

Derivate des Imidazols, VI^[1]

Stabile Carben-Borane

Norbert Kuhn^{*a}, Gerald Henkel^{a1*1}, Thomas Kratz^a, Jörg Kreutzberg^a, Roland Boese^{b1*+1} und Andreas H. Maulitz^bFachbereich 6 (Chemie) der Universität-Gesamthochschule Duisburg^a,
Lotharstraße 1, D-47048 DuisburgInstitut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule Essen^b,
Universitätsstraße 3–5, D-45117 Essen

Eingegangen am 16. März 1993

Key Words: Imidazol-2-ylidene-Borane adducts / Calculations, ab initio / Borane-Imidazol-2-ylidene adductsImidazole Derivatives, VI^[1]. – Stable Carbene Boranes

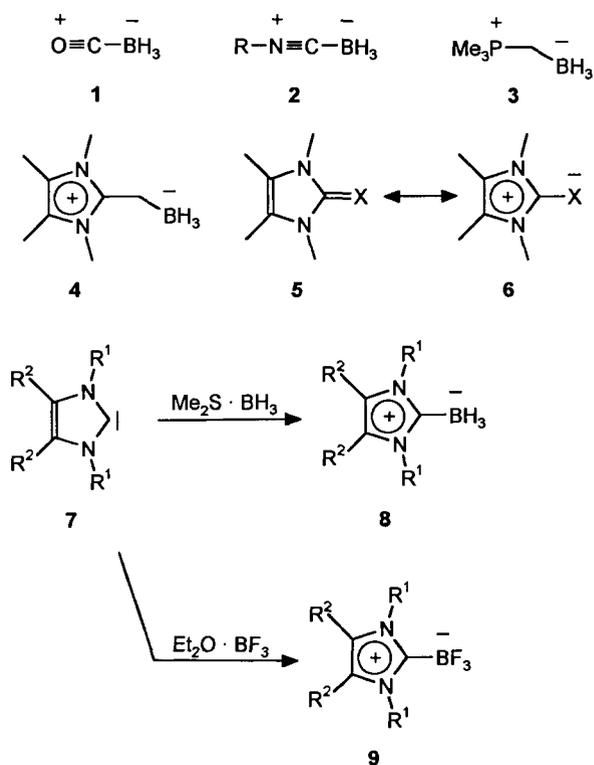
Stable imidazol-2-ylidene-borane adducts **8** and **9** are obtained from 1,3,4,5-tetraalkylimidazol-2-ylidenes **7** and $\text{Me}_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ or $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$. An X-ray structure analysis of **8b** has been performed. An ab initio calculation [MP2(fu)/6-31G**] reveals

a low energy difference between two rotamers. The bond orders of the cyclic bonds imply only a minor π interaction between the N–C–N and the C–C fragment.

Addukte des Borans mit elektroneutralen Kohlenstoff-Basen sind selten. Den schon länger bekannten Verbindungen **1**–**3**^[2–4] konnten wir kürzlich den Komplex eines „ylidischen“ Olefins **4** zur Seite stellen^[5]. Carbene weisen als Liganden in Komplexverbindungen für gewöhnlich Akzeptoreigenschaften auf^[6] und sind deshalb meist schlechte Koordinationspartner für elektronenarme Zentren; dies macht den bislang fehlenden Nachweis der Existenz von Carben-Boranen begreiflich. Die wegweisenden Arbeiten von Wanzlick^[7] über nucleophile Carbene haben mit der Isolierung eines stabilen Imidazol-2-ylidens^[8] durch Arduengo eine ungeahnte Aktualisierung erfahren^[9]. Die mittlerweile bequem und mit beträchtlicher Variationsbreite der Substituenten^[10,11] zugängliche Substanzklasse hat den seit langem bekannten Metallkomplexen^[12] in kürzester Zeit eine Reihe von Addukten **5** und **6** beigefügt (X = Se^[1], Te^[13], CH₂^[5], CS₂^[14], IC₆F₅^[15]). Der kürzlich bekannt gewordenen Koordination von 1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden an das AlH₃-Fragment^[16] wollen wir die Boran-Addukte **8** gegenüberstellen.

Synthese und Eigenschaften der Carben-Borane **8a–c** und **9**

Der nucleophile Charakter der Imidazol-2-ylidene **7** erübrigt für diese Carbene im Falle der Addukt-Bildung die in den Metall-Komplexen^[12] bekannte „klassische“ Rückbindung und ermöglicht somit die Anbindung auch elektronenarmer Fragmente. Tatsächlich sind durch Umsetzung von **7a–c**^[11] mit $\text{Me}_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ die Carben-Borane **8a–c** als farblose, kurzzeitig luftstabile Feststoffe in sehr guten Ausbeuten zugänglich. Hierin läßt sich die B–C-Bindung unter präparativen Bedingungen nicht mehr thermisch spalten; **8a** und **8b** sind unzersetzt sublimierbar.

 $\text{R}^1 = \text{Me}$ (a), Et (b), *i* Pr (c) $\text{R}^2 = \text{Me}$

Verschiebungswerte und Kopplungen in den ¹H-NMR-Spektren von **8a–c** (vgl. Exp. Teil) entsprechen der Erwartung und sind gegenüber den Daten der Carbene **7a–c**^[11] nicht signifikant verändert. Die chemische Verschiebung für die Signale von C-4,5 im ¹³C-NMR-Spektrum von **8a** gestattet eine Einordnung in die Reihe bekannter Derivate des

[*1] Kristallstrukturanalyse. – [+*1] Ab-initio-Berechnungen.

1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-ylidens **7a** · E; E = CH₃⁺ ($\delta = 126.34$)^[17] \cong Te ($\delta = 126.34$)^[13] > W(CO)₅ ($\delta = 125.39$)^[18] > BH₃ ($\delta = 122.19$) > Se ($\delta = 121.94$)^[1] > S ($\delta = 120.70$)^[11] > CH₂ ($\delta = 114.33$)^[5]. Die Abfolge, in die sich auch der für **7a** selbst beobachtete Wert ($\delta = 122.55$)^[11] einfügt, legt eine Zuordnung nach dem relativen Gewicht der Resonanzformeln **5** und **6** nahe; hier erwarten wir für das Imidazolium-Ion den kleinsten, hingegen für die Methylen-Verbindung den höchsten Beitrag von **5** zur Beschreibung der Bindungssituation. Jedoch ist angesichts der geringen Verschiebungsdifferenzen sowie der vielfältigen Einflußnahme auf die chemische Verschiebung sp²-hybridisierter C-Atome^[19] Zurückhaltung bei der Interpretation geboten. Für C-2 wird mit $\delta \cong 167$ gegenüber den Carbenen **7** eine drastische Hochfeldverschiebung von ca. 45 ppm beobachtet. Ein Vergleich mit den Daten der zuvor erwähnten Addukte **7a** · E zeigt hier erwartungsgemäß infolge des Wechsels der Bindungspartner am beobachteten Atom beträchtliche Differenzen; die Gegenüberstellung von **8a** ($\delta = 167.32$) und dem hierzu isoelektronischen Pentamethylimidazolium-Ion^[17] ($\delta = 143.90$) zeigt den Einfluß der Elektronegativität auf die Verschiebung, die offenkundig jedoch noch von anderen Faktoren gestaltet wird. Die Kopplungskonstante ¹J(¹¹B, ¹³C) von ca. 50 Hz ist für die Anbindung sp²-hybridisierten Kohlenstoffs an tetraedrische Borzentren charakteristisch und wird beispielsweise auch für das Tetraphenylborat-Ion gefunden^[20].

In den ¹¹B-NMR-Spektren entspricht die chemische Verschiebung der Erwartung für tetraedrisch koordiniertes Bor^[21]; die Signallage bei $\delta \approx -35$ wird analog in den Ylid-Addukten **3**^[4] und **4**^[5] beobachtet und ist zwischen den Verschiebungsbereichen der Addukte R₃N · BH₃ und R₃P · BH₃ angesiedelt. Die Kopplungskonstante ¹J(¹H, ¹¹B) ist mit ca. 86 Hz gegenüber entsprechenden Daten der Amin- und Phosphan-Borane^[21] jedoch deutlich verringert. Insgesamt verweisen die ¹¹B-NMR-Daten von **8** auf eine deutliche Parallele zu den Monoaryltetrahydroboraten^[22,23] { [PhBH₃]⁻; $\delta = -26.4$, ¹J(¹H, ¹¹B) = 76 Hz^[23] }, als deren elektroneutrale Verwandte sie aufgefaßt werden können.

Analog zu **8a** wird durch Umsetzung von 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (**7a**) mit Et₂O · BF₃ das Trifluorboran-Addukt **9** in farblosen luftstabilen Kristallen erhalten. ¹H- und ¹³C-NMR Daten (C-2-Signal wird, wie auch bei **8**, bei Raumtemperatur nicht beobachtet) zeigen zu **8a** nur geringe Differenzen (vgl. Exp. Teil). Die chemische Verschiebung im ¹¹B-NMR-Spektrum liegt mit $\delta = 1.48$ im Normbereich der BF₃-Addukte^[21]. Die Kopplungskonstante ¹J(¹¹B, ¹⁹F) ist mit 37.6 Hz gegenüber der in Methylenphosphoran-Addukten^[24] um ca. 15 Hz reduziert.

Struktur von 2-Boran-1,3-diethyl-4,5-dimethylimidazolin (**8b**)

Über BH₃-Addukte neutraler Kohlenstoff-Basen liegen nur wenige experimentelle Strukturbestimmungen vor^[3,25,26]. Dies hat uns zur Durchführung einer Kristallstrukturanalyse von **8** veranlaßt. Zur Vermeidung von Störungen durch Fehlordnung, wie sie bei der Strukturbestimmung des Pentamethylimidazolium-Ions^[17] wie auch von Komplexen des Pentamethylpyrrols^[27] sowie des Trihydro(2,3,4,5-tetrame-

thylpyrrolyl)borat-Ions^[28] beobachtet wurden, haben wir uns für die Diethyl-Verbindung **8b** entschieden. Die gute Kristallqualität hat hierbei auch die röntgenographische Bestimmung der Wasserstoffatom-Lagen gestattet (Abb. 1).

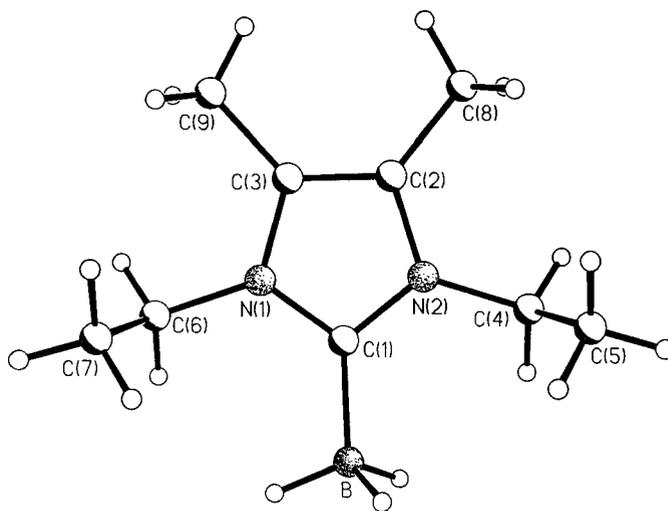


Abb. 1. Ansicht von C₉H₁₉BN₂ (**8b**) im Kristall; ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: C(1)–N(2) 1.352(2), N(2)–C(2) 1.393(2), C(2)–C(3) 1.350(2), C(3)–N(1) 1.393(2), N(1)–C(1) 1.352(2), C(1)–B 1.603(3), N(2)–C(4) 1.471(2), C(2)–C(8) 1.494(2), C(3)–C(9) 1.487(2), N(1)–C(6) 1.472(2); N(1)–C(1)–N(2) 104.7(1), C(1)–N(2)–C(2) 111.2(1), N(2)–C(2)–C(3) 106.5(1), C(2)–C(3)–C(1) 106.5(1), C(3)–N(1)–C(1) 111.1(1)

Wie erwartet bildet **8b** einen planaren Fünfring, dessen Ebene in guter Näherung sämtliche hieran gebundenen Atome enthält. Die Ringgeometrie weist, wie auch in Imidazol^[29] beobachtet, eine deutliche Alternanz der Bindungslängen auf^[30]. Hierbei ist die dem ursprünglichen Carben-Kohlenstoff C1 gegenüberliegende Bindung C2–C3 mit 1.350(2) Å in den Bereich der Doppelbindung verkürzt, während die hieran angrenzenden Bindungen C2–N2 und C3–N1 [1.393(2) Å] im Bereich der formalen Einfachbindung liegen; demgegenüber sind die verbleibenden Abstände C1–N2 [1.352(2) Å] deutlich verkürzt. Der Winkel N1–C1–C2 ist mit 104.7(1)° gegenüber dem Innenwinkel des gleichseitigen Fünfecks deutlich reduziert und unterbietet auch die Innenwinkel an C2 und C3 [106.5(1)°]; dies kann unter Anwendung des VSEPR-Konzepts^[31] mit den Elektronegativitäten der beteiligten Elemente begründet werden.

Die exozyklischen C–C- und N–C-Bindungen entsprechen der Erwartung [C2–C8 1.494(2), C3–C9 1.487(2), N1–C6 1.472(2), N2–C4 1.471(2) Å]. Der Abstand C1–B ist mit 1.603(3) Å gegenüber OC–BH₃ (1.534 Å)^[25] bzw. CH₃NC–BH₃ (1.566 Å)^[3] deutlich aufgeweitet, wird jedoch von dem im Methylenphosphoran-Komplex **3** gefundenen Wert [1.655(11) Å]^[26] übertroffen; dies zeigt eindeutig die Abhängigkeit der Bindungslänge vom s-Anteil in der Hybridisierung des beteiligten Kohlenstoff-Atoms unabhängig von der chemischen Stabilität der Bindung. Innerhalb des BH₃-Substituenten ist der Abstand vom Boratom zum den Ethylsubstituenten zugewandten Wasserstoffatom mit

1.12(2) Å gegenüber den anderen B–H-Bindungen [1.11(2) Å] im Rahmen der Standardabweichung identisch; die durchschnittliche Bindungslänge (1.113 Å) ist gegenüber den aus Mikrowellenspektren gewonnenen Daten von **1**^[25] und **2** (R = Me)^[31] (ca. 1.22 Å) deutlich verkürzt. Die Geometrie am Borzentrum zeigt hierbei nur mäßige Abweichungen von der des idealen Tetraeders [H1–B–H2 106(1), H1–B–H3 111(1), H2–B–H3 109(1), C1–B–H1 109(1), C1–B–H2 111(1), C1–B–H3 112(1)°]. Im Zusammenhang mit der Orientierung der BH₃-Gruppe ist die *syn*-Stellung der Ethyl-Substituenten zu sehen, deren Geometrie keine Besonderheiten aufweist [N1–C6 1.472(2), N2–C4 1.471(2), C4–C5 1.512(2), C6–C7 1.509(3) Å, N1–C6–C7 112.1(1), N2–C4–C5 112.9(1)°].

Zum Vergleich haben wir eine AM1-Berechnung^[32] von **8b** durchgeführt; diese bestätigt die *syn*-Anordnung der Ethylsubstituenten als Energieminimum, zeigt jedoch bezüglich der ringständigen Bindungslängen deutliche Abweichungen vom experimentellen Befund in Richtung auf eine stärkere Angleichung sowie eine gegenüber dem experimentellen Befund deutlich verkürzte B–C-Bindung (C1–B 1.579, C1–N1 1.387, N1–C3 1.417, C2–C3 1.398 Å; Bezifferung entsprechend Abb. 1). Da der Fehler bei vergleichenden MNDO-Berechnungen^[33] ebenfalls auftritt, liegt hier vermutlich ein Defizit in der Genauigkeit der auf dem NDDO-Formalismus^[34] basierenden Parametrisierung von MNDO bzw. AM1 vor.

Eine Gegenüberstellung der aus Beugungsdaten ermittelten Struktur^[35] des Carbens **7b** zeigt, abgesehen von einer deutlichen Aufweitung des Winkels an C1 durch Koordination an das BH₃-Fragment, keine wesentliche Veränderung der Ringgeometrie [N1–C1 1.371(1), N1–C2 1.406(1), C2–C2' 1.365(1) Å, C1–N1–C2 113.2(1), N1–C1–N1' 101.9(1), N1–C2–C2' 105.8(1)°; Bezifferung analog zu Abb. 1, das Molekül liegt auf einer kristallographischen C₂-Achse].

Ab-initio-Berechnungen

Zur Bestimmung der nicht durch das Kristallfeld gestörten Geometrie des 2-Boranimidazolins (**8**; R¹ = R² = H) wurden Ab-initio-Berechnungen durchgeführt. Darüber hinaus wurde auch die Geometrie des Alkylderivates **8b** optimiert, um Substituenteneinflüsse abzuschätzen. Alle Optimierungen des Grundkörpers (**8**) wurden mit dem Programm Gaussian 92^[36], die Optimierungen des 2-Boran-1,3-diethyl-4,5-dimethylimidazolins (**8b**) mit dem Programm Spartan 2.0^[37] durchgeführt. Sowohl bei der Hartree-Fock- als auch bei den MP2-Optimierungen wurde der Basissatz 6-31G**^[38] benutzt.

Geometricoptimierungen verschiedener Konformere und Frequenzberechnungen auf HF-Niveau ergaben ein Energieminimum für das 2-Boranimidazolin, bei dem eine B–H-Bindung der Borylgruppe senkrecht (axial) zur Ebene des Imidazolringes steht. Der Fünfring zeigt sowohl auf HF- als auch auf MP2-Niveau keine signifikante Abweichung von der Planarität. Die B–C-Bindung steht in einem Winkel von 2.4° zur Ebene des Imidazolringes, wodurch das Boratom mit einem Abstand von 0.077 Å in Richtung des axialen

Boryl-H-Atoms aus der Ringebene verschoben ist (MP2/6-31G**). Den Grund hierfür sehen wir in einer Wechselwirkung der axialen B–H-Bindung mit dem π-System des N–C–N-Ring-Fragmentes.

Die Daten der HF/6-31G**- und MP2/6-31G**-optimierten Geometrie des 2-Boranimidazolin-Grundkörpers sowie die entsprechenden HF/6-31G**-optimierten Daten des Alkylderivates **8b** sind in Tab. 1 zum Vergleich den experimentell ermittelten Werten des Derivates **8b** gegenübergestellt. Die Bindungsabstände von **8** bzw. **8b** und die Löwdin-Bindungsordnungen^[39] von **8b** (B–C 0.96, C2–N 1.42, C4–N 1.16, C4–C5 1.68) sprechen für eine nicht völlige Delokalisierung der π-Elektronen im Imidazolring. Die Stickstoffatome donieren mit ihrem „lone pair“ in ein unbesetztes Orbital an C2 mit entsprechender Symmetrie. Dieses N–C–N-π-System zeigt nur mäßige Wechselwirkung mit dem C4–C5-π-System. Dieser Umstand spiegelt sich auch im HOMO des Moleküls wider, welches eine Knotenebene besitzt, die senkrecht zur Ringebene durch die N1–C5- bzw. N3–C4-Bindung verläuft. Die B–C-Bindung wird von Elektronen des C2-Kohlenstoffatoms im Sinne einer Donor-Akzeptor-Bindung realisiert.

Tab. 1. Berechnete und experimentell ermittelte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]^[a]

	(8) (R ¹ =R ² =H)		(8b)	
	HF/6-31G**	MP2/6-31G**	HF/6-31G**	exp. ^[b]
B-C1	1.6277	1.5993	1.6404	1.603(3)
C1-N1 / C1-N2	1.3316	1.3518	1.3365	1.352(2)
N1-C3 / N2-C2	1.3849	1.3806	1.3937	1.393(2)
C2-C3	1.3338	1.3659	1.3387	1.350(2)
N1-C1-N2	104.5	103.2	105.8	104.7(1)
C1-N1-C3 / C1-N2-C2	111.6	112.6	110.6	111.2(1)
N1-C3-C2 / N2-C2-C3	---	---	112.6	112.9(1)

^[a] Bezifferung gemäß Abb. 1. — ^[b] Gemittelter Wert.

Wie schon aus anderen Berechnungen an Donor-Akzeptor-Bindungen mit Bor als Bindungspartner bekannt ist, wird der Bindungsabstand im Rahmen der Hartree-Fock-Näherung überbestimmt^[40]. Bessere Abstände, im Vergleich zu experimentellen Werten, werden jedoch erst durch Berücksichtigung der Elektronenkorrelation im Rahmen störungstheoretischer Ansätze höherer Ordnung erhalten, da bei MP2-Optimierung kürzere Bindungsabstände berechnet werden als die im Experiment ermittelten. Unter diesem Gesichtspunkten sind auch die Werte der MP2-Optimierung an 2-Boranimidazolin zu betrachten. Von Optimierungen mit darüber hinausgehender Berücksichtigung der Elektronenkorrelation (MP3, CI, etc.) haben wir wegen des erheblichen Zeitaufwandes abgesehen.

Der durch die Ab-initio-Berechnungen an 2-Boran-1,3-diethyl-4,5-dimethylimidazolin (**8b**) gut reproduzierbare NCC-Winkel innerhalb der Ethylsubstituenten [HF/6-31G**: 112.6°, exp.: 112.9(1)°] liegt in dem durch Hyperkonjugation^[41] zu erwartenden Bereich.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert. Wir danken Dipl.-Ing. *W. Riemer, K. Schucht* und *J. Bitter* (Mülheim a.d. Ruhr) für hilfreiche NMR-Messungen.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt. Die Imidazol-2-ylidene **7a–c** wurden nach Literaturangaben^[11] erhalten. — NMR: Bruker AM 400 (¹H, ¹³C-NMR), Bruker WP 80 (¹¹B, ¹³C, ¹⁹F-NMR), Jeol PMX 60 SI (¹H-NMR).

Röntgenstrukturanalyse von 8b^[42]: Siemens-P4RA-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K_α-Strahlung (λ = 0.71073 Å), Graphitmonochromator, Drehanodengenerator, Szintillationszähler, empirische Absorptionskorrektur, SHELXTL-PLUS-Programme, Direkte Methoden, Kleinste-Quadrat-Verfeinerung; C₉H₁₉BN₂ (166.07), 150 K, monoklin, P2₁/c, a = 8.337(1), b = 8.651(1), c = 14.328(3) Å, β = 96.51(1)°, V = 1027 Å³, Z = 4, D_x = 1.074 g · cm⁻³, μ(Mo-K_α) = 0.06 mm⁻¹, Transmissionsbereich 0.987–0.961, Kristalldimensionen ca. 0.57 × 0.46 × 0.38 mm, ω-Scan, 2Θ_{max} = 54°, 2237 unabhängige Reflexe, R (R_w) = 0.0440 (0.0445) für 1632 beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)], 186 Variable, Schweratome anisotrop, H-Atome isotrop verfeinert, ein Skalierungsfaktor, ein Extinktionsparameter.

2-Boran-1,3,4,5-tetramethylimidazolin (8a): Eine Lösung von 0.51 g (4.07 mmol) **7a** in 30 ml Tetrahydrofuran wird bei 0°C mit 0.39 ml (4.07 mmol) Me₂S · BH₃ versetzt und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Ausb. nach Umkristallisation aus Toluol/Pentan bei -78°C: 0.54 g (96%), farblose Kristalle. Schmp. 138°C. — ¹H-NMR (C₇D₈, -50°C, 400.14 MHz): δ = 3.50 (s, 6H, 1,3-CH₃), 2.04 (s, 6H, 4,5-CH₃). — ¹¹B-NMR (CD₂Cl₂, Et₂O · BF₃ ext., 25.71 MHz): δ = -34.94 (q, ¹J = 86.3 Hz). — ¹³C-NMR (C₇D₈, -50°C, 100.62 MHz): δ = 167.32 (q, C-2, ¹J = 51.5 Hz), 122.85 (C-4,5), 32.11 (1,3-CH₃), 8.53 (4,5-CH₃). — C₇H₁₅BN₂ (138.05): ber. C 60.90, H 10.97, N 20.30; gef. C 61.04, H 10.82, N 20.18.

2-Boran-1,3-diethyl-4,5-dimethylimidazolin (8b): 0.71 g (4.64 mmol) **7b**, 0.44 ml (4.64 mmol) Me₂S · BH₃, sonst wie bei **8a**. Ausb. 0.70 g (91%), farblose Kristalle, Schmp. 92°C. — ¹H-NMR (C₇D₈, -50°C, 400.14 MHz): δ = 3.98 (q, 4H, CH₂CH₃, ³J = 6.5 Hz), 2.06 (s, 6H, 4,5-CH₃), 1.17 (t, 6H, CH₂CH₃). — ¹¹B-NMR (CD₂Cl₂, Et₂O · BF₃ ext., 25.71 MHz): δ = -35.13 (q, ¹J = 86.2 Hz). — ¹³C-NMR (C₇D₈, -50°C, 100.62 MHz): δ = 166.59 (q, C-2, ¹J = 49.3 Hz), 122.19 (C-4,5), 39.99 (CH₂CH₃), 14.76 (CH₂CH₃), 8.21 (4,5-CH₃). — C₉H₁₉BN₂ (166.1): ber. C 65.07, H 11.55, N 16.87; gef. C 65.28, H 11.32, N 17.09.

2-Boran-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazolin (8c): 0.92 g (5.09 mmol) **7c**, 0.49 ml (5.09 mmol) Me₂S · BH₃, sonst wie bei **8a**. Ausb. 0.88 g (89%), farblose Kristalle, Schmp. 155°C. — ¹H-NMR (C₇D₈, -50°C, 400.14 MHz): δ = 5.33 [sept, 2H, CH(CH₃)₂, ¹J = 6.8 Hz], 2.14 (s, 6H, 4,5-CH₃), 1.32 [d, 12H, CH(CH₃)₂]. — ¹¹B-NMR (CD₂Cl₂, Et₂O · BF₃ ext., 25.71 MHz): δ = -34.12 (q, ¹J = 86.4 Hz). — ¹³C-NMR (C₇D₈, -50°C, 100.62 MHz): δ = 166.99 (q, C-2, ¹J = 55.2 Hz), 123.45 (C-4,5), 49.39 [CH(CH₃)₂], 20.71 [CH(CH₃)₂], 10.18 (4,5-CH₃). — C₁₁H₂₃BN₂ (194.2): ber. C 68.04, H 11.96, N 14.43; gef. C 68.22, H 11.67, N 14.78.

2-Trifluorboran-1,3,4,5-tetramethylimidazolin (9): 0.51 ml (4.07 mmol) Et₂O · BF₃, sonst wie bei **8a**, farblose Kristalle. — ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 60 MHz): δ = 3.71 (s, 6H, 1,3-CH₃), 2.14 (s, 6H, 4,5-CH₃). — ¹¹B-NMR (CD₂Cl₂, Et₂O · BF₃ ext., 25.71 MHz): δ = 1.48 (q, ¹J = 37.6 Hz). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 20.15 MHz): δ = 125.70 (C-4,5), 32.76 (1,3-CH₃), 8.54 (4,5-CH₃), C-2 nicht beobachtet. — ¹⁹F-

NMR (CD₂Cl₂, C₆F₆ ext., 75.39 MHz): δ = -139.41 (q, ¹J = 37.4 Hz). — C₇H₁₂BF₃N₂ (192.0): ber. C 43.78, H 6.31, N 14.59; gef. C 43.47, H 6.11, N 14.44.

- ^[1] V. Mitteilung: N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, *Z. Naturforsch., Teil B*, im Druck.
- ^[2] A. B. Burg, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 780–787; J. Carter, R. W. Parry, *ibid.* **1965**, *87*, 2354–2358.
- ^[3] J. F. Stevens, Jr., J. W. Bevan, R. F. Curl, Jr., R. A. Geanagel, M. Grace Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1442–1445.
- ^[4] H. Schmidbaur, G. Müller, G. Blaschke, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1480–1486.
- ^[5] N. Kuhn, H. Bohnen, J. Kreutzberg, D. Bläser, R. Boese, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, im Druck.
- ^[6] Übersicht: K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, **1983**.
- ^[7] H. W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 129–134; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 75–80.
- ^[8] A. J. Arduengo, III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- ^[9] Vgl. hierzu M. Regitz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 961–963; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 674–676.
- ^[10] A. J. Arduengo, III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530–5534.
- ^[11] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561–562.
- ^[12] H. W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 141; K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42–P43; K. Öfele, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 936; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 916–917; K. Öfele, M. Herberhold, *ibid.* **1970**, *82*, 775–776; **1970**, *9*, 739–740; H.-J. Schönherr, H.-W. Wanzlick, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 177–179 bzw. 1037–1046; C. G. Kreiter, K. Öfele, G. W. Wieser, *ibid.* **1976**, *109*, 1749–1758; K. Öfele, E. Roos, M. Herberhold, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1976**, *31b*, 1070–1077.
- ^[13] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2047–2049, nachstehend.
- ^[14] N. Kuhn, G. Henkel, H. Bohnen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ^[15] A. J. Arduengo, III, M. Kline, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9704–9705.
- ^[16] A. J. Arduengo, III, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9724–9725.
- ^[17] N. Kuhn, G. Henkel, J. Kreutzberg, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1991**, *46b*, 1706–1712.
- ^[18] T. Kratz, Diplomarbeit, Universität-Gesamthochschule Duisburg, **1992**.
- ^[19] Vgl. hierzu H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme, Stuttgart, **1984**.
- ^[20] J. D. Odum, L. W. Ball, P. D. Ellis, *Org. Magn. Reson.* **1974**, *6*, 360.
- ^[21] Vgl. hierzu *NMR, Grundlagen und Fortschritte* in Bd. 14 (Eds.: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld) von H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer, Berlin, **1978**.
- ^[22] E. Witberg, J. E. F. Evans, H. Nöth, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1958**, *13b*, 265–266; W. Biffar, H. Nöth, D. Sedlak, *Organomet.* **1983**, *2*, 579–585.
- ^[23] B. Singaram, T. E. Cole, H. C. Brown, *Organomet.* **1984**, *3*, 774–777.
- ^[24] E. Fluck, H. Bayha, G. Heckmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *421*, 1–8.
- ^[25] A. C. Venkatacher, R. C. Taylor, R. L. Kuczkowski, *J. Mol. Struct.* **1977**, *38*, 17–23.
- ^[26] H. Schmidbaur, G. Müller, B. Milewski-Mahrla, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 2575–2578.
- ^[27] N. Kuhn, E.-M. Horn, E. Zauder, D. Bläser, R. Boese, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 572–573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 579–580.
- ^[28] N. Kuhn, E.-M. Horn, R. Boese, N. Augart, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 354–355; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 342–344.
- ^[29] Vgl. hierz M. R. Grimmett in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (Eds.: A. R. Katritzky, C. W. Rees), Bd. 5, Pergamon Press, Oxford, **1984**.
- ^[30] Die auf Grund einer ähnlichen Ringgeometrie für Imidazolin-2-thione postulierte Lokalisierung einer Doppelbindung in 4,5-Stellung ist Gegenstand kritischer Kommentare, vgl. hierzu^[30a] C. B. Ansell, D. M. Forkey, D. W. Moore, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 56–57. —^[30b] M. Schofield, M. R. Grimmett,

- B. R. T. Kenn, *The Azoles*, Cambridge Academic Press, Cambridge, 1976.
- ^[31] Vgl. hierzu J. E. Huheey, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 1988.
- ^[32] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902–3909; *Quantum Chemistry Program Exchange*, MOPAC 6.0, QCPE Version #455, J. J. P. Stewart.
- ^[33] M. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4899–4907; 4907–4917.
- ^[34] M. J. S. Dewar, J. A. Hashmall, C. G. Venier, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1953–1957; D. Cremer, J. A. Pople, *ibid.* **1975**, *97*, 1358–1367.
- ^[35] D. Bläser, R. Boese, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ^[36] *Gaussian 92*, Revision C, M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1992.
- ^[37] SPARTAN, version 2.0, Wavefunction, Inc., 18401 Von Karman, #210 Irvine, CA 92715 USA.
- ^[38] W. J. Herle, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257–2261; J. S. Binkley, *ibid.* **1977**, *66*, 879–880.
- ^[39] P. O. Löwdin, *Phys. Rev.* **1955**, *97*, 1474–1489.
- ^[40] M. Bühl, P. v. R. Schleyer, R. Boeser, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1179–1180; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1160–1161.
- ^[41] R. Boeser, D. Bläser, N. Niederprüm, M. Nüsse, W. A. Brett, P. von R. Schleyer, M. Bühl, N. J. R. van Eikema Hommes, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 356–358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 314–316.
- ^[42] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57605, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[86/93]