1.657(2)	N2 – N3	1.132(2)	B1 – N1 – N2	118.6(2)
		N5 – N6	1.133(2)	B1 – N4 – N5	121.1(1)
		N8 – N9	1.125(2)	B1 – N7 – N8	119.9(2)
				N10 – B1 – N1	106.4(1)
				N10 – B1 – N4	105.5(1)
				N10 – B1 – N7	103.7(1)

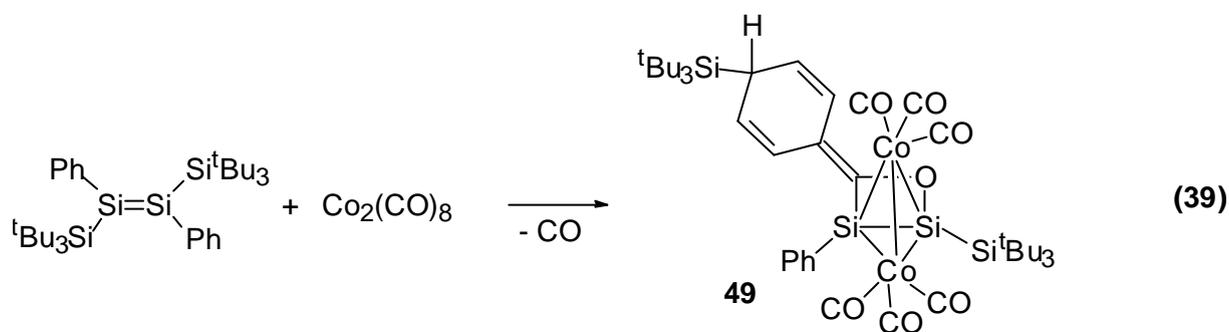
Abbildung 48: ORTEP-Darstellung, ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für $(N_3)_3B \cdot NC_4H_4N \cdot B(N_3)_3$ (**48**)

Die $B-N_{\alpha}$ -Abstände in **48** (Abbildung 48) betragen im Mittel $1.515(2)$ Å und liegen in der gleichen Größenordnung wie in dem Chinolin-Addukt von $B(N_3)_3$ ^[199]. Dort wird im Vergleich zu **48** ein um $0.038(3)$ Å kürzerer $B-N_{10}$ -Abstand gefunden. Somit ist Chinolin im Vergleich zu Pyrazin ein besserer Donor. Trotzdem betragen die $N_{10}-B_1-N$ -Winkel in **48** im Mittel $105.2(1)^\circ$ und belegen die tetraedrische Geometrie des Boratoms.

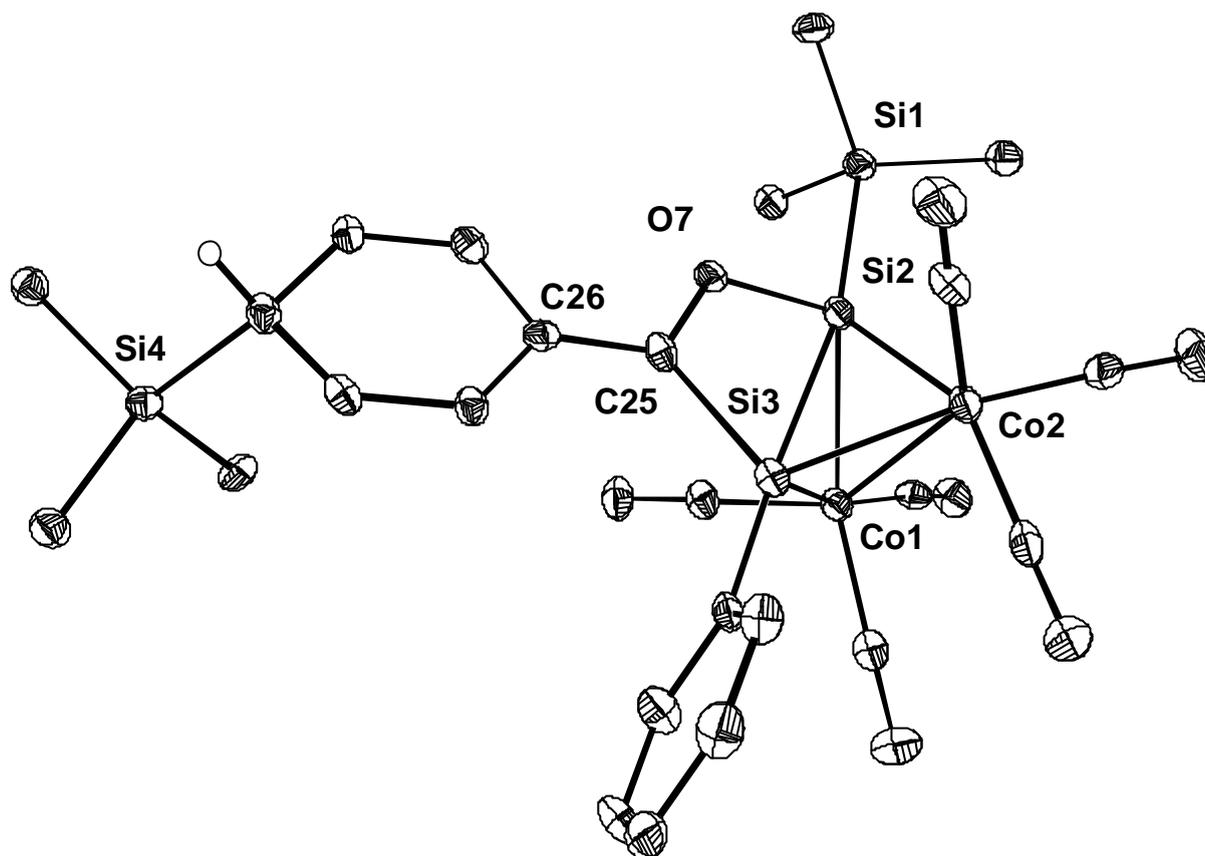
Der Vergleich von **48** mit den in Kapitel 4 diskutierten Thiocyanat-Komplexen zeigt, dass der $B-N_{\alpha}$ -Abstand in den Aziden geringfügig kürzer ist. Selbst in dem negativ geladenen $B(N_3)_4^-$ werden $B-N_{\alpha}$ -Abstände zwischen $1.509(8)$ und $1.549(6)$ Å gefunden^[199], wohingegen in $CatB(NCS)_2^-$ **42** die $B-N$ -Abstände zwischen $1.535(4)$ Å und $1.551(4)$ Å liegen.

4 Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit $(\text{tBu})_3\text{SiPhSi}=\text{SiPhSi}(\text{tBu})_3$ – Identifikation des Produktes durch Röntgenstrukturanalyse

Bei der Umsetzung von $(\text{tBu})_3\text{SiPhSi}=\text{SiPhSi}(\text{tBu})_3$ mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ konnte *W. Niedermayer*^[200] unter Gasentwicklung (CO) die Bildung einer neuen Verbindung beobachten. Ein ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigte zwei unterschiedliche $\text{Si}(\text{tBu}_3)$ -Gruppen. Erst durch Röntgenstrukturanalyse gelang allerdings die Identifikation des Produktes. Verbindung **49** ist formal durch die Addition eines $(\text{OC})_3\text{Co}-\text{Co}(\text{CO})_3$ Fragmentes an ein Disilen (Gleichung 39) entstanden. Dieses Disilen könnte durch die Aufnahme von CO und Umlagerung aus dem eingesetztem $(\text{tBu})_3\text{SiPhSi}=\text{SiPhSi}(\text{tBu})_3$ entstanden sein.



Die Kristalle von **49** besitzen die monokline Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Pro Formeleinheit wird zusätzlich ein Molekül Benzol gefunden.



Si1 – Si2	2.424(3)	Si2 – O7	1.689(4)	Co1 – Co2 – Si2	55.34(5)
Si2 – Si3	2.733(3)	Si3 – C25	1.853(6)	Co1 – Co2 – Si3	55.36(5)
Si2 – Co1	2.322(2)	C25 – O7	1.412(7)	Si2 – Si3 – Co1	54.11(6)
Si2 – Co2	2.338(2)	C25 – C26	1.359(8)	Si2 – Si3 – Co2	54.74(6)
Si3 – Co1	2.300(2)	Co1 – Co2	2.630(1)	Si3 – Si2 – Co1	53.39(6)
Si3 – Co2	2.275(2)			Si3 – Si2 – Co2	52.61(6)
				Si3 – C25 – O7	107.1(4)
				Si2 – O7 – C25	116.9(4)

Abbildung 49: ORTEP-Darstellung, ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für den Cobalt-Komplex **49**; (Die tert-Butylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nur durch ihre quartären Kohlenstoffatome angedeutet)

Mit Verbindung **49** gelang es, die Struktur eines zweikernigen Übergangsmetallkomplexes aufzuklären, der formal aus einem Disilan und einem Metallcarbonyl entstanden ist. Durch die Addition der $\text{Si}^{\dagger}\text{Bu}_3$ -Gruppe an die *para*-Stellung des Phenylringes ist die Aromatizität im Ring aufgehoben. Der C25-C26-Abstand von 1.359(8) Å und die Winkelsumme an C25 bzw. C26 ($359^\circ/360^\circ$) belegen die in Gleichung 39 angegebene Valenzstrichformel. Auch der Abstand zwischen C25 und O7 liegt mit 1.412(7) Å in dem für eine C-O Einfachbindung typischen Bereich^[201]. Der Si2-Si3-Abstand in **49** ist mit 2.733(3) Å der längste in Disilanen beobachtete. Er ist um 0.047(3) Å länger als in ${}^t\text{Bu}_3\text{Si-Si}^{\dagger}\text{Bu}_3$ ^[200].

E Experimenteller Teil

1 Analytik

1.1 NMR-Spektren

Für Untersuchungen standen die Geräte Bruker ACP-200 (${}^7\text{Li}$, ${}^{11}\text{B}$), Jeol GSX 270 (${}^1\text{H}$, ${}^7\text{Li}$, ${}^{11}\text{B}$, ${}^{13}\text{C}$, ${}^{14}\text{N}$) und Jeol EX 400 (${}^1\text{H}$, ${}^7\text{Li}$, ${}^{11}\text{B}$, ${}^{13}\text{C}$, ${}^{14}\text{N}$) zur Verfügung. Als interner Standard für die ${}^1\text{H}$ - und ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen diente das Lösemittelsignal, dessen chemische Verschiebung auf TMS umgerechnet wurde. Als externe Standards wurden eingesetzt: BF_3 -Etherat (${}^{11}\text{B}$), LiCl in D_2O (${}^7\text{Li}$), Nitromethan (${}^{14}\text{N}$). Chemische Verschiebungen sind in ppm angegeben und tragen bei Tieffeldverschiebung relativ zum Standard ein positives Vorzeichen. Die Kopplungskonstanten sind als Absolutwerte in Hz angegeben. Die Vorzeichen der Kopplungskonstanten wurden nicht bestimmt. Heterokern-NMR-Spektren wurden, sofern nicht anders vermerkt, ${}^1\text{H}$ -entkoppelt aufgenommen. Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur gemessen.

1.2 IR- und Raman-Spektren

Infrarotspektren wurden mit einem Nicolet 520 FT-IR-Spektrometer aufgenommen. Die Proben wurden als Suspension in Nujol vermessen.

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° .

1.3 Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden im mikrochemischen Labor des Departments für Chemie und Pharmazie der LMU München durchgeführt. Da die Analysen nicht unter Inertgasbedingungen eingewogen werden konnten und die Verbrennung ohne katalytische Zusätze erfolgte, treten oft größere Abweichungen, insbesondere bei der Bestimmung von Kohlenstoff (Bildung von Borcarbid) auf. Bei den als Solvaten anfallenden Verbindungen stellt der schwankende Donorgehalt eine weitere Fehlerquelle dar.

1.4 Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte wurden mit dem „Melt-Temp“ Gerät der Firma Laboratory Devices aufgenommen. Dabei wurden die Kapillarröhrchen vorher evakuiert, mit Stickstoff belüftet und dann abgeschmolzen.

1.5 Röntgenstrukturanalysen

Die Kristalle wurden der Mutterlösung entnommen, mit Perfluorpolyetheröl überzogen, auf die Spitze eines Glasfadens montiert und zur Datensammlung in den kalten Stickstoffstrom der LT2-Tiefemperatur-Anlage gebracht. An einem SYNTEX P4 Vierkreisdiffraktometer mit Siemens CCD Flächenzähler erfolgte die Bestimmung der Zellkonstanten und die Aufnahme der Reflexintensitäten. Die Reduktion der Daten erfolgte mit dem Programm SAINT^[202]. Lorentz-, Polarisations- und Multiscan-Absorptionskorrekturen wurden mit dem Programm SADABS^[203] durchgeführt. Die Strukturlösung und Verfeinerung der Daten erfolgte mit dem Programmpaket SHELXL 97^[204] mittels direkter oder Schweratom Methoden und die Ermittlung weiterer Atomlagen mit Differenz-Fourier-Synthese. Sofern nicht anders vermerkt wurden die H-Atomlagen berechnet und als „riding model“ in die Strukturverfeinerung mit fixierten U_i einbezogen. Die zum Boratom bindenden Wasserstoffatome stellen hierbei eine Ausnahme dar. Diese wurden, wenn nicht anders angegeben, durch Differenz-Fourier-Analyse gefunden und bezüglich Lage und isotropen Temperaturfaktor frei verfeinert. Bindungslängen und -winkel sind den Strukturdiskussionen zu entnehmen. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturkoeffizienten können bei Prof. Dr. H. Nöth eingesehen werden.

2 Lösemittel und Chemikalien

2.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Aufgrund der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der meisten Substanzen wurden alle Manipulationen unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Luft in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte (Schlenk-Technik) wurden vor Versuchsbeginn im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und anschließend mit Stickstoff belüftet.

2.2 Lösemittel

Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Labormethoden (Toluol: Kalium/Benzophenon; Hexan, Methylcyclohexan, C₆D₆, Diethylether, Tetrahydrofuran: Lithiumaluminiumhydrid; Pyridin: CaH₂; DMSO: Molsieb 4Å) getrocknet und unter Stickstoff aufbewahrt.

2.3 Chemikalien

Die Startverbindungen und Lösemittel wurden von der Chemikalienausgabe des Departments für Chemie und Pharmazie oder den Firmen ABCR, Aldrich, Fluka und Merck-Schuchard bezogen. Lithium, Natrium und Kaliumtetrahydroborat und aliphatische ⁿBuLi- bzw. ^tBuLi-Lösungen standen als Spenden der Firma Chemetall GmbH zur Verfügung. Aus dem Arbeitskreis stammten die Verbindungen Magnesiumtetrahydroborat (A. Schlegel), Catecholchlorboran, Kaliumborinat (J. Knizek). Nach Literaturvorschriften synthetisiert wurden BH₃·thf^[14], Catecholboran^[168], Lithiumpiperidid^[205] und Lithium-*N*-methylanilid^[205].

3 Versuche zu Kapitel 1

3.1 Darstellung von $\text{LiBH}_4 \cdot 3$ (4-Picolin) (4)

257 mg (11.8 mmol) LiBH_4 werden in 20 ml 4-Picolin suspendiert. Nach Zugabe von 10 ml Methylcyclohexan wird der Ansatz filtriert und die überstehende Lösung bei -20°C gelagert. Nach wenigen Tagen kann man $\text{LiBH}_4 \cdot 3$ (4-Picolin) (4) in Form von farblosen Prismen isolieren.

Ausbeute:	2.38 g (67 % d. Th.).
Schmelzpunkt:	40°C (Zersetzung).
^{11}B -NMR (87 MHz/4-Picolin):	$\delta = -39.2$ (quin, $^1J(^{11}\text{B}-^1\text{H}) = 82$ Hz).
^7Li -NMR (105 MHz/4-Picolin):	$\delta = 2.4$ (s).
IR [cm^{-1}](Nujol, B-H-Bereich):	2321 (sh), 2251 (s), 2181 (sh).
Analyse:	ber: C: 71.79 H: 8.37 N: 13.95
	gef: C: 71.11 H: 8.46 N: 13.78
$\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{BLiN}_3$	301.23 g/mol

3.2 Darstellung von $\text{LiBH}_4 \cdot 2$ (2-Picolin) (5)

223 mg (10.2 mmol) LiBH_4 werden in 25 ml 2-Picolin suspendiert. Nach Zugabe von 10 ml Methylcyclohexan wird der Ansatz filtriert und die überstehende Lösung bei 8°C gelagert. Nach einem Tag erhält man $\text{LiBH}_4 \cdot 2$ (2-Picolin) (5) in Form von farblosen Prismen.

Ausbeute:	894 mg (42 % d. Th.).
Schmelzpunkt:	34°C (Zersetzung).
^{11}B -NMR (87 MHz/2-Picolin):	$\delta = -39.0$ (quin, $^1J(^{11}\text{B}-^1\text{H}) = 80$ Hz).
^7Li -NMR (105 MHz/2-Picolin):	$\delta = 2.1$ (s), 2.4 (s).
IR [cm^{-1}](Nujol, B-H-Bereich):	2383 (m), 2327 (s), 2284 (sh), 2252 (s), 2186 (s).
Analyse:	ber: C: 69.28 H: 8.72 N: 13.47
	gef: C: 67.45 H: 8.81 N: 12.93
$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{BLiN}_2$	208.17 g/mol

3.3 Darstellung von $\text{LiBH}_4 \cdot 2$ (2-Benzylpyridin) (6)

287 mg (13.2 mmol) LiBH_4 werden in 20 ml 2-Benzylpyridin suspendiert. Nach Zugabe von 10 ml Methylcyclohexan wird der Ansatz filtriert und die überstehende Lösung bei 8°C gelagert. Nach wenigen Tagen erhält man $\text{LiBH}_4 \cdot 2$ (2-Benzylpyridin) (6) in Form von verwachsenen Prismen.

Ausbeute:	3.51 g (74 % d. Th.).
Schmelzpunkt:	58-60°C (Zersetzung).
^{11}B -NMR (128 MHz/ C_6D_6):	$\delta = 38.6$ (quin, $^1\text{J}(^{11}\text{B}-^1\text{H}) = 82$ Hz).
^1H -NMR (400 MHz/ C_6D_6):	$\delta = 1.26$ (q, $^1\text{J}(^{11}\text{B}-^1\text{H}) = 82$ Hz).
^7Li -NMR (155 MHz/ C_6D_6):	$\delta = 2.2$ (s).
IR [cm^{-1}](Nujol, B-H-Bereich):	2377 (s), 2333 (s), 2281 (sh), 2252 (s), 2183 (sh).
Analyse:	ber: C: 80.02 H: 7.27 N: 7.78 gef: C: 79.84 H: 7.12 N: 7.74
$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{BLiN}_2$	360.23 g/mol

3.4 Darstellung von $\text{LiBH}_4 \cdot 3$ Anilin (7)

231 mg (10.6 mmol) LiBH_4 werden in 20 ml Anilin suspendiert. Nach 20 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionslösung filtriert und bei 8°C gelagert. Man erhält $\text{LiBH}_4 \cdot 3$ Anilin (7) in Form farbloser Nadeln.

Ausbeute:	257 mg (8 % d. Th.).
Schmelzpunkt:	58-62°C (Zersetzung).
^{11}B -NMR (64 MHz/Anilin):	$\delta = -38.0$ (quin, $^1\text{J}(^{11}\text{B}-^1\text{H}) = 81$ Hz).
^7Li -NMR (155 MHz/Anilin):	$\delta = 0.1$ (s).
IR [cm^{-1}](Nujol, B-H-Bereich):	2377 (w), 2331 (m), 2252 (s) 2196 (m) 2182 (m).
Analyse:	ber: C: 71.79 H: 8.37 N: 13.95 gef: C: 69.77 H: 8.52 N: 13.53
$\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{BLiN}_3$	301.23 g/mol

3.5 Darstellung von $\text{LiBH}_4 \cdot 2$ Ethylendiamin (8)

58.5 mg (2.69 mmol) LiBH_4 werden mit 0.19 ml (0.17 g; 2.9 mmol) Ethylendiamin vermengt und in 5 ml Pyridin gelöst. Nach Zugabe von 1 ml Methylcyclohexan wird die leicht trübe Lösung filtriert und bei 8°C gelagert. Man erhält $\text{LiBH}_4 \cdot \text{Ethylendiamin}$ (8) in Form farbloser Plättchen, die im Stickstoffstrom schnell verwittern.

Ausbeute:	35 mg (9 % d. Th.)
Schmelzpunkt:	91°C (Zersetzung)
^{11}B -NMR (64 MHz/Pyridin):	$\delta = -38.3$ (quin, $^1J(^{11}\text{B}-^1\text{H}) = 81$ Hz).
^7Li -NMR (155 MHz/Pyridin):	$\delta = 2.0$ (s).
IR [cm^{-1}](Nujol, B-H-Bereich):	2290 (sh), 2252 (s), 2183 (sh), 2147 (sh)
Analyse:	ber: C: 33.84 H: 14.20 N: 39.46
	gef: C: 34.82 H: 12.94 N: 36.92
$\text{C}_4\text{H}_{20}\text{BLiN}_4$	142.19 g/mol

3.6 Darstellung von $\text{LiBH}_4 \cdot \text{Diethylentriamin}$ (9)

190 mg (8.71 mmol) LiBH_4 werden mit 0.85 ml (0.90 g; 8.67 mmol) Diethylentriamin vermengt und in 10 ml Pyridin gelöst. Nach Zugabe von 1 ml Toluol wird die trübe Lösung filtriert und bei 8°C gelagert. Man erhält $\text{LiBH}_4 \cdot \text{dien}$ (9) in Form farbloser Prismen.

Ausbeute:	121 mg (11 % d. Th.).
Schmelzpunkt:	110-118°C (Zersetzung).
^{11}B -NMR (64 MHz/Pyridin):	$\delta = -38.1$ (quin, $^1J(^{11}\text{B}-^1\text{H}) = 81$ Hz).
^7Li -NMR (155 MHz/Pyridin):	$\delta = 1.7$ (s).
IR [cm^{-1}](Nujol, B-H-Bereich):	2326 (sh), 2251 (s, br), 2219 (sh), 2182 (sh).
Analyse:	ber: C: 38.45 H: 13.71 N: 33.63
	gef: C: 38.68 H: 13.39 N: 32.14
$\text{C}_4\text{H}_{17}\text{BLiN}_3$	125.17 g/mol

3.7 Darstellung von $(\text{LiBH}_4)_3 \cdot 8$ Piperidin (**10**)

215 mg (9.87 mmol) LiBH_4 werden in 20 ml Piperidin suspendiert. Nach Zugabe von 4 ml Methylcyclohexan wird der Reaktionsansatz filtriert und bei 8°C gelagert. Nach kurzer Zeit kann man $(\text{LiBH}_4)_3 \cdot 8$ Piperidin (**10**) in Form von farblosen Rhomben isolieren.

Ausbeute:	368 mg (15 % d. Th.).
Schmelzpunkt:	$68\text{--}70^\circ\text{C}$ (Zersetzung).
^{11}B -NMR (87 MHz/Piperidin):	$\delta = -41.6$ (quin, $^1J(^{11}\text{B}\text{--}^1\text{H}) = 82$ Hz).
^7Li -NMR (105 MHz/Piperidin):	$\delta = 0.2$ (s).
IR [cm^{-1}](Nujol, B-H-Bereich):	2329 (sh), 2252 (s), 2184 (sh).
Analyse:	ber: C: 64.36 H: 13.50 N: 15.01
	gef: C: 62.13 H: 13.25 N: 14.31
$\text{C}_{40}\text{H}_{100}\text{B}_3\text{Li}_3\text{N}_8$	746.88 g/mol

3.8 Darstellung von $\text{LiBH}_4 \cdot \text{dme}$ (**11**)

Zu 20 ml einer 0.30 M Lösung von $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ (6.00 mmol) werden bei -70°C eine Lösung von 606 mg (5.36 mmol) Lithium-*N*-methylanilid langsam zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur zeigt ein ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung 4 verschiedene Verbindungen ($d = 28.4$, d (152 Hz), 15%, $\text{H-B}(\text{NPhH})_2$; $d = 16.7$, s, 20%; $d = -10.9$, q (93 Hz), 26%, $\text{BH}_3 \cdot \text{N}$ -Addukt; $d = -43.1$ quin (81 Hz), 35%, BH_4^-). Die Reaktionslösung wird mit 40 ml Methylcyclohexan und 1.0 ml (0.87 g; 9.6 mmol) dme versetzt und bei -20°C gelagert. Nach einer Woche erhält man $\text{LiBH}_4 \cdot \text{dme}$ (**11**) in Form von farblosen Nadeln.

Ausbeute:	0.35 g (20 % d. Th.).
Schmelzpunkt:	49°C (Zersetzung).
^{11}B -NMR (64 MHz/thf):	$\delta = -43.1$ (quin, $^1J(^{11}\text{B}\text{--}^1\text{H}) = 81$ Hz).
IR [cm^{-1}](Nujol, B-H-Bereich):	2330 (sh), 2251 (s), 2183 (sh).
Analyse:	ber: C: 42.93 H: 12.61
	gef: C: 39.57 H: 12.12
$\text{C}_4\text{H}_{14}\text{BLiO}_2$	112.12 g/mol

3.9 Darstellung von LiI·2 Ethylendiamin (14a)

1.09 g (8.16 mmol) LiI werden mit 1.1 ml (0.99 g; 16.5 mmol) Ethylendiamin vermenget. Nach Zugabe von 30 ml Pyridin und 5 ml Methylcyclohexan wird der Ansatz 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und dann filtriert. Beim Abkühlen auf 8°C erhält man LiI·2 Ethylendiamin (**14a**) in Form farbloser Prismen.

Ausbeute:	0.67 g (32 % d. Th.).
Schmelzpunkt:	26-28°C (Zersetzung).
C ₄ H ₁₆ ILiN ₄	254.06 g/mol

Die Darstellung von LiBr·2 Ethylendiamin (**14b**) erfolgt analog.

Ausbeute:	45 % d. Th.
Schmelzpunkt:	25-27°C (Zersetzung).
C ₄ H ₁₆ BrLiN ₄	206.07 g/mol

3.10 Darstellung von LiI·Diethylentriamin·Pyridin (15)

0.77 g (5.8 mmol) LiI werden mit 0.65 ml (0.62 g; 6.0 mmol) Diethylentriamin versetzt und mit 25 ml Pyridin 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird der Ansatz filtriert und draufhin bei 8°C gelagert. Nach wenigen Stunden kann man farblose Prismen der Zusammensetzung LiI·dien·py (**15**) isolieren.

Ausbeute:	1.2 g (65 % d. Th.).
Schmelzpunkt:	40-43°C (Zersetzung).
C ₉ H ₁₈ ILiN ₄	316.07 g/mol

3.11 Darstellung von 2LiI·3tmt·H₂O (17)

0.62 g (4.6 mmol) LiI werden im Vakuum mehrfach ausgeheizt und in 50 ml Toluol suspendiert. Nach Zugabe von 1.0 ml (0.92 g; 7.1 mmol) tmt wird die Reaktionslösung 30 Minuten mit Ultraschall behandelt. Nach dem Abfiltrieren des Ungelösten wird die klare

Lösung bei 8°C gelagert. $2\text{LiI}\cdot 3\text{tmt}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (**17**) fällt zusammen mit einem Molekül Toluol in Form von farblosen Nadeln an.

Ausbeute:	2.1 g (60 % d. Th.).
Schmelzpunkt:	105°C (Zersetzung).
Analyse:	ber: C: 39.23 H: 7.24 N: 16.47
	gef: C: 37.10 H: 7.46 N: 18.73
$\text{C}_{25}\text{H}_{55}\text{I}_2\text{Li}_2\text{N}_9\text{O}$	765.29 g/mol

3.12 Versuch der wasserfreien Darstellung von $2\text{LiI}\cdot 3\text{tmt}$

Zu einer Suspension von 27 mg (3.4 mmol) LiH in 10 ml Toluol wird unter Rühren bei 0°C eine Lösung von 0.399 g (1.57 mmol) Iod in 20 ml Toluol hinzugegeben. Danach wird der Ansatz eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dabei schlägt die Farbe von rot nach farblos um und man kann Gasentwicklung (H_2) beobachten. Nach Beendigung der Reaktion versetzt man mit 0.65 ml (0.60 g; 4.6 mmol) tmt und rührt eine weitere Stunde. Man filtriert einen farblosen Niederschlag unbekannter Zusammensetzung ab der verworfen wird und kühlt die überstehende Lösung auf -30°C. Nach mehreren Wochen erhält man große farblose Prismen der Zusammensetzung $2\text{LiI}\cdot 3\text{tmt}\cdot \text{H}_2\text{O}$. Der Ansatz wurde daraufhin verworfen.

3.13 Darstellung von $\text{LiI}\cdot 3\text{thf}$ (**18**)

0.61 g (4.6 mmol) LiI werden im Ölpumpenvakuum mehrfach ausgeheizt und in 15 ml thf gelöst. Dazu wird 1.0 ml (0.92 g; 7.1 mmol) tmt in Substanz hinzugegeben. Nach Zugabe von 30 ml Methylcyclohexan wird der Reaktionsansatz trübe und wird filtriert. Nach wenigen Tagen Lagern bei 8°C kann man $\text{LiI}\cdot 3\text{thf}$ (**18**) in Form von stark verwachsenen Nadeln isolieren.

Ausbeute:	0.58 g (36 % d. Th.).
Schmelzpunkt:	35-38°C (Zersetzung).
$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{LiO}_3$	350.09 g/mol

Bei der analogen Umsetzung in Pyridin wird $\text{LiI}\cdot 3\text{py}$ ^[63] erhalten und durch Vergleich der Zellkonstanten ($a = 9.827(2)$, $b = 9.911(5)$, $c = 17.714(7)$, $\beta = 102.68(2)$) identifiziert.

3.14 Darstellung von $\text{NaBH}_4 \cdot 3 \text{ Pyridin}$ (**19**)

243 mg (6.43 mmol) NaBH_4 werden in einer Mischung von 10 ml Pyridin und 10 ml Toluol teilweise gelöst. Nach Filtration wird die überstehende Lösung bei -35°C gelagert. Nach wenigen Tagen erhält man $\text{NaBH}_4 \cdot 3 \text{ py}$ (**19**) in Form von farblosen Nadeln. Auf Grund des niedrigen Schmelzpunktes konnte die Verbindung nicht weiter charakterisiert werden.

Schmelzpunkt: ca. -10°C (Zersetzung).
 ^{11}B -NMR (64 MHz/Pyridin): $\delta = -40.4$ (quin, $^1J(^{11}\text{B}-^1\text{H}) = 81 \text{ Hz}$).
 $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{BN}_3\text{Na}$ 275.16 g/mol

3.15 Darstellung von $\text{NaBH}_4 \cdot 15\text{-Krone-5} \cdot 0.5 \text{ Pyridin}$ (**21**)

80.6 mg (2.13 mmol) NaBH_4 werden in 0.45 ml (499.5 mg; 2.27 mmol) 15-Krone-5 suspendiert und anschließend in 8 ml Pyridin gelöst. Nach Zugabe von 2 ml Methylcyclohexan wird die anfänglich klare Lösung trübe und ein farbloser Niederschlag fällt aus. Nach Abfiltrieren des Niederschlages werden bei 8°C nach einem Tag farblose Prismen von $\text{NaBH}_4 \cdot 15\text{-Krone-5} \cdot 0.5 \text{ py}$ (**21**) isoliert.

Ausbeute: 393.1 mg (31 % d. Th.).
 Schmelzpunkt: $109\text{-}112^\circ\text{C}$ (Zersetzung).
 ^{11}B -NMR (87 MHz/ C_6D_6): $\delta = -41.1$ (quin, $^1J(^{11}\text{B}-^1\text{H}) = 81 \text{ Hz}$).
 ^1H -NMR (400 MHz/ C_6D_6): $\delta = 0.8$ (quin, $^1J(^{11}\text{B}-^1\text{H}) = 81 \text{ Hz}$; septett $^1J(^{10}\text{B}-^1\text{H}) = 27 \text{ Hz}$).
 IR [cm^{-1}](Nujol, B-H-Bereich): 2299 (sh), 2285 (sh), 2223 (s), 2159 (sh).
 Analyse: ber: C: 50.44 H: 8.97 N: 2.35
 gef: C: 49.35 H: 9.00 N: 1.80
 $\text{C}_{12.5}\text{H}_{26.5}\text{BN}_{0.5}\text{NaO}_5$ 297.69 g/mol

3.16 Darstellung von $\text{NaBH}_4 \cdot 18\text{-Krone-6} \cdot 2 \text{ Pyridin}$ (**23**)

36 mg (0.96 mmol) NaBH_4 werden mit 267 mg (1.08 mmol) 18-Krone-6 vermengt und in 5 ml Pyridin gelöst. Nach Zugabe von 4 ml Methylcyclohexan fällt ein farbloser Niederschlag

aus. Die überstehende Lösung wird abfiltriert und bei 8°C gelagert. Man erhält $\text{NaBH}_4 \cdot 18\text{-Krone-6} \cdot 2 \text{ py}$ (**23**) in Form von farblosen Nadeln.

Ausbeute: 150 mg (34 % d. Th.).
Schmelzpunkt: 92-94°C (Zersetzung).
 $^{11}\text{B-NMR}$ (87 MHz/Pyridin): $\delta = -40.7$ (quin, $^1J(^{11}\text{B}-^1\text{H}) = 81 \text{ Hz}$).
IR [cm^{-1}](Nujol, B-H-Bereich): 2283 (m), 2210 (s), 2146 (m).
Analyse: ber: C: 57.40 H: 8.32 N: 6.09
gef: C: 56.48 H: 8.29 N: 6.20
 $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{BN}_2\text{NaO}_6$ 460.27 g/mol

3.17 Darstellung von $\text{KBH}_4 \cdot 18\text{-Krone-6}$ (**24**)

Zu einer Lösung von 170 mg (0.691 mmol) 18-Krone-6 in 10 ml Pyridin werden unter Rühren 34 mg (0.64 mmol) KBH_4 in Substanz hinzugegeben. Die klare Lösung wird dann mit 15 ml Toluol versetzt und bei 8°C gelagert. Man erhält $\text{KBH}_4 \cdot 18\text{-Krone-6}$ (**24**) in Form von farblosen Nadeln.

Ausbeute: 46.9 mg (23 % d. Th.).
Schmelzpunkt: $>220^\circ\text{C}$.
 $^{11}\text{B-NMR}$ (87 MHz/ C_6D_6): $\delta = -39.2$ (quin, $^1J(^{11}\text{B}-^1\text{H}) = 81 \text{ Hz}$).
IR [cm^{-1}](Nujol, B-H-Bereich): 2299 (s), 2242 (sh), 2218 (s), 2175 (s) 2140 (sh).
Analyse: ber: C: 45.29 H: 8.87
gef: C: 45.26 H: 9.03
 $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{BKO}_6$ 318.16 g/mol

3.18 Darstellung von $\text{KH}_2\text{BC}_5\text{H}_{10} \cdot 18\text{-Krone-6}$ (**25**)

0.4 g (ca 1 mmol für $n=3$) $\text{KH}_2\text{BC}_5\text{H}_{10} \cdot n \text{ thf}^{[80]}$ werden in 50 ml thf gelöst. Nach Zugabe von 0.5 g (ca. 2 mmol) 18-Krone-6 in Substanz beobachtet man sofortige Bildung eines farblosen Niederschlags. Danach wird filtriert und die klare Lösung bei 8°C gelagert. Nach wenigen Tagen fällt $\text{KH}_2\text{BC}_5\text{H}_{10} \cdot 18\text{-Krone-6}$ (**25**) in Form von farblosen Stäbchen an.

Ausbeute:	nicht bestimmt
Schmelzpunkt:	167-170°C (Zersetzung).
^{11}B -NMR (128 MHz/thf):	$\delta = -19.9$ (t, $^1\text{J}(^{11}\text{B}-^1\text{H}) = 74$ Hz).
IR [cm^{-1}](Nujol):	2182 (m), 2143 (s), 2109 (s), 2064 (s), 2047 (s), 1474 (s), 1459 (s), 1437 (s), 1352 (s), 1285 (s), 1252 (s), 1213 (m), 1138 (sh), 1104 (s), 963 (s), 838 (s).
Analyse:	ber: C: 52.85 H: 9.39 gef: C: 52.65 H: 10.55
$\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{BKO}_6$	386.22 g/mol

3.19 Darstellung von $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 3$ *tert*-Butylamin (28)

134 mg (2.78 mmol) $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ werden in 15 ml *tert*-Butylamin gelöst und dann mit 5 ml Methylcyclohexan versetzt. Daraufhin bildet sich eine geringe Menge an farblosem Niederschlag der abfiltriert wird. Beim Lagern der überstehenden Lösung scheiden sich bei 8°C farblose Prismen ab, die im trockenen Stickstoffstrom schnell verwitern.

Ausbeute:	280 mg (37 % d. Th.).
Schmelzpunkt:	134-136°C (Zersetzung).
^{11}B -NMR (128 MHz/ $^t\text{Bu-NH}_2$):	$\delta = -38.5$ (quin, $^1\text{J}(^{11}\text{B}-^1\text{H}) = 82$ Hz).
IR [cm^{-1}](Nujol, B-H-Bereich):	2422 (sh), 2369 (s), 2325 (s), 2228 (s).
$\text{C}_{12}\text{H}_{41}\text{B}_2\text{MgN}_3$	273.33 g/mol

3.20 Darstellung von $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 3$ Piperidin (29)

178 mg (3.29 mmol) $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ werden in 10 ml Piperidin gelöst und mit 5 ml Methylcyclohexan versetzt. Daraufhin wird die Lösung trübe. Ungelöstes wird abfiltriert und die klare Lösung bei 8°C gelagert. Dabei bilden sich farblose Prismen der Zusammensetzung $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 3$ Piperidin (29).

Ausbeute:	298 mg (29 % d. Th.).
Schmelzpunkt:	50-53°C (Zersetzung).
^{11}B -NMR (87 MHz/Piperidin):	$\delta = -40.3$ (quin, $^1\text{J}(^{11}\text{B}-^1\text{H}) = 82$ Hz).

$C_{15}H_{41}B_2MgN_3$ 309.33 g/mol

3.21 Darstellung von $Mg(BH_4)_2 \cdot 6$ Pyridin (**30**)

Eine Lösung von 94 mg (1.74 mmol) $Mg(BH_4)_2$ und 0.25 ml (0.23 g; 1.78 mmol) tmt in 10 ml Pyridin wird mit 2 ml Methylcyclohexan versetzt. Dabei fällt ein farbloser Feststoff aus, der abfiltriert wird. Bei 8°C erhält man $Mg(BH_4)_2 \cdot 6$ Pyridin (**30**) in Form von wenigen farblosen Prismen.

Ausbeute: 130 mg (14 % d. Th.).

Schmelzpunkt: 57-59°C (Zersetzung).

^{11}B -NMR (87 MHz/Pyridin): $\delta = -37.6$ (quin, $^1J(^{11}B-^1H) = 82$ Hz).

$C_{30}H_{38}B_2MgN_6$ 528.32 g/mol

Mehrere Versuche $Mg(BH_4)_2 \cdot 6$ Pyridin in Pyridin ohne Zugabe von tmt zu synthetisieren scheiterten. Selbst beim Abkühlen auf -20°C wird nur ein öliges Niederschlag erhalten.

3.22 Darstellung von $Mg(BH_4)_2 \cdot 6$ Benzylamin (**31**)

196 mg (3.62 mg) $Mg(BH_4)_2$ werden in 25 ml Benzylamin gelöst und die Lösung mit 5 ml Methylcyclohexan versetzt. Der dabei ausfallende, farblose Niederschlag wird abfiltriert und die überstehende Lösung bei -35°C gelagert. Nach einigen Wochen kann man $Mg(BH_4)_2 \cdot 6$ Benzylamin (**31**) in Form von farblosen Prismen isolieren.

Ausbeute: 1.33 g (53 % d. Th.).

Schmelzpunkt: 59-60°C (Zersetzung).

^{11}B -NMR (87 MHz/Bzl-NH₂): $\delta = -37.8$ (quin, $^1J(^{11}B-^1H) = 81$ Hz).

IR [cm⁻¹](Nujol, B-H-Bereich): 2327 (s), 2316 (s), 2252 (s), 2182 (m).

Analyse: ber: C: 72.38 H: 8.97 N: 12.06

gef: C: 71.10 H: 8.55 N: 12.00

$C_{42}H_{62}B_2MgN_6$ 696.51 g/mol

4 Reduktion von Pyridin mit LiBH_4

0.512 g (23.5 mmol) LiBH_4 werden in 60 ml Pyridin gelöst. Nach Zugabe von 0.38 ml (0.38 g; 21 mmol) Wasser, rührt man den Ansatz eine Stunde bei Raumtemperatur und erhitzt anschließend 12 Stunden unter Rückfluss. Dabei kann man einen Farbumschlag von farblos nach tief orange und den Ausfall eines farblosen Feststoffes beobachten. Danach entfernt man alle flüchtigen Verbindungen im Vakuum und extrahiert den Rückstand mit 150 ml Hexan. Den restlichen Rückstand extrahiert man dann mit 100 ml thf und erhält $\text{LiB}(\text{pyH})_4$ nach Trocknung im Vakuum als rotes Pulver. Der zurückbleibende, farblose Feststoff ist unlöslich in dmsO, löst sich aber gut in verdünnter Natronlauge ($\delta^{11}\text{B} = 0.8$, s). Dies spricht dafür, dass es sich dabei um Borsäure handelt^[188].

Ausbeute	4.73 g (59 % d. Th.).
Schmelzpunkt:	>200°C.
^{11}B -NMR (128 MHz/ d^6 -dmsO):	$\delta = -0.8$ (s).
^7Li -NMR (155 MHz/ d^6 -dmsO):	$\delta = -1.1$ (s).
^1H -NMR (400 MHz/ d^6 -dmsO):	$\delta = 3.00$ (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-CH=CH-N}$), 3.79 (d, 8H, $J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 7.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH=CH-N}$), 5.69 (d, 8H, $J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 7.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH=CH-N}$).
^{13}C -NMR (101 MHz/ d^6 -dmsO):	$\delta = 24.9$ (CH_2), 92.2 ($\text{CH}_2\text{-CH=CH-N}$), 134.9 ($\text{CH}_2\text{-CH=CH-N}$).
^{14}N -NMR (29 MHz/ d^6 -dmsO):	$\delta = -290$ ($h_{1/2} = 1400$ Hz).
IR [cm^{-1}](Nujol):	1683 (m), 1478 (s), 1430 (s, br), 1261 (s), 1098 (s), 1019 (s), 800 (s), 704 (m).
Analyse:	ber: C: 71.03 H: 7.15 N: 16.57 gef: C: 67.18 H: 7.80 N: 13.97
$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{BLiN}_4$	338.23 g/mol

$\text{LiB}(\text{pyH})_4$ ist sehr hydrolyseempfindlich. Beim Versuch, die Verbindung in nicht getrocknetem d^3 -Acetonitril zu lösen, fällt sofort ein farbloser Niederschlag (Borsäure) aus und die überstehende Lösung enthält 1,4-Dihydropyridin.

^{11}B -NMR (128 MHz/ CD_3CN): keine Resonanz

^1H -NMR (400 MHz/ CD_3CN): $\delta = 2.93$ (m, 8H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH=CH-N}$), 4.26 (d, 8H, $^1\text{J}(^1\text{H-}^1\text{H}) = 7.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H=CH-N}$), 5.94 (d, 8H, $^1\text{J}(^1\text{H-}^1\text{H}) = 7.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH=}\underline{\text{C}}\text{H-N}$).

^{13}C -NMR (101 MHz/ CD_3CN): $\delta = 22.5$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 96.1 ($\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H=CH-N}$), 128.0 ($\text{CH}_2\text{-CH=}\underline{\text{C}}\text{H-N}$).

Die gelbe Hexanphase aus der Reaktion wird im Vakuum eingengt. Man erhält $\text{B}(\text{pyH})_3$ als gelbes Öl.

^{11}B -NMR (128 MHz/ C_6D_6): $\delta = 25.4$ (s).

^1H -NMR (400 MHz/ C_6D_6): $\delta = 2.98$ (m, 8H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH=CH-N}$), 4.56 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H=CH-N}$), 6.05 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-CH=}\underline{\text{C}}\text{H-N}$).

^{13}C -NMR (101 MHz/ C_6D_6): $\delta = 23.1$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 101.1 ($\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H=CH-N}$), 130.0 ($\text{CH}_2\text{-CH=}\underline{\text{C}}\text{H-N}$).

IR [cm^{-1}](in Substanz): 3055 (m), 2931 (s), 2814 (s), 1683 (s), 1626 (s), 1444 (s,br), 1353(s), 1323 (s), 1264 (s), 1206 (s), 1032 (m), 986 (s), 804 (s), 725 8 (s), 658 (m), 514 (s), 499 (s).

5 Versuche zu Kapitel 3

5.1 Umsetzung von NaBH_4 mit Citronensäure in thf

0.16 g (4.3 mmol) NaBH_4 werden in 20 ml thf suspendiert und mit 0.83 g (4.3 mmol) wasserfreier Citronensäure, gelöst in 30 ml thf, versetzt. Man beobachtet starke Gasentwicklung. Ein ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt, dass die Reaktionslösung hauptsächlich eine Verbindung enthält ($\delta^{11}\text{B} = -9.3$, q, (100 Hz), 5%; 7.9, s, $h_{1/2} = 180$ Hz, 95%). Der Ansatz wird daraufhin verworfen.

5.2 Umsetzung von LiBH_4 mit Phthalsäure in thf

0.1270 g (5.831 mmol) LiBH_4 werden in 100 ml thf gelöst. Bei -78°C tropft man 0.9690 g (5.383 mmol) Phthalsäure, gelöst in 30 ml thf, hinzu. Sofort nach Beginn des Zutropfens setzt eine stetige Gasentwicklung ein. Man lässt 15 Minuten bei -78°C Rühren. Im ^{11}B -NMR-Spektrum wird nur ein breites Signal ($\delta^{11}\text{B} = 0.7$, $h_{1/2} = 400$ Hz) detektiert. Ein ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt eine Vielzahl von Resonanzen ($\delta^{13}\text{C} = 129.5, 130.3, 131.0, 131.5, 132.0, 134.5, 136.2, 164.4, 169.8, 174.6, 199.5$) im Aromatenbereich, so dass die Zusammensetzung der Verbindung nicht geklärt werden konnte.

5.3 Umsetzung von LiBH_4 mit Pivalinsäure in thf

0.035 g (1.6 mmol) LiBH_4 werden in 20 ml thf gelöst. Bei -78°C tropft man 0.163 g (1.60 mmol) Pivalinsäure, gelöst in 10 ml thf, hinzu. Nach dem Auftauen wird 12 Stunden gerührt. Im ^{11}B -NMR-Spektrum kann man danach vier Verbindungen identifizieren ($\delta^{11}\text{B} = -41.8$, quin, (81 Hz), 16%; -13.7 , q, (101 Hz), 12%; -3.2 , d, (~ 110 Hz) 42%; -0.6 , s, 30%).

Durch die analoge Umsetzung mit zwei Äquivalenten Pivalinsäure erhält man die gleichen Produkte nur in anderer Verteilung ($\delta^{11}\text{B} = -41.6$, 6%; -13.5 , 10%; -3.5 , 32%; -0.5 , 52%).

Die Umsetzung mit drei Äquivalenten Pivalinsäure zeigt im ^{11}B -NMR-Spektrum nur eine Verbindung ($\delta^{11}\text{B} = -2.1$, d, (~ 110 Hz)). Die Umsetzung mit vier Äquivalenten Pivalinsäure

ist erst nach mehreren Tagen vollständig und zeigt zwei Verbindungen ($\delta^{11}\text{B} = -0.9$, s, 90%; 16.2, s, 10%).

5.4 Umsetzung von LiBH_4 mit 3,5-Di-*tert*-butylcatechol in Pyridin

0.061 g (2.8 mmol) LiBH_4 werden in 5 ml Pyridin gelöst. Zur Lösung gibt man unter Rühren 0.612 g (2.75 mmol) 3,5-Di-*tert*-butylcatechol in Substanz. Gleich nach der Zugabe kann man starke Gasentwicklung beobachten. Nach 10 Stunden Rühren bei Raumtemperatur zeigt ein ^{11}B -NMR-Spektrum nur die Resonanzen von $\text{BH}_3\cdot\text{py}$ und BH_4^- ($\delta^{11}\text{B} = -12.0$, q, (93 Hz), 80%; -39.2, quin, (81 Hz), 20%). Daraufhin wird 20 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nun zeigt ein ^{11}B -NMR-Spektrum neben $\text{BH}_3\cdot\text{py}$ (20%) noch das Vorliegen von Di-(3,5-di-*tert*-butylcatecholato)-borat ($\delta = 14.2$, 70%) an.

5.5 Umsetzung von LiBH_4 mit Phenol in thf

0.067 g (3.1 mmol) LiBH_4 werden in 40 ml thf gelöst. Dazu tropft man bei Raumtemperatur 0.275 g (2.92 mmol) Phenol gelöst in 20 ml thf. Die anfangs heftige Gasentwicklung lässt nach wenigen Minuten nach. Nach einer Stunde Rühren zeigt ein ^{11}B -NMR-Spektrum nur die Resonanzen von Triphenolatohydroborat ($\delta = 2.6$, d, (115 Hz), 33%) und BH_4^- (67%) an.

5.6 Umsetzung von LiBH_4 mit 2,2'-Dihydroxybiphenyl in Piperidin

0.053 g (2.4 mmol) LiBH_4 werden in 15 ml Piperidin gelöst. Nach Zugabe von 0.459 g (2.46 mmol) 2,2'-Dihydroxybiphenyl in Substanz kann man starke Gasentwicklung beobachten. Der Ansatz wird 12 Stunden unter Rückfluss erhitzt, dabei fällt ein farbloser Niederschlag aus, der abfiltriert wird. Nun zeigt ein ^{11}B -NMR-Spektrum der Lösung die Resonanz für Di-piperidino-hydroboran an ($\delta^{11}\text{B} = 26.9$, d, (118 Hz), 100%). Der isolierte Niederschlag wird im Vakuum getrocknet, in d^6 -dmsol aufgenommen und als 2,2'-Dihydroxybiphenylato-di-piperidino-borat identifiziert.

Ausbeute 0.43 g (48 % d. Th.).

Schmelzpunkt: ca. 150°C (langsame Zersetzung).

^{11}B -NMR (87 MHz/ d^6 -dmsO):	$\delta = 7.3$ (s).
^1H -NMR (400 MHz/ d^6 -dmsO):	$\delta = 1.37$ (8H, m), 1.45 (4H, m), 2.62 (8H, m), 6.88 (2H, d, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.9$ Hz), 6.96 (2H, t, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.5$ Hz), 7.23 (2H, t, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.9$ Hz), 7.33 (2H, d, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.3$ Hz).
^{13}C -NMR (101 MHz/ d^6 -dmsO):	$\delta = 25.2, 26.8, 46.9, 120.1, 122.3, 128.0, 128.7, 132.1, 157.4$.
IR [cm^{-1}](Nujol):	1596 (m), 1496 (s), 1479 (s), 1261 (s), 1214 (m), 1095 (s), 1001 (br, s), 864 (s), 808 (s), 754 (s), 723 (s), 528 (m).
Analyse:	ber: C: 71.37 H: 7.62 N: 7.57 gef: C: 71.46 H: 7.73 N: 6.85
$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{BN}_2\text{O}_2$	363.22 g/mol

5.7 Umsetzung von LiBH_4 mit 2,2'-Dihydroxybiphenyl in Pyrrolidin

0.124 mg (5.69 mmol) LiBH_4 werden in 25 ml Pyrrolidin gelöst. Nach Zugabe von 1.06 g (5.69 mmol) 2,2'-Dihydroxybiphenyl wird der Ansatz eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dabei ist keine Gasentwicklung zu beobachten. Daraufhin wird die Lösung vier Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach 30 Minuten beginnt ein farbloser Niederschlag auszufallen. Ein ^{11}B -NMR-Spektrum der überstehenden Lösung zeigt nur $\text{BH}_3 \cdot \text{Pyrrolidin}$ -Addukt ($\delta = -17.3$, q, (98 Hz), 100%). Der Niederschlag wird abfiltriert zweimal mit Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 2,2'-Dihydroxybiphenylato-dipyrrolidino-borat als farbloses, watteartiges Pulver.

Ausbeute	0.66 g (34 % d. Th.).
Schmelzpunkt:	ca. 180°C (langsame Zersetzung).
^{11}B -NMR (87 MHz/ d^6 -dmsO):	$\delta = 7.5$ (s).
^7Li -NMR (105 MHz/ d^6 -dmsO):	$\delta = -1.1$ (s).
^1H -NMR (270 MHz/ d^6 -dmsO):	$\delta = 1.54$ (8H, m) 2.62 (8H, m), 6.88 (2H, d, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.6$ Hz), 6.96 (2H, t, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.6$ Hz), 7.23 (2H, t, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.6$ Hz), 7.32 (2H, d, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.6$ Hz).
^{13}C -NMR (68 MHz/ d^6 -dmsO):	$\delta = 25.8, 47.1, 120.4, 122.6, 128.2, 128.7, 132.3, 157.7$.
IR [cm^{-1}](Nujol):	1596 (m), 1495 (s), 1479 (s), 1436 (s), 1296(m), 1259 (s), 1214 (m), 1095 (s), 1008 (br, s), 904 (s), 872 (s), 753 (s), 723 (s), 659 (m) 528 (s).

Analyse:	ber: C: 70.20 H: 7.07 N: 8.19
	gef: C: 71.41 H: 7.80 N: 8.07
$C_{20}H_{24}BLiN_2O_2$	342.21 g/mol

5.8 Umsetzung von $LiBH_4$ mit 2,2'-Dihydroxybiphenyl in Morpholin

0.387 g (17.8 mmol) $LiBH_4$ werden in 50 ml Morpholin gelöst. Nach Zugabe von 3.297 g (17.71 mmol) 2,2'-Dihydroxybiphenyl in Substanz wird heftige Gasentwicklung beobachtet. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur beginnt ein farbloser Niederschlag auszufallen. Der Ansatz wird danach vier Stunden unter Rückfluss erhitzt. Dabei fällt weiterer Niederschlag aus. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit mit 50 ml Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 2,2'-Dihydroxybiphenylato-di-morpholinoborat als feines, farbloses Pulver.

Ausbeute	3.925 g (59 % d. Th.).
Schmelzpunkt:	ca. 170°C (langsame Zersetzung).
^{11}B -NMR (87 MHz/ d^6 -dmsO):	$\delta = 7.5$ (s).
7Li -NMR (105 MHz/ d^6 -dmsO):	$\delta = -0.9$ (s).
1H -NMR (270 MHz/ d^6 -dmsO):	$\delta = 2.67$ (8H, m) 3.51 (8H, m), 6.93 (2H, d, $J(^1H-^1H) = 7.8$ Hz), 6.99 (2H, t, $J(^1H-^1H) = 7.6$ Hz), 7.26 (2H, t, $J(^1H-^1H) = 7.6$ Hz), 7.36 (2H, d, $J(^1H-^1H) = 7.8$ Hz).
^{13}C -NMR (68 MHz/ d^6 -dmsO):	$\delta = 46.7, 68.0, 120.4, 122.6, 128.2, 128.7, 132.4, 157.7$.
IR [cm^{-1}](Nujol):	1597 (m), 1496 (s), 1480 (s), 1438 (s), 1316 (m), 1260 (s), 1097 (s), 1042 (s), 1025 (s), 1005 (s), 921 (s), 870 (s), 758 (s), 725 (s), 658 (m), 596 (m), 528 (m).
Analyse:	ber: C: 64.20 H: 6.47 N: 7.49
	gef: C: 64.87 H: 7.47 N: 7.43
$C_{20}H_{24}BLiN_2O_4$	374.20 g/mol

5.9 Umsetzung von $LiBH_4$ mit 2,2'-Dihydroxybiphenyl in *N*-Benzyl-*tert*-butylamin

0.044 g (2.02 mmol) $LiBH_4$ werden in 20 ml *N*-Benzyl-*tert*-butylamin gelöst. Nach Zugabe von 0.377 g (2.02 mmol) 2,2'-Dihydroxybiphenyl in Substanz kann man keine Gas-

entwicklung beobachten. Der Ansatz wird 8 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Dabei fällt ein voluminöser, farbloser Niederschlag aus, der abfiltriert wird. Bei dem Niederschlag handelt es sich um Di-(2,2'-dihydroxybiphenylato)-borat.

Ausbeute	0.48 g (62 % d. Th.).
Schmelzpunkt:	>200°C.
^{11}B -NMR (64 MHz/d ⁶ -dmsO):	$\delta = 9.0$ (s).
^7Li -NMR (155 MHz/d ⁶ -dmsO):	$\delta = -1.1$ (s).
^1H -NMR (400 MHz/d ⁶ -dmsO):	$\delta = 6.87$ (4H, d, $^1\text{J}(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.5$ Hz), 6.96 (4H, t, $^1\text{J}(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.5$ Hz), 7.23 (4H, t, $^1\text{J}(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.5$ Hz), 7.32 (4H, d, $^1\text{J}(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.6$ Hz).
^{13}C -NMR (101 MHz/d ⁶ -dmsO):	$\delta = 120.4, 122.6, 128.2, 128.7, 132.3, 157.7$.
$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{B}\text{LiO}_4$	386.13 g/mol

5.10 Umsetzung von LiBH_4 mit 2,2'-Dihydroxybiphenyl in Pyridin

0.045 g (2.1 mmol) LiBH_4 werden in 5 ml Pyridin gelöst. Nach Zugabe von 0.380 g (2.04 mmol) 2,2'-Dihydroxybiphenyl in Substanz beobachtet man starke Gasentwicklung. Ein ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt ausschließlich die Resonanz von $\text{BH}_3\cdot\text{py}$. Daraufhin wird 5 Stunden unter Rückfluss gekocht. Dabei fällt ein farbloser Niederschlag aus. Ein ^{11}B -NMR-Spektrum belegt die Entstehung von Di-(2,2'-dihydroxybiphenylato)-borat ($\delta = 8.6$).

5.11 Umsetzung von NaBH_4 mit 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenol in Isopropanol

0.103 g (2.72 mmol) NaBH_4 werden in 20 ml Isopropanol gelöst. Bei -78°C tropft man eine Lösung von 0.725 g (2.76 mmol) 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenol, gelöst in 35 ml Isopropanol hinzu. Nach dem Auftauen zeigt ein ^{11}B -NMR Spektrum nur die Resonanz von BH_4^- . Nach 12 Stunden kann man im ^{11}B -NMR Spektrum das Entstehen von $\text{B}(\text{OR})_3$ ($\delta^{11}\text{B} = 17.6$; s, 20%, -41.1, 80%) beobachten. Nach einer Woche beträgt der Anteil an $\text{B}(\text{OR})_3$ 35%. Nach 4 Stunden Erhitzen unter Rückfluss wächst der Anteil auf 50%. Der Ansatz wurde daraufhin verworfen.

6 Versuche zu Kapitel 4

6.1 Umsetzung von $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ mit Lithium-*tert*-butylat in thf

Zu 50 ml einer 0.064 M Lösung von $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ (3.20 mmol) in thf tropft man bei -78°C 0.283 g (3.54 mmol) Lithium-*tert*-butylat, gelöst in 25 ml thf. Nach dem langsamen Auftauen des Reaktionsansatzes zeigt ein ^{11}B -NMR Spektrum die Anwesenheit von 6 Verbindungen ($\delta^{11}\text{B} = -41.2$, 26%; $\delta = -15.0$, 7%; -0.6 , 1.2 , 3.5 zusammen: 44%, $\delta = 16.1$, 23%). Aufgrund der geringen Intensität und der teilweisen Überlagerung der Signale konnte das ^1H gekoppelte Spektrum nicht ausgewertet werden.

Die analoge Reaktion bei Raumtemperatur führte zum gleichen Ergebnis.

6.2 Umsetzung von $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ mit Natrium-*tert*-butylat in thf

0.280 g (2.91 mmol) Natrium-*tert*-butylat werden in 30 ml thf gelöst. Nach Zugabe von 0.6 ml einer 2.12 M $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ Lösung (1.27 mmol) wird sofort ein ^{11}B -NMR-Spektrum der Lösung aufgenommen. Dadurch kann man die Anwesenheit von drei Verbindungen nachweisen ($\delta = -42.9$, quin, (81 Hz), 43%; $\delta = -14.4$, q, (96 Hz), 19%; $\delta = 0.3$, d, (118 Hz), 38%). Nach drei Stunden erkennt man in einem weiterem ^{11}B -NMR-Spektrum nur noch die Verbindungen bei $\delta = -42.9$ und $\delta = 0.3$ im Verhältnis 1:1.

6.3 Umsetzung von $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ mit Kalium-*tert*-butylat in thf

0.206 g (1.84 mmol) Kalium-*tert*-butylat werden in 30 ml thf gelöst und mit 0.85 ml einer 2.12 M Lösung von $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ (1.80 mmol) versetzt. Sofort nach der Zugabe fällt ein farbloser Niederschlag aus. Ein ^{11}B -NMR-Spektrum der überstehenden Lösung zeigt nur zwei Resonanzen ($\delta = -14.2$, q, (94 Hz), $\delta = 0.3$, d, (114 Hz)). Bei dem farblosen Niederschlag dürfte es sich größtenteils um KBH_4 handeln, das aufgrund seiner geringen Löslichkeit nicht im ^{11}B -NMR-Spektrum detektiert wurde.

6.4 Umsetzung von $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ mit Kaliumhydroxid in thf

0.286 g (5.10 mmol) Kaliumhydroxid werden in 50 ml thf suspendiert und mit 2.0 ml einer 2.12 M Lösung von $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ versetzt. Nach zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur zeigt ein ^{11}B -NMR-Spektrum keine Umsetzung an. Darauf wird der Ansatz mit 1.61 g (6.09 mmol) 18-Krone-6 in Substanz versetzt. Nach zwei Tagen Rühren bei Raumtemperatur weist ein ^{11}B -NMR-Spektrum nur noch BH_4^- nach. Der Ansatz wurde daraufhin nicht aufgearbeitet.

6.5 Umsetzung von $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ mit Lithium-triphenylmethanolat in thf

0.287 g (1.10 mmol) Triphenylmethanol werden in 30 ml thf vorgelegt. Nach Zugabe von 0.68 ml einer 1.60 M (1.09 mmol) *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan schlägt die Farbe von schwach gelb nach tief rot um. Der Ansatz wird 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und dann mit 0.5 ml einer 2.12 M (1.06 mmol) $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ Lösung versetzt. Man beobachtet eine sofortige Entfärbung der Lösung. Ein ^{11}B -NMR-Spektrum weist drei Verbindungen nach ($\delta^{11}\text{B} = -41.2$, 51%; -19.8 , 2%; 2.7 , 47%). Im ^1H gekoppelten Spektrum kann man die Verbindung bei $\delta = -19.8$ nicht mehr nachweisen und das Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 2.7$ wird deutlich breiter.

6.6 Umsetzung von $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ mit Lithium-2,4,6-tri-*tert*-butylphenolat in thf

0.460 g (1.75 mmol) 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenol werden in 20 ml thf vorgelegt. Nach Zugabe von 1.00 ml einer 1.60 M (1.60 mmol) *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan wird die anfangs farblose Reaktionslösung tiefgelb. Nach 10 Minuten Rühren bei Raumtemperatur versetzt man mit 0.80 ml einer 2.12 M $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ -Lösung. Das ^1H -entkoppelte ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt dann drei Resonanzen ($\delta = -41.2$, 41%, $\delta = 2.8$, 4%; $\delta = 27.5$, br ($h_{1/2} = 500$ Hz), 55%).

6.7 Umsetzung von $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ mit Natriumacetat in thf

0.090 g (1.10 mmol) Natriumacetat werden in 30 ml thf suspendiert und mit 0.5 ml einer 2.12 M $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ -Lösung versetzt. Nach 10 Minuten Rühren bei Raumtemperatur kann man mit Hilfe eines ^{11}B -NMR-Spektrums vier Borverbindungen nachweisen ($\delta^{11}\text{B} = -42.7$, quin,

(81 Hz), 20%; 0.1, q, (105 Hz), 50%; 16.6, s, 13%; 27.6, d, 162 Hz, 17%). Das Lösemittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit C_6D_6 extrahiert. Nun lassen sich nur noch die Verbindungen mit $\delta^{11}B = 16.6$ und $\delta^{11}B = 27.6$ nachweisen. Nach 24 Stunden verschwand die Resonanz bei $\delta^{11}B = 27.6$.

6.8 Darstellung von Natrium-*iso*-thiocyanatotrihydroborat (36)

Zu einer Suspension von 0.508 g (6.27 mmol) NaNCS in 50 ml thf gibt man unter heftigen Rühren 2.1 ml einer 2.12 M BH_3 -thf Lösung (6.57 mmol). Die Suspension klärt sofort nach der Zugabe auf und ein ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt neben geringen Mengen BH_3 -thf (ca10%) noch ein Quartet bei $\delta^{11}B = -27$ ppm an, welches der Verbindung **36** zugeordnet wird. Zur Erniedrigung der Löslichkeit tropft man langsam 1.925 g (7.28 mmol) 18-Krone-6 gelöst in 10 ml thf hinzu. Nach Zugabe von 80 ml Methylcyclohexan fällt **36** als farbloses Pulver aus, welches abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Aus der überstehenden Lösung kann man nach mehrtägigem Lagern bei 8°C wenige farblose Prismen, der Zusammensetzung $NaBH_3NCS \cdot 18\text{-Krone-6} \cdot 2 \text{ thf}$ **36** isolieren, die sich für eine röntgenographische Untersuchung eignen.

Ausbeute:	1.659 g (74 % d. Th.).
Schmelzpunkt:	155°C (Zersetzung).
^{11}B -NMR (87 MHz/thf):	$\delta = -27.3$ (q, $^1J(^{11}B-^1H) = 96$ Hz).
^{13}C -NMR (101 MHz/thf):	$\delta = 128.4$ (t, $^1J(^{13}C-^{14}N) = 24$ Hz).
^{14}N -NMR (29 MHz/thf):	$\delta = -243.5$ (s, $h_{1/2} = 35$ Hz)
IR [cm^{-1}](Nujol):	2365 (m), 2325 (m), 2172 (s), 1353 (m), 1248 (m), 1155 (m), 1109 (s), 969 (s), 840 (m).
Raman (Kristalle)	2918 (s), 2833 (s), 2361 (w), 2331 (w), 2150 (m), 1477 (m), 1281 (m), 1264 (m), 1244 (m), 863 (s).
Analyse:	ber: C: 43.47 H: 7.58 N: 3.90 S: 8.92 gef: C: 43.28 H: 7.48 N: 3.77 S: 8.93
$C_{13}H_{27}BNNaO_6S$	359.15 g/mol

Die Verwendung von 15-Krone-5 anstatt von 18-Krone-6 erhöht die Löslichkeit des Komplexes, so dass sich nach Zugabe von Methylcyclohexan kein weißer Niederschlag bildet.

Nach mehreren Wochen Lagerung bei 8°C erhält man wenige Prismen der Zusammensetzung $\text{NaBH}_3\text{NCS}\cdot 15\text{-Krone}\cdot 5\cdot \text{thf}$ **37**, die röntgenographisch untersucht werden können.

Die Darstellung des Kaliumsalzes $\text{KBH}_3\cdot \text{NCS}\cdot 18\text{-Krone}\cdot 6$ gelingt analog.

Ausbeute:	85 % d. Th.
Schmelzpunkt:	168°C (Zersetzung).
IR [cm^{-1}](Nujol):	2365 (m), 2307 (m), 2161 (s), 1349 (m), 1248 (m), 1154 (m), 1105 (s), 963 (s), 839 (m).
Analyse:	ber: C: 41.60 H: 7.25 N: 3.73 S: 8.54 gef: C: 41.80 H: 6.92 N: 3.72 S: 8.28
$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{BKNO}_6\text{S}$	375.13 g/mol

6.9 Umsetzung von $\text{BH}_3\cdot \text{thf}$ mit Trimethylsilylthiocyanat

0.4 ml Trimethylsilylthiocyanat werden zusammen mit 0.4 ml d^6 -Benzol in einem NMR-Rohr vorgelegt. Nach Zugabe von 0.1 ml einer 1.6 M Lösung von $\text{BH}_3\cdot \text{thf}$ wird das NMR-Rohr abgeschmolzen. Über den Zeitraum von einer Woche aufgenommene ^{11}B -NMR-Spektren zeigen die langsame Abnahme von $\text{BH}_3\cdot \text{thf}$ und die Bildung von $\text{BH}_2\text{NCS}\cdot \text{thf}$ ($\delta^{11}\text{B} = -2.8$, t, (124 Hz)).

6.10 Umsetzung von Diboran mit Trimethylsilylthiocyanat

2 ml Trimethylsilylthiocyanat werden in 15 ml Toluol gelöst. Bei -40°C wird im Laufe von vier Stunden Diboran, das nach Literaturvorschrift^[14] durch Zutropfen von $\text{BF}_3\cdot \text{OEt}_2$ zu LiAlH_4 dargestellt wird, durch die Lösung geleitet. Nach Abschluss der Reaktion weist ein ^{11}B -NMR-Spektrum kein Bor in der Lösung nach. Dies bedeutet, dass keine Umsetzung erfolgte.

6.11 Umsetzung von $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ mit Natriumcyanat

0.301 g (4.63 mmol) Natriumcyanat werden in 30 ml thf suspendiert. Zur Suspension gibt man bei Raumtemperatur 3.5 ml einer 1.6 M $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ -Lösung (5.6 mmol). Nach 10 Minuten Rühren zeigt ein ^{11}B -NMR-Spektrum keine Umsetzung an. Darauf wird der Ansatz mit 1.98 g (7.49 mmol) 18-Krone-6 versetzt. Nach mehrstündigen Rühren weist ein ^{11}B -NMR-Spektrum fünf Verbindungen nach ($\delta^{11}\text{B} = -41.1$, quin, (81 Hz), 13%; -25.1 , q, (93 Hz), 51%; -16.4 , t, (99 Hz), 16%; 2.2 , s, 14%; 19.1 , s, 5%). Nach mehrtägigem Lagern bei 8°C werden wenige Kristalle der Zusammensetzung $\text{NaNCO} \cdot 18\text{-Krone-6} \cdot 2 \text{ thf}$ isoliert. Aufgrund der Fehlordnung des Anions kann die Struktur nicht befriedigend gelöst werden.

^{11}B -NMR (128 MHz/thf): $\delta = -25.1$ (q, $^1J(^{11}\text{B}-^1\text{H}) = 93$ Hz).

^{14}N -NMR (29 MHz/thf): $\delta = -337.3$ (s, $h_{1/2} = 46$ Hz)

Raman (Kristalle) 2939 (s), 2875 (s), 2723 (w), 2238 (w), 1471 (m), 1444 (m,sh),
1373 (w), 1271 (m), 1242 (m), 1031 (w), 914 (s), 770 (w).

$\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{BNaO}_9$ 487.29 g/mol

6.12 Darstellung von Phthalatohydroboran (38)

Bei Raumtemperatur wird 1 ml einer 2.12 M $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ Lösung verdünnt mit 9 ml thf vorgelegt. Unter heftigen Rühren tropft man 0.30 g (1.8 mmol) Phthalsäure, gelöst in 15 ml thf, hinzu. Man kann Gasentwicklung beobachten und nach 5 Minuten Rühren zeigt ein ^{11}B -NMR-Spektrum eine vollständige Umsetzung an.

Ausbeute: 80 % d. Th. (NMR-Spektrum)

^{11}B -NMR (64 MHz/thf): $\delta = 4.1$ (d, $^1J(^{11}\text{B}-^1\text{H}) = 143$ Hz).

Neben **38** entstehen zwei weitere Verbindungen ($\delta^{11}\text{B} = 18.0$, s, 18%; 27.1 , d, (163 Hz), 2%). Nach Zugabe von Pyridin (Überschuss) verschwinden die Signale bei $\delta^{11}\text{B} = 4.1$ und $\delta^{11}\text{B} = 27.1$. An ihre Stelle tritt ein Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 3.0$, d, (133 Hz).

Das Produkt **38** ist in Lösung mehrere Stunden stabil, zersetzt sich aber beim Versuch, es durch Abdampfung des Lösemittels zu isolieren. Man erhält ein weißes Pulver das sich

schlecht in C_6D_6 löst und im ^{11}B -NMR-Spektrum zwei Resonanzen zeigt. ($\delta^{11}B = 18.0$, s, 50%; 3.7, s, 50%).

6.13 Darstellung von Lithium-tri-*tert*-butylhydroborat (39)

Bei $-78^\circ C$ werden 2.0 ml einer 2.65 M *tert*-Butyllithium-Lösung in Pentan mit 20 ml Hexan verdünnt. Zur Lösung tropft man langsam 25 ml einer nach 6.12 dargestellten Lösung von Phthalsäurehydroboran, die mit 50 ml Ether verdünnt wurde. Sofort färbt sich die Reaktionslösung dunkelrot. Nach Beenden des Zutropfens wird der Ansatz 30 Minuten bei $-78^\circ C$ gerührt. Ein ^{11}B -NMR-Spektrum weist vier Resonanzen ($\delta^{11}B = 5.6$, d (111 Hz), 20%; -0.4 , d (59 Hz), 60%; -4.5 , t (70 Hz), 20%) auf. Die Lösemittel werden im Vakuum abdestilliert und der rote Rückstand in Hexan aufgenommen. Nach mehreren Tagen bei $-30^\circ C$ kann man wenige Kristalle der Zusammensetzung $LiHB(tBu)_3 \cdot 3 thf$ (**39**) isolieren, die durch Einkristallstrukturanalyse charakterisiert wurden. Aufgrund der geringen Menge lassen sie sich nicht anderweitig charakterisieren. In der überstehenden Lösung kann man nur noch $B(tBu)_3$ ($\delta^{11}B = 83.0$, s) nachweisen.

^{11}B -NMR (64 MHz/Hexan): $\delta = -0.4$ (d, $^1J(^{11}B-^1H) = 69$ Hz).

6.14 Darstellung von $LiHB(NPhMe)_3$

Bei $-78^\circ C$ werden 0.700 g (6.19 mmol) Lithium-N-methylanilid gelöst in 20 ml thf vorgelegt. Dazu wird eine nach **20** dargestellte Lösung von 1.8 mmol Phthalsäurehydroboran in 25 ml thf hinzugegeben. Das Lösemittel wird im Vakuum abdestilliert und der hellgelbe Rückstand zuerst mit 20 ml Ether gewaschen und dann in 20 ml thf aufgenommen. Man erhält laut ^{11}B -NMR-Spektrum ein Gemisch das neben $LiHB(NPhMe)_3$ noch $B(NPhMe)_3$ enthält ($\delta^{11}B = 30.0$, s, 50%). Nach mehreren Wochen bei $-20^\circ C$ kann man farblose Kuben isolieren, die durch Zellbestimmung als $B(NPhMe)_3$ identifiziert werden. $LiHB(NPhMe)_3$ ließ sich nicht isolieren.

^{11}B -NMR (64 MHz/thf): $\delta = -2.1$ (d, $^1J(^{11}B-^1H) = 111$ Hz).

6.15 Darstellung von Natrium-tri-*tert*-butoxyhydratborat (40)

0.534 g (5.56 mmol) Natrium-*tert*-butylat werden in Substanz bei Raumtemperatur vorgelegt. Dazu tropft man eine nach 6.12 dargestellte Lösung von 1.8 mmol Phthalsäurehydroboran in 25 ml thf. Der Ansatz verfärbt sich dabei sofort gelb. Im ^{11}B -NMR-Spektrum erkennt man neben dem Produkt **40** ($\delta^{11}\text{B} = 0.4$, d, (121 Hz), 80%) auch eine Verunreinigung ($\delta^{11}\text{B} = 2.3$, s, ca. 20%). Das Lösemittel wird im Vakuum abgezogen und das schwach gelbe Pulver getrocknet. Der Feststoff wird zuerst mit Hexan und anschließend mit Ether extrahiert. Dabei zeigt sich, dass sich in der Hexanphase ca. 10% der Verunreinigung befindetet, in der Etherphase hingegen ca. 50%. Die Etherphase wird daraufhin bei -20°C gelagert und die Hexanphase bei -80°C . Nach mehreren Wochen kann man aus der Hexanphase wenige farblose Kristalle isolieren, die im trockenen Stickstoffstrom sofort verwittern und deshalb bei -30°C zur Röntgenstrukturanalyse entnommen werden müssten. Es handelt sich um die Verbindung $\text{NaHB}(\text{O}^t\text{Bu})_3 \cdot \text{NaO}-\text{B}(\text{O}^t\text{Bu})_2 \cdot [\text{NaO}-\text{B}(\text{O}^t\text{Bu})(\text{OH})]_{0.64} \cdot [\text{NaO}-\text{B}(\text{O}^t\text{Bu})(\text{H})]_{0.36}$. Aufgrund der geringen Menge konnte die Verbindung nicht weiter charakterisiert werden. Ein ^{11}B -NMR-Spektrum der überstehenden Lösung zeigt weder Produkt **40** noch Spuren der Verunreinigung, dafür weist es auf zwei neue Verbindungen hin ($\delta^{11}\text{B} = 25.5$, d (163 Hz), 50%; 16.0, s, 50%).

^{11}B -NMR (64 MHz/Hexan): $\delta = 0.4$ (d, $^1\text{J}(^{11}\text{B}-^1\text{H}) = 121$ Hz).

6.16 Darstellung von Lithiumdi-*tert*-butylcatecholborat (41)

Bei -78°C werden 1.8 ml einer 1.65 M (3.0 mmol) Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan, verdünnt mit 10 ml Hexan, vorgelegt. Dazu tropft man eine Lösung von 0.3 ml (0.3 g; 2.8 mmol) Catecholhydroboran gelöst in 10 ml Ether. Sofort beobachtet man einen hellgelben Niederschlag. Ein ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt ein Gemisch aus sechs Verbindungen an. ($\delta^{11}\text{B} = 36.1$, s, 15%; 14.6, s, 10%; 7.8, s, 3%; -4.5, t (69 Hz), 50%; -20.3, q (79 Hz), 17%; -40.8, quin. (81 Hz), 5%). Der Niederschlag, der hauptsächlich aus Lithiumbiscatecholborat (^{11}B -NMR) besteht, wird abfiltriert und die überstehende Lösung mit 5 ml dme versetzt. Daraufhin wird die Lösung trüb. Nach mehreren Stunden bei Raumtemperatur erhält man Lithiumdi-*tert*-butylcatecholborat mit 2 Molekülen dme in Form von farblosen Nadeln. Die Isolierung von Lithium(di-*tert*-butyldihydroborat) gelang nicht.

Ausbeute:	78 mg (7 % d. Th.).
^{11}B -NMR (87 MHz/ C_6D_6):	$\delta = 14.6$ (s).
^1H -NMR (400 MHz/ C_6D_6):	$\delta = 1.34$ (12H, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 2.96 (12H, $\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 3.00 (8H, $\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 6.8 (4H, m, Catechol).
^{13}C -NMR (101 MHz/ C_6D_6):	$\delta = 30.3$ ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 58.7 ($\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 70.8 ($\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 108.0 ($\text{C}_{2/5}$), 117.3 ($\text{C}_{3/4}$).
IR [cm^{-1}](Nujol):	1495 (s), 1448 (s), 1370 (s), 1257 (s), 1192 (s), 1117 (s), 1079 (s), 1018 (s), 980 (s), 931 (s), 873 (s), 851 (s), 733 (s).
$\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{BLiO}_6$	420.34 g/mol

6.17 Darstellung von Catecholathiocyanatoboran

Zu 1.722 g (8.699 mmol) Catecholbromboran in 10 ml Toluol gibt man 2.00 ml (1.86 g; 14.2 mmol) Trimethylsilylthiocyanat in Substanz. Nach 24 h Erhitzen unter Rückfluss zeigt ein ^{11}B -NMR-Spektrum vollständige Umsetzung an. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum abdestilliert. Man erhält 1.22 g eines braunen Öls, aus dem sich bei 100°C in Vakuum ein Feststoff aus der Gasphase abscheidet. Das reine Produkt fällt als farbloses Pulver an, welches sich beim Lagern langsam orange verfärbt. An Luft wird es sofort hydrolysiert.

Ausbeute (roh):	1.22 g (79 % d. Th.).
Ausbeute (sublimiert)	1.163 g (75 % d. Th.).
Schmelzpunkt:	146-148°C (Zersetzung).
^{11}B -NMR (128 MHz/ CDCl_3):	$\delta = 18.1$.
^1H -NMR (400 MHz/ CDCl_3):	$\delta = 7.1-7.2$ (m).
^{13}C -NMR (101 MHz/ CDCl_3):	$\delta = 112.8$ ($\text{C}_{2/5}$), 123.7 ($\text{C}_{3/4}$), 143.1 (br, NCS), 147.4 ($\text{C}_{1/6}$).
^{14}N -NMR (29 MHz/ CDCl_3):	$\delta = -280$ ($h_{1/2} = 180$ Hz).
IR [cm^{-1}](Nujol):	2074 (m), 1625 (m), 1473 (s), 1440 (s), 1351 (s), 1239 (s), 1096 (s), 808 (s), 741 (s).
Raman	3071 (m), 2092 (w), 1627 (m), 1440 (m), 1399 (s), 1231 (s), 1153 (w), 1006 (m), 810 (m), 612 (w).
Analyse:	ber: C: 47.51 H: 2.28 N: 7.91 S: 18.11 gef: C: 48.89 H: 3.63 N: 7.97 S: 17.31

$C_7H_4BNO_2S$ 177.01 g/mol

6.18 Darstellung von Natriumcatecholathiothiocyanatoborat (42)

0.429 g (2.42 mmol) Catecholathiothiocyanatoboran werden bei 0°C gelöst in 5 ml thf vorgelegt. Zur Lösung tropft man 0.194 g (2.39 mmol) Natriumthiocyanat gelöst in 10 ml thf. Nach einer Stunde rühren bei 0°C wird der Ansatz mit 0.91 g (3.4 mmol) 18-Krone-6 in Substanz versetzt. Nach Zugabe von 10 ml Methylcyclohexan wird die anfangs klare Lösung trübe. Man filtriert von Ungelöstem ab und lagert die Lösung bei -20°C. Natriumcatecholathiothiocyanatoborat·18-Krone-6·2thf (**42**) fällt nach einem Tag in Form von farblosen Prismen an.

Ausbeute	1.04 g (65 % d. Th.).
Schmelzpunkt:	51-54°C (Zersetzung).
^{11}B -NMR (87 MHz/thf):	$\delta = -0.1$ (quin, $^1J(^{11}B-^{14}N) = 24$ Hz).
1H -NMR (400 MHz/d ⁸ -thf):	$\delta = 6.4-6.6$ (m).
^{13}C -NMR (101 MHz/d ⁸ -thf):	$\delta = 108.7$ (C _{2/5}), 118.5 (C _{3/4}), 130.9 (br, NCS), 151.1 (C _{1/6}).
^{14}N -NMR (29 MHz/CDCl ₃):	$\delta = -248$ (q, $^1J(^{11}B-^{14}N) = 24$ Hz).
IR [cm ⁻¹](Nujol):	2150(s), 2115(s), 2094 (sh), 1484 (s), 1354 (s), 1240 (s), 1208 (m), 1099 (s), 1056 (s), 1003 (m), 943 (s), 895 (s), 747 (s), 718 (s).
Raman	3068 (m), 2891 (s), 2144 (m), 2108 (m), 1601 (w), 1471 (s), 1367 (m), 1274 (m), 1247 (m), 1143 (w), 1047 (w), 1006 (m), 913 (m), 876 (m), 830 (w), 792 (s).
Analyse (ohne thf):	ber: C: 45.99 H: 5.40 N: 5.36 S: 12.27 gef: C: 46.88 H: 5.74 N: 4.76 S: 10.80
$C_{20}H_{28}BN_2NaO_8S_2$	522.13 g/mol (ohne thf)
$C_{28}H_{44}BN_2NaO_{10}S_2$	666.24 g/mol (mit thf)

6.19 Darstellung von Dilithiumdiccatecholathydroborat (43)

0.169 g (1.86 mmol) Lithiumpiperidid werden bei -78°C in 15 ml thf suspendiert. Zur Suspension tropft man 0.2 ml (0.2 g, 1.9 mmol) Catecholboran, gelöst in 10 ml thf. Ein ^{11}B -

NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt die Resonanzen von vier Verbindungen ($\delta^{11}\text{B} = 25.8$, d (124 Hz), 34%; 12.4, s, 22%; 7.2, br (nicht aufgelöst), 38%; -16.3, q (95 Hz), 6%). Der Ansatz wird mit 2 ml dme versetzt. Dabei bildet sich ein farbloser Niederschlag, der durch Zugabe von 20 ml thf wieder in Lösung gebracht wird. Nach 12 Stunden fällt ein farbloser Niederschlag von Lithiumbiscatecholoborat aus, in dem sich wenige Prismen von Dilitiumdicatecholohydroborat befinden. Diese eignen sich zur Röntgenstrukturanalyse. Eine quantitative Trennung des Produktes von Lithiumbiscatecholoborat durch Extraktion mit C_6D_6 und d^8 -thf misslingt, da sich beide Verbindungen nur in thf lösen.

^{11}B -NMR (87 MHz/ d^8 -thf): $\delta = 7.2$ (br).

6.20 Umsetzung von 9-BBN-H mit Natrium-*tert*-butylat

0.515 g (5.36 mmol) Natrium-*tert*-butylat werden in 15 ml thf vorgelegt. Bei Raumtemperatur tropft man eine Lösung von 0.667 g (5.46 mmol) 9-BBN-H in 10 ml thf hinzu. Nach 10 Minuten rühren zeigt ein ^{11}B -NMR-Spektrum zwei Verbindungen ($\delta^{11}\text{B} = 54.5$, s, 50%; -18.8, t (73 Hz), 50%). Der Ansatz wird daraufhin verworfen.

6.21 Darstellung des Bis-Adduktes von 9-BBN-H an Natriumcyanid (44)

0.161 g (3.29 mmol) Natriumcyanid und 1.01 g (3.82 mmol) 18-Krone-6 werden in 40 ml thf suspendiert. Dazu tropft man 0.404 g (3.31 mmol) 9-BBN-H gelöst in 10 ml thf. Nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur liegt ein voluminöser, farbloser Niederschlag vor. Dieser wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Aus der überstehenden Lösung kann man bei -20°C farblose Kristalle isolieren, die sich aber nicht für zur Einkristallstrukturanalyse eignen. Durch Umkristallisation des Niederschlages aus Tetrahydropyran erhält man röntgenfähige Kristalle. Die Reaktion lässt sich analog auch mit 15-Krone-5 durchführen.

Ausbeute wurde nicht bestimmt

Schmelzpunkt(für 15-Krone-5): $90\text{--}93^\circ\text{C}$ (Zersetzung).

^{11}B -NMR (87 MHz/ d^6 -dmsO): $\delta = -11.4$ (br), -22.6 (d, $^1J(^{11}\text{B}-^1\text{H}) = 79$ Hz).

^1H -NMR (400 MHz/ d^6 -dmsO): $\delta = 1.42$ (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.59 (m, 16H, $\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.80 (m, 4H, CH-B).

^{13}C -NMR (101 MHz/ d^6 -dmsO): $\delta = 21.6, 23.5$ ($\underline{\text{C}}\text{H-B}$), $25.76, 25.82, 25.88, 25.93$ ($\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2$), $30.8, 32.9, 34.2, 34.7$ ($\text{CH-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2$).

^{14}N -NMR (29 MHz/ d^6 -dmsO): nicht beobachtet.

IR (Nujol, für 15-Krone-5): 2306 (sh), 2275 (s), 2225 (s), 1470 (s), 1455(s), 1350 (s), 1275 (m), 1247 (m), 1110 (s), 1097 (s), 1046 (s), 1036 (s), 950 (m), 945 (m), 922 8m), 827 (m).

Analyse (für 15-Krone-5): ber: C: 63.18 H: 9.82 N: 2.73

gef: C: 62.51 H: 10.20 N: 2.33

$\text{C}_{27}\text{H}_{50}\text{B}_2\text{NNaO}_5$ (15-Krone-5) 513.38 g/mol

$\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{B}_2\text{NNaO}_6$ (18-Krone-6) 557.40 g/mol

6.22 Darstellung des Addukts von 9-BBN-H an Natriumthiocyanat (45)

0.805 g (6.59 mmol) 9-BBN-H werden bei 0°C in 15 ml thf vorgelegt. Dazu tropft man 0.530 g (6.54 mmol) Natriumthiocyanat gelöst in 35 ml thf. Darauf rührt man eine Stunde bei 0°C . Bei Raumtemperatur versetzt man die klare Lösung mit 2.00 g (7.57 mmol) 18-Krone-6. Nach Zugabe von 10 ml Methylcyclohexan fällt ein farbloser Niederschlag aus, der abfiltriert wird. Beim Lagern der klare Lösung erhält man bei -20°C farblose Prismen, die sich, aufgrund von Verzwillingung, nicht zur Einkristallstrukturanalyse eignen. Geeignete Kristalle erhält man aber nach Umkristallisation aus Tetrahydropyran. Beim Versuch, die isolierten Kristalle in d^8 -thf zu lösen, beobachtet man die Zersetzung der Verbindung ($\delta^{11}\text{B} = 30.9$, s, 71%; -5.8 , s, 29%). NMR-Daten von **45** konnten nur aus einer in situ erzeugten Verbindung gewonnen werden.

Ausbeute 2.84 g (71 % d. Th.).

Schmelzpunkt: $98\text{-}102^\circ\text{C}$ (Zersetzung).

^{11}B -NMR (87 MHz/thf): $\delta = -11.4$ (d, $^1\text{J}(^{11}\text{B-}^1\text{H}) = 100$ Hz).

^{13}C -NMR (101 MHz/ d^8 -thf): $\delta = 26.1, 26.3$ ($\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2$), $31.2, 34.5$ ($\text{CH-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2$), 125.8 ($\underline{\text{NCS}}$).

^{14}N -NMR (29 MHz/ CDCl_3): $\delta = -224$ ($h_{1/2} = 75$ Hz).

IR [cm^{-1}](Nujol): 2301 (w), 2271 (w), 2231 (w), 2138 (s), 2069 (s), 1472 (m), 1352 (s), 1248 (m), 1112 (s), 1058(m) 967 (s), 837 (m), 671 (m).

Analyse (ohne thf):	ber: C: 53.96 H: 8.41 N: 3.00 S: 6.86
	gef: C: 49.88 H: 8.21 N: 2.97 S: 6.75
$C_{21}H_{39}BNNaO_6S$	467.25 g/mol (ohne thf)
$C_{29}H_{55}BNNaO_8S$	611.36 g/mol (mit thf)

F Tabellenanhang zu den Röntgenstrukturanalysen

Compound	4	5
Code	Warc44	Warc41
Chem. formula	C ₃₆ H ₅₀ B ₂ Li ₂ N ₆	C ₂₄ H ₃₆ B ₂ Li ₂ N ₄
Form. wght.	602.32	208.03
Cryst. size [mm]	0.2x0.2x0.4	0.20 x0.30 x0.30
Cryst. system	Orthorhombic	Monoclinic
Space group	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/n</i>
a, [Å]	15.2419(9)	8.997(2)
b, [Å]	19.968(1)	13.497(3)
c, [Å]	25.698(2)	11.283(3)
α, [°]	90.00	90.00
β, [°]	90.00	102.015(5)
γ, [°]	90.00	90.00
V, [Å ³]	7821.0(9)	1340.2(6)
Z	8	2
ρ(calcd.), [Mg/m ³]	1.023	1.031
μ [mm ⁻¹]	0.059	0.059
F(000)	2592	448
Index range	-11≤h≤19 -24≤k≤24 -32≤l≤31	-9 ≤h≤9 -14≤k≤14 -11≤l≤11
2 θ [°]	52.74	46.46
Temp, [K]	193(2)	188(2)
Refl. collected	41823	5742
Refl. unique	7104	1722
Refl. observed (4σ)	3996	1443
R (int.)	0.0608	0.0382
No. variables	454	152
Weighting scheme ^a x/y	0.0722/1.9345	0.1062/0.3605
GOOF	1.047	1.034
Final R (4σ)	0.0564	0.0593
Final wR2	0.1355	0.1567
Larg. res. peak [e/Å ³]	0.191	0.228

^a $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (xP)^2 + yP$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Compound	6	7
Code	Warc42	Warc22
Chem. formula	C ₄₈ H ₅₂ B ₂ Li ₂ N ₄	C ₃₆ H ₅₀ B ₂ Li ₂ N ₆
Form. wght.	720.44	602.32
Cryst. size [mm]	0.10 x0.20 x0.20	0.20 x0.20 x0.40
Cryst. system	Triclinic	Hexagonal
Space group	$P\bar{1}$	$R3$
a, [Å]	10.069(1)	16.089(1)
b, [Å]	10.132(2)	16.089(1)
c, [Å]	22.506(3)	12.659(1)
α , [°]	102.187(2)	90.00
β , [°]	101.564(3)	90.00
γ , [°]	93.989(3)	120.00
V, [Å ³]	2183.7(5)	2837.7(4)
Z	2	3
ρ (calcd.), [Mg/m ³]	1.096	1.057
μ [mm ⁻¹]	0.062	0.061
F(000)	768	972
Index range	-11≤h≤10 -11≤k≤11 -26≤l≤26	-18≤h≤20 -19≤k≤19 -15≤l≤15
2 θ [°]	49.42	56.60
Temp, [K]	183(2)	193(2)
Refl. collected	10520	5510
Refl. unique	5570	2639
Refl. observed (4 σ)	2406	1971
R (int.)	0.0949	0.0250
No. variables	538	157
Weighting scheme ^a x/y	0.0615/0.0000	0.071800/0.0000
GOOF	0.923	0.966
Final R (4 σ)	0.0682	0.0421
Final wR2	0.1252	0.1023
Larg. res. peak [e/Å ³]	0.169	0.111

$$^a w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (xP)^2 + yP; P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

Compound	8	9
Code	Warc19	Warc20
Chem. formula	C ₄ H ₂₀ B Li N ₄	C ₄ H ₁₇ B Li N ₃
Form. wght.	141.99	124.96
Cryst. size [mm]	0.40 x0.40 x0.40	0.30 x0.40 x0.40
Cryst. system	Monoclinic	Orthorhombic
Space group	<i>P2₁/c</i>	<i>Pbcn</i>
a, [Å]	8.3580(7)	17.323(2)
b, [Å]	7.8086(7)	10.4162(9)
c, [Å]	15.224(1)	9.7331(8)
α, [°]	90.00	90.00
β, [°]	94.237(2)	90.00
γ, [°]	90.00	90.00
V, [Å ³]	990.9(2)	1756.2(3)
Z	4	8
ρ(calcd.), [Mg/m ³]	0.952	0.945
μ [mm ⁻¹]	0.059	0.057
F(000)	320	560
Index range	-11≤h≤8 -9≤k≤9 -19≤l≤19	-21≤h≤21 -13≤k≤13 -13≤l≤8
2 θ [°]	57.84	58.22
Temp, [K]	183(2)	183(2)
Refl. collected	5548	9257
Refl. unique	1716	1761
Refl. observed (4σ)	1522	1334
R (int.)	0.0757	0.1045
No. variables	103	92
Weighting scheme ^a x/y	0.1179/0.3734	0.0938/0.4630
GOOF	1.081	1.080
Final R (4σ)	0.0697	0.0602
Final wR2	0.2031	0.1524
Larg. res. peak [e/Å ³]	0.190	0.254

^a $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (xP)^2 + yP$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Compound	10	11
Code	Warc15	Warc38
Chem. formula	C ₈₀ H ₁₉₉ B ₆ Li ₆ N ₁₆	C ₄ H ₁₄ B Li O ₂
Form. wght.	1492.05	111.90
Cryst. size [mm]	0.20 x0.30 x0.40	0.20 x0.20 x0.30
Cryst. system	Triclinic	Monoclinic
Space group	$P\bar{1}$	Cc
a, [Å]	11.1071(7)	12.039(4)
b, [Å]	20.902(1)	7.576(3)
c, [Å]	22.858(2)	8.530(3)
α , [°]	79.009(1)	90.00
β , [°]	89.651(1)	90.849(7)
γ , [°]	81.497(1)	90.00
V, [Å ³]	5150.8(6)	778.0(4)
Z	2	4
ρ (calcd.), [Mg/m ³]	0.962	0.955
μ [mm ⁻¹]	0.055	0.066
F(000)	1678	248
Index range	-12≤h≤12 -22≤k≤22 -25≤l≤25	-15≤h≤14 -9≤k≤9 -9≤l≤10
2 θ [°]	46.52	57.86
Temp, [K]	188(2)	188(2)
Refl. collected	23029	2190
Refl. unique	11847	1192
Refl. observed (4 σ)	7315	902
R (int.)	0.0372	0.0602
No. variables	1117	80
Weighting scheme ^a x/y	0.1134/1.4653	0.0490/0.0000
GOOF	1.042	0.996
Final R (4 σ)	0.0702	0.0421
Final wR2	0.1847	0.0914
Larg. res. peak [e/Å ³]	0.430	0.136

$$^a w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (xP)^2 + yP; P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

Compound	14a	14b
Code	Warc30	Warc33
Chem. formula	C ₄ H ₁₆ I Li N ₄	C ₄ H ₁₆ Br Li N ₄
Form. wght.	254.05	207.06
Cryst. size [mm]	0.10 x0.10 x0.30	0.05 x0.05 x0.20
Cryst. system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	C2/c	C2/c
a, [Å]	9.3073(7)	9.011(1)
b, [Å]	13.010(1)	12.789(2)
c, [Å]	8.6152(7)	8.215(1)
α, [°]	90.00	90.00
β, [°]	94.3970(1)	93.734(2)
γ, [°]	90.00	90.00
V, [Å ³]	1040.1(1)	944.7(2)
Z	4	4
ρ(calcd.), [Mg/m ³]	1.622	1.456
μ [mm ⁻¹]	3.025	4.292
F(000)	496	424
Index range	-12≤h≤7 -15≤k≤15 -10≤l≤10	-11≤h≤11 -13≤k≤13 -10≤l≤10
2 θ [°]	58.44	55.48
Temp, [K]	193(2)	183(2)
Refl. collected	2937	2533
Refl. unique	877	880
Refl. observed (4σ)	837	650
R (int.)	0.0261	0.0452
No. variables	51	52
Weighting scheme ^a x/y	0.0791/1.9066	0.0767/0.0000
GOOF	1.139	1.038
Final R (4σ)	0.0378	0.0491
Final wR2	0.1064	0.1182
Larg. res. peak [e/Å ³]	1.324	1.318

^a $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (xP)^2 + yP$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Compound	15	17
Code	Warc35	Warc36
Chem. formula	C ₉ H ₁₈ I Li N ₄	C ₂₅ H ₅₃ I ₂ Li ₂ N ₉ O
Form. wght.	316.11	763.44
Cryst. size [mm]	0.10 x0.20 x0.20	0.10 x0.10 x0.20
Cryst. system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/c</i>
a, [Å]	9.9656(6)	13.6429(9)
b, [Å]	8.6812(5)	15.055(1)
c, [Å]	16.072(1)	18.394(1)
α, [°]	90.00	90.00
β, [°]	95.210(1)	99.544(1)
γ, [°]	90.00	90.00
V, [Å ³]	1384.7(1)	3725.6(4)
Z	4	4
ρ(calcd.), [Mg/m ³]	1.516	1.361
μ [mm ⁻¹]	2.289	1.717
F(000)	624	1544
Index range	-11≤h≤11 -11≤k≤11 -19≤l≤19	-16≤h≤15 -19≤k≤19 -24≤l≤24
2 θ [°]	55.54	59.02
Temp, [K]	193(2)	193(2)
Refl. collected	7414	21997
Refl. unique	2635	7407
Refl. observed (4σ)	1872	3477
R (int.)	0.0189	0.0532
No. variables	156	363
Weighting scheme ^a x/y	0.0370/1.3228	0.0910/0.0000
GOOF	1.124	0.851
Final R (4σ)	0.0299	0.0489
Final wR2	0.0790	0.1273
Larg. res. peak [e/Å ³]	0.415	0.795

^a $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (xP)^2 + yP$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Compound	18	19
Code	Warc39	Warc18
Chem. formula	C ₁₂ H ₂₄ I Li O ₃	C ₁₅ H ₁₉ B N ₃ Na
Form. wght.	350.15	275.13
Cryst. size [mm]	0.30 x0.30 x0.30	0.40 x0.40 x0.50
Cryst. system	Tetragonal	Orthorhombic
Space group	<i>I4₁cd</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>
a, [Å]	18.423(1)	9.6253(7)
b, [Å]	18.423(1)	9.7190(7)
c, [Å]	18.584(2)	17.511(1)
α, [°]	90.00	90.00
β, [°]	90.00	90.00
γ, [°]	90.00	90.00
V, [Å ³]	6307.3(8)	1638.1(2)
Z	16	4
ρ(calcd.), [Mg/m ³]	1.475	1.116
μ [mm ⁻¹]	2.025	0.089
F(000)	2816	584
Index range	-23≤h≤23 -16≤k≤25 -23≤l≤22	-12≤h≤12 -12≤k≤12 -19≤l≤23
2 θ [°]	58.30	57.86
Temp, [K]	193(2)	183(2)
Refl. collected	17019	9477
Refl. unique	3498	3400
Refl. observed (4σ)	2578	2803
R (int.)	0.0484	0.0747
No. variables	155	197
Weighting scheme ^a x/y	0.0473/1.6596	0.0719/0.1226
GOOF	1.026	1.063
Final R (4σ)	0.0330	0.0536
Final wR2	0.0822	0.1228
Larg. res. peak [e/Å ³]	0.505	0.182

^a $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (xP)^2 + yP$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Compound	21	23
Code	Warc13	Warc14
Chem. formula	C _{12.50} H ₄ B N _{0.50} Na O ₅	C ₂₂ H ₃₄ B N ₂ Na O ₆
Form. wght.	297.64	228.16
Cryst. size [mm]	0.2x0.3x0.4	0.05 x0.40 x0.60
Cryst. system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/c</i>
a, [Å]	7.74(1)	8.803(1)
b, [Å]	14.43(2)	14.020(2)
c, [Å]	15.27(2)	10.676(2)
α, [°]	90.00	90.00
β, [°]	100.31(3)	97.991(2)
γ, [°]	90.00	90.00
V, [Å ³]	1678(4)	1304.8(3)
Z	4	2
ρ(calcd.), [Mg/m ³]	1.178	1.161
μ [mm ⁻¹]	0.108	0.097
F(000)	644	488
Index range	-10≤h≤6 -17≤k≤17 -19≤l≤18	-10≤h≤10 -18≤k≤8 -12≤l≤12
2 θ [°]	56.22	56.06
Temp, [K]	193	183(2)
Refl. collected	8499	6598
Refl. unique	2821	1941
Refl. observed (4σ)	1898	1500
R (int.)	0.0235	0.0197
No. variables	213	148
Weighting scheme ^a x/y	0.0516/0.0000	0.0911/0.1151
GOOF	0.953	1.080
Final R (4σ)	0.0341	0.0465
Final wR2	0.0797	0.1320
Larg. res. peak [e/Å ³]	0.141	0.358

^a $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (xP)^2 + yP$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Compound	24	25
Code	Warc17	Warc51
Chem. formula	C ₁₂ H ₂₈ B K O ₆	C ₃₄ H ₇₂ B ₂ K ₂ O ₁₂
Form. wght.	318.25	772.74
Cryst. size [mm]	0.10 x0.10 x0.50	0.20 x0.20 x0.60
Cryst. system	Orthorhombic	Triclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> $\bar{1}$
a, [Å]	8.223(1)	8.5768(7)
b, [Å]	12.034(2)	14.053(1)
c, [Å]	17.985(3)	18.028(2)
α , [°]	90.00	94.086(2)
β , [°]	90.00	90.323(1)
γ , [°]	90.00	93.811(1)
V, [Å ³]	1779.7(4)	2162.4(3)
Z	4	2
ρ (calcd.), [Mg/m ³]	1.188	1.187
μ [mm ⁻¹]	0.316	0.272
F(000)	688	840
Index range	-10 \leq h \leq 10 -14 \leq k \leq 15 -23 \leq l \leq 23	-10 \leq h \leq 10 -14 \leq k \leq 17 -23 \leq l \leq 23
2 θ [°]	57.38	58.26
Temp, [K]	183(2)	193(2)
Refl. collected	10356	12523
Refl. unique	3768	6559
Refl. observed (4 σ)	1967	4941
R (int.)	0.1344	0.0293
No. variables	198	483
Weighting scheme ^a x/y	0.0700/0.0000	0.0578/0.4046
GOOF	1.009	1.012
Final R (4 σ)	0.0853	0.0406
Final wR2	0.1472	0.1003
Larg. res. peak [e/Å ³]	0.367	0.217

^a $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (xP)^2 + yP$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Compound	28	29
Code	Warc16	Warc23
Chem. formula	C ₂₄ H ₈₂ B ₄ Mg ₂ N ₆	C ₁₅ H ₄₁ B ₂ Mg N ₃
Form. wght.	1093.63	309.44
Cryst. size [mm]	0.30 x0.30 x0.30	0.10 x0.30 x0.30
Cryst. system	Monoclinic	Triclinic
Space group	<i>P2₁/n</i>	<i>P$\bar{1}$</i>
a, [Å]	18.9389(9)	10.758(2)
b, [Å]	12.4814(6)	10.983(2)
c, [Å]	18.9867(9)	11.184(2)
α , [°]	90.00	86.201(3)
β , [°]	111.419(1)	61.602(4)
γ , [°]	90.00	61.788(3)
V, [Å ³]	4178.2(3)	1002.7(3)
Z	4	2
ρ (calcd.), [Mg/m ³]	0.869	1.025
μ [mm ⁻¹]	0.077	0.087
F(000)	1248	348
Index range	-24 \leq h \leq 24 -16 \leq k \leq 16 -24 \leq l \leq 24	-14 \leq h \leq 13 -14 \leq k \leq 14 -14 \leq l \leq 14
2 θ [°]	58.00	58.02
Temp, [K]	183(2)	193(2)
Refl. collected	23965	5915
Refl. unique	8161	3109
Refl. observed (4 σ)	4143	2578
R (int.)	0.0442	0.0241
No. variables	422	230
Weighting scheme ^a x/y	0.0538/0.0000	0.0991/3.0710
GOOF	0.888	1.152
Final R (4 σ)	0.0434	0.0938
Final wR2	0.0929	0.2626
Larg. res. peak [e/Å ³]	0.216	0.520

^a $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (xP)^2 + yP$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Compound	30	31
Code	Warc21	Warc26
Chem. formula	C ₃₀ H ₃₈ B ₂ Mg N ₆	C ₄₂ H ₅₈ B ₂ Mg N ₆
Form. wght.	528.59	692.87
Cryst. size [mm]	0.20 x0.20 x0.30	0.20 x0.30 x0.30
Cryst. system	Orthorhombic	Monoclinic
Space group	<i>Ccca</i>	<i>P2₁/c</i>
a, [Å]	11.604(2)	14.421(1)
b, [Å]	15.114(2)	20.223(2)
c, [Å]	17.190(2)	14.528(1)
α, [°]	90.00	90.00
β, [°]	90.00	90.172(1)
γ, [°]	90.00	90.00
V, [Å ³]	3014.7(7)	4237.0(6)
Z	4	4
ρ(calcd.), [Mg/m ³]	1.165	1.086
μ [mm ⁻¹]	0.088	0.077
F(000)	1128	1496
Index range	-13≤h≤13 -16≤k≤16 -20≤l≤20	-18≤h≤18 -26≤k≤26 -14≤l≤19
2 θ [°]	49.38	58.96
Temp, [K]	183(2)	193(2)
Refl. collected	7201	24949
Refl. unique	1233	8120
Refl. observed (4σ)	948	4870
R (int.)	0.0285	0.0489
No. variables	95	479
Weighting scheme ^a x/y	0.0611/3.4174	0.0945/1.6511
GOOF	1.077	1.037
Final R (4σ)	0.0464	0.0634
Final wR2	0.1305	0.1694
Larg. res. peak [e/Å ³]	0.368	0.625

^a $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (xP)^2 + yP$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Compound	32	33
Code	Marc2	Marc3
Chem. formula	C ₄₈ H ₄₄ B Li N ₈ O ₄	C ₁₇ H ₃₂ N Na O ₇ S
Form. wght.	814.66	417.49
Cryst. size [mm]	0.20 x0.30 x0.30	0.20 x0.20 x0.20
Cryst. system	Tetragonal	Monoclinic
Space group	<i>P4₂/n</i>	<i>P2₁/c</i>
a, [Å]	12.62(1)	8.0785(7)
b, [Å]	12.62(1)	16.947(2)
c, [Å]	14.57(2)	16.557(2)
α, [°]	90.00	90.00
β, [°]	90.00	100.869(2)
γ, [°]	90.00	90.00
V, [Å ³]	2320(4)	2226.2(3)
Z	2	4
ρ(calcd.), [Mg/m ³]	1.166	1.246
μ [mm ⁻¹]	0.075	0.200
F(000)	856	896
Index range	-15 ≤ h ≤ 15 -9 ≤ k ≤ 9 -18 ≤ l ≤ 18	-8 ≤ h ≤ 8 -21 ≤ k ≤ 20 -20 ≤ l ≤ 21
2 θ [°]	55.76	55.68
Temp, [K]	193(2)	193(2)
Refl. collected	12884	12313
Refl. unique	2451	3416
Refl. observed (4σ)	1213	2408
R (int.)	0.0883	0.0458
No. variables	184	244
Weighting scheme ^a x/y	0.1484/0.0459	0.0795/0.3187
GOOF	1.033	1.025
Final R (4σ)	0.0786	0.0500
Final wR2	0.2216	0.1290
Larg. res. peak [e/Å ³]	0.350	0.206

^a $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (xP)^2 + yP$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Compound	34	35
Code	Warc28	Marc4
Chem. formula	C ₁₁ H ₂₀ N Na O ₅ S	C _{23.50} H _{22.50} N _{5.50} Na S
Form. wght.	301.33	437.02
Cryst. size [mm]	0.01 x0.10 x0.50	0.30 x0.40 x0.40
Cryst. system	Orthorhombic	Monoclinic
Space group	<i>Pmn</i> 2 ₁	<i>I</i> 2/ <i>a</i>
a, [Å]	12.087(1)	14.232(5)
b, [Å]	7.2845(9)	9.506(4)
c, [Å]	8.343(1)	36.29(2)
α, [°]	90.00	90.00
β, [°]	90.00	99.156(9)
γ, [°]	90.00	90.00
V, [Å ³]	734.6(2)	4847(4)
Z	2	8
ρ(calcd.), [Mg/m ³]	1.362	1.198
μ [mm ⁻¹]	0.264	0.172
F(000)	320	1832
Index range	-15≤h≤11 -9≤k≤9 -10≤l≤10	-16≤h≤16 -12≤k≤12 -46≤l≤46
2 θ [°]	56.48	58.72
Temp, [K]	193(2)	193(2)
Refl. collected	4159	13877
Refl. unique	1554	4792
Refl. observed (4σ)	1293	2354
R (int.)	0.0384	0.0515
No. variables	94	281
Weighting scheme ^a x/y	0.0416/1.0542	0.0585/0.0000
GOOF	1.035	0.892
Final R (4σ)	0.0549	0.0439
Final wR2	0.1170	0.0938
Larg. res. peak [e/Å ³]	0.419	0.258

^a $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (xP)^2 + yP$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Compound	36	37
Code	Warc25	Warc37
Chem. formula	C ₂₁ H ₄₃ B N Na O ₈ S	C ₁₅ H ₃₁ B N Na O ₆ S
Form. wght.	503.42	387.27
Cryst. size [mm]	0.30 x0.30 x0.30	0.20 x0.30 x0.30
Cryst. system	Triclinic	Orthorhombic
Space group	$P\bar{1}$	$P2_12_12_1$
a, [Å]	9.1572(8)	10.2715(9)
b, [Å]	9.2664(8)	13.391(1)
c, [Å]	9.3535(8)	15.754(1)
α , [°]	89.667(2)	90.00
β , [°]	86.394(2)	90.00
γ , [°]	62.840(1)	90.00
V, [Å ³]	704.5(1)	2166.9(3)
Z	1	4
ρ (calcd.), [Mg/m ³]	1.187	1.187
μ [mm ⁻¹]	0.171	0.196
F(000)	272	832
Index range	-11≤h≤11 -11≤k≤11 -11≤l≤11	-11≤h≤11 -14≤k≤14 -17≤l≤17
2 θ [°]	58.18	46.52
Temp, [K]	183(2)	193(2)
Refl. collected	4157	9645
Refl. unique	2170	3115
Refl. observed (4 σ)	1780	2655
R (int.)	0.0164	0.0557
No. variables	218	227
Weighting scheme ^a x/y	0.0674/0.2171	0.1083/0.8019
GOOF	1.054	1.029
Final R (4 σ)	0.0472	0.0595
Final wR2	0.1288	0.1639
Larg. res. peak [e/Å ³]	0.237	0.493

$$^a w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (xP)^2 + yP; P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

Compound	39	40
Code	Warc32	Warc29
Chem. formula	C ₂₄ H ₅₂ B Li O ₃	C ₂₇ H ₆₂ B ₃ Na ₃ O _{8.64}
Form. wght.	406.41	626.33
Cryst. size [mm]	0.05 x0.20 x0.20	0.10 x0.10 x0.30
Cryst. system	Orthorhombic	Triclinic
Space group	<i>Pna</i> 2 ₁	<i>P</i> $\bar{1}$
a, [Å]	17.281(3)	12.703(1)
b, [Å]	10.177(2)	13.678(2)
c, [Å]	14.989(3)	13.806(2)
α , [°]	90.00	66.858(2)
β , [°]	90.00	63.218(2)
γ , [°]	90.00	69.529(2)
V, [Å ³]	2636.1(9)	1925.0(4)
Z	4	2
ρ (calcd.), [Mg/m ³]	1.024	1.081
μ [mm ⁻¹]	0.063	0.104
F(000)	912	682
Index range	-17 \leq h \leq 17 -10 \leq k \leq 10 -15 \leq l \leq 15	-13 \leq h \leq 16 -16 \leq k \leq 18 -17 \leq l \leq 17
2 θ [°]	42.52	58.02
Temp, [K]	183(2)	193(2)
Refl. collected	9048	11215
Refl. unique	2913	5907
Refl. observed (4 σ)	1288	2668
R (int.)	0.1910	0.0751
No. variables	272	400
Weighting scheme ^a x/y	0.0548/0.0000	0.0731/0.0000
GOOF	0.944	0.938
Final R (4 σ)	0.0741	0.0612
Final wR2	0.1254	0.1275
Larg. res. peak [e/Å ³]	0.176	0.207

^a $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (xP)^2 + yP$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Compound	41	42
Code	Warc34	Warc43
Chem. formula	C ₂₂ H ₄₂ B Li O ₆	C ₂₈ H ₄₄ B N ₂ Na O ₁₀ S ₂
Form. wght.	420.31	666.57
Cryst. size [mm]	0.05 x0.10 x0.20	0.20 x0.20 x0.50
Cryst. system	Monoclinic	Triclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
a, [Å]	9.8850(9)	9.3035(6)
b, [Å]	12.707(1)	13.472(1)
c, [Å]	20.742(2)	14.672(1)
α , [°]	90.00	78.2700(1)
β , [°]	100.358(1)	87.6120(1)
γ , [°]	90.00	75.1770(1)
V, [Å ³]	2562.9(4)	1740.4(2)
Z	4	2
ρ (calcd.), [Mg/m ³]	1.089	1.272
μ [mm ⁻¹]	0.075	0.218
F(000)	920	708
Index range	-10 \leq h \leq 10 -14 \leq k \leq 14 -22 \leq l \leq 20	-12 \leq h \leq 9 -16 \leq k \leq 16 -18 \leq l \leq 18
2 θ [°]	46.50	58.38
Temp, [K]	193(2)	193(2)
Refl. collected	11149	10172
Refl. unique	3516	5338
Refl. observed (4 σ)	2008	3588
R (int.)	0.0636	0.0236
No. variables	281	397
Weighting scheme ^a x/y	0.0800/0.0000	0.0803/0.6382
GOOF	0.985	1.071
Final R (4 σ)	0.0561	0.0538
Final wR2	0.1300	0.1482
Larg. res. peak [e/Å ³]	0.196	0.442

^a $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (xP)^2 + yP$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Compound	43	44
Code	Warc40	Warc48
Chem. formula	C ₂₀ H ₂₇ B Li ₂ O ₇	C ₃₉ H ₇₄ B ₂ N Na O ₈
Form. wght.	404.11	729.60
Cryst. size [mm]	0.20 x0.20 x0.20	0.20 x0.20 x0.20
Cryst. system	Triclinic	Orthorhombic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pmc</i> 2 ₁
a, [Å]	9.5059(9)	10.988(1)
b, [Å]	10.643(1)	11.013(1)
c, [Å]	11.967(1)	17.389(2)
α , [°]	70.656(2)	90.00
β , [°]	72.608(2)	90.00
γ , [°]	82.998(1)	90.00
V, [Å ³]	1089.8(2)	2104.3(4)
Z	2	2
ρ (calcd.), [Mg/m ³]	1.232	1.151
μ [mm ⁻¹]	0.089	0.086
F(000)	428	800
Index range	-11 \leq h \leq 12 -13 \leq k \leq 13 -15 \leq l \leq 13	-10 \leq h \leq 12 -12 \leq k \leq 12 -19 \leq l \leq 19
2 θ [°]	57.64	46.52
Temp, [K]	193(2)	193(2)
Refl. collected	6234	9060
Refl. unique	3276	3084
Refl. observed (4 σ)	2267	2310
R (int.)	0.0216	0.0314
No. variables	277	275
Weighting scheme ^a x/y	0.0809/0.2540	0.1686/0.3734
GOOF	1.032	1.048
Final R (4 σ)	0.0509	0.0728
Final wR2	0.1339	0.2146
Larg. res. peak [e/Å ³]	0.187	0.450

^a $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (xP)^2 + yP$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Compound	43
Code	Warc46
Chem. formula	C ₆₀ H ₁₁₁ B ₂ N ₂ Na ₂ O ₁₂ S ₂
Form. wght.	1184.23
Cryst. size [mm]	0.10 x0.20 x0.30
Cryst. system	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$
a, [Å]	11.793(2)
b, [Å]	16.438(4)
c, [Å]	19.069(4)
α , [°]	67.538(4)
β , [°]	82.468(5)
γ , [°]	85.903(4)
V, [Å ³]	3386(1)
Z	2
ρ (calcd.), [Mg/m ³]	1.162
μ [mm ⁻¹]	0.148
F(000)	1290
Index range	-14≤h≤16 -21≤k≤21 -22≤l≤23
2 θ [°]	58.46
Temp, [K]	193(2)
Refl. collected	19970
Refl. unique	10513
Refl. observed (4 σ)	4444
R (int.)	0.0443
No. variables	766
Weighting scheme ^a x/y	0.1413/0.0000
GOOF	0.900
Final R (4 σ)	0.0715
Final wR2	0.1930
Larg. res. peak [e/Å ³]	0.504

$$^a w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (xP)^2 + yP; P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

G Literaturverzeichnis

- [1] E. Wiberg, *Z. anorg. allg. Chem.* **1930**, 187, 362-368.
- [2] A. Stock, H. Laudenklos, *Z. anorg. allg. Chem.* **1936**, 228, 178-192.
- [3] H. I. Schlesinger, R. T. Sanderson, A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, 61, 3421.
- [4] Gmelin, *Handbuch der anorganischen Chemie* Ergänzungswerk zur 8. Auflage (Band 8) Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, **1973**, 39-41.
- [5] H. I. Schlesinger, H. C. Brown, H. R. Hoekstra, L. R. Rapp, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 76, 199-204.
- [6] R. Hartwimmer, H. Nöth, E. Wiberg, *Z. Naturforsch.* **1955**, 10b, 292-296.
- [7] A. B. Burg, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 3425-3429.
- [8] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1995**, 1010.
- [9] H. I. Schlesinger, H. C. Brown, A. E. Finholt, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 205-209.
- [10] F. Schubert, K. Lang, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 994-1000.
- [11] H. C. Brown, *Boranes in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, London **1972**.
- [12] R. C. Wade, *Sodium Borohydride and its Derivatives*, The Royal Society of Chemistry, Whitstable Litho Ltd., Whitstable, Kent, **1981**, 25-28.
- [13] J. V. Kanth, H. C. Brown, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 1795-1802.
- [14] G. Brauer *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* 2. Band, 3. Auflage, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart **1978**, 790-792.
- [15] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie*, VCH-Verlag, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, **1995**, 977-980.
- [16] H. C. Brown, Y. Choi, S. Narasimham, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 4454-4456.
- [17] S. I. Bakum, S. F. Kuznetsova, N. T. Kuznetsov, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **1994**, 39 (4), 549-550.
- [18] T. C. Waddington, *J. Chem. Soc.* **1958**, 4783-4784.
- [19] Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie* Bd. IV/1d, 2. Teil, 4. Auflage Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York **1981**.
- [20] H. C. Brown, S. Krishnamurthy, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 7159-7161.
- [21] H. C. Brown, S. Krishnamurthy, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 3383-3384.
- [22] M. M. Kreevoy, J. E. C. Hutchins, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 4329-4330.

- [23] R. F. Borch, M. D. Bernstein, H. Dupont-Durst, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2897-2904.
- [24] H.-H. Giese, *Dissertation*, LMU München **1998**.
- [25] M. Ehemann, H. Nöth, G. Schmidt-Sudhoff, *Z. anorg. allg. Chem.* **1972**, *394*, 33-52.
- [26] M. Dionne, S. Hao, S. Gambarotta, *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 1126-1134.
- [27] D. L. Reger, J. E. Collins, M. A. Matthews, A. L. Rheingold, L. M. Liabe-Sands, I. A. Guzei, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6266-6269.
- [28] M. Bremer, *Dissertation*, LMU München **1995**.
- [29] S. Thomas, *Dissertation*, LMU München **1997**.
- [30] A. S. Antsyshkina, G. G. Sadikov, M. A. Porai-Koshits, V. N. Konoplev, A. S. Sizareva, T. A. Silina, übersetzt aus *Koord. Khim.* **1993**, *19*, 596-600.
- [31] T. J. Marks, W. J. Kennelly, J. R. Kolb, L. A. Shimp, *Inorg. Chem.* **1972**, *22*, 2540-2546.
- [32] M. Warchhold, *Diplomarbeit*, LMU München **1998**.
- [33] H.-H. Giese, T. Habereeder, H. Nöth, W. Ponikwar, S. Thomas, M. Warchhold, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4188-4196.
- [34] D. R. Armstrong, W. Clegg, H. M. Colquhoun, J. A. Daniels, R. E. Mulvey, I. R. Stephenson, K. Wade, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 630-632.
- [35] T. A. Halgren, R. J. Anderson, D. S. Jones, W. N. Lipscomb, *Chemical Physics Letters* **1971**, *8*, 547-549.
- [36] H. H. Giese, H. Nöth, H. Schwenk, S. Thomas, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *7*, 941-949.
- [37] H. D. B. Jenkins, K. P. Thakur, *J. Chem. Educ.* **1979**, *56*, 576-577.
- [38] A. Treitl, *Dissertation*, LMU München **1994**.
- [39] M. R. Kopp, B. Neumüller, *Z. Naturforsch.* **1999**, *54b*, 818-820.
- [40] A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Raithby, C. A. Russel, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3265-3266.
- [41] F. E. Hahn, S. Rupprecht, *Z. Naturforsch.* **1991**, *46b*, 143-146.
- [42] J. Ho, Z. Hou, R. J. Drake, D. W. Stephan, *Organometallics* **1993**, *12*, 3145-3157.
- [43] W. Clegg, M. R. J. Elsegood, L. Horsburgh, R. E. Mulvey, M. J. Ross, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 621-631.
- [44] H. Nöth, R. Waldhör, *Z. Naturforsch.* **1998**, *53b*, 1525-1530.
- [45] R. Waldhör, *Dissertation*, LMU München **1997**.

- [46] C. Eaborn, A. Farook, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *Acta Cryst.* **1997**, C53, 1387-1388.
- [47] G. Becker, B. Eschbach, O. Mundt, M. Reti, E. Niecke, K. Issberner, M. Nieger, V. Thelen, H. Nöth, R. Waldhör, M. Schmidt, *Z. anorg. allg. Chem.* **1998**, 624, 469-482.
- [48] H. Riffel, B. Neumüller, E. Fluck, *Z. anorg. allg. Chem.* **1993**, 619, 1682-1684.
- [49] R. Amstutz, J. D. Dunitz, T. Laube, W. B. Scheizer, D. Seebach, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 434-443.
- [50] D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 79-80.
- [51] D. Barr, M. J. Doyle, R. E. Mulvey, P. R. Raithby, D. Reed, R. Snaith, D. S. Wright, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 318-319
- [52] C. P. Rao, A. M. Rao, C. N. R. Rao, *Inorg. Chem* **1984**, 23, 2080-2085.
- [53] F. Gingl, W. Hiller, J. Strähle, *Z. anorg. allg. Chem.* **1991**, 606, 91-96.
- [54] S. Chitsaz, J. Pauls, B. Neumüller, *Z. Naturforsch.* **2001**, 56b, 245-248.
- [55] K. Thiele, H. Görls, W. Seidel, *Z. anorg. allg. Chem.* **1998**, 624, 555-556.
- [56] S. Hao, J.-I. Song, P. Berno, S. Gambarotta, *Organometallics* **1994**, 13, 1326-1335.
- [57] K. W. Henderson, A.R. Kennedy, W. J. Kerr, P. H. Moran, *Acta Cryst.* **1999**, C55, IUC9900078 (Cif-access paper).
- [58] C. L. Raston, B. W. Skelton, C. R. Whitaker, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1988**, 41, 1925-1934.
- [59] C. L. Raston, C. R. Whitaker, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 987-990.
- [60] S. R. Hall, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 4070-4073.
- [61] C. L. Raston, C. R. Whitaker, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1988**, 41, 823-826.
- [62] C. L. Raston, C. R. Whitaker, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1989**, 42, 201-207.
- [63] C. L. Raston, W. T. Robinson, B. W. Skelton, C. R. Whitaker, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1990**, 43, 1163-1173.
- [64] P. F. Durant, P. Piret, M. Van Meerssche, *Acta Cryst* **1967**, 22, 52-57.
- [65] C. L. Raston, B. W. Skelton, C. R. Whitaker, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1988**, 41, 341-349.
- [66] C. L. Raston, C. R. Whitaker, A. H. White, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 163-165.
- [67] W. C. Patalinghug, C. R. Whitaker, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1990**, 43, 635-637.

- [68] B. W. Skelton, C. R. Whitaker, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1990**, *43*, 755-758.
- [69] P. H. Gillier-Pandraud, S. Jamet-Delcroix, *Acta Cryst.* **1971**, *B27*, 2476-2479.
- [70] A. Rabenau, R. Kniep, W. Welzel, *Z. Kristallogr.* **1988**, *183*, 179-191.
- [71] R. Waldhör, *Dissertation*, LMU München **1997**.
- [72] P. v. R. Schleyer, A.-M. Sapse, *Lithium Chemistry – A Theoretical and Experimental Overview*, Wiley-Interscience Publication New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, **1995**.
- [73] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **1976**, *A32*, 751-753.
- [74] G. Rabe, H. W. Roesky, D. Stalke, F. Pauer, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 11-19.
- [75] X. Xie, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2713-2714.
- [76] Y. N. Shevchenko, K. B. Yatsimirskii, S. A. Minkov, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **1985**, *30* (7), 969-973.
- [77] A. I. Gorbunov, P. A. Storozhenko, L. V. Ivakina, B. M. Bulychev, A. I. Gusev, *Dok. Akad. Nauk SSSR* **1985**, *285*, 129-133.
- [78] A. S. Antsyshkina, G. G. Sadikov, M. A. Porai-Koshits, V. N. Konoplev, T. A. Silina, A. S. Sizareva, *Koor. Khim.* **1994**, *20*, 274-278; *Russ. J. Chem.* **1994**, *20*, 259-262.
- [79] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 2. Auflage B. G. Teubner Stuttgart, **1996**, 186-187.
- [80] B. Singaram, T. E. Cole, H. C. Brown, *Organometallics* **1984**, *3*, 1520-1523.
- [81] J. Liu, E. A. Meyers, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 492-502.
- [82] J. Knizek, *Dissertation*, LMU München **1999**.
- [83] R. Bauer, E. Wiberg, *Z. Naturforsch.* **1950**, *5b*, 397.
- [84] B. Bogdanovic, S. Liao, M. Schickardi, P. Sikosky, B. Spliethoff, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 845-846; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 818-819.
- [85] R. Bauer, E. Wiberg, *Z. Naturforsch.* **1952**, *7b*, 58-59.
- [86] R. Hartwimmer, H. Nöth, E. Wiberg, *Z. Naturforsch.* **1955**, *10b*, 292-294.
- [87] H. Nöth, *Z. Naturforsch.* **1982**, *37b*, 1499-1503.
- [88] V. N. Konoplev, T. A. Silina, A. S. Sizareva, *Koord. Khim.* **1988**, *33*, 769-771.
- [89] V. N. Konoplev, V. I. Mikheeva, *Zh. Neorg. Khim.* **1965**, *10*, 2363-2366.
- [90] V. N. Konoplev, T. A. Silina, *Zh. Neorg. Khim.* **1985**, *30*, 1125-1128.
- [91] R. W. Parry, D. R. Shultz, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4-8.
- [92] E. Wiberg, P. Strebel, *Liebigs Ann. Chem.* **1957**, *607*, 9-15.

- [93] M. Dionne, S.Hao, S. Gambarotta, *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 1126-1134.
- [94] Gaussian 98, Revision A.9, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., 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, A. G. Baboul, 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, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [95] A. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [96] C. Lee, W. Yang, R. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- [97] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650-654.
- [98] B. Goldfuss, P. Knochel, L. O. Bromm, K. Knapp, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4302-4305; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 4136-4139.
- [99] A. A. Gorbik, O. P. Carkin, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1985**, *30*, 1711-1714.
- [100] J. D. Dill, P. v. R. Schleyer, J. S. Binkley, J. A. Pople *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6159-6173.
- [101] F. W. Fowler, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1321-1323.
- [102] F. A. Hochstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 305-307.
- [103] F. Bohlmann, *Chem. Ber.* **1952**, *85*, 390-394.
- [104] P.T. Landsbury, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 429-434.
- [105] P.T. Landsbury, J. O. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3537-3538.
- [106] P.T. Landsbury, J. O. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1756-1757.
- [107] P.T. Landsbury, J. O. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2236-2242.
- [108] J.-C. Richter, A. Rossi, *Can J. Chem.* **1972**, *50*, 438-442.
- [109] C. Alvarez-Ibarra, O. Arjona, R. Perez-Ossorio, A. Perez-Rubalcaba, M. L. Quiroga, F. Valdes, *J. Chem. Res.* **1984**, 224-225.
- [110] K. Peter, C. Vollhardt, *Organische Chemie*, Weinheim, Basel, Cambridge, New York **1990**, 1234-1235.
- [111] D. D. Tanner, C.-M. Yang, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1840-1846.

- [112] K. Hensen, A. Lemke, T. Stumpf, M. Bolte, H. Fleischer, C. R. Pulham, R. O. Gould, S. Harris, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4700-4704.
- [113] W. Clegg, L. Dunbar, L. Horsburgh, R. E. Mulvey, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 815-816; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 753-754.
- [114] A. J. De Koning, J. Boersma, G. J. M. Van Der Kerk, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *186*, 159-172.
- [115] J. A. Gardiner, J. W. Collat, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3165-3166.
- [116] K. Soai, A. Ookawa, H. Hayashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 668-669.
- [117] K. Soai, A. Ookawa, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4000-4005.
- [118] J. H. Golden, C. Schreier, B. Singaram, S. M. Williamson, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1533-1535.
- [119] Gmelin, *Handbuch der anorganischen Chemie* Ergänzungswerk zur 8. Auflage (Band 8) Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, **1973**, 173-175.
- [120] Gmelin, *Handbuch der anorganischen Chemie* 8. Auflage Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, **1954**, 220.
- [121] Gmelin, *Handbuch der anorganischen Chemie* Ergänzungswerk zur 8. Auflage (Band 8) Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, **1973**, 63.
- [122] J. Goubeau, H. Lehmann, *Z. anorg. allg. Chem.* **1963**, *322*, 224-238.
- [123] G. W. Gribble, D. C. Ferguson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 535-536.
- [124] K. Yamada, M. Takeda, T. Iwakuma, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I.* **1983**, 265-270.
- [125] S. Yamada, Y. Mori, K. Morimatsu, Y. Ishizu, Y. Ozaki, R. Yoshioka, T. Nakatani, H. Seko, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8586-8590.
- [126] M. Yatagai, T. Ohnuki, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I.* **1990**, 1826-1828.
- [127] J. M. Ramanjulu, M. M. Joullie, *Synth. Commun.* **1996**, *26*, 1379-1384.
- [128] J. Singh, M. Sharma, I. Kaur, G. L. Kad, *Synth. Commun.* **2000**, *30*, 1515-1519.
- [129] M. W. Carlson, J. T. Ciszewski, M. M. Bhatti, W. F. Wesley, A. M. Wilson, *J. Chem. Educ.* **2000**, *77*, 270-271.
- [130] D. G. Egan, K. W. Morse, *Polyhedron* **1982**, *1*, 299-302.
- [131] T. Reetz *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5039-5042.
- [132] T. E. Cole, R. K. Bakshi, M. Srebnik, B. Singaram, H. C. Brown, *Organometallics* **1986**, *5*, 2303-2307.
- [133] A.-C. Malmvik, U. Obenius, U. Henriksson, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 221-223.
- [134] E. Santaniello, P. Ferraboschi, P. Sozzani, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4584-4585.

- [135] E. Santaniello, A. Fiecchi, A. Manzocchi, P. Ferraboschi, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3074-3077.
- [136] Gmelin, *Handbuch der anorganischen Chemie* Ergänzungswerk zur 8. Auflage (Band 8) Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, **1973**, 53-62.
- [137] H. C. Brown, B. Nazer, J. A. Sikorski, *Organometallics* **1983**, *2*, 634-637.
- [138] J. Knizek, *Diplomarbeit*, LMU München **1996**.
- [139] H. C. Brown, E. J. Mead, C. J. Shoaf, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 3616-3620.
- [140] R. Noyori, *Pure and Appl. Chem.* **1981**, *53*, 2315-2322.
- [141] R. Noyori, I. Tomino, M. Yamada, M. Nishizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *100*, 6701-6716.
- [142] H. Nöth, A. Schlegel, M. Suter, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *621*, 231-241.
- [143] D. Kaufmann, R. Boese, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 568-569.
- [144] K. Niedenzu, P. M. Niedenzu, K. R. Warner, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1604-1606.
- [145] B. C. Hui, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3185-3186.
- [146] W. Biffar, H. Nöth, D. Sedlak, *Organometallics* **1983**, *2*, 579-585.
- [147] T. Habereeder, *Dissertation*, LMU München **2000**.
- [148] G. B. Fisher, J. C. Fuller, J. Harrison, S. G. Alvarez, E. R. Burkhardt, C. T. Goralski, B. Singaram, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6378-6385.
- [149] V. D. Aftandilian, H. C. Miller, E. L. Meutterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *83*, 2471-2474.
- [150] F. Klanberg, *Z. anorg. allg. Chem.* **1962**, *316*, 197-207.
- [151] M. Thomann, *Dissertation*, LMU München **1992**.
- [152] A. J. Costoulas, R. L. Werner, *Aust. J. Chem.* **1959**, *12*, 601-612.
- [153] P. W. Schultz, D. L. Ward, A. I. Popov, G. E. Leroi, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18083-18087.
- [154] J. B. Foresman, A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2. Ausgabe; Gaussian Inc. Pittsburg, PA, **1993**, 64.
- [155] G. J. Martin, M. L. Martin, *¹⁵N-Spektroskopie*, Berlin, Heidelberg, New York; Springer Verlag **1981**.
- [156] I. Morishima, A. Mizuno, T. Yonezawa, K. Goto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 1321-1322.
- [157] M.-X. Zhang, P. E. Eaton, R. Gilardi, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 422-426; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 401-404.

- [158] B. Spielvogel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1966**, 765-766.
- [159] R. C. Wade, K. F. Purcell, E. A. Sullivan, J. R. Berscheid, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2146-2150.
- [160] J. Atchekza?, B. Bonnetot, H. Mongeot, S. Boufi, B. Frange, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 2520-2525.
- [161] H. C. Brown, T. P. Stocky, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8218-8226.
- [162] C. A. Brown, S. Krishnamurthy, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *156*, 111-121.
- [163] R. Köster, W. Schüßler, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2259-2262.
- [164] N. A. Bell, H. M. M. Shearer, C. B. Spencer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 711-712.
- [165] N. A. Bell, H. M. M. Shearer, C. B. Spencer, *Acta Cryst.* **1983**, *C39*, 694-698.
- [166] H. Nöth, *Z. Naturforsch.* **1983**, *38b*, 692-695.
- [167] S. J. Andrews, D. A. Robb, A. J. Welch, *Acta Cryst.* **1983**, *C39*, 880-882.
- [168] D. Männig, *Dissertation*, LMU München **1985**.
- [169] M. Rackl, *Dissertation*, LMU München **1998**.
- [170] W. Fraenk, *Dissertation*, LMU München **2001**.
- [171] J. M. Miller, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2384-2388.
- [172] A. Ouassas, J.-C. Duplan, B. Fenet, B. Frange, *Magn. Reson. Chem.* **1990**, *28*, 693-695.
- [173] J. W. Akitt *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* Band 21 Pergamon Press **1989**, 64.
- [174] V. P. Tarasov, V. I. Privalov, G. A. Kirakosyan, Y. A. Buslaev, *Z. Naturforsch.* **1983**, *38b*, 1173-1181.
- [175] H. W. Roesky, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2142-2146.
- [176] K. Eichele, R. E. Wasylshen, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2766-2773.
- [177] S. J. Anderson, R. J. Goodfellow, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 443-444.
- [178] A. J. Carty, S. E. Jacobson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 175-176.
- [179] U. Braun, *Dissertation*, LMU München **2000**.
- [180] A. Schlegel, *Dissertation*, LMU München **1999**.
- [181] H. C. Brown, J. S. Cha, B. Nazer, C. A. Brown, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 549-553.
- [182] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1995**, 1004-1005.

- [183] H. C. Brown, W. S. Park, J. S. Cha, B. T. Cho, C. A. Brown, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 337-342.
- [184] R. O. Hutchins, D. Kandasamy, C. A. Maryanoff, D. Masilamani, B. E. Maryanoff, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 82-91.
- [185] J. E. Wrobel, B. Ganem, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3447-3450.
- [186] H. Nöth, *Habilitationsschrift*, LMU München **1961**.
- [187] R. C. Wade, E. A. Sullivan, J. R. Berschield, K. F. Purcell, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2146-2150.
- [188] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, **1978**, 392.
- [189] A. Lang, *Dissertation*, LMU München **1994**.
- [190] R. J. Barton, D. G. Holah, H. Shengzhi, A. N. Hughes, S. I. Khan, B. E. Robertson, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2391-2395.
- [191] T. Iimori, W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3439-3440.
- [192] C. Bazzicalupi, A. Bencini, A. Bianchi, V. Fusi, P. Paoletti, G. Piccardi, B. Valtancoli, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5622-5631.
- [193] W. J. Hehre, R. Ditchfield, L. Radom, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4796-4801.
- [194] A. L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *17*, 215-221.
- [195] S. G. Bratsch, *J. Chem. Educ.* **1988**, *65*, 223-227.
- [196] T. Habereeder, H. Nöth, K. Severin, M. Warchhold, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3422-3425; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 3225-3228.
- C. Gückel, H. Nöth, M. Warchhold, M. Westerhausen, *Organometallics* **2000**, *19*, 2393-2396.
- M. Krofta, H. Nöth, P. Mayer, M. Warchhold, M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4721-4724.
- C. Aubauer, G. Engelhardt, T. M. Klapötke, H. Nöth, A. Schulz, M. Warchhold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2245-2253.
- W. Fraenk, T. M. Klapötke, B. Krumm, H. Nöth, M. Suter, M. Warchhold, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 4635-4638.
- H. Nöth, N. Makropoulos, H. Piotrowski, M. Warchhold, M. Westerhausen, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *614-615*, 70-73.

- C. Gückel, T. Habereeder, H. Nöth, M. Warchhold, M. Westerhausen, M. Vogt, *Organometallics* **2001**, *20*, 893-899.
- H.-H. Giese, T. Habereeder, J. Knizek, H. Nöth, M. Warchhold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1195-1205.
- W. Niedermayer, H. Nöth, M. Warchhold, N. Wiberg, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *628*, 46-56.
- T. M. Klapötke, H. Nöth, T. Schütt, M. Warchhold, *Z. anorg. allg. Chem.* **2001**, *627*, 81-84.
- T. Bollwein, H. Nöth, M. Warchhold, M. Westerhausen, *Z. anorg. allg. Chem.* **2001**, *627*, 1141-1145.
- A. Hammerl, G. Holl, M. Kaiser, T. M. Klapötke, H. Nöth, U. Ticmanis, M. Warchhold, *Inorg. Chem.* **2001**, in Druck.
- A. Hammerl, G. Holl, M. Kaiser, T. M. Klapötke, P. Mayer, H. Nöth, M. Warchhold, *Z. anorg. allg. Chem.* **2001**, *627*, 1477-1482.
- T. M. Klapötke, H. Nöth, T. Schütt, M. Suter, M. Warchhold, *Z. anorg. allg. Chem.* **2001**, *627*, 1582-1588.
- [197] T. M. Klapötke, H. Nöth, T. Schütt, M. Warchhold, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2197-2198; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 2108-2109.
- [198] B. Gemünd, *Dissertation*, LMU München **2000**.
- [199] W. Fraenk, T. Habereeder, A. Hammerl, T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, H. Nöth, M. Warchhold, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1334-1340.
- [200] W. Niedermayer, *Dissertation*, LMU München **2000**.
- [201] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4907-4917.
- [202] Siemens Industrial Automation, **1995**.
- [203] G. M. Sheldrick, SADABS, Universität Göttingen **1998**.
- [204] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen **1997**.
- [205] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie* VCH Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo **1995**, 395.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Marcus Warchhold
Geburtsdatum 02.05.1973
Geburtsort München

Schulbildung

09.1979 – 07.1983 Grundschule an der Dorfstrasse, Taufkirchen
09.1983 – 07.1992 Gymnasium Unterhaching, Abschluss: Abitur (Note 1.5)

Wehrdienst

10.1992 – 09.1993 Ausbildung zum Luftwaffensicherungs- und Stabsdienstsoldat

Studium

11.1993 – 05.1996 Grundstudium im Fach Chemie an der LMU München
05.1996 Diplomvorprüfung (Note 1.6)
05.1996 – 05.1998 Hauptstudium im Fach Chemie an der LMU München
Nebenfach: Lebensmittelchemie
05.1998 Diplomhauptprüfung (Note 1.3)
06.1998 – 12.1998 Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. Dr. h. c. mult. H. Nöth
Thema: „Ein Beitrag zur Strukturchemie von Lithium- und Natriumborant-Solvaten“
seit 01.1999 Anfertigung einer Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. Dr. h. c. mult. H. Nöth

Berufstätigkeit

06.1998 – 12.1998 Studentische Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der LMU München
seit 01.1999 Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Anorganische Chemie der LMU München