

Julius-Maximilians-Universität

Würzburg

**DARSTELLUNG NEUER BORHETEROCYCLEN
DURCH UMSETZUNG VON BOROLEN
MIT 1,3-DIPOLAREN REAGENZIEN**

*Dissertation zur Erlangung
des naturwissenschaftlichen Doktorgrades*

Lisa Mailänder

Würzburg 2015

**DARSTELLUNG NEUER BORHETEROCYCLEN
DURCH UMSETZUNG VON BOROLEN
MIT 1,3-DIPOLAREN REAGENZIEN**

Dissertation zur Erlangung
des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der
Julius-Maximilians-Universität Würzburg



vorgelegt von

Lisa Mailänder

aus

Bad Mergentheim

Würzburg 2015

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am:

22.10.2015

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig

2. Gutachter: Prof. Dr. Frank Breher

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig

2. Prüfer: Prof. Dr. Frank Breher

3. Prüfer: Prof. Dr. Tobias Hertel

4. Prüfer: Prof. Dr. Maik Finze

5. Prüfer: Prof. Dr. Jürgen Seibel

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums:

05.02.2016

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Meiner
Familie

*You, who are on the road, must have a code that you can live by.
And so become yourself because the past is just a goodbye.
Teach your children well, their father's hell did slowly go by,
And feed them on your dreams, the one they picked, the one you'll know by.*

Graham Nash

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von September 2012 bis Juni 2015 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter der Anleitung von *Prof. Dr. Holger Braunschweig* durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit wurde teilweise veröffentlicht unter:

Antiaromaticity to Aromaticity: From Boroles to 1,2-Azaborinines by Ring Expansion with Azides

Holger Braunschweig,* Christian Hörl, Lisa Mailänder, Krzysztof Radacki, Johannes Wahler
Chemistry - A European Journal **2014**, *20*, 9858–9861.

Formation of BN Isosteres of Azo Dyes by Ring Expansion of Boroles with Azides

Holger Braunschweig,* Mehmet Ali Celik, Florian Hupp, Ivo Krummenacher, Lisa Mailänder
Angewandte Chemie **2015**, *127*, 6445–6449; *Angewandte Chemie International Edition*, **2015**, *54*, 6347–6351.

O,N,B-containing eight-membered heterocycles by ring expansion of boroles with nitrones

Holger Braunschweig,* Ivo Krummenacher, Lisa Mailänder, Florian Rauch
Chemical Communications **2015**, *51*, 14513–14515.

Ring Expansions of Boroles with Diazo Compounds: Steric Control of C or N Insertion and Aromatic/Nonaromatic Products

Holger Braunschweig,* Florian Hupp, Ivo Krummenacher, Lisa Mailänder, Florian Rauch
DOI: 10.1002/chem.201503048.

1,2-Azaborinins by Ring Expansion of Boroles: Synthesis, Properties and Mechanistic Studies

Holger Braunschweig,* Mehmet Ali Celik, Florian Hupp, Hauke Kelch, Ivo Krummenacher, Lisa Mailänder, Annika Ruppert
Manuskript in Erstellung

A Neutral, Zwitterionic Spiro radical on the Basis of the Borole Framework

Holger Braunschweig,* Ivo Krummenacher, Lisa Mailänder, Alfredo Vargas
Manuskript in Erstellung

Danksagung

Zu allererst geht ein besonderer Dank an **Prof. Dr. Holger Braunschweig** für die Möglichkeit meine Promotion in seiner Arbeitsgruppe durchführen zu können. Vielen Dank, Holger, für das interessante Thema, die wissenschaftlichen Diskussionen, deine Unterstützung und die stets offene Tür. Es hat mir außerdem sehr viel Freude bereitet, meine Ergebnisse auf internationalen Tagungen zu präsentieren und im Graduiertenkolleg 1221 mitwirken zu dürfen.

Ich bedanke mich außerdem bei **Christian Hörl** und **Johannes Wahler** für die Einführung in die Welt der Borolchemie. Danke für das Weitergeben eurer Begeisterung! Und wir wissen ja: „Borolzeit ist die schönste Zeit“!

Meinen Praktikanten **Annika Ruppert** und **Florian Rauch** möchte ich für das fleißige Arbeiten im Labor und ihr Engagement danken.

Bei **Dr. Krzysztof Radacki** und **Dr. Florian Hupp** möchte ich mich für die Einführung in die Röntgenstrukturanalyse bedanken. Danke auch an die **X-Minions**, vor allem **Florian Hupp**, **Christoph Schneider** und **Nicole Arnold** für die Zusammenarbeit bei kniffligen Strukturproblemen. **Dr. Krzysztof Radacki**, **Dr. Florian Hupp** und **Dr. Christian Hörl** danke ich außerdem für das Anfertigen von Röntgenstrukturanalysen.

Dr. Mehmet Ali Celik, **Dr. William Ewing** und **Dr. Alfrego Vargas** danke ich für das Durchführen von DFT-Rechnungen und die wissenschaftlichen Diskussionen.

Ich danke außerdem **Dr. Ivo Krummenacher** für das Aufnehmen von Cyclovoltammogrammen und ESR-Spektren, **Dr. Stefan Wagner** für das Aufnehmen von Massenspektren, **Sascha Stellwag-Konertz** für das Aufnehmen von IR-Spektren.

Den Angestellten des Institutes für Anorganische Chemie **Dr. Rüdiger Bertermann** und **Marie-Luise Schäfer** (NMR-Spektroskopie), **Sabine Timmroth** und **Liselotte Michels** (Elementaranalyse), **Maria Kromm** (Praktikumsvorbereitung), **Berthold Fertig** (Glasbläserei), **Wolfgang Obert** (Elektro-Werkstatt), **Manfred Reinhart** (Feinmechanik), **Alois Ruf** (Schreinerei), **Birgit Zepke**, **Sabine Timmroth** und **Cornelia Walter** (Sekretariat) danke ich für die Hilfe bei täglichen Herausforderungen und die Unterstützung während meiner Promotion.

Bei **Uschi Rüppel** möchte ich mich für die Zusammenarbeit während des GRK 1221 bedanken. Danke dir, Uschi, für die tolle Zeit! Es hat mir wirklich viel Spaß gemacht im GRK mitzuwirken und ich bin froh, dass du mit dabei warst.

Bei **Prof. Dr. Todd Marder**, **Dr. Rian Dewhurst** und **Dr. Ivo Krummenacher** bedanke ich mich für die Zusammenarbeit bei Manuskripten und Veröffentlichungen.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit möchte ich mich bei **Dr. Ivo Krummenacher**, **Dr. Carsten Kollan**, **Dr. Rian Dewhurst**, **Jonas Müssig** und **Dr. Peter Brenner** bedanken.

Ich danke auch den ehemaligen und aktuellen Mitgliedern des Labors 208 **Dr. Frank Güthlein**, **Florian Hupp**, **Jonas Müssig** und **Felix Lindl** für die schöne Zeit auf der Nordseite.

Besonders danken möchte ich dir, **Flo**, für das Um-die-Ecke-Denken, das Entwickeln neuer Eisrezepte in der Gelateria Chimica, dein unverkennbares Lachen, die Zusammenarbeit bei visuellen Unterhaltungsprojekten für den Arbeitskreis. Ich hoffe, ich konnte dir die Musik etwas näher bringen. ;-)

Bedanken möchte ich mich außerdem bei allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Braunschweig. Insbesondere **Christian, Ö, Tom, Eva, Klaus, Flo, Fergie, Resi, Christoph, Silvia, Marta, Jo, Chrissi, Nicole, Ivo, Rian, Peter** für Männerabende, Nachtiabende, Feuerzangenbowle-schau-Abende, :5:, Weihnachtsmarkt-Abende, Festivaltage, das Tanzfläche-Stürmen, ... Ich danke euch für die unvergessliche Zeit! Es hat mich sehr gefreut, dass ihr mich auf meinem Weg der Promotion begleitet habt, ihr zu richtig guten Freunden geworden seid und wir uns kennen lernen durften!

Den **Opas Weißers** Peter Brenner (Trompete, Gitarre, Gesang), Christian Hörl (Gitarre, Gesang), Rian Dewhurst (Lyrics, gherkin alias „keyboard“) sowie den **Stargästen** Johannes Wahler (Gesang, halbes Xylophon) und Rong Shang (off-tuned keyboard) danke ich für die spaßige und groovige Zeit. Falls es bei uns doch nichts mit der Chemiekarriere werden sollte, dann treffen wir uns einfach immer in der Innenstadt zum Musik machen! ;-)

Ich bedanke mich außerdem bei meinen Freunden **Benedikt Wanner, Michael Drisch, Federico Koch, Nicola Schwenk, Dominik Gehrig, Christoph Nagel, Lisa Kötzner** und **Fabian Holzmeier**, die ich während des Studiums kennenlernen durfte. Ich hatte eine tolle Zeit mit euch allen und hoffe, wir verlieren uns nicht ganz aus den Augen. Bedanken möchte ich mich auch besonders bei dir, **Matthias Reinhard**, für unsere langjährige Freundschaft und dafür, dass du mich damals in die Chemievorlesung nach Würzburg mitgenommen hast! Ich weiß, dass wir immer in Kontakt bleiben werden und vielleicht sind wir ja doch irgendwann Nachbarn und schlürfen Kaffee zusammen auf dem Balkon.

Besonders bedanken möchte ich mich auch bei meinen Eltern **Helga Mailänder** und **Uwe Mailänder**, sowie bei meinem „kleinen“ Bruder **Uwe Mailänder**. Danke für eure Unterstützung, euer Vertrauen und dafür, dass ihr mir das Studium ermöglicht und an mich geglaubt habt. Ich danke außerdem meinen Großeltern **Irene und Ernst Müller** sowie **Lore und Adam Mailänder** für den Beistand während der Schul- und Studienzeit.

Zuletzt bedanke ich mich bei dir, **Peter**, von ganzem Herzen dafür, dass du immer für mich da bist und mich in meinem Tun bestätigst und unterstützt.

Dankeschön!

INHALTSVERZEICHNIS

I. Einleitung	23
1. Das Element Bor in organischen Materialien.....	23
2. Borole.....	25
2.1. Eigenschaften.....	25
2.2. Synthese.....	27
2.3. Reaktivität.....	29
2.4. Ringerweiterungen.....	34
3. Azaborinine.....	41
3.1. Die BN-Einheit als Äquivalent für eine CC-Doppelbindung.....	41
3.2. BN-Dotiertes Benzol.....	42
3.3. Darstellung von Azaborininen.....	43
3.4. Reaktivität und Anwendung der 1,2-Azaborinine.....	47
4. 1,3-Dipolare Reagenzien.....	51
II. Diskussion der Ergebnisse	53
1. Reaktionen von Borolen mit Aziden.....	53
1.1. Synthese verschiedener 1,2-Azaborinine.....	53
1.2. Eigenschaften und Reaktivität der dargestellten 1,2-Azaborinine.....	61
1.3. Synthese von 1,2-Azaborinin-substituierten Azofarbstoffen.....	77
1.4. Ein Diazoalkan als Intermediat: Reaktionen von <i>ortho</i> -bromierten Phenylaziden mit 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol.....	91
1.5. Untersuchung der Reaktivität von 1-Chlor-2,3,4,5-tetraphenylborol gegenüber Aziden.....	99
2. Reaktionen von Borolen mit Diazoalkanen.....	105
2.1. Synthese von Imin-substituierten 1,2-Azaborininen.....	105
2.2. Synthese von Boracyclohexa-3,5-dienen.....	109
2.3. Reaktivität von Boracyclohexa-3,5-dienen.....	113
3. Reaktionen von Borolen mit Nitronen.....	117
3.1. Synthese achtegliedriger ONB-Heterocyclen.....	117
3.2. Untersuchungen zur Aufklärung des Mechanismus der Bildung der Oxazaborocine.....	123
4. Reaktivität von 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol gegenüber Trimethylsilylnitril.....	127
5. Ein lösliches Cycloadditionsprodukt eines Borols mit C ₆₀	133

6. Synthese eines neutralen, zwitterionischen Radikals auf der Basis einer Spiroborolverbindung	139
III. Zusammenfassung	146
IV. Summary	152
V. Experimenteller Teil	158
1. Allgemeine Ausführungen.....	158
1.1. Arbeitstechniken	158
1.2. Analytik.....	158
1.3. Ausgangsverbindungen	159
1.4. Synthese und Charakterisierung.....	160
VI. Quantenchemische Rechnungen	204
VII. Kristallstrukturanalyse	207
VIII. Verbindungsübersicht	218
IX. Literaturverzeichnis	227

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

[M ⁺]	Molekülion	eV	Elektronenvolt
$\Sigma\alpha$	Winkelsumme	Fc/Fc ⁺	Ferrocen/Ferrocenium
°	Grad	G	freie Energie, Gibbs-Energie
°C	Grad Celsius	g	Gramm
Å	Ångström	GC	Gaschromatographie
Ad	Adamantyl	gef.	gefunden
Alk	Alkyl	g_{iso}	isotroper Landé-Faktor
<i>anti</i>	auf der entgegengesetzten Seite einer Ebene liegend	h	Stunde(n)
Äq.	Äquivalent	HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Coherence
Ar	Aryl	HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (engl. highest occupied molecular orbital)
B	Magnetfeld	HSQC	Heteronuclear Single Bond Coherence
BDE	Bindungsdissoziations-energie	HV	Hochvakuum
ber.	berechnet	Hz	Hertz
br	breit	<i>i</i>	Stromstärke
Bu	Butyl	IME	<i>N,N'</i> -Dimethylimidazol-2-yliden
CAAC	cyclisches Alkylaminocarben	<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
<i>cis</i>	auf derselben Seite der Referenzebene liegend	IR	Infrarot
Cp	Cyclopentadienyl	<i>J</i>	Kopplungskonstante
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl	K	Kelvin
Cy	Cyclohexyl	Kap.	Kapitel
d	Dublett	kcal	Kilokalorie(n)
d	Tag(e)	kJ	Kilojoule
d. h.	das heißt	L	Liter
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon	LB	Lewis-Base
DFT	Dichtefunktionaltheorie	LDA	Lithiumdiisopropylamid
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl	LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl. lowest unoccupied molecular orbital)
DMAP	4-Dimethylaminopyridin	M	Molarität
<i>E</i>	Energie	m	Multipllett
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential		
E_{pa}	anodischens Spitzenpotential		
E_{pc}	kathodisches Spitzenpotential		
ESR	Elektronenspinresonanz		

m/z	Masse-zu-Ladungsverhältnis	ROESY	Rotating frame nuclear
max	Maximum		Overhauser effect spectroscopy
Me	Methyl	RT	Raumtemperatur
Mes	Mesityl, 2,4,6-Trimethylphenyl	s	Sekunde(n)
mg	Miligramm	s	Singulett
min	Minute(n)	sept	Septett
MO	Molekülorbital	SET	Einelektronenübertragung (engl. single electron transfer)
mol	Mol	SIMes	<i>N,N'</i> -Dimesitylimidazol-2- yliden
MS	Massenspektrometrie		
n	natürliche Zahl	SOMO	einfachbesetztes
NHC	N-heterocyclisches Carben		Molekülorbital (engl. singly occupied molecular orbital
nm	Nanometer		
NMR	Kernmagnetresonanz (engl. nuclear magnetic resonance)	<i>syn</i>	auf derselben Seite einer Ebene liegend
NOESY	Nuclear Overhauser effect spectroscopy	T	Tesla
∅	Durchschnitt	t	Triplett
OFET	Organischer Feldeffekttransistor (engl. organic field effect transistor)	TBS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl Ether
		<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
		THF	Tetrahydrofuran
		Tol	Tolyl, 4-Methylphenyl
OLED	Organische Leuchtdiode (engl. organic light emitting diode)	<i>trans</i>	auf der entgegengesetzten Seite der Referenzebene liegend
OSC	Organische Solarzelle (engl. organic solar cell)	UV-Vis	Ultraviolett-Sichtbar (engl. Ultraviolet-Visible)
<i>p</i>	para		
Pf	Pentafluorphenyl	V	Volt
Pic	Picolin, 4-Methylpyridin	vgl.	vergleiche
Pin	Pinakol	vs.	versus
pm	Picometer	VT	variable Temperatur
pos.	positiv	X	Halogen
ppm	parts per million	z. B.	zum Beispiel
Py	Pyridin	α, β, γ	Winkel
R	Reste	δ	chemische Verschiebung
RCM	Ringschlussmetathese (engl. ring closing metathesis)	λ	Wellenlänge
		μ	Dipolmoment

I. EINLEITUNG

1. DAS ELEMENT BOR IN ORGANISCHEN MATERIALIEN

Die Bedeutung des Elements Bor für die moderne Synthesechemie und für die Materialwissenschaften nimmt aufgrund seiner einzigartigen chemischen, physikalischen und elektronischen Eigenschaften immer weiter zu.^[1-25] Bor kann als eigenschaftsbestimmender Bestandteil in molekularen Materialien für elektronische Bauteile, ebenso wie für medizinische Anwendungen im Bereich der Neutronentherapie oder Wirkstoffmodifikation eingesetzt werden (Abbildung 1).^[24,26-42]

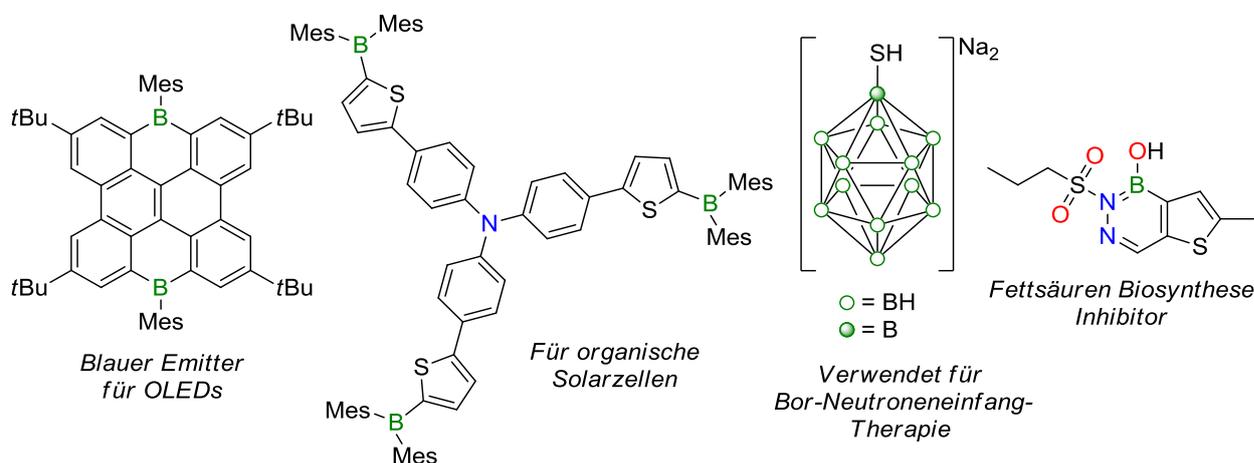


Abbildung 1: Beispiele für Bor-haltige organische molekulare Funktionseinheiten für (bio-)medizinische und optoelektronische Anwendungen.

Materialien auf organischer Basis enthalten oft π -konjugierte Fragmente. Durch das freie p_z -Orbital am Boratom besteht die Möglichkeit der Teilnahme an der Konjugation eines π -konjugierten Systems.^[33,43-45] Die Dotierung mit Boratomen, die elektronenarme, Lewis-acide Zentren darstellen, ermöglicht die Abstimbarkeit der Materialeigenschaften.^[46,47] Das Borzentrum fungiert als π -Elektronen-Akzeptor und beeinflusst aufgrund seines energetisch relativ niedrig liegenden $2p_x$ -Orbitals die energetische Lage des LUMOs und somit auch die Bandlücke der Materialien.^[48]

Anwendung finden solche borhaltigen, organischen Konjugate beispielsweise als Elektronentransportmaterialien für OLEDs,^[29,31,41] als kolorimetrische Sensoren für kleine Anionen wie Fluorid oder Cyanid,^[47,49,50] sowie als frequenzverdoppelnde Materialien in nichtlinearen Optiken.^[39,49,51] Bei Einbettung in Donor-Akzeptor-Systeme können die Borzentren

starke Charge-Transfer-Lumineszenzen fördern, was sie zu effizienten Emittlern für OLEDs macht.^[35,52,53]

Um die Borzentren für die Anwendung gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit stabiler zu machen, werden häufig sterisch anspruchsvolle Gruppen wie der Mesitylrest zur kinetischen Stabilisierung eingesetzt.^[48,53-57] Eine weitere Möglichkeit besteht darin, eine BN-Einheit als C=C-Doppelbindungsäquivalent in ein konjugiertes System einzusetzen, bei der das B-Atom durch das benachbarte N-Atom zwar teilweise elektronisch abgesättigt wird, aber dennoch in Konjugation mit dem π -System treten kann.^[58-62]

Speziell die direkte Einbettung von Boratomen in antiaromatische oder aromatische π -Systeme ist von besonderem Interesse.^[36,63-65] Zwei wichtige Beispiele solcher borhaltigen Heterocyclen, die antiaromatischen Borole und die aromatischen Azaborinine, werden im Folgenden vorgestellt.

2. BOROLE

Borole sind fünfgliedrige, stark gefärbte, ungesättigte Heterocyclen, die ein sp^2 -hybridisiertes Boratom enthalten. In ihrem Ringsystem besitzen sie vier π -Elektronen, weswegen man sie nach *Hückel* und *Breslow* zur Klasse der Antiaromaten zählt. Aufgrund dieser destabilisierenden Delokalisation der π -Elektronen sind Borole sehr reaktiv und sehr empfindlich gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit. Für die Isolierung der borhaltigen Metallole ist deswegen eine kinetische Stabilisierung von Nöten. Im Folgenden werden die elektronische Struktur, synthetische Strategien und die daraus resultierende Reaktivität der Borole, insbesondere die Ringerweiterungen, beschrieben.

2.1. EIGENSCHAFTEN

Die Erweiterung des von *Hückel* aufgestellten Prinzips der Aromatizität,^[66-69] also des stabilisierenden Effekts der Konjugation von $[4n+2]$ π -Elektronen, um das Prinzip der Antiaromatizität,^[70,71] des destabilisierenden Effekts der Konjugation von $4n$ π -Elektronen, durch *Breslow*, weckte auch das Interesse an der Untersuchung von geeigneten Modellsystemen dieser Gattung.

Das Cyclopentadienylkation (**2**)^[72] ist neben dem Cyclopropenylanion und dem Cyclobutadien,^[73] einer der einfachsten Vertreter der Antiaromaten.^[74] Wie das MO-Diagramm in Abbildung 2 zeigt, besitzt das $C_5H_5^+$ eine D_{5h} -Symmetrie und einen Triplettgrundzustand, was durch ab-initio-Rechnungen, sowie Elektronenspinresonanz- und Photoelektronenspektroskopie bestätigt wurde.^[72,75-79] Aufgrund dieser destabilisierenden Effekte ist das H-substituierte Cp^+ bisher nur stabilisiert in einer Matrix beobachtet worden.^[72] Ersetzt man die H-Atome durch sterisch anspruchsvolle Substituenten, lässt sich $C_5R_5^+$ bei tiefen Temperaturen in Lösung detektieren; eine Isolierung gelang bisher jedoch nicht.^[80]

Wird nun die „CH⁺“-Einheit durch ein „BH“-Fragment ersetzt, kommt man zu dem mit dem Cyclopentadienylkation isoelektronischen Borol **1**, welches aufgrund der erniedrigten Symmetrie im Ringsystem C_{2v} -Symmetrie und einen Singulettgrundzustand besitzt.^[81] Das 1*H*-Borol ist aufgrund seiner Antiaromatizität unter Normalbedingungen nur in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls isolierbar.^[82] Durch das Einbringen von verschiedenen Resten am C_4 -Rückgrat und am Borzentrum kann durch kinetische Stabilisierung die Isolierung realisiert werden.^[83] Deswegen sind Borole als Modellsysteme zur Untersuchung der Antiaromatizität von großer Bedeutung. Sie machten es möglich, das Ausmaß der π -Delokalisation, auch über das Boratom hinweg, in antiaromatischen Systemen, sowohl in Lösung als auch im Festkörper, bei Normalbedingungen zu untersuchen.^[84]

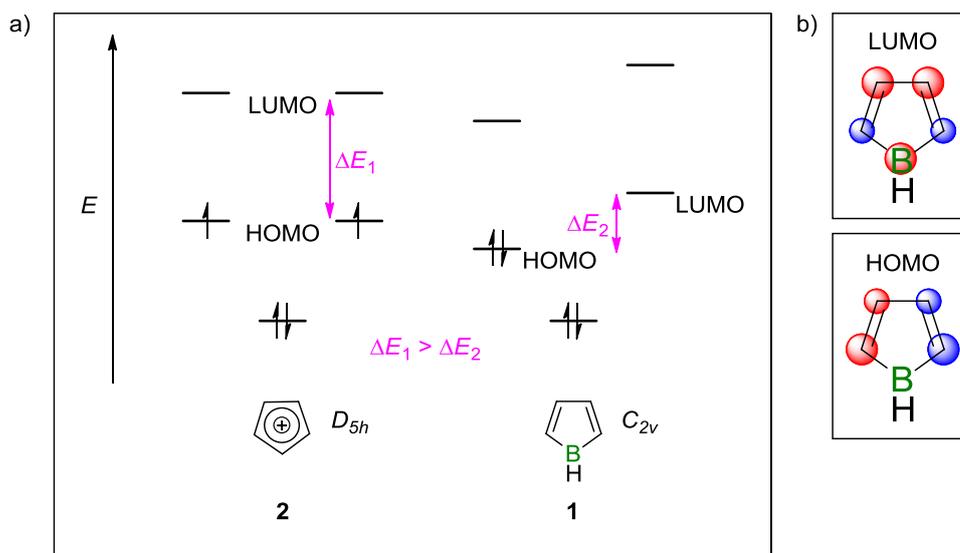


Abbildung 2. a) Molekülorbitalschema des Cp⁺ (**2**) und des HBC₄H₄ (**1**); b) Schematische Darstellung des HOMOs und LUMOs von Borol **1**.

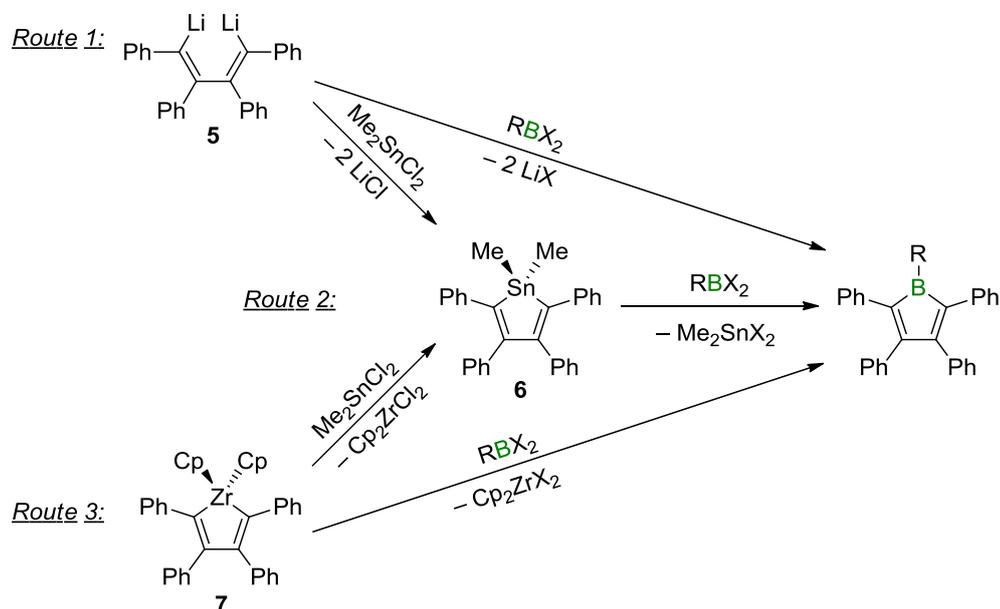
Die Eigenschaften und die Reaktivität der Borole lassen sich sehr gut anhand des Molekülorbitalschemas beschreiben. Aufgrund der Veränderung der Symmetrie besitzen Borole im Gegensatz zum Cp⁺ eine sehr kleine HOMO-LUMO-Lücke. Anregung eines π - π^* -Übergangs durch sichtbares Licht (für 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol (**3**): $\lambda_{\text{max}} = 561 \text{ nm}$) ist also leicht möglich und lässt die Borole in Farben von grünblau bis rotviolett erscheinen.^[85] Aufgrund des energetisch relativ hoch liegenden HOMOs und des tief liegenden LUMOs stellt das C₄-Rückgrat ein aktiviertes Butadiensystem dar, welches Diels-Alder-Reaktionen eingehen kann.^[86-90]

Das energetisch relativ niedrig liegende LUMO, welches sich über das Boratom hinweg erstreckt (Abbildung 2,b)), kann durch Reduktion mit bis zu zwei Elektronen gefüllt werden. Dabei entsteht aus dem Antiaromat ein 6π -Elektronen Aromat.^[91,92] Deswegen weisen Borole auch eine reiche Reduktionschemie auf (siehe Kapitel I.2.3). Das niedrigste nicht besetzte Orbital, steht außerdem für die Komplexbildung mit Lewis-Basen zur Verfügung. Wie durch DFT-Studien berechnet,^[93-96] ist das Ausmaß der π -Konjugation über das Boratom hinweg aufgrund der Antiaromatizität nicht so stark ausgeprägt, was zu einer erhöhten Lewis-Acidität des Borzentrum führt und dieses selbst mit schwachen Basen wie Ethern oder Nitrilen Addukte über das vakante p_z -Orbital bildet.^[81,97] Das Füllen des LUMOs mit Elektronen durch Komplexbildung oder Reduktion führt zu einer Vergrößerung der HOMO-LUMO Lücke, weswegen die Produkte eine rote bis gelbe Farbe besitzen (für **4**-**4**-Pic: $\lambda_{\text{max}} = 373 \text{ nm}$, **4** = 1-Chlor-2,3,4,5-tetraphenylborol).^[85,98]

Beispiele für die zuvor beschriebenen Reaktivitäten werden in Kapitel I.2.3 und I.2.4 gegeben.

2.2. SYNTHESE

Das erste isolierbare Borol, das 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol (**3**), wurde bereits 1969 von *Eisch* dargestellt.^[83] Nachdem für etwa zwei Jahrzehnte das Interesse an diesen faszinierenden Heterocyclen eher mäßig war, flammte es in den 1990er Jahren erneut auf. Seitdem konnte ein Zugang zu einer Vielzahl von unterschiedlich substituierten Borolen geschaffen werden.^[85] Wie beschrieben, handelt es sich bei Borolen aufgrund ihrer Antiaromatizität um sehr reaktive Moleküle, deren Isolierung nur durch kinetische Stabilisierung des BC_4 -Rings durch sterisch anspruchsvolle Reste wie Phenylgruppen oder durch Annelierung,^[99-106] auf die im Folgenden nicht eingegangen werden soll, möglich ist. Für die Darstellung kommen hauptsächlich drei Synthesestrategien zum Einsatz: 1.) die direkte Salzeliminierung, 2.) ein Zinn-Bor-Austausch und 3.) der Zirkonium-Bor-Austausch (Schema 1).

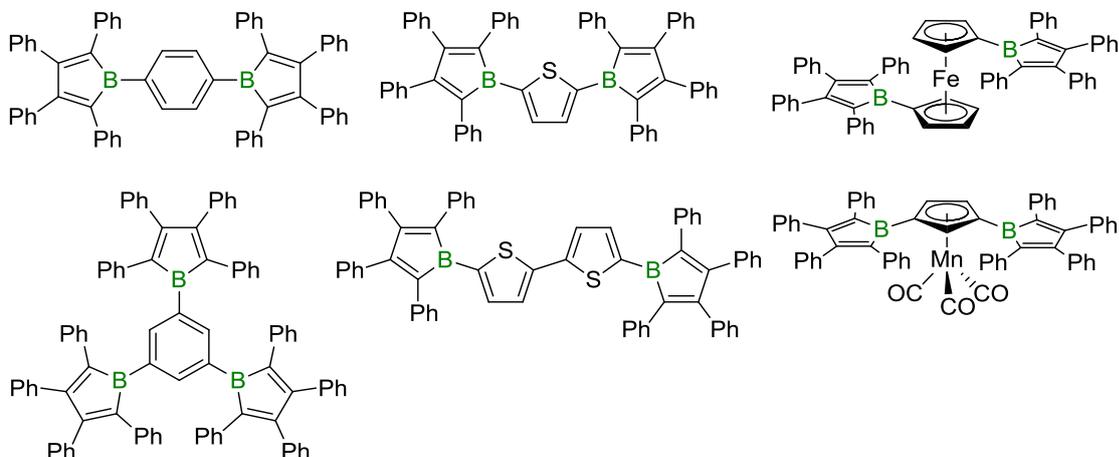


Schema 1. Darstellung von Borolen über Salzeliminierung (Route 1), Zinn-Bor- (Route 2) und Zirkonium-Bor-Austausch (Route 3). Der Rest R kann ein Aryl, Heteroaryl, eine Aminogruppe, Metallfragment oder Halogen sein.

Bei der direkten Salzeliminierung wird zunächst ausgehend von Diphenylacetylen und Lithiumdraht ein Dilithiobutadien (**5**) dargestellt, welches anschließend mit einem Dihalogenboran unter Eliminierung von LiX zum entsprechend substituierten Borol umgesetzt wird (Schema 1, Route 1). Diese Syntheseroute findet hauptsächlich bei sterisch anspruchsvollen, unreaktiven Boranen Verwendung.^[107,108]

Die am häufigsten eingesetzte Syntheseroute verläuft jedoch über ein Stannol (**6**), welches zum Beispiel ausgehend von Dilithiobutadienen (**5**)^[81,109-112] oder Zirkonolen (**7**)^[90,113] dargestellt werden kann. Durch Umsetzung mit einem Dihalogenboran bzw. einem Trihalogenboran und Bildung von Dimethyldihalogenstannan können so ebenfalls Borole dargestellt werden (Schema 1, Route 2). Während das C_4 -Kohlenstoffrückgrat meistens Phenylreste trägt, konnten

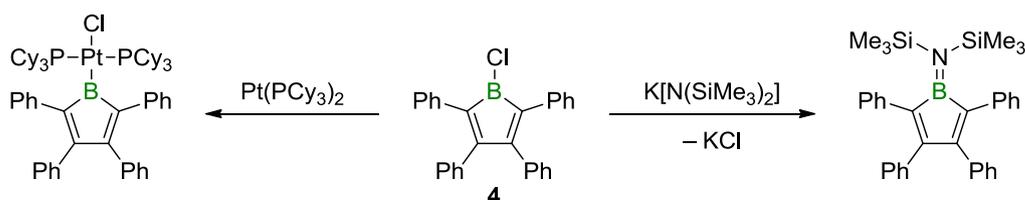
auf diese Weise verschiedenste Substituenten wie Aryle, Heteroaromaten, Ferrocen- und Cymantrenfragmente, sowie Halogene am Boratom eingeführt werden.^[84,85,98,108,114-118] Durch Wahl geeigneter mehrfach borylierter Vorstufen können auch die entsprechenden bis- und trisborylierten Systeme dargestellt werden (Schema 2).^[115-117,119]



Schema 2. Beispiele von mehrfach borylierten Systemen mit verschiedenen Verknüpfungseinheiten.

Um das Substitutionsmuster am Kohlenstoffrückgrat des Borols zu variieren, wird eher der dritte Syntheseweg über eine Zirkonolzwischenstufe (**7**) gewählt,^[90] da diese Methode für die Vorformung des Butadiengerüsts mehr Substituenten toleriert (Schema 1, Route 3). Auf diese Weise wurden zum Beispiel das 1,2,3,4,5-Pentamethylborol (**8**),^[88] das 1,2,3,4,5-Perfluoropentaphenylborol (**9**)^[113] und das 1-Mesityl-2,3,4,5-tetra(2-methylthienyl)borol^[120] dargestellt.

Weniger verwendete Methoden für die Darstellung von Borolen sind die Synthese ausgehend von Plumbacyclobutadienen^[121] oder die 1,1-Carboborierung von Dialkylboranen.^[122-125]



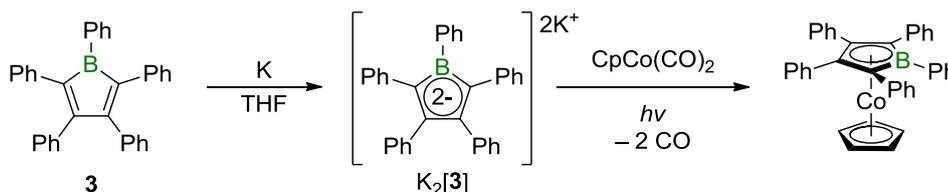
Schema 3. Beispiele für Modifikationen am Borzentrum des Chlorborols **4**.

Ausgehend von über die Stannolroute dargestellten 1-Halogen-2,3,4,5-tetraphenylborolen lassen sich am Borzentrum weitere Modifikationen durchführen (Schema 3). Wie am Beispiel von 1-Chlor-2,3,4,5-tetraphenylborol (**4**) gezeigt, kann zum einen die B-Cl-Bindung oxidativ an den Platin(0)-Komplex $[Pt(PCy_3)_2]$ addiert und so ein über das B-Atom direkt mit einem Metallzentrum verknüpftes Borol dargestellt werden.^[126] Über Salzeliminierungsreaktionen kann das Halogen auch gegen Reste wie Di(trimethylsilyl)amino, Mesityl, Perfluorophenyl oder 3-(1-Methyl)pyrrolyl ausgetauscht werden.^[98,108,113,117]

2.3. REAKTIVITÄT

Die Reaktivität der Borole ist geprägt durch das Streben, die Antiaromatizität zu überwinden und das System durch verschiedene Möglichkeiten zu stabilisieren. Die Reduktionschemie, das Adduktbildungsverhalten von Borolen sowie σ -Bindungsaktivierung und Cycloadditionen werden in diesem Kapitel beschrieben. Auf die Ringerweiterungschemie wird im nächsten Kapitel ein besonderer Schwerpunkt gelegt.

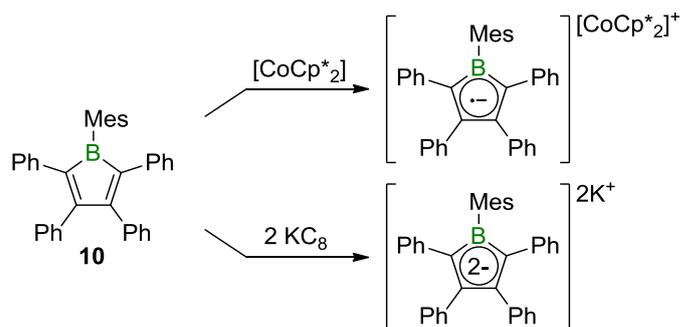
Bereits 1980 konnte von *Herberich* gezeigt werden, dass es möglich ist mit Hilfe von elementarem Kalium das Borol **3** zum entsprechenden 6π -Elektronen Dianion $K_2[3]$ zu reduzieren (Schema 4).^[92] *Braunschweig* und *Breher* zeigten dann, dass es sich bei diesem Prozess um einen zweistufigen handelt, der zunächst über das Monoradikalanion des Borols verläuft.^[127] Cyclovoltammetrische Untersuchungen ergaben, dass der erste reversible Reduktionsprozess von Borolen typischerweise bei etwa -1.5 V bis -2.0 V und der zweite zwischen -2.3 V bis -2.5 V auftritt und den starken elektrophilen Charakter der Borole belegen.^[85] Das Reduktionspotential wird durch elektronenziehende bzw. -schiebende Substituenten am Boratom des Borols beeinflusst und so zu positiveren bzw. zu negativeren Werten verschoben.



Schema 4. Reduktion von Pentaphenylborol mit Kalium zum Dianion und anschließende η^5 -Komplexierung durch einen Kobaltkomplex.

Während *Herberich* das Boroldianion $K_2[3]$ nur *in situ* erzeugte, konnten bis heute eine Reihe solcher Systeme isoliert und charakterisiert werden.^[91,115,116,128,129] Man stellt sie üblicherweise durch Reduktion von Borolen mit Alkalimetallen, der Interkalationsverbindung Kaliumgraphit oder Naphthaliden dar. Trotz der Delokalisierung der sechs π -Elektronen, welche durch das Angleichen der Bindungslängen im Festkörper belegt werden kann, kommt es nicht zu einer signifikanten Stabilisierung des BC_4 -Ringsystems der Boroldianionen.^[85] Da sie aber zum Cyclopentadienylanion, einem der meist verwendeten Liganden für Metallkomplexe, isoelektronisch sind, können sie analog für die Koordinationschemie als vorwiegend η^5 -bindende Liganden eingesetzt und in der Gegenwart eines Metallzentrums stabilisiert werden (Schema 4).^[82,92,130-144]

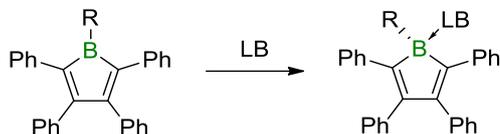
Während eine dianionische Spezies eines Borols bereits in den 80er Jahren des letzten Jahrhunderts beobachtet werden konnte, wurde ein Einelektronen-Reduktionsprodukt erstmals 2010 von *Braunschweig* durch *in situ* Reduktion von 1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol ESR-spektroskopisch beobachtet.^[127]



Schema 5. Reduktion von 1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborol zum Monoradikalanion und Dianion.

Zwei Jahre später gelang die Isolierung des unter Inertbedingungen stabilen Monoradikalanions des 1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborols (**10**) (Schema 5),^[108] was auch die Charakterisierung solcher Borylradikale im Festkörper zuließ. Die radikalischen Spezies zeigen in den ESR-Spektren vier charakteristische Linien, deren Hyperfeinkopplung die Spindelokalisierung über den BC_4 -Ring hinweg bestätigt. Im Festkörper ist diese Delokalisation durch eine leichte Reduktion der Bindungslängenalternanz zu beobachten.

Eine weitere Möglichkeit das LUMO der Borole zu füllen, ist die Adduktbildung mit Lewis-Basen (Schema 6).^[85] Durch den antiaromatischen Charakter und die geringe Stabilisierung des freien p_z -Orbitals am Borzentrum sind Borole sehr starke Lewis-Säuren. Basenübertragungsreaktionen zeigten, dass zum Beispiel das perfluorierte Pentaphenylborol **9** eine höhere Lewis-Acidität aufweist als die sehr starke Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.^[89]



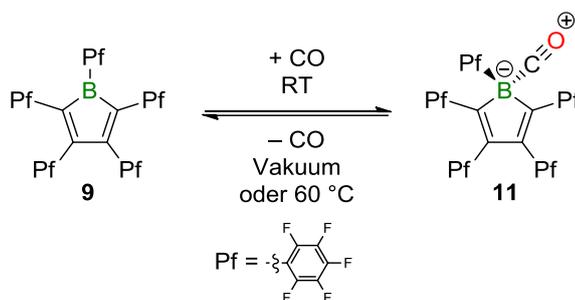
Schema 6. Allgemeine Reaktion zwischen dem Lewis-aciden Borol und einer Lewis-Base (LB).

Eine solche Komplexierung von Lewis-sauren Borolen ist mit Lewis-Basen wie Pyridinen, Ethern, Nitrilen, Isonitrilen, Iminen, Phosphanen und verschiedenen Carbenspezies wie N-heterocyclischen Carbenen (NHC) und cyclischen Alkylaminocarbenen (CAAC) möglich.^[115,116,118,119,145,146] Durch die Adduktbildung wird das freie p_z -Orbital am B-Atom gefüllt und die π -Delokalisation im Borolring wird durch Änderung der Geometrie des Boratoms von trigonal planar (sp^2 -Hybridisierung) nach tetraedrisch (sp^3 -Hybridisierung) gestört, was mit einer Abnahme der Antiaromatizität einhergeht. Die strukturellen Änderungen lassen sich auch anhand der spektroskopischen Daten verfolgen. Die gelb bis rot gefärbten Boroladdukte ($\lambda_{\text{max}} = 350\text{-}380 \text{ nm}$) zeigen im Vergleich zu den blauviolettten, unkomplexierten Borolen ($\lambda_{\text{max}} = 390\text{-}580 \text{ nm}$; $\delta^{11}\text{B} \approx 60\text{-}80 \text{ ppm}$) weit zu hohem Feld verschobene, für vierfach koordinierte Borzentren typische ^{11}B -NMR Signale zwischen etwa -15 und 10 ppm .^[85,147]

Zwei der bekannten Boroladdukte sind dabei besonders zu erwähnen. Das 2,6-Lutidin-Addukt von Borol **3** liegt bei Raumtemperatur mit den unkomplexierten Ausgangsverbindungen im Gleichgewicht vor, welches durch Temperaturniedrigung auf die Seite des Komplexes

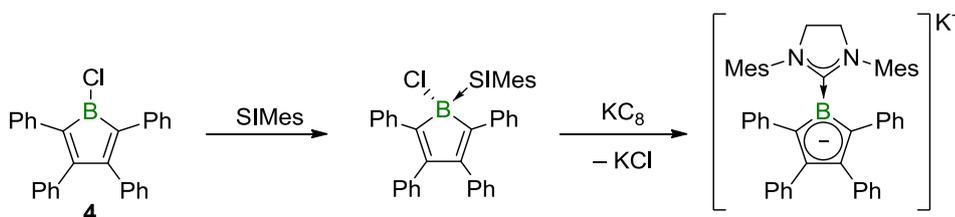
verschoben werden kann. Bei Bestrahlung mit UV-Licht zeigt das Lutidinaddukt von Borol **3** außerdem einen photochromen Effekt, der zur Verschiebung der Base an das benachbarte C-Atom im Ring führt.^[148]

Ein weiteres ungewöhnliches Boroladdukt ist der Komplex des perfluorierten Pentaphenylborols **9** und Kohlenstoffmonoxid (Schema 7). Bei Verbindung **11** handelt es sich um den ersten isolierbaren Carbonylkomplex einer Organoborverbindung, der durch direkte Komplexierung von CO durch ein BR_3 -Fragment entstand.^[149]



Schema 7. Komplexierung von Kohlenstoffmonoxid durch das perfluorierte Pentaphenylborol **9**.

Der Komplex **11** ist im Vergleich zu anderen Carbonylboryladdukten wie z.B. $(C_6F_5)_3B(CO)$ viel stabiler. Das CO-Molekül kann allerdings durch Anlegen von Vakuum oder thermisch wieder vom Borzentrum gelöst werden. Im IR-Spektrum wird eine Frequenzerhöhung der Carbonylschwingung im Vergleich zum freien CO detektiert, was durch eine starke σ -Donierung vom CO zum Boratom und der fehlenden π -Rückbindung vom Borzentrum zum CO erklärt werden kann.

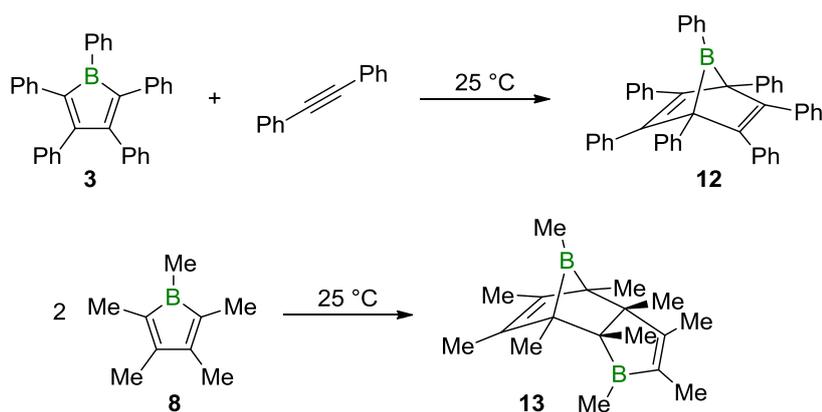


Schema 8. Darstellung eines π -Borolyanions durch Reduktion des SIMes-Adduktes von Borol **4**.

Durch Kombination von Adduktbildung und Reduktion konnte das erste NHC-stabilisierte Borolanion dargestellt werden (Schema 8).^[150] Das Besondere an diesem 6π -Elektronen Borolyanion ist, dass die Elektronen des freien Elektronenpaares im π -Orbital und nicht in einem exocyclischen sp^2 -hybridisierten Orbital am Bor lokalisiert sind. In diesem System wird im Festkörper eine relativ kurze Bindung zwischen dem Borol und dem Carbenkohlenstoff des NHC gefunden, deren Ursache mit Hilfe von DFT-Rechnungen als π -Rückbindung vom Boratom zum Carbenkohlenstoff identifiziert wurde. Das Anion zeigt Reaktionen am Borzentrum mit verschiedenen Elektrophilen wie Methyljodid, Triethylammoniumchlorid oder verschiedenen Gruppe 14 Elektrophilen, welche über nucleophilen Angriff oder SETs (single electron transfer) verlaufen.^[151,152]

Das aktivierte Butadiensystem im Rückgrat der Borole ist in der Lage Diels-Alder-Reaktionen einzugehen. Bei der Umsetzung von Borol **3** mit dem relativ unreaktiven Dienophil Diphenylacetylen bildet sich schon bei 25 °C durch eine [4+2]-Cycloaddition das 7-Borabicyclo-[2.2.1]-heptadien **12** (Schema 9, oben).^[86,87] Die Triebkraft liefert hierbei erneut die Aufhebung des antiaromatischen Charakters des Borols.

Borole mit geringer sterischer Abschirmung wie das 1,2,3,4,5-Pentamethylborol (**8**) sind als Monomere nicht stabil und bilden daher durch eine [4+2]-Cycloaddition Dimere (**13**), welche auch das Boranorbodien Motiv enthalten (Schema 9, unten).^[88,90,131] Das Borol agiert hierbei sowohl als Dien als auch als Dienophil.

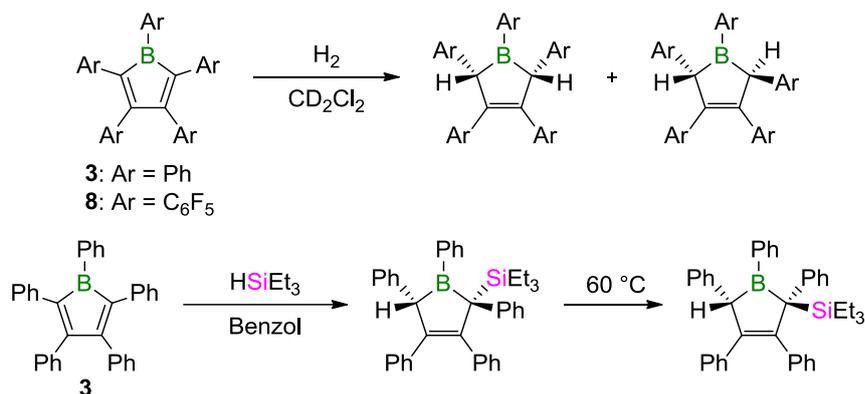


Schema 9. Bildung von Norbornadienen durch Cycloadditionsreaktionen von Borolen.

Auffällig für diese borhaltigen Norbornadiene ist ihr ^{11}B -NMR Signal bei etwa 5.0 ppm, welches man eher für vierfach koordinierte Boratome erwarten würde. Diese Tatsache lässt sich durch das Interagieren des leeren p_z -Orbitals am Borzentrum mit dem π -System der Doppelbindungen im Bicyclus erklären. Im Festkörper lässt sich dies durch das Abneigen der Boryleinheit hin zu einer der beiden Doppelbindungen belegen.^[89,153,154]

Mit Hilfe der Borole können auch Bindungen in kleinen Molekülen aktiviert werden. Dies ist beachtlich, da solche Element-Element-Bindungsbrüche sonst hauptsächlich von Übergangsmetallkomplexen bekannt sind.^[155-162] An das Borolgerüst konnten beispielsweise die Additionen von Diwasserstoff bzw. der Si-H-Bindung in Triethylsilan beobachtet werden (Schema 10).^[100,163,164] Aufgrund von Unterschieden im sterischen Anspruch wurden für die H_2 -Aktivierung bei Raumtemperatur das *syn*- und das *anti*-Additionsprodukt detektiert, während im Falle des Silans nur das kinetisch bevorzugte *anti*-Produkt isoliert werden konnte. Erst nach Wärmezufuhr lagert es zum thermodynamisch stabileren *syn*-Isomer um.

Als initialer Schritt wird auch hier eine Adduktbildung zwischen dem stark Lewis-sauren Borzentrum und dem jeweiligen Substrat diskutiert und die Triebkraft der Reaktion dem Antiaromatizitätsverlust zugeschrieben.^[165] Durch die Fähigkeit der σ -Bindungsaktivierung haben Borole prinzipiell die Möglichkeit für katalytische Methoden eingesetzt zu werden. Erste Beispiele für die Borol-vermittelte Hydrierung von Alkenen sind bereits bekannt.^[100]



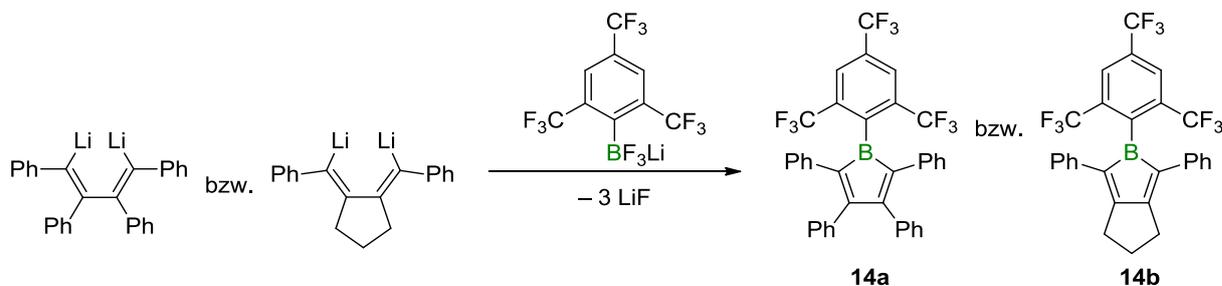
Schema 10. Bindungsaktivierung von Diwasserstoff und Triethylsilan durch Borole.

Für Borolverbindungen ist außerdem die intramolekulare C–H-Bindungsaktivierung bekannt. Beobachtet wurde diese Reaktivität von *Erker* bei einem 1-Diphenylaminoborol^[125] und von *Martin* bei einem Diphenylimin-Addukt des Borols **3**,^[146] wobei die 1,2-Addition einer C–H-Bindung eines Phenylrestes des Amins substituents bzw. der Iminbase an das Borolgerüst stattfindet.

Der Einsatz von Borolen in organischen Materialien ist trotz ihrer außerordentlichen elektronischen und optischen Eigenschaften eher begrenzt. Ein Problem stellt dabei ihre durch den antiaromatischen Charakter verursachte Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit dar.^[81,83,98,113,116]

Bereits zu den Anfängen der Borolchemie konnte von *Eisch* die erhöhte Reaktivität gegenüber Sauerstoff beobachtet werden und die Produkte der Zersetzungsreaktion als Tetraphenylfuran und 3-Benzyliden-1,2-phenyliden identifiziert werden, welche durch Spaltung der B–C-Bindungen entstehen können.^[83]

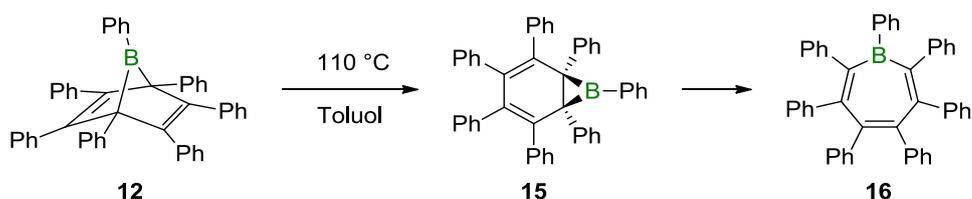
Vor kurzem konnten *Marder* und *Braunschweig* einen großen Schritt in Richtung luft- und feuchtigkeitsstabiler Borole machen (Schema **11**). Durch Synthese der Borole **14a** und **14b**, die am Boratom einen sperrigen 2,4,6-Trifluoromethylphenylrest tragen, konnte im Vergleich zum strukturell verwandten Mesitylborol eine bis zu 600fach erhöhte Stabilität gegenüber Wasser und Luft erzielt werden. Sie sind außerdem thermisch belastbar und sogar sublimierbar, was sie für Gasphasenabscheidungsprozesse interessant macht.^[107]



Schema 11. Synthese von Borolen mit stark erhöhter Stabilität gegenüber Luft und Wasser.

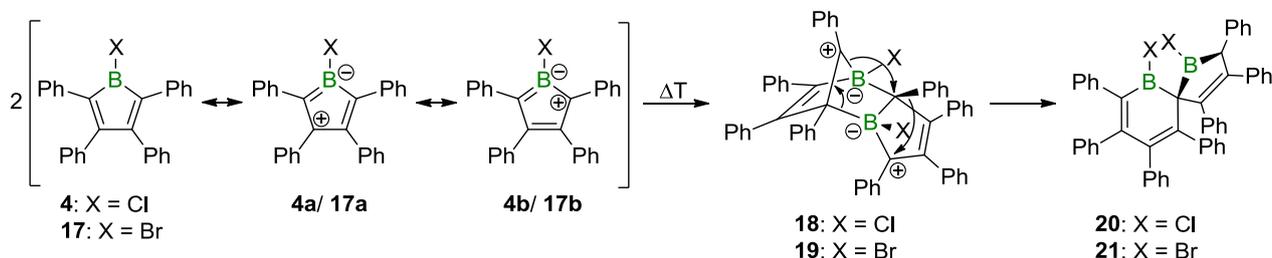
2.4. RINGERWEITERUNGEN

Eine weitere wichtige Reaktivität der Borole stellt die Ringerweiterung dar. Bereits 1975 beobachtete *Eisch*, dass sich das zuvor beschriebene Boranorbornadien **12** bei Erhitzen über eine 1,3-suprafaciale sigmatrope Umlagerung und anschließender disrotatorischer, electrocyclischer Ringöffnung des Dreirings im Homoantiaromat **15** zum Borepin **16** umlagert (Schema 12).^[86,166] Borepine sind siebengliedrige Borheterocyklen und aufgrund ihrer sechs π -Elektronen aromatisch.^[167,168] Die durch Ringerweiterung von **3** synthetisierte Verbindung **16** war das erste Beispiel für ein Borepin in nicht-kondensierter Form.



Schema 12. Darstellung des ersten nicht-annelierten Borepins **16** durch Ringerweiterung von Borol **3** mit Diphenylacetylen.

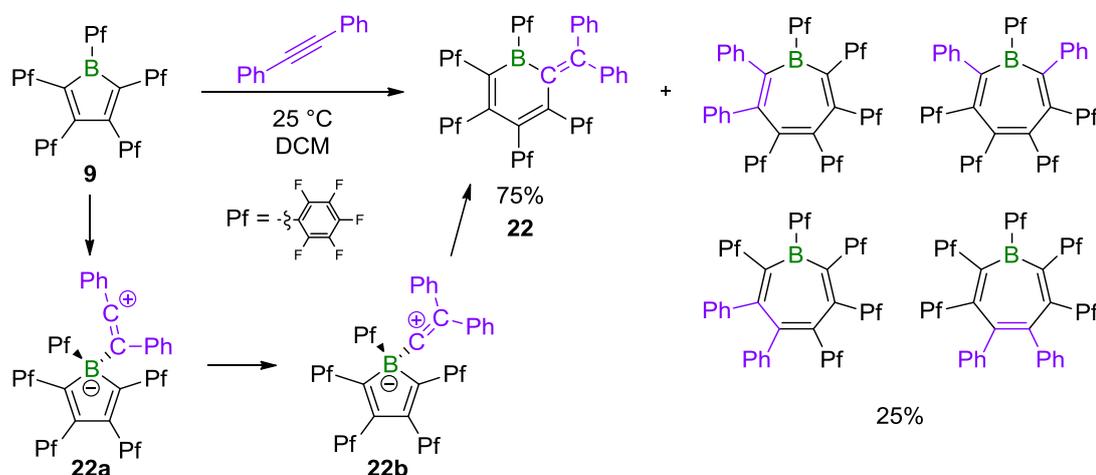
Wie in Kapitel I.2.3 gezeigt, dimerisiert das Pentamethylborol **8** durch eine [4+2]-Cycloaddition zwischen dem C₄-Butadien Gerüst und einer der C=C-Doppelbindungen des Borolrings. Für die Halogenborole **4** und **17** ist eine andere Diels-Alder-artige Dimerisierung bekannt, die ebenfalls in einer Ringerweiterung resultiert (Schema 13).^[91,114] Der postulierte Mechanismus involviert die Cycloaddition zwischen dem Borabutadiensystem und der B=C-Doppelbindung in der zwitterionischen mesomeren Grenzstruktur **4b** bzw. **17b**, denen aufgrund des Elektronenmangels am Boratom für Borole Bedeutung zugeschrieben werden kann. In den so entstandenen Dimeren **18** bzw. **19** finden anschließend die Wanderung eines Phenylrestes und eine B-C-Bindungsumlagerung statt. Es entstehen die bicyclischen Spiroverbindungen **20** bzw. **21**, die formal aus je einem Boracyclohexadien und einem Borolen zusammengesetzt sind. Diese thermisch induzierte Umlagerung ist für andere Borole bisher unbekannt und wahrscheinlich nur aufgrund der in **4** und **17** sterisch weniger gehinderten B=C-Doppelbindung möglich.



Schema 13. Thermisch induzierte Dimerisierung von Halogenborolen.

Piers beobachtete bei der Reaktion des perfluorierten Pentaphenylborols **9** mit verschiedenen internen Alkinen unterschiedliche Reaktionspfade.^[89] Während die Reaktion mit dem

elektronenarmen Di(pentafluorophenyl)acetylen ausschließlich zur Borepinbildung analog zur Reaktion in Schema 12 führte, ergab die Umsetzung mit Diphenylacetylen, einem elektronenreichen Alkin, ein Produktgemisch (Schema 14).

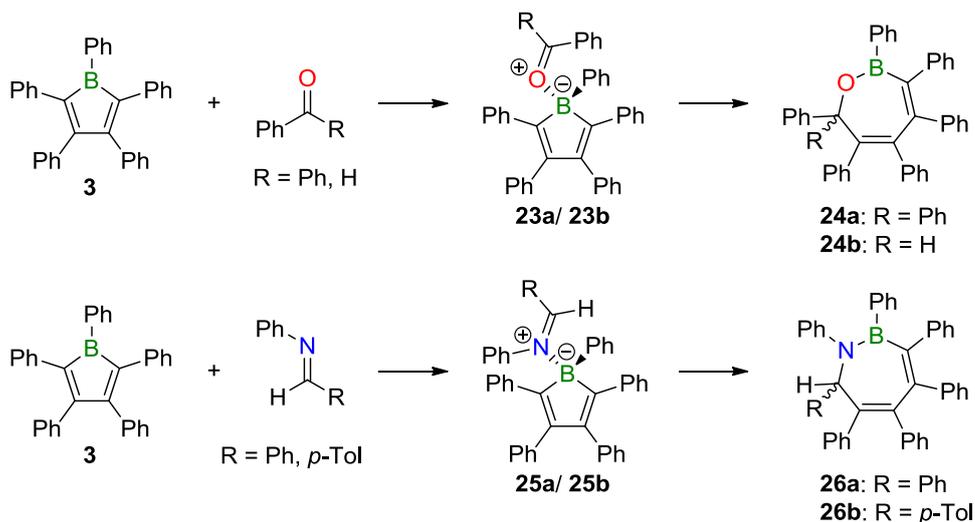


Schema 14. Reaktion des perfluorierten Pentaphenylborols **9** mit Diphenylacetylen. Es entsteht ein Produktgemisch aus dem Boracyclohexadien **22** und verschiedenen Borepinisomeren.

Zum einen entsteht in geringerer Menge ein Isomerengemisch von Borepinen, das durch 1,3-sigmatrope Umlagerungen aus zur Verbindung **12** analogen Boranorborendien entsteht. Das Hauptprodukt der Reaktion ist jedoch die Boracyclohexadien-Verbindung **22**. Die Bildung kann durch den in Schema 14 gezeigten Mechanismus erklärt werden. Durch die sehr starke Lewis-Acidität des Borols **9** ist es in der Lage, elektrophil an eines der Kohlenstoffatome der elektronenreichen Acetyleneinheit anzugreifen und den Komplex **22a** zu bilden. Anschließend kommt es zu einer 1,2-Wanderung des Phenylrestes am Alkin und zur Entstehung von **22b**, welches durch Insertion des internen Kohlenstoffatoms der vinylidenartigen Gruppe in eine der endocyclischen B-C-Bindungen des Borols zum thermodynamischen Produkt **22** reagiert. Da die Bildung des Addukts **22a** reversibel ist, kommt es zu zwei konkurrierenden Reaktionspfaden und somit sowohl zur Bildung von **22** als auch von Borepinen bei dieser Reaktion.

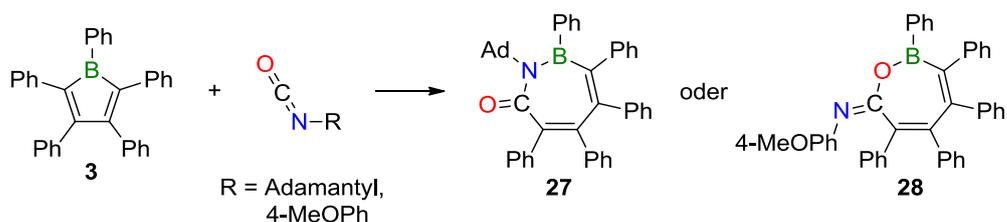
Durch Ringerweiterung von Pentaphenylborol konnte die Gruppe um *Martin* sogenannte Oxa- und Azaborepine darstellen.^[146,169] Bei Umsetzung von Borol **3** mit den in Schema 15 gezeigten Ketonen, Aldehyden und Iminen entstehen die siebengliedrigen BOC₅- und BNC₅-Heterocyclen **24a**, **24b**, **26a** und **26b**. Im Festkörper nehmen die 2,7-Dihydrooxa- bzw. 2,7-Dihydroazaborepine eine Wannenkonformation an und weichen zwischen 30° und 60° von der Planarität ab.

Anders als das Borepin **16** entstehen **24a**, **24b**, **26a** und **26b** nicht durch eine Diels-Alder-Reaktion, sondern über eine alternative Route. Zunächst bildet das Borol über das Sauerstoff- bzw. Stickstoffatom der jeweiligen polaren Keto- oder Iminfunktionalität einen Addukt-Komplex (**23a/ 23b** bzw. **25a/ 25b**). Anschließend wird das CO- bzw. CN-Fragment in eine der Ring-internen B-C-Bindungen inseriert.



Schema 15. Darstellung von Oxa- und Azaboripinen durch Ringerweiterung von Borol **3** mit Ketonen, Aldehyden und Iminen.

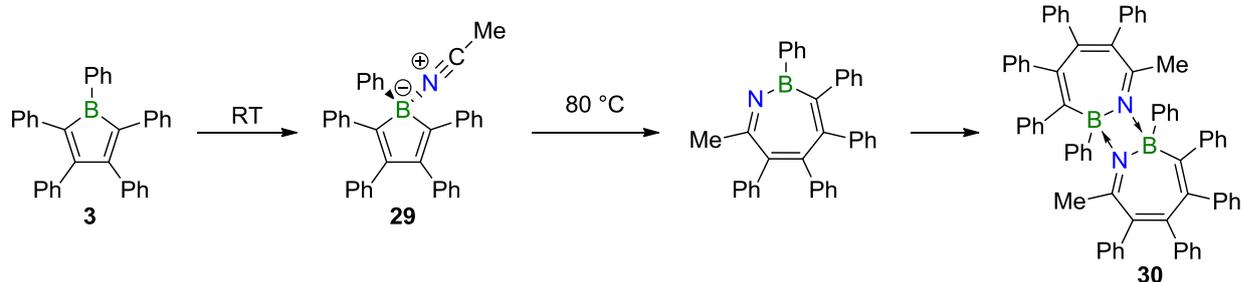
Die initiale Adduktbildung von Borol und Substrat ist auch bei der Borolringerweiterung mit Isocyanaten von Nöten. Bei dieser Reaktion beobachtete *Martin* ebenfalls die Entstehung von borhaltigen Siebenringen (Schema**16**).^[169] Durch Variation der elektronischen Struktur durch das Ändern des N-gebundenen Restes kann das Resultat der Reaktion gesteuert werden. Im Falle des Adamantylrestes wird das Addukt über das Stickstoffatom mit dem Borzentrum gebildet und anschließend werden N- und C-Atom des Isocyanatmotivs in den Borolring eingegliedert (**27**). Bei Verwendung eines 4-Methoxyphenylrestes findet die Komplexbildung über das nukleophilere Sauerstoffatom statt und es wird das CO-Fragment insertiert (**28**). Der BN-Siebenring ist im Festkörper nicht planar und durch die kristallographischen Daten kann ein aromatisch delokalisierte Charakter, analog zum Borepin **16**, ausgeschlossen werden. Die Reaktion in Schema**16** kann formal als Insertion eines 1,2-Dipols, analog zu der von Keton bzw. Aldehyd (Schema **15**), beschrieben werden.



Schema 16. Durch den Rest R steuerbare Darstellung von borhaltigen 7-Ringen durch Ringerweiterung von Borolen mit Isocyanaten.

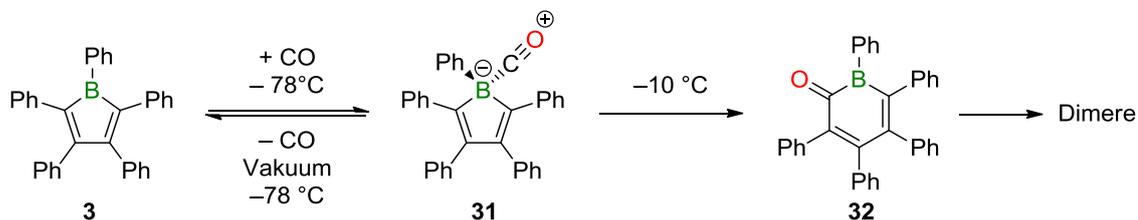
Die Insertion einer CN-Einheit wird auch bei der Reaktion von Pentaphenylborol mit Acetonitril beobachtet (Schema **17**). Nach Bildung des Addukts **29** kann der entsprechende BNC₅-Siebenring **30** durch Wärmezufuhr erzeugt werden. Aufgrund der freien Koordinationsstelle am Stickstoffatom liegt **30** im Gegensatz zu den strukturell verwandten Imininsertionsprodukten **26a** und **26b** als Dimer vor.^[146] Die analoge Eingliederung von Isonitrilen ist bisher nicht bekannt. Mit *tert*-Butylisonitril, bei dem die Adduktbildung mit **3** über das Kohlenstoffatom stattfindet,

wurde lediglich ein durch *iso*-Butenabspaltung und 1,2-Wanderung des Bor-gebundenen Phenylrestes entstandenes 1-Cyano-2,5-Hydroborol beobachtet, welches ein quadratisches Tetramer bildet.^[146]



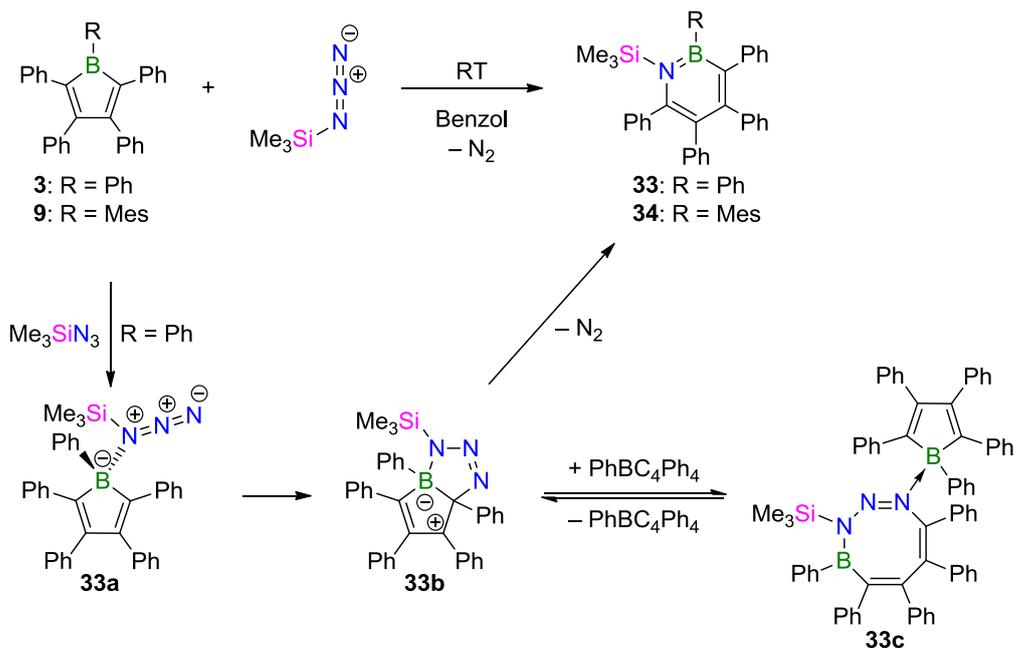
Schema 17. Bildung eines siebengliedrigen BN-Heterocyclus durch Borolringerweiterung mit Acetonitril.

Durch die starke Lewis-Acidität des Borols **9** ist, wie in Kapitel I.2.3 beschrieben, sogar die Adduktbildung mit Kohlenstoffmonoxid möglich. Analog kann auch Pentaphenylborol **3** mit CO reagieren (Schema **18**).^[149] Der Borol-CO-Komplex **31** ist jedoch nur bei Temperaturen von -78 °C zu beobachten. Schon bei -10 °C findet eine Ringerweiterung durch Insertion des C-Atoms des Kohlenstoffmonoxids, ähnlich wie bei der Reaktion von Borol **9** mit Diphenylacetylen, und die Bildung des Sechsrings **32** statt.^[149] Beim perfluorierten Vertreter des CO-Komplexes (**11**) konnte diese Reaktivität nicht beobachtet werden.



Schema 18. Ringerweiterung von Pentaphenylborol durch Insertion des C-Atoms von Kohlenstoffmonoxid in den Borolring.

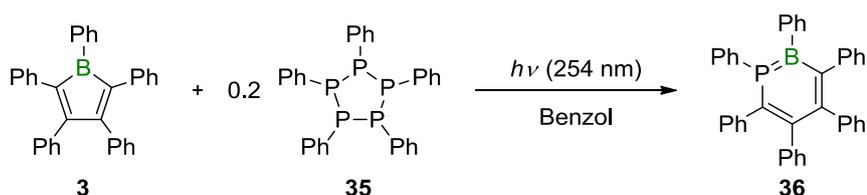
DFT-Rechnungen ergaben, dass diese Diversität im Reaktionsverlauf der unterschiedlichen Elektronendichteverteilung im HOMO der Addukte **11** und **31** geschuldet ist. Während beim perfluorierten Addukt **11** die Elektronendichte hauptsächlich in den F_5C_6 -Ringen lokalisiert ist, befindet sie sich im Falle von **31** im C_4 -Rückgrat. Dies führt zu einer stärkeren Nukleophilie des im Ring dem Boratom benachbarten Kohlenstoffatoms und ermöglicht so die Ringerweiterung. Das Borininon **32** ist nur das kinetische Produkt der Reaktion und reagiert zu dimeren Verbindungen weiter.



Schema 19. Darstellung von 1,2-Azaborininen durch Ringerweiterung von Borolen mit Trimethylsilylazid und vorgeschlagener Mechanismus für deren Bildung.

Nicht nur die Reaktivität von 1,2-dipolaren Reagenzien gegenüber Borolen wurde untersucht. Erst vor kurzer Zeit wurde von *Braunschweig* auch eine Borolringerweiterung durch einen 1,3-Dipol beobachtet. Bei der Umsetzung der Borole **3** bzw. **10** mit Trimethylsilylazid werden die 1,2-Azaborinine **33** und **34** gebildet (Schema 19).^[97,170] Dabei wird formal das „Me₃Si-N“-Fragment unter Freiwerden von Distickstoff in eine der endocyclischen B–C-Bindungen inseriert.

Die Gruppe um *Martin* untersuchte mit Hilfe von DFT-Rechnungen den Mechanismus für die 1,2-Azaborininbildung anhand von Trimethylsilylazid mit der Modellverbindung 1-Phenyl-2,3,4,5-tetramethylborol.^[171] Als initialer Schritt wird die Adduktbildung zwischen dem α -Stickstoffatom des Azides und dem Boratom des Borols angegeben (**33a**, Schema 19). Nach Bildung einer bicyclischen Spezies (**33b**) wird N₂-Gas frei und der BNC₄-Ring durch die N-Insertion in den Borolring gebildet. *Martin* konnte außerdem einen durch ein weiteres Borolmolekül stabilisierten Achtring isolieren, bei dem der Einbau aller drei Stickstoffatome des Azides in den Borolring gefunden wurde (**33c**, Schema 19). Dieser Achtringkomplex liegt jedoch in einem Gleichgewicht mit dem freien Borol und dem Bicyclus **33b** vor und reagiert zum thermodynamisch favorisierten 1,2-Azaborinin **33**.^[171]



Schema 20. Darstellung des ersten 1,2-Phosphaborins **36** durch Ringerweiterung von Borol **3**.

Da bei der 1,2-Azaborininentstehung formal ein Nitren in den BC_4 -Ring inseriert wird, untersuchte die Gruppe um *Martin*, ob auch Phosphinidene in das Borol eingebracht werden können. Dazu wurde das cyclische, oligomere Phosphan **35** in Gegenwart von Borol **3** mit UV-Licht (254 nm) bestrahlt (Schema **20**).^[172] *In situ* wird so Phenylphosphiniden erzeugt, welches in eine der endocyclischen B-C-Bindungen des Borols inseriert. Auf diese Weise gelang die Synthese des ersten 1,2-Phosphaborins **36**. Anhand der Festkörperstruktur und DFT-Rechnungen können dem planaren BP-Heterocyclus eine moderate Aromatizität zugeschrieben werden.

3. AZABORININE

3.1. DIE BN-EINHEIT ALS ÄQUIVALENT FÜR EINE CC-DOPPELBINDUNG

Wie zu Beginn erwähnt, ist die Einbindung des Elements Bor in organische Materialien aufgrund der genannten Eigenschaften von großem Interesse. Gerade für die möglichen Anwendungen ist es wichtig, das reaktive Borzentrum widerstandsfähig gegenüber Luft und Feuchtigkeit zu machen. Dabei kann man es zum einen durch sterisch anspruchsvolle Substituenten wie Mesitylgruppen stabilisieren oder das Boratom in ein konjugiertes π -System einbetten. Die Dotierung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen durch zur CC-Einheit isoelektronische BN-Einheiten erfährt dabei besondere Aufmerksamkeit, da sich bei annähernd gleicher Struktur die elektronischen, chemischen und photophysikalischen Eigenschaften der Materialien verändern lassen.^[37,62,173-182]

Durch das Einbringen von Bor- und Stickstoffatomen lässt sich die energetische Lage von HOMO und LUMO und somit auch die Bandlücke modifizieren.^[60,183,184] Es ändert sich außerdem das Ionisierungspotential und die Elektronenaffinität. Auch der aromatische Charakter solcher Systeme wird beeinflusst, was Auswirkungen auf die Reaktivität und das Löslichkeitsverhalten der Verbindungen hat.^[62,185]

Wie zuvor erwähnt ist ein Fragment bestehend aus einem B- und einem N-Atom isoelektronisch zu einer CC-Einheit, was durch die identische Summe von acht Valenzelektronen deutlich wird (B: 3 VE, N: 5 VE, C: 4 VE). Vergleicht man den Kohlenwasserstoff Ethen mit der isoelektronischen BN-Verbindung Aminoboran (**37**), so werden Gemeinsamkeiten und Unterschiede deutlich (Abbildung 3). Neben der gleichen Valenzelektronenzahl besitzen Ethen und **37** zwar die gleiche planare Geometrie und die sp^2 -Hybridisierung der C- bzw. B- und N-Atome,^[186] sie sind also isoster. Doch gerade in ihren chemischen Eigenschaften und der Reaktivität unterscheiden sie sich deutlich. Während Ethen bei Normalbedingungen ein isolierbares Gas ist, ist das Aminoboran eine sehr reaktive Spezies und oligo- bzw. polymerisiert.

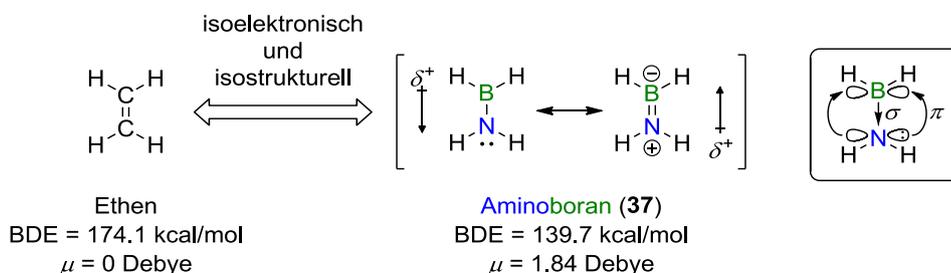


Abbildung 3. Links: Strukturelle und elektronische Beziehung zwischen Ethen und Aminoboran. Rechts: Schematische Darstellung der Polarisierung der σ - und π -Elektronen im Aminoboran.

Die Bindungsdissoziationsenergie der C=C-Bindung beträgt im Ethen 174.1 kcal/mol^[187] und ist damit im Vergleich zur BN-Bindung im Aminoboran (139.7 kcal/mol)^[188] um etwa 35 kcal/mol stabiler. Bemerkenswert ist außerdem, dass der σ -Bindungsanteil von 79% im Aminoboran verglichen mit dem von Ethen von nur 63% deutlich größer ist, aber dafür dem π -Bindungsanteil im Ethen größere Bedeutung zukommt.^[60] Trotzdem weist die BN-Bindung im Aminoboran eine relativ hohe Stabilität im Vergleich zur dativen Bindung im Amin-Boran ($\text{H}_3\text{N}\rightarrow\text{BH}_3$, BDE = 27.2 kcal/mol)^[188] auf, was auch der Grund für die Bevorzugung der Einbindung des erstgenannten Motivs in organische Materialien gegenüber dem $\text{R}_3\text{N}\rightarrow\text{BR}_3$ Fragment erklärt.

Der letzte bedeutsame Unterschied besteht im Dipolmoment von C_2H_4 und **37**. Das symmetrische Ethenmolekül besitzt aufgrund der beiden gleichen CH_2 -Einheiten kein Dipolmoment.^[189] Das Aminoboran hingegen weist durch den Elektronegativitätsunterschied zwischen den N- und B-Atomen ein Dipolmoment von 1.84 Debye auf,^[186] welches aber im Vergleich zum Amin-Boran ($\mu = 5.22$ Debye)^[190] deutlich kleiner ist. Es wurde postuliert, dass der Grund für die Verkleinerung des Dipolmoments die gegenläufige Polarisierung der σ - und π -Elektronen im Aminoboran ist (Abbildung 3).^[191]

3.2. BN-DOTIERTES BENZOL

Bereits 1926 stellte *Stock* das Borazin (**38**) aus Diboran(6) und Ammoniak dar.^[192] Dabei handelt es sich um das BN-Analogon des Benzols, bei dem alle drei C=C-Doppelbindungen gegen BN-Einheiten ersetzt wurden (Abbildung 4, a)). Die äquidistanten Bindungslängen im Ring und die Planarität sprechen für ein aromatisches System,^[193,194] während die Reaktivität eher für das Gegenteil spricht. Trotz vieler experimenteller und quantenchemischer Studien konnte bis heute nicht mit Sicherheit geklärt werden, ob es sich beim Borazin wirklich um einen Aromaten handelt.^[195,196]

Ersetzt man nur eine der C=C-Einheiten im Benzol, gelangt man zu den sogenannten Azaborininen (Abbildung 4, b)). Diese kommen in drei verschiedenen Isomeren vor, bei denen das Bor- und Stickstoffatom entweder in 1,2-, 1,3- oder 1,4-Position zu finden sind. Das 1,2-Isomer ist dabei energetisch stabiler als das 1,4- und 1,3-Isomer, während sich der aromatische Charakter gerade umgekehrt verhält.^[197-200] Wie Festkörperstrukturen von isolierten 1,2-Azaborininen zeigen, liegen die Längen der Bindungen im Ring alle zwischen Einfach- und Doppelbindungen,^[201] was durch die Teilnahme der BN-Einheit an der Konjugation im Ring erklärt werden kann. Außerdem weichen die Atome des BNC_4 -Rings nur sehr gering von der Planarität ab, was ebenfalls den aromatischen Charakter der Azaborinine bestätigt.^[177] Die Aromatizität des Heterocyclus kann zwischen der von Thiophen und Furan eingestuft werden.^[202]

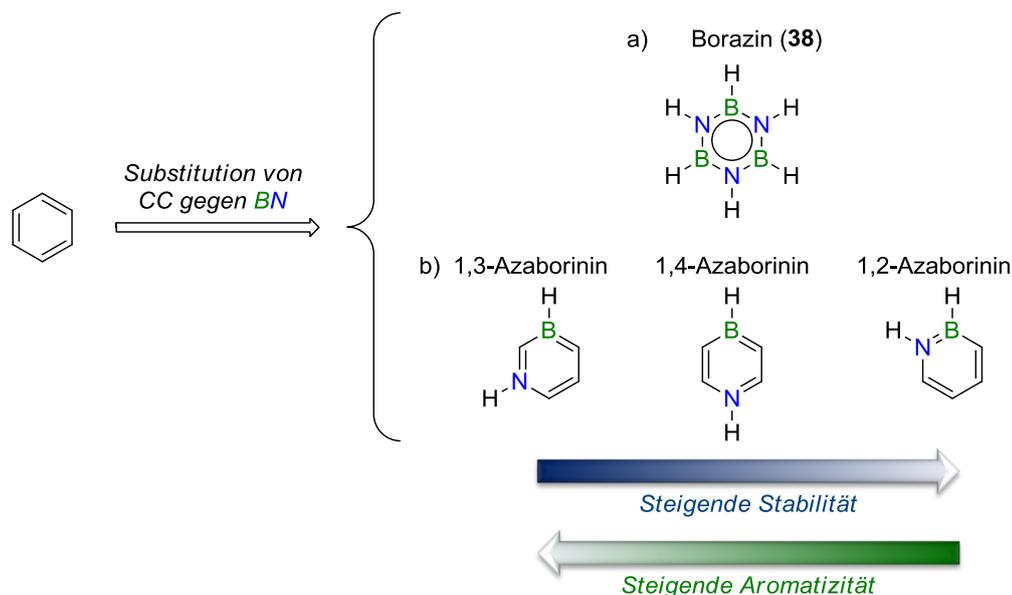


Abbildung 4. Isoelektronisches Verhältnis zwischen Benzol und den BN-Analoga und die Stabilitätsreihe der drei Azaborininisomere.

Um einen direkten Vergleich zwischen den Kohlestoffverbindungen und ihren BN-Analoga zu bekommen, verglich die Gruppe um Liu Benzol (**39**) und Toluol (**40**) mit 1,2-Dihydro-1,2-azaborinin (**41**) und N-Methyl-1,2-Azaborinin (**42**) sowohl experimentell als auch rechnerisch.^[203] Es wurden kleinere HOMO-LUMO-Lücken für die BN-Verbindungen aufgrund eines destabilisierten HOMOs und eines energetisch abgesenkten LUMOS gefunden (BN: ~ -8.5 eV; C: ~ -9.0 eV). Das niedrigste Absorptionsmaximum ist im Vergleich zu den C-Aromaten bathochrom verschoben (BN: 269 (**41**) und 278 nm (**42**); C: ~ 255 (**39**) und 262 nm (**40**)) und das irreversible Oxidationspotential wird stark abgesenkt (BN: 1.05 (**41**) und 0.96 V (**42**); C: ~ 2.00 (**39**) und 1.75 nm (**40**)). Die BN-Verbindungen besitzen außerdem deutlich negativere Elektronenaffinitäten.

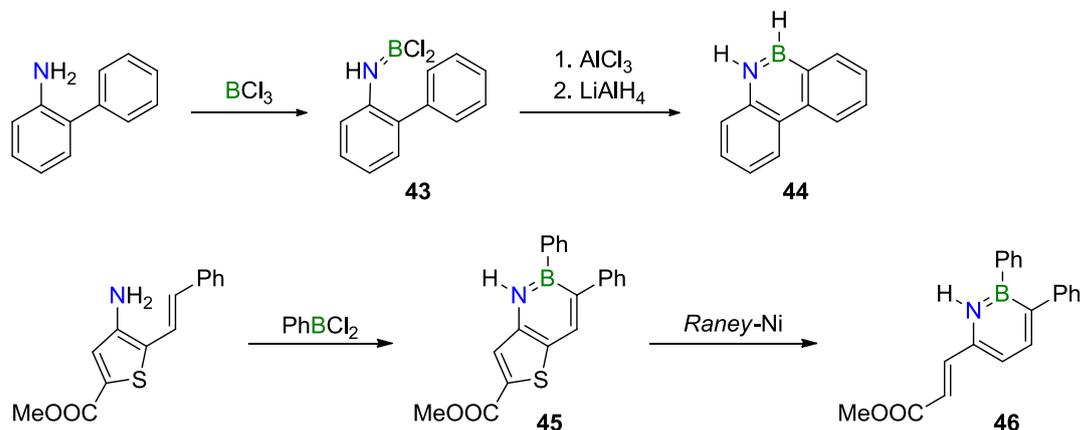
3.3. DARSTELLUNG VON AZABORININEN

1,2-Azaborinine

Während das „anorganische Benzol“ **38** bereits in den 1920er Jahren dargestellt wurde,^[192] ist die einfache Substitution einer CC-Einheit im Benzol erst seit 1958 bekannt. Pionierarbeit leistete Dewar, der das erste 1,2-Azaborinin-Motiv in Form des BN-dotierten Phenanthrens **44** isolieren konnte (Schema **21**, oben).^[204] Dabei wurde zunächst 2-Phenylanilin mit Bortrichlorid zum Addukt **43** umgesetzt. Durch anschließende Friedel-Crafts-Cyclisierung wird das Phenanthrengerüst aufgebaut. Das Chloratom am Borzentrum kann mit Lithiumaluminiumhydrid

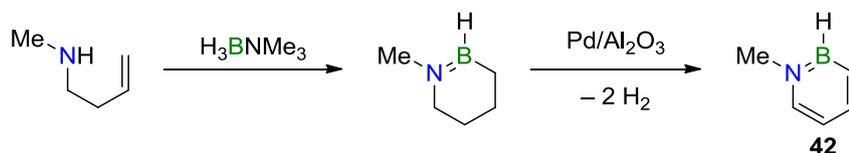
noch durch ein Hydrid ausgetauscht werden und man erhält so das 5,6-Dihydrodibenzo[*c,e*][1,2]azaborinin (**44**).

Das erste monocyclische 1,2-Azaborinin **46** wurde von *Dewar* wenige Jahre später durch Entschwefelung des Thiophen-annelierten 1,2-Azaboronins **45** mit Hilfe von *Raney-Nickel* dargestellt (Schema **21**, unten).^[205] Die BN-Bindung bleibt dabei trotz der sehr harschen Bedingungen erhalten, was die Stabilität der Bindung verdeutlicht.



Schema 21. Darstellung der ersten 1,2-Azaborininverbindung **44** (oben) und des ersten monocyclischen 1,2-Azaborinins **46** (unten).

Anfang der 1970er Jahre entwickelten *White* und *Goubeau* eine Route zu 1,2-Azaborininen ausgehend von sekundären Butenylaminen.^[206,207] Die Doppelbindung am Amin wird zunächst hydroboriert und so der BNC₄-Sechsring geschlossen.

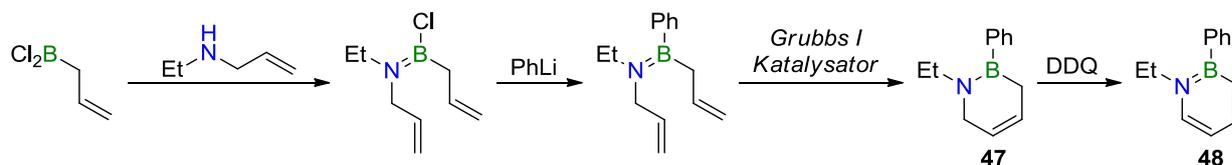


Schema 22. Synthese des ersten B-H-substituierten 1,2-Azaborinins durch Hydroborierung und anschließende Dehydrierung.

Durch Dehydrierung des gebildeten BN-Cyclohexanaloges mit Hilfe von heterogenen Palladiumkatalysatoren kommt es zur Bildung des 1,2-Azaborinins. Auf diese Weise konnte zum Beispiel das erste B-H-substituierte 1,2-Azaborinin **42** dargestellt werden (Schema **22**).^[207]

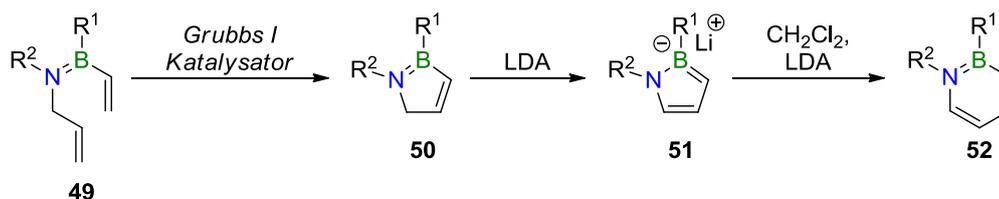
Zuvor gezeigte Darstellungsrouten wie die Entschwefelung und die Dehydrierung laufen nur unter sehr drastischen Bedingungen ab. Die Gruppen um *Ashe* und *Liu* entwickelten daher eine schonende Synthesemethode für monocyclische 1,2-Azaborinine, bei der der Schlüsselschritt eine Ringschlussmetathese (RCM) ist (Schema **23**).^[175,208] Zunächst wird die BN-Bindung zwischen dem Allyldichlorboran und einem sekundären Allylamin geknüpft. Nach Substitution des Restes am Borzentrum kann mit Hilfe des *Grubbs*-Katalysators der ersten Generation ([RuCl₂(PCy₃)₂(=CHPh)]) durch eine RCM ein 3,6-Dihydro-1,2-Azaborinin (**47**) dargestellt

werden. Durch milde Oxidation mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ) wird schließlich das entsprechende 1,2-Azaborinin (**48**) erhalten.



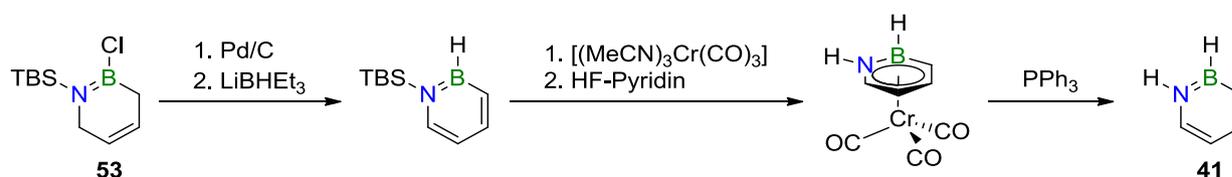
Schema 23. Synthese unter milden Bedingungen von 1,2-Azaborininen über eine Ringschlussmetathese-Reaktion mit anschließender Oxidation.

Die RCM-Reaktion spielt auch bei einer weiteren wichtigen von *Ashe* entwickelten Syntheseroute eine Rolle. Mit der Metathesereaktion wird eine N-Allyl-1-vinylboranamin-Verbindung (**49**) zu einem 5-Hydroazaborol **50** cyclisiert, woraus nach Behandlung mit LDA das entsprechende Lithiumsalz **51** erhalten wird (Schema 24). Ein *in situ* erzeugtes Carben wird dann in die endocyclische B-C-Bindung des Fünfrings insertiert und das 1,2-Azaborinin **52** durch Ringerweiterung erhalten.^[209]



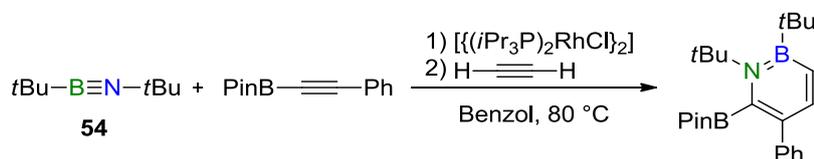
Schema 24. Allgemeine Synthese von 1,2-Azaborininen durch Carbeninsertion in 1,2-Azaborolyanionen.

Obwohl seit der Synthese des ersten 1,2-Azaborinins **44** eine Vielzahl solcher BN-Heterocyclen dargestellt werden konnte, wurde das einfachste Benzolanalogon 1,2-Dihydro-1,2-Azaborinin (**41**) erst 2009 von der Gruppe um *Liu* isoliert (Schema 25).^[62] An der nach Schema 23 dargestellten Vorstufe **53** wird nach Dehydrierung das Cl-Atom am Boratom gegen ein Hydrid ausgetauscht. Anschließend macht man sich zu Nutze, dass sich Azaborinine η^6 -artig an Übergangsmetalle binden lassen. Am Chromkomplex wird die Schutzgruppe am N-Atom mit Hydrogenfluorid entfernt und das 1,2-Dihydro-1,2-Azaborinin (**41**) durch Umsetzung mit Triphenylphosphan freigesetzt.



Schema 25. Von *Liu* entwickelte Syntheseroute zum Benzolanalogon 1,2-Dihydro-1,2-Azaborinin **41**.

Neben der in Kapitel I.2.4 vorgestellten Route zu 1,2-Azaborinen durch die Ringerweiterung von Borolen mit Aziden (Schema 19) berichtete die Gruppe um *Braunschweig* 2014 von einem ganz anderen Zugang zu diesen BNC₄-Sechsringen. Durch die Cyclisierung von Di-*tert*-butyliminoboran (54) und Alkinen mit Hilfe eines Rhodiumkatalysators können so durch Wahl geeigneter Substituenten funktionalisierte 1,2-Azaborine auf direktem Wege erhalten werden (Schema 26).^[210]

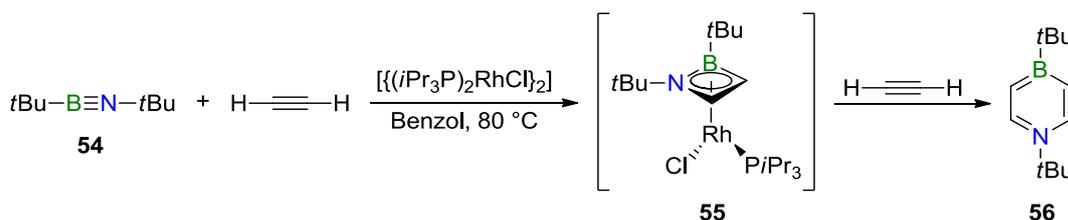


Schema 26. Rhodium-katalysierte Cyclisierung von Iminoboran 54 und Alkinen zu 1,2-Azaborinen.

1,4- und 1,3-Azaborine

Wie in Kapitel I.3.2. beschrieben, handelt es sich beim 1,2-Azaborin um das stabilste Isomer dieser BN-Heteroaromaten. Vermutlich gelang deswegen die Synthese der ersten monocyclischen Vertreter der beiden anderen Isomere erst vor wenigen Jahren. Da diese Isomere für diese Arbeit nur von geringerer Bedeutung sind, werden sie nur kurz besprochen.

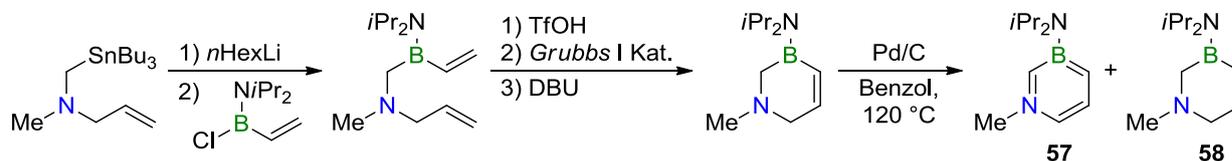
Das erste bekannte System mit einem 1,4-Azaborinmotiv wurde 1992 von *Clark* dargestellt, wobei es sich dabei um ein polycyclisches BN-Anthracenderivat handelte.^[211] Das erste nicht kondensierte 1,4-Azaborin wurde von *Braunschweig* erst 2012 durch den bereits zuvor erwähnten Ringschluss des Iminoborans 54 mit zwei Äquivalenten Acetylen dargestellt (Schema 27).^[212]



Schema 27. Darstellung des ersten monocyclischen 1,4-Azaborins 56 durch Cyclisierung des Iminoborans 54 und Acetylen durch einen Rh-Katalysator.

Im ersten Schritt wird dabei ein 1,2-Azaboret-Komplex (55) gebildet, der mit einem weiteren Äquivalent Alkin durch Insertion der Acetyleneinheit in die BN-Bindung zum 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-Azaborin (56) reagiert. Wie in Schema 26 gezeigt, kann durch Variation der Substituenten am Alkin die Regioselektivität der Reaktion verändert und dadurch entweder 1,2- oder 1,4-Azaborine dargestellt werden.^[210]

Zugang zum ersten 1,3-Azaborinin konnte 2011 *Liu* schaffen (Schema **28**). Dazu wurde für die Ringschlussmetathese zunächst die entsprechende Vorstufe mit dem Bor- und Stickstoffatom in 1,3-Position in Form eines Ammoniumsalzes aufgebaut. Nach dem Ringschluss durch eine RCM wird der BNC₄-Ring mit Palladium auf Aktivkohle dehydriert, wobei neben dem gewünschten 1,3-Azaborinin **57** auch der vollständig gesättigte BNC₄-Ring **58** als Nebenprodukt entsteht.

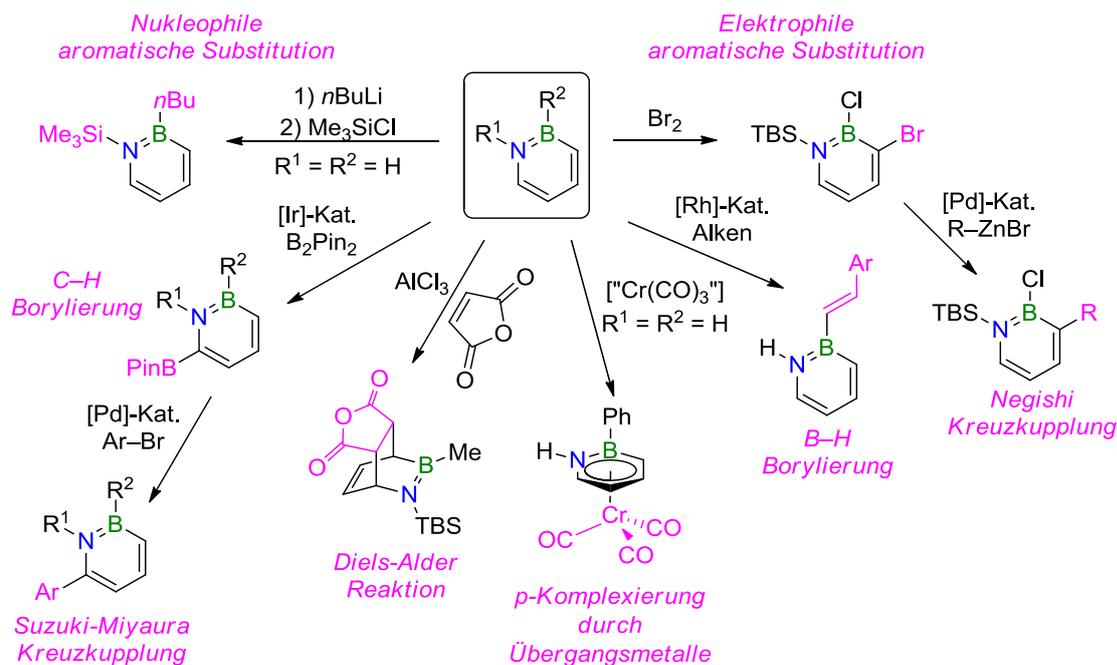


Schema 28. Von *Liu* entwickelte Syntheseroute des ersten 1,3-Azaborininderivates **57**.

3.4. REAKTIVITÄT UND ANWENDUNG DER 1,2-AZABORININE

1,2-Azaborinine sind im Vergleich zu anderen Bor-haltigen organischen Verbindungen relativ luft- und feuchtigkeitsstabil. Das Boratom ist kaum Lewis-acide, da es durch die Konjugation im Ring und durch das benachbarte Stickstoffatom elektronisch abgesättigt ist.

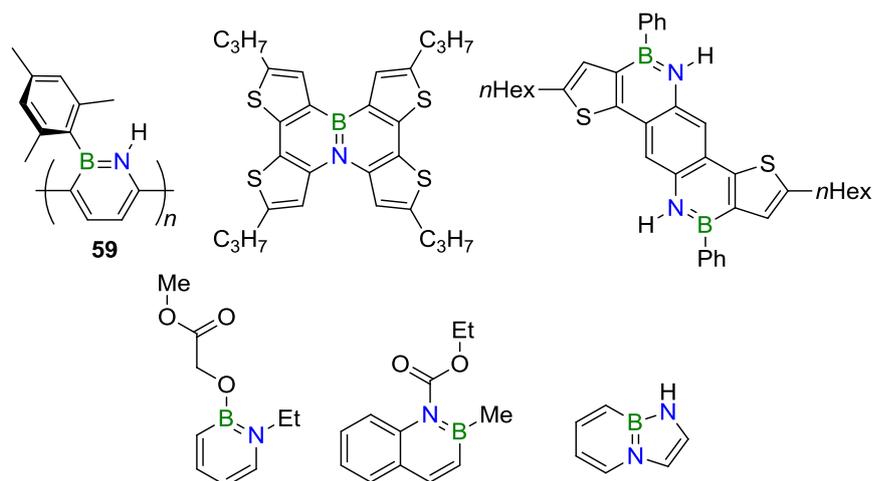
In Schema **29** sind die bisher bekannten Reaktivitäten von 1,2-Azaborininen gezeigt. Es ist zum einen möglich für Aromaten typische Reaktionen an 1,2-Azaborininen durchzuführen. Durch nucleophile aromatische Substitution können die Reste am Bor- und Stickstoffzentrum variiert werden.^[213] 1,2-Azaborinine lassen sich auch durch elektrophile aromatische Substitution am C₄-Rückgrat weiter modifizieren.^[214] Dabei sind die 3- und 5-Position durch das B-Atom im Ring aktiviert. Darüber hinaus ist die regioselektive C–H-Borylierung von 1,2-Azaborininen mit Hilfe eines Iridiumkatalysators bekannt.^[215] Die auf diese Weise bromierten und borylierten 1,2-Azaborinine können dann in C–C-Kreuzkupplungsreaktionen eingesetzt werden,^[215-217] was sie als Baustein zum Aufbau von komplexeren, organischen Materialien verwendbar macht. Das Azaborinin selbst kann außerdem durch eine Borylierungsreaktion über die B–H-Bindung mit Alkenen verknüpft werden.^[218]



Schema 29. Reaktivitäten von monocyclischen 1,2-Azaborininen.

Wie schon in Schema 25 angedeutet, können 1,2-Azaborinine als η^6 -Liganden analog zu Benzol an Übergangsmetalle binden.^[209,219,220] Sie sind dabei im Vergleich die etwas schlechteren π -Donorliganden. Ganz aktuelle Studien von Liu ergaben, dass 1,2-Azaborinine auch als Dienophil an Diels-Alder-Reaktionen teilnehmen können. Dies gelingt jedoch nur, wenn sie Substituenten tragen, die die Aromatizität des BNC₄-Rings verringern.^[202]

Die BN-dotierten Benzolanaloge sind attraktive Bausteine für das Modifizieren von organischen Materialien. Eingebunden in ein π -System können sie zum Beispiel als blaue Emitter in OLEDs^[221,222] oder als Halbleiter in OFETs eingesetzt werden.^[179,180] Zugang zur neuen Klasse der Poly-1,2-azaborinine (59), die als BN-Analoga von *cis*-Polyacetylen angesehen werden können, wurde erst kürzlich erlangt.^[217] Für biomedizinische Anwendungen sind Azaborinine ebenfalls von großem Interesse, da durch das Einbringen der Heteroatome in aromatische Systeme die Wirkstoffeigenschaften anwendungsspezifisch modifiziert werden können.^[175] Studien zeigten zum Beispiel, dass die hydrophobe Tasche eines Lysosoms in der Lage ist, das 1,2-Dihydro-1,2-Azaborinin zu binden und dieses so als Inhibitor wirkt.^[223]



Schema 30. Beispiele für BCN-Materialien (oben) und biomedizinisch interessante Systeme mit 1,2-Azaborinin-Motiv (unten).

Ammin-Boran-Addukte und verwandte Stickstoff-Bor-Verbindungen werden aufgrund ihres hohen Wasserstoffgehalts und des geringen Molekulargewichts als potentielle Wasserstoffspeichermedien diskutiert.^[1-9,224-226] Auch Azaborinine werden in diesem Kontext genannt.^[227] Die Gruppe um *Liu* untersuchte die Hydrierung und Dehydrierung von 1,2-Azaborininsystemen, die bis zu drei Äquivalente H₂ speichern und freisetzen können, und zeigten so den potentiellen Einsatz der BN-Heterocyclen im Bereich der Wasserstoffdesorption.^[228]

4. 1,3-DIPOLARE REAGENZIEN

In der folgenden Arbeit wurde die Reaktivität von Borolen gegenüber einer Reihe von 1,3-dipolaren Reagenzien untersucht. Der erste bekannte 1,3-Dipol wurde bereits 1883 von *Curtius* in Form des Diazoessigsäureethylester dargestellt.^[229] Spätestens seit der von *Huisgen* entwickelten 1,3-dipolaren Cycloaddition von Aziden mit Alkinen,^[230-233] die von *Sharpless* durch die regioselektive, Kupfer-katalysierte Variante als „Klick-Chemie“^[234,235] bekannt gemacht wurde, hat diese Klasse von Reagenzien eine wichtige Bedeutung, vor allem in der organischen Chemie, erlangt.^[236]

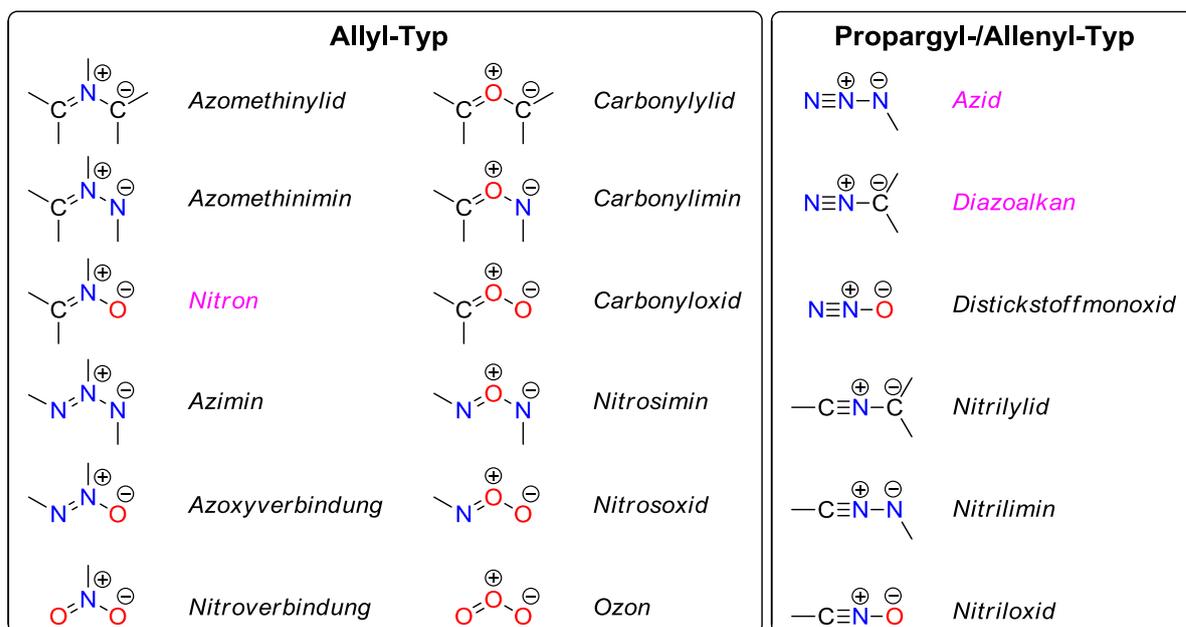
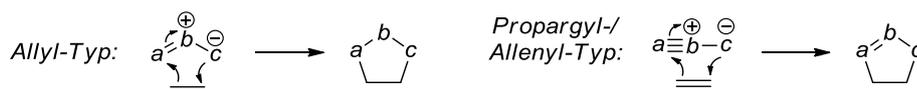


Abbildung 5. Klassifizierung der 1,3-Dipole. Für diese Arbeit wichtige Vertreter sind in Magenta hervorgehoben.

Allgemein können 1,3-Dipole als mesomeriestabilisierte *a-b-c* Systeme beschrieben werden, die hauptsächlich aus den Elementen der zweiten Periode der Hauptgruppen IV, V und VI bestehen. Es gibt zwei generelle Typen der 1,3-Dipole (Abbildung 5).^[237,238] Beim häufiger vorkommenden Allyl-Typ handelt es sich um gewinkelte Verbindungen, deren zentrales Atom entweder Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel sein kann. Der Propargyl-/Allenyl-Typ ist hingegen linear und nur Stickstoff wird hier als Zentralatom *b* gefunden.



Schema 31. Allgemeines Schema für die 1,3-dipolare Cycloaddition zwischen einem 1,3-Dipol und einem Alken.

Vor allem für die Synthese von fünfgliedrigen Heterocyclen sind 1,3-Dipole bedeutsam.^[234-237,239] In Schema 31 sind dafür die allgemeinen Reaktionsschemata gezeigt. Durch 1,3-dipolare

I. EINLEITUNG

Cycloaddition können stereospezifisch neue stereogene Zentren in organischen Molekülen gebildet werden, was für das Material- und Wirkstoffdesign von großer Relevanz ist.

Im Folgenden soll gezeigt werden, dass 1,3-Dipole auch für die Synthese von neuen Bor-haltigen sechs- und achtgliedrigen Heterocyclen nützlich sind.

II. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

1. REAKTIONEN VON BOROLEN MIT AZIDEN

Bei Aziden handelt es sich um 1,3-Dipole des Propargyl-/Allenyl-Typs, die eine lineare N₃-Einheit enthalten. Azide sind explosive Substanzen, aus denen schon durch Zuführung von geringen Mengen an Energie Distickstoff freigesetzt werden kann, weswegen man sie auch als Sprengstoffe einsetzt. [240] In der organischen Synthesechemie sind sie nützliche Ausgangsmaterialien für stickstoffreiche Heterocyclen wie zum Beispiel Aziridine, Azirine, Triazole, Triazoline oder Tetrazole, oder Diazoaminverbindungen, den sogenannten Triazenen. Die N₃-Gruppe lässt sich außerdem in eine Vielzahl anderer funktioneller Gruppen wie Amine oder Isocyanate umwandeln, weswegen sie auch für die pharmazeutische Chemie von großem Interesse sind. Reaktive Verbindungen wie Nitrene oder Nitreniumionen können ebenfalls aus Aziden erzeugt werden.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Reaktivitätsstudien von organischen Aziden gegenüber Borolen gezeigt. Zum einen konnte ein bereits bekannter Reaktionspfad durch viele Beispiele bestätigt werden, zum anderen werden bislang unbekannte Reaktionswege aufgezeigt.

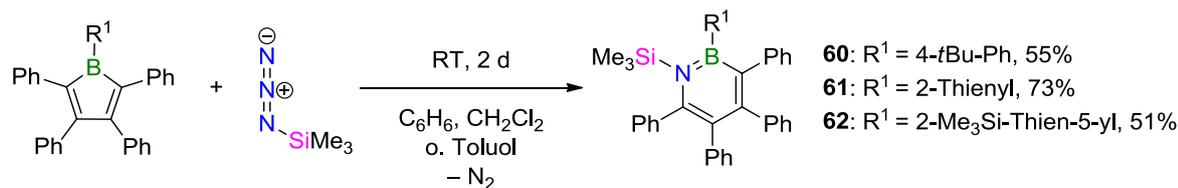
1.1. SYNTHESE VERSCHIEDENER 1,2-AZABORININE

Wie bereits durch Vorarbeiten im Arbeitskreis gezeigt wurde, können die 1,2-Azaborinine **33** und **34** durch Ringerweiterung von Pentaphenylborol **3** bzw. Mesitylborol **10** mit Trimethylsilylazid dargestellt werden (Kap. I.2.4, Schema **19**). [170] Während der Reaktion wird ein Farbverlauf von blau bzw. grün über dunkelrot nach gelb, und simultane N₂-Gasentwicklung beobachtet. ¹¹B-NMR-spektroskopische Studien der Reaktion von **3** mit Trimethylsilylazid zeigten, dass sich zunächst ein Intermediat mit einer Resonanz bei 6 ppm bildet, bei dem es sich vermutlich um den Lewis-Säure-Base-Komplex **33a** handelt. Dieser reagiert schnell zu einer Spezies weiter, deren ¹¹B-NMR-Signal bei 48 ppm detektiert wird und bei der es sich um die unkomplexierte achtgliedrige Spezies **33c** handeln könnte. Nach Freiwerden von Distickstoff wird dann das 1,2-Azaborinin **33** ($\delta(^{11}\text{B}) = 39.8 \text{ ppm}$) gebildet. [97,171]

Im Folgenden wird gezeigt, wie der Anwendungsbereich dieser Reaktivität durch Verändern der Substrate erweitert werden kann. Zunächst werden die durchgeführten Synthesen beschrieben und im Anschluss wird auf die spektroskopischen und strukturellen Parameter eingegangen.

1.1.1. Reaktionen mit Trimethylsilylazid

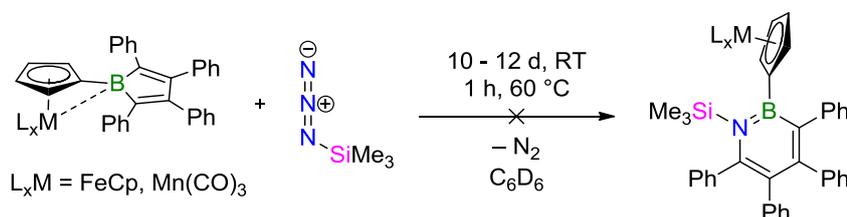
Durch den Einsatz weiterer Borole für die Reaktion mit Trimethylsilylazid konnte die Reihe der 1-Trimethylsilyl-1,2-azaborinine erweitert werden (Schema 32). Neben dem 1-(4-*tert*-Butylphenyl)-2,3,4,5-tetraphenylborol, konnten das 2,3,4,5-Tetraphenyl-1-(thien-2-yl)-borol und das 1-(2-trimethylsilylthien-4-yl)-2,3,4,5-tetraphenylborol für die besagte Reaktion eingesetzt werden, wodurch neben einem weiteren 2-arylierten 1-Trimethylsilyl-1,2-azaborinin (**60**) auch zwei neue, am Boratom durch Heteroaromaten substituierte 1,2-Azaborinine (**61** und **62**) synthetisiert werden konnten.



Schema 32. Allgemeine Darstellung von am C₄-Rückgrat phenylierten 1,2-Azaborininen durch Ringerweiterung von Borolen mit Trimethylsilylazid.

Nach Zugabe des Azides zum jeweiligen Borol kann, analog zur Bildung von **33** und **34**, immer ein Farbumschlag der Lösung von der charakteristischen Borolfarbe über dunkelrot nach blassgelb, und das Freiwerden von Distickstoffgas beobachtet werden.

Die Übergangsmetallkomplex-substituierten Borole 1-Ferrocenyl- und 1-Cymantrenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol wurden ebenfalls mit Me₃SiN₃ zur Reaktion gebracht (Schema 33). Diese führten jedoch nicht zur selektiven Bildung der entsprechenden 1,2-Azaborinine, obwohl in den aufgenommenen ¹¹B- und ¹H-NMR-Spektren Hinweise für den gewünschten Reaktionsverlauf gefunden wurden. Bei der Reaktion von 1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol mit Me₃SiN₃ wurden ein ¹¹B-NMR-Signal bei 35.2 ppm und im tiefen Feld auftretende für die Bildung der 1,2-Azaborinine charakteristische Multiplettsignale im ¹H-NMR-Spektrum detektiert (vgl. Kap. II.1.2.1).



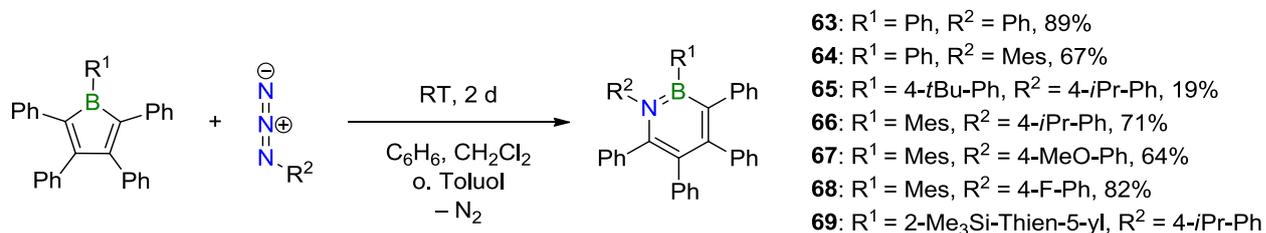
Schema 33. Die Reaktion der Metallfragment-substituierten Borole mit Me₃SiN₃ führt nicht zu den entsprechenden 1,2-Azaborininen.

Die Umsetzung von Me₃SiN₃ mit 1-Cymantrenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol ergab eine Verschiebung der ¹¹B-NMR-Resonanz des Borols von 59.9 ppm nach 41.8 ppm, welche ebenfalls im erwarteten Bereich für die 1,2-Azaborinine liegt. Es konnte jedoch nicht aufgeklärt werden, welche Verbindungen sich während der Reaktionen bildeten.

Wie durch frühere Studien bekannt, liegt zwischen den Lewis-sauren Borzentren der Metallfragment-substituierten Borole und dem Lewis-basischen Metall eine Wechselwirkung vor, welche im Festkörper durch die Abneigung des Borolrings hin zum Metallzentrum bestätigt werden konnte.^[84] Da, wie zuvor beschrieben (Schema 19), die initiale Adduktbildung zwischen Borol und Azid für die Bildung der 1,2-Azaborinine essentiell ist, könnte hier das jeweilige Metallzentrum mit dem Azid um das Borzentrum konkurrieren und somit die Azaborininbildung beeinflussen. *Ashe* und andere zeigten, dass es möglich ist, BN-Fünf- bzw. BN-Sechsringe in η^5 - bzw. η^6 -Koordination an Übergangsmetalle zu binden.^[62,208,209,220] Bei der in Schema 33 gezeigten Reaktion besteht ebenfalls die Möglichkeit, dass das Übergangsmetallfragment mit den borhaltigen, heterocyclischen Intermediaten der Reaktion sowie dem entstehenden 1,2-Azaborinin interagiert und somit durch Ligandenaustausch den Reaktionspfad verändert. Solche Ligandenwechsel der Cp-Ringe hin zu den Borocyclen sind auch bei Reduktionsreaktionen von 1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol bekannt.^[115]

1.1.2. Reaktionen mit Arylaziden

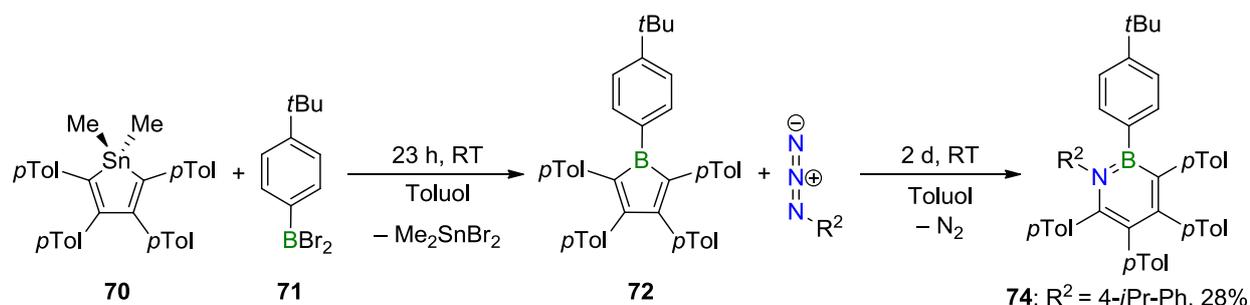
Neben dem Substituenten am Borzentrum kann auch der am Azid variiert werden (Schema 34). Setzt man Borol **3** mit Phenylazid um, erhält man das Hexaphenyl-1,2-azaborinin, welches das BN-Analogon von Hexaphenylbenzol, einer Ausgangsverbindung für die Darstellung von Hexabenzocoronenen, darstellt. Um die perarylierten 1,2-Azaborinine im Festkörper besser untersuchen zu können (siehe Kap. II.1.1.4), wurden auch Reaktionen von Borolen mit alkylierten Arylaziden wie dem Mesitylazid (**84**) oder dem 4-Isopropylphenylazid durchgeführt, welche auf die gleiche Weise zur Bildung der entsprechenden 1,2-Azaborinine führen. Die Reaktion toleriert, wie durch die Reaktion von 4-Methoxyphenylazid oder 4-Fluorphenylazid gezeigt, auch funktionelle Gruppen wie Halogene oder Alkoxyreste.



Schema 34. Darstellung verschiedener 1,2-Azaborinine durch Reaktion von Borolen mit Arylaziden.

Mit dem sterisch sehr anspruchsvollen Terphenylazid 2,5-(2,4,6-*i*Pr₃Ph)₂PhN₃ jedoch konnte mit Borol **3** auch nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur und Erhitzen auf 60 °C bzw. 80 °C für jeweils einen Tag keine Reaktion, sondern nur die Zersetzung des Borols beobachtet werden.

Es sollte außerdem untersucht werden, ob die Reaktion zu 1,2-Azaborinen durch Ringerweiterung von Borolen mit Aziden auch Veränderungen am C₄-Rückgrat des Borols toleriert. Dazu wurde zunächst das 1-(4-*tert*-Butylphenyl)-2,3,4,5-tetra(*para*-tolyl)borol (**72**) durch einen Zinn-Bor-Austausch von Stannol **70** mit 4-*tert*-Butylphenyldibromboran (**71**) dargestellt (Schema 35). Das Borol **72** konnte als dunkelgrüner Feststoff mit einer Ausbeute von 58% erhalten werden. Im ¹¹B-NMR-Spektrum zeigt es ein für Borolverbindungen charakteristisches, breites Signal bei 68.6 ppm (vgl. Borol **3** $\delta(^{11}\text{B}) = 65.4$ ppm).^[84]



Schema 35. Darstellung von Borol **72** durch einen Zinn-Bor-Austausch und anschließende Umsetzung von **72** zum 1,2-Azaborinin **74**.

Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen von **72** bestätigten außerdem dessen Konstitution (Abbildung 6). Aufgrund einer Fehlordnung der *tert*-Butylgruppe können jedoch keine Bindungslängen und -winkel diskutiert werden.

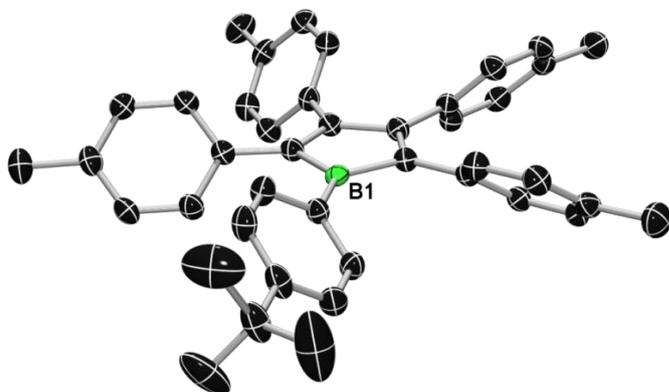


Abbildung 6. Struktur von **72** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und eine zweite, fehlgeordnete *tert*-Butylgruppe nicht gezeigt. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aufgrund der Fehlordnung des borständigen Aryls dient die Struktur lediglich als Konstitutionsnachweis.

Das qualitative UV-Vis-Spektrum von Borol **72** zeigt ein niedrigstes Absorptionsmaximum bei 580 nm, welches im Vergleich zu 1-(4-*tert*-Butylphenyl)-2,3,4,5-tetraphenylborol (**73**) um 15 nm zu größeren Wellenlängen verschoben ist (Abbildung 7). Die Methylsubstituenten in *para*-Position der Phenylsubstituenten am C₄-Rückgrat verursachen somit eine bathochrome Verschiebung des charakteristischen Absorptionsmaximums des Borols.

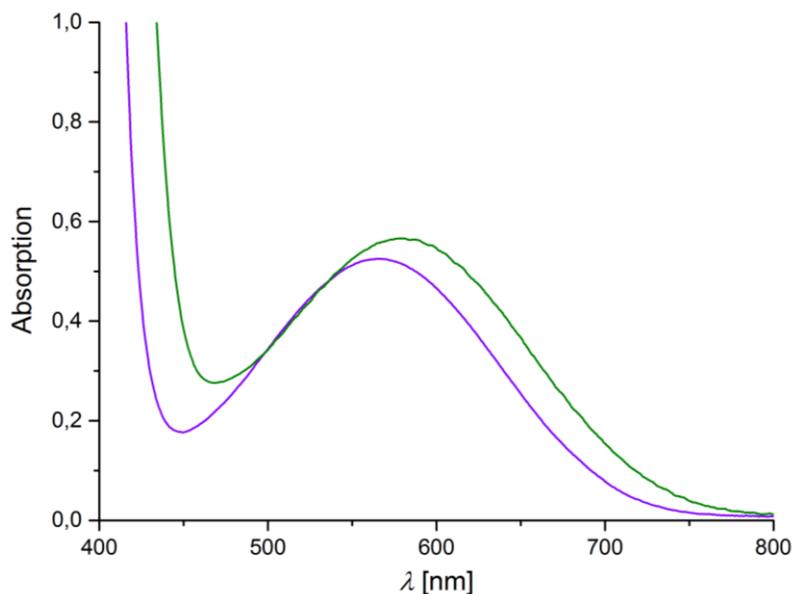


Abbildung 7. UV-Vis-Absorptionsspektrum der Borole **72** (grün, $\lambda_{\max} = 580$ nm) und **73** (violett, $\lambda_{\max} = 565$ nm) aufgenommen in Toluol.

Im Zuge dieser Arbeit konnte die literaturbekannte Stannolvorstufe nun auch im Festkörper bestätigt werden (Abbildung **8**). Stannol **70** zeigt im Festkörper einen planaren SnC_4 -Ring (durchschnittliche Abweichung der Atome aus der Ebene: 0.03 \AA), der alternierende CC-Doppel- und Einfachbindungen aufweist. Die Tolygruppen sind propellerartig um den Zinncyclus angeordnet und die beiden Methylreste liegen jeweils ober- bzw. unterhalb der Stannolringebene. Alle gefundenen Parameter stimmen gut mit bekannten Beispielen überein.^[111]

Setzt man nun das Borol **72** mit 4-*iso*-Propylphenylazid um, erhält man das entsprechende 1,2-Azaborinin **74** durch Freisetzung eines Äquivalentes N_2 -Gas (Schema **35**). Aufgrund der Alkylreste in *para*-Position der sechs Aryle um den BNC_4 -Cyclus besitzt **74** eine erhöhte Löslichkeit. Verbindung **74** wird laut NMR-spektroskopischen Untersuchungen zwar nahezu quantitativ gebildet, nach Aufarbeitung in Form von Waschen und Umkristallisation kann **74** jedoch nur in einer Ausbeute von 28% isoliert werden.

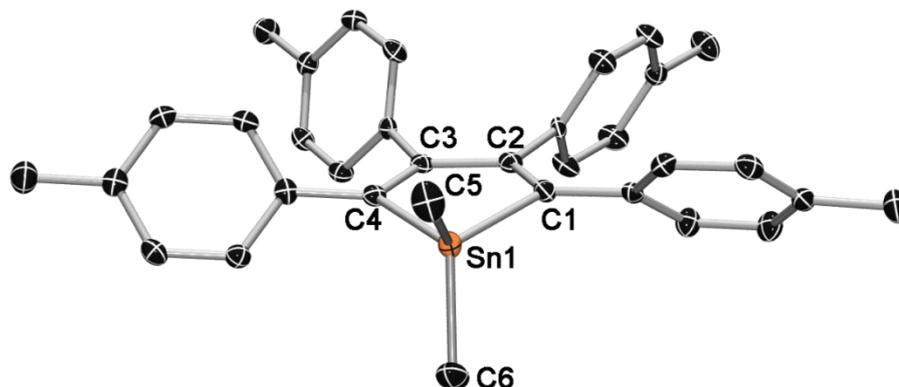
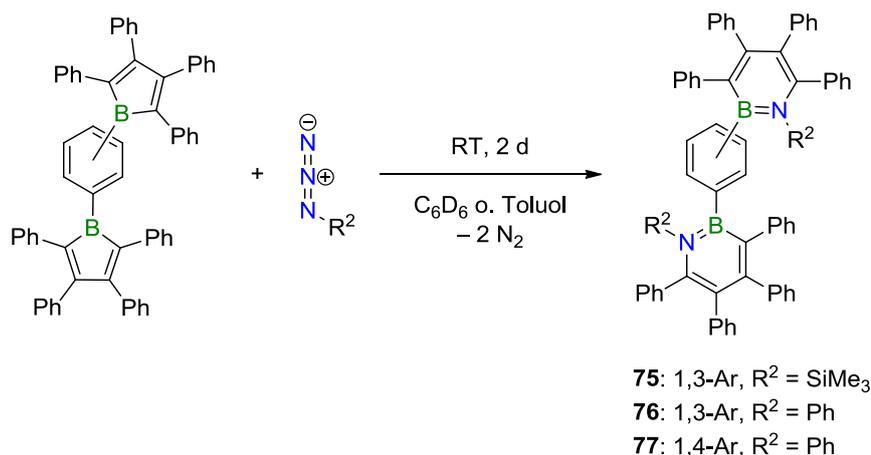


Abbildung 8. Struktur von **70** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht gezeigt. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn1–C1 2.141(2), C1–C2 1.358(3), C2–C3 1.508(3), C3–C4 1.352(3), Sn1–C4 2.153(2), Sn1–C5 2.153(3), Sn1–C6 2.133(3); C4–Sn1–C1 83.62(9), Sn1–C1–C2 108.3(2), C1–C2–C3 119.7(2), C2–C3–C4 120.2(2), C3–C4–Sn1 107.8(2), C5–Sn1–C6 107.9(1).

1.1.3. Synthese von Di-1,2-azaborininen

Setzt man ein Äquivalent des 1,3-Bis(2,3,4,5-tetraphenylborolyl)benzols bzw. 1,4-Bis(2,3,4,5-tetraphenylborolyl)benzols mit zwei Äquivalenten Azid um, erhält man durch die zur in Schema **32** analoge Reaktion, durch das Freiwerden von zwei Äquivalenten N_2 -Gas und durch Ringerweiterung beider Boroleinheiten, über eine Phenylenbrücke an den Boratomen verknüpfte Di-1,2-azaborinine (Schema **36**).



Schema 36. Darstellung von über eine Phenylenbrücke verbundene Di-1,2-azaborinine durch die Ringerweiterung von diborolylierten Benzolen mit Aziden.

Im Vergleich zu den Mono-1,2-azaborininen verlaufen die Reaktionen zu den Di-1,2-azaborininen deutlich unselektiver. Dies ist möglicherweise auf die im Vergleich zu den Bisborolen noch

1.2. EIGENSCHAFTEN UND REAKTIVITÄT DER DARGESTELLTEN 1,2-AZABORININE

1.2.1. NMR-spektroskopische Daten der dargestellten 1,2-Azaborinine

Die zuvor beschriebenen Synthesen wurden typischer Weise mittels ^{11}B - und ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgt. Dabei konnte das Verschwinden des jeweiligen Borolsignals im ^{11}B -NMR-Spektrum und das Erscheinen des für die 1,2-Azaborinine charakteristischen Signals beobachtet werden (Tabelle 1). Verläuft die Bildung der 1,2-Azaborinine langsam genug, können im ^1H -NMR-Spektrum zwischen 7.5 und 8.5 ppm immer charakteristische Multiplettsignale für die Intermediate beobachtet werden (Abbildung 9). Eine genauere Zuordnung der Signale war jedoch nicht möglich.

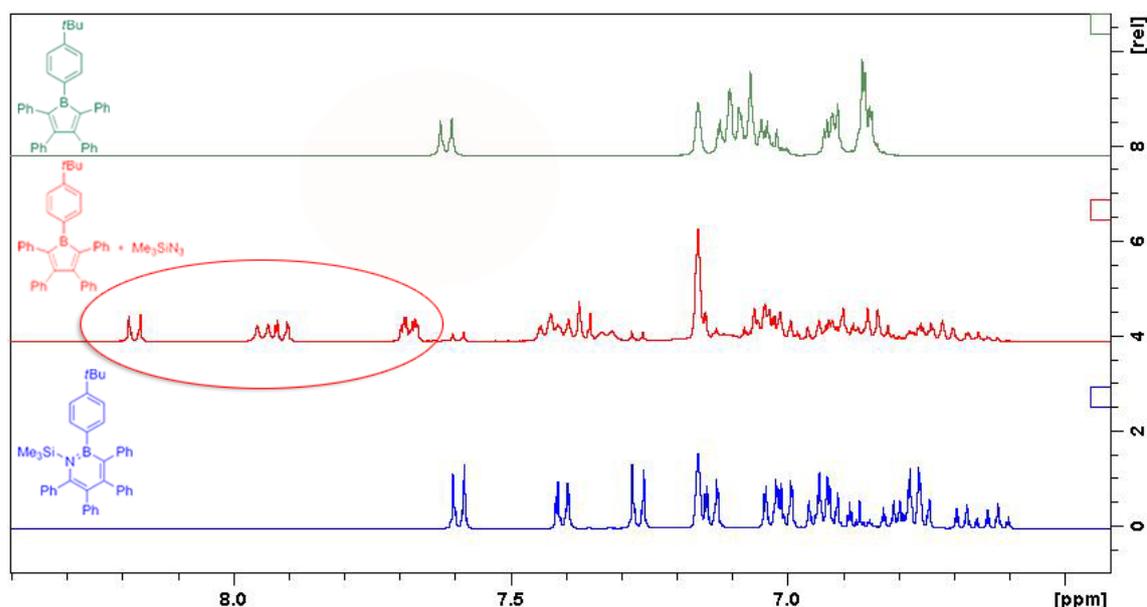


Abbildung 9. Bereich der ^1H -NMR-Spektren zwischen 6.5 und 8.5 ppm des Borols **73** (grün), der Reaktionsmischung von **73** und Me_3SiN_3 (rot) und des 1,2-Azaborinins **60** (blau). Während der Bildung der Azaborinine treten charakteristische Multipletts zwischen 7.5 und 8.5 ppm auf.

Die synthetisierten, verschieden substituierten 1,2-Azaborinine wurden ^{11}B -, ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch untersucht (Tabelle 1, #4-18). Die BN-Heteroaromaten zeigen charakteristische, breite ^{11}B -NMR Signale zwischen 33 und 42 ppm. Diese stimmen gut mit den detektierten Resonanzen von 39.8 ppm bzw. 41.4 ppm für die bereits bekannten, durch Ringerweiterung von Borolen mit Trimethylsilylazid dargestellten 1,2-Azaborinine **33** und **34** überein (Tabelle 1, #2-3).^[170] Die sechsfach-substituierten 1,2-Azaborinine zeigen im Vergleich zum unsubstituierten 1,2-Dihydro-1,2-Diazaborinin (**41**, $\delta(^{11}\text{B}) = 31.0$ ppm, Tabelle 1, #1)^[62] um bis zu 11 ppm zu tieferem Feld verschobene Resonanzen. Während die N-arylierten Beispiele im Durchschnitt ^{11}B -NMR-Signale um die 36 ppm zeigen (Tabelle 1, #8-16), weisen die N-silylierten

Vertreter Resonanzen nahe 40 ppm auf, was auf eine geringfügig höhere Entschirmung des Borzentrums hindeutet (Tabelle 1, #2-7).

Tabelle 1. NMR-spektroskopische Daten der durch Ringerweiterung von Borolen mit Aziden dargestellten 1,2-Azaborinine. Falls nicht anders angegeben, wurden die Spektren in CD₂Cl₂ bei RT aufgenommen.

#	Verbindung	R ¹ -B	R ² -N	$\delta(^{11}\text{B})$ [ppm]	$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$ C4 [ppm]	$\delta(^1\text{H})$ (Me ₃ Si-N) [ppm]
1	41 ^[62]	H	H	31.0	144.50	-
2	33 ^[170]	Ph	SiMe ₃	39.8	144.60	-0.16
3	34 ^[170]	Mes	SiMe ₃	41.4	142.75	-0.18
4	60	4- <i>t</i> Bu-Ph	SiMe ₃	41.6 ^[c]	143.59 ^[c]	-0.03 ^[c]
5	61	Thienyl	SiMe ₃	38.5	144.56	-0.09
6	62	2-Me ₃ Si-Thienyl	SiMe ₃	39.6 ^[c]	-	0.07 ^[c]
7	75		SiMe ₃	40.4 ^[d]	142.21 ^[d]	-0.14 ^[d]
8	63	Ph	Ph	35.0	141.78	-
9	64	Ph	Mes	35.9 ^[c]	144.36 ^[c]	-
10	65	4- <i>t</i> Bu-Ph	4- <i>i</i> Pr-Ph	36.4	142.94	-
11	74 ^[a]	4- <i>t</i> Bu-Ph	4- <i>i</i> Pr-Ph	36.8	142.64	-
12	66	Mes	4- <i>i</i> Pr-Ph	37.2 ^[d]	142.83 ^[d]	-
13	67	Mes	4-MeO-Ph	37.4	142.99	-
14	68	Mes	4-F-Ph	39.4 ^[c]	143.84 ^[c]	-
15	69	2-Me ₃ Si-Thienyl	4- <i>i</i> Pr-Ph	33.5 ^[c]	-	-
16	76		Ph	35.4	- ^[b]	- ^[b]
17	77		Ph	- ^[b]	- ^[b]	- ^[b]
18	82	Ph	BN ₂ (Dipp) ₂ C ₂ H ₂	40.3	141.56	-

[a] C₄-Rückgrat mit *p*-Tolylresten, [b] sehr schlecht löslich, aber das ¹H-NMR-Spektrum sowie die Festkörperstruktur zeigen die Bildung des Di-1,2-azaborinins an. [c] in C₆D₆, [d] in CDCl₃.

Auffällig ist außerdem, dass Thienylsubstituenten am Stickstoffatom das ¹¹B-NMR-Signal der 1,2-Azaborinine im Vergleich zu den analogen arylierten Vertretern um etwa 2 ppm zu höherem Feld verschieben, was indiziert, dass das Borzentrum in diesen Beispielen besser abgesättigt ist. Mit 40.3 ppm liegt die ¹¹B-NMR-Resonanz des Boratoms im N-diazaborolylierten 1,2-Azaborinin **82** (Signal für das B-Atom im Diazaborol-Substituent: $\delta(^{11}\text{B}) = 22.9$ ppm) im Bereich der N-silylierten Vertreter.

In den ^1H -NMR-Spektren der N-silylierten 1,2-Azaborinine wird das Singulett der Trimethylsilylgruppe charakteristischerweise zwischen -0.18 und 0.07 ppm beobachtet (Tabelle 1, #2-7) und ist im Vergleich zum 1-Me₃Si-2-*n*Bu-1,2-Azaborinin ($\delta(^1\text{H}) = 0.17$ ppm in C₆D₆)^[213] geringfügig weiter zu hohem Feld verschoben.

Aufgrund der C₁-Symmetrie der dargestellten Mono-1,2-azaborinine weisen deren $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren eine Vielzahl von Resonanzen auf, die jedoch mit Hilfe von ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -HSQC- und ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -HMBC-NMR-Experimenten zugeordnet werden konnten (siehe experimenteller Teil). Das durch das Quadrupolmoment des Boratoms verbreiterte $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal des dem Boratom im Ring benachbarten Kohlenstoffatoms (C4) wird für die dargestellten 1,2-Azaborinverbindungen typischerweise zwischen 141 und 145 ppm detektiert (Tabelle 1, #4-18). Diese Daten stimmen gut mit denen von Braunschweig dargestellten 1,2-Azaborininen 33 und 34, sowie mit dem 1,2-Dihydro-1,2-Diazaborinin (41) überein (Tabelle 1, #1-3).

Für die Di-1,2-azaborinine sind prinzipiell mehrere Konformationsisomere möglich. Die etwas bessere Löslichkeit der N-silylierten Spezies 75 im Vergleich zu den Verbindungen 76 und 77 erlaubte die NMR-spektroskopische Untersuchung dieses Sachverhaltes.

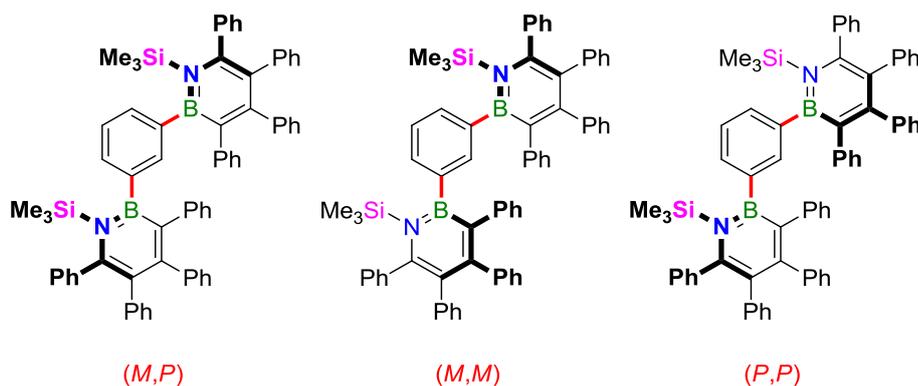


Abbildung 10. Mögliche Atropisomere des Di-1,2-azaborinins 75. Die Achsen, um die die Rotation gehindert ist, sind rot markiert.^[170]

Aufgrund der gehinderten Rotation um zwei Achsen in 75 sind für diese Verbindung drei Atropisomere möglich: das *meso*-Diastereomer mit (M,P) -Konfiguration, sowie das racemische Diastereomer mit (M,M) - bzw. (P,P) -Konfiguration (Abbildung 10). Die bei Raumtemperatur aufgenommenen ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigten jedoch nur einen Signalsatz für ein Molekül mit C₂-Symmetrie. Bei VT-NMR-Experimenten zwischen 20 °C und -80 °C konnte jedoch das Aufspalten des Signals für die SiMe₃-Gruppen in den ^1H -NMR-Spektren beobachtet werden (Abbildung 11). Die Natur der Isomere konnte trotz 2D-NMR-Experimenten nicht aufgeklärt werden. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass erst bei tiefen Temperaturen die Rotationen um die beiden Achsen eingefroren werden und somit die verschiedenen Atropisomere erst sichtbar werden.

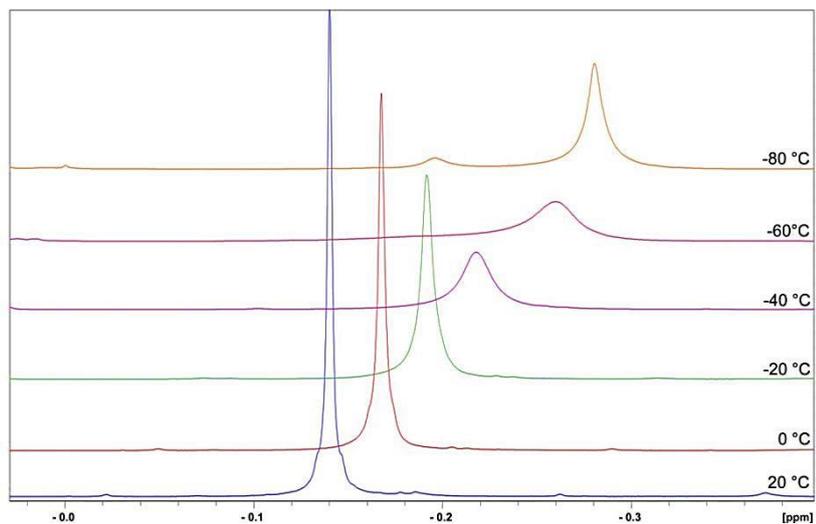


Abbildung 11. Verhalten des ¹H-NMR-Signals der Me₃Si-Gruppen von **75** beim Abkühlen der Lösung von 20 °C auf -80 °C. Das Aufspalten der Resonanz deutet auf das Vorhandensein mehrerer Isomere hin.^[170]

1.2.2. Strukturelle Daten der 1,2-Azaborinine

Von elf der 1,2-Azaborinine konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden (Abbildungen 12-15). Wie das 1,2-Azaborinin **34**, zeigen auch die bestimmten Molekülstrukturen im Festkörper einen BNC₄-Sechsring, um den die Arylsubstituenten propellerartig angeordnet sind. Diese sind um Winkel zwischen 55-80° aus der Ebene des BN-Heterocyclus herausgedreht. Diese Anordnung ist auch vom strukturell verwandten und zur Verbindung **63** isoelektronischen Hexaphenylbenzol bekannt.^[241,242]

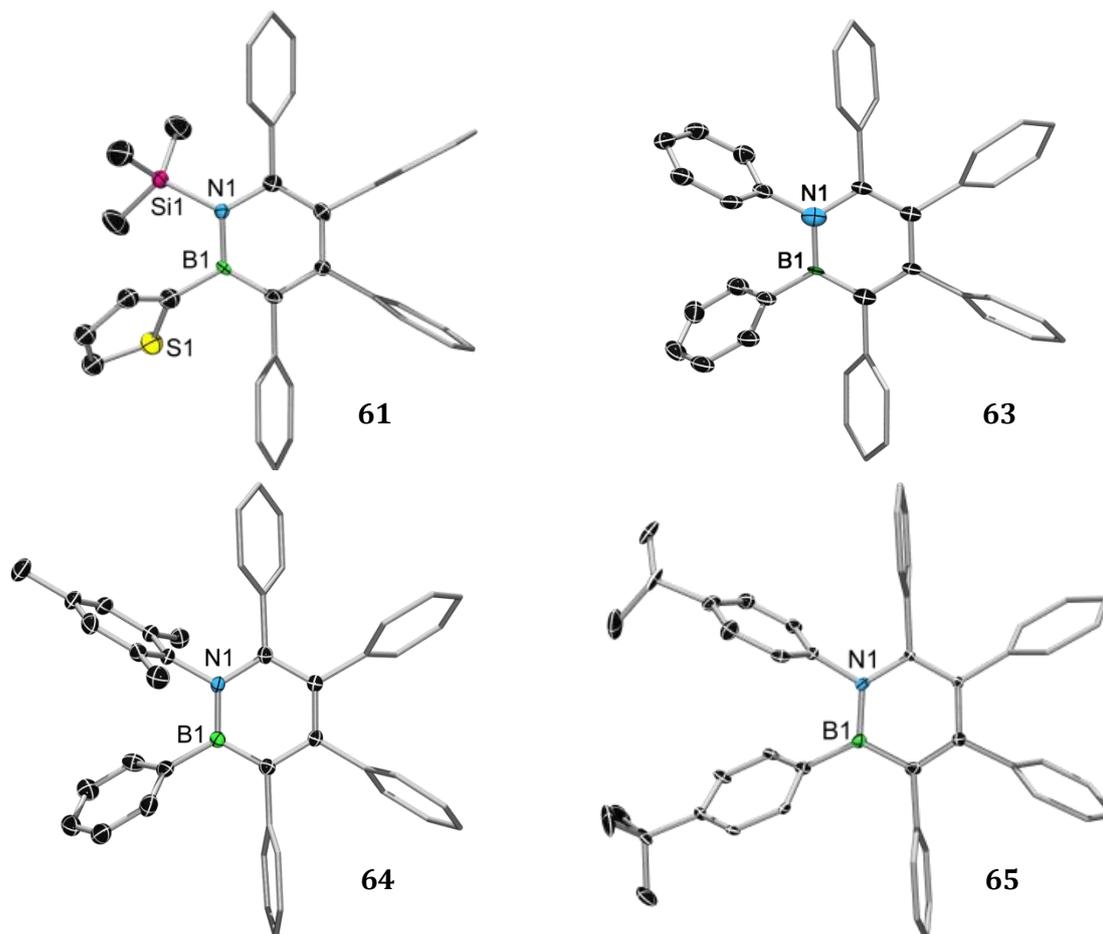


Abbildung 12. Molekülstrukturen der 1,2-Azaborinine **61**, **63**, **64** und **65** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, Solvensmoleküle sowie einige Ellipsoide der Arylsubstituenten nicht gezeigt. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die Strukturen von **61**, **63**, **64** und **65** dienen aufgrund von Fehlordnungen nur als Konstitutionsnachweis der Verbindungen.

Die durchschnittlichen Bindungslängen im BNC₄-Ring (N1–B1 1.441 Å, N1–C1 1.397 Å, C1–C2 1.378 Å, C2–C3 1.434 Å, C3–C4 1.382 Å, C4–B1 1.515 Å) liegen zwischen denen von Einfach- und Doppelbindungen und geben den delokalisierten Charakter der 1,2-Azaborinine wieder (Tabelle 2).^[201] Die gefundenen Bindungsparameter stimmen außerdem gut mit literaturbekannten Beispielen überein (vgl. 1-Me₃Si-2-Ph-1,2-Azaborinin: N1–B1 1.448(2) Å, N1–C1 1.397(2) Å, C1–C2 1.355(2) Å, C2–C3 1.413(2) Å, C3–C4 1.364(2) Å,

C4–B1 1.518 (2) Å).^[219] Die BN-Einheit fügt sich gut in den Heteroaromaten ein und ist zum Beispiel in der Festkörperstruktur von **63** nicht von den CC-Einheiten zu unterscheiden. Die Lokalisierung der B- und N-Atome gelingt aber durch die Wahl geeigneter Substituenten und bestätigt deren 1,2-Position im Ring (Abbildung 13).

Tabelle 2. Strukturelle Parameter der 1,2-Azaborinine **66**, **67**, **74**, **79** und **82** im Festkörper.

Bindungslänge [Å]	66	67	74	79	82
N1–B1	1.434(3)	1.436(4)	1.448(3)	1.432(3)	1.456(2)
N1–C1	1.395(3)	1.395(3)	1.402(3)	1.397(2)	1.396(2)
C1–C2	1.378(3)	1.376(4)	1.367(3)	1.397(3)	1.372(2)
C2–C3	1.439(3)	1.440(4)	1.441(3)	1.419(3)	1.429(2)
C3–C4	1.374(3)	1.379(3)	1.392(3)	1.396(3)	1.369(2)
C4–B1	1.522(3)	1.523(4)	1.503(3)	1.494(3)	1.531(2)
Bindungswinkel [°]					
C4–B1–N1	115.7(2)	115.9(2)	116.8(2)	117.0(2)	116.0(1)
B1–N1–C1	122.8(2)	122.2(2)	121.7 (2)	121.7 (2)	119.3(1)
N1–C1–C2	120.1(2)	120.6(2)	120.5(2)	120.3(2)	121.3(1)
C1–C2–C3	120.9(2)	121.1(2)	121.3(2)	120.8(2)	120.9(2)
C2–C3–C4	121.1(2)	120.5(2)	120.9(2)	120.7(2)	120.8(1)
C3–C4–B1	119.3(2)	119.5(2)	118.7(2)	119.4(2)	118.5(2)
Winkelsummen [°]					
$\Sigma \angle(\mathbf{B1})$	360.0(6)	360.0(6)	360.0(6)	360.0(6)	359.7(4)
$\Sigma \angle(\mathbf{N1})$	359.8(6)	359.9(6)	360.0(6)	359.9(5)	357.5(3)
Ø Abweichung d. Atome v. d. Planarität [Å]					
BNC₄	0.012	0.018	0.007	0.013	0.075

Der BNC₄-Ring ist nahezu planar und die Atome weichen durchschnittlich um nur 0.025 Å von der Planarität ab (Tabelle 2). Das Diazaboryl-substituierte 1,2-Azaborinin **82** stellt dabei eine Ausnahme dar (Abbildung 14). Bei dieser Verbindung ist die durchschnittliche Abweichung der Atome von der 1,2-Azaborininebene mit 0.075 Å deutlich größer. Betrachtet man den BNC₄-Sechsring in **82** von der Seite, so erkennt man, dass sich die Substituenten an N1, B1 und C1 aus Gründen der Sterik ausweichen, was eine Verzerrung des 1,2-Azaborinrings zur Folge hat. Der Diazaborolrest ist mit etwa 28.5° am deutlichsten, bezogen auf den BNC₄-Ring, abgewinkelt. Die beiden Phenylreste weichen um 16.6° (B1) und 7.8° (C1) in die entgegengesetzte Richtung von der BNC₄-Ringebene ab. Die Bindungslängen und –winkel im 1,2-Azaborininring von **82** werden dadurch jedoch kaum beeinflusst.

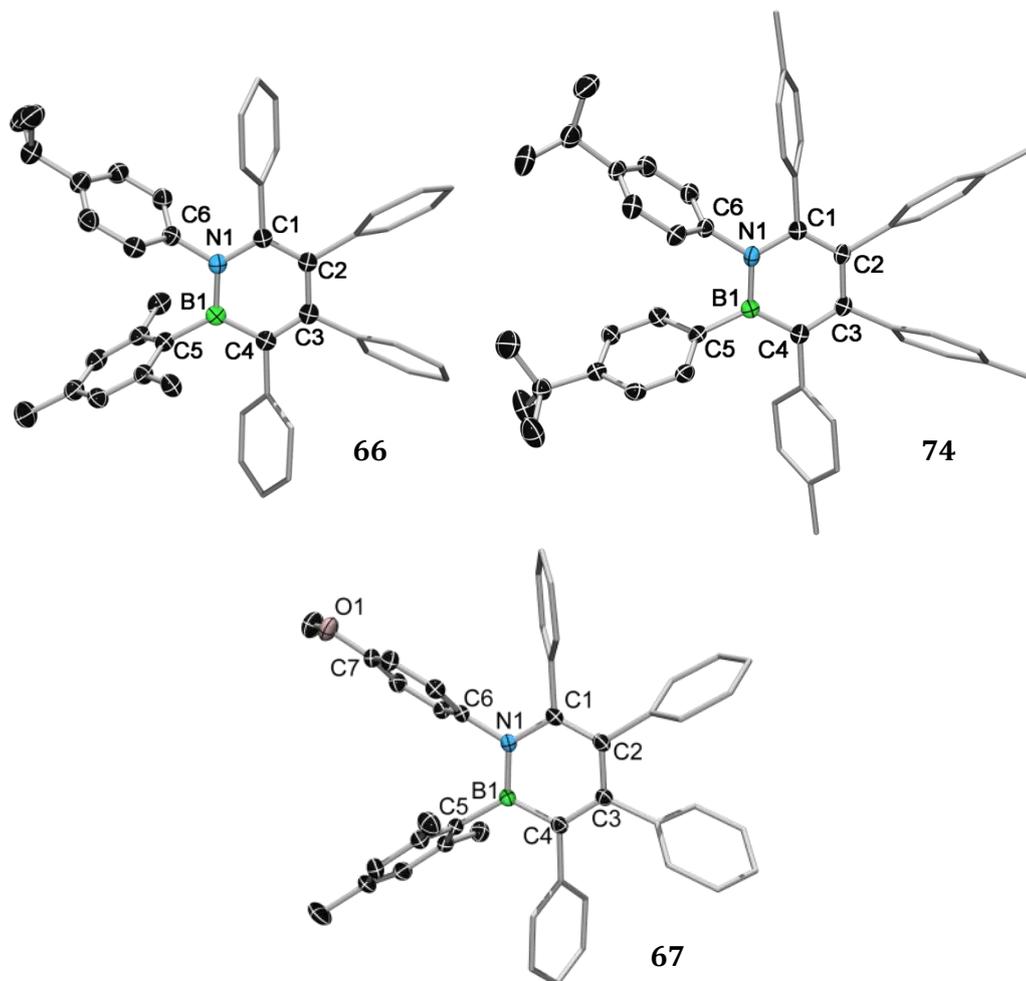


Abbildung 13. Molekülstrukturen der 1,2-Azaborinine **66**, **74** und **67** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, Solvensmoleküle sowie einige Ellipsoide der Arylsubstituenten nicht gezeigt. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Für Bindungslängen und -winkel siehe Tabelle 2.

Diese strukturellen Veränderungen zeigen aber, dass die Planarität der 1,2-Azaborinine durch sterische Effekte beeinflusst werden kann. Diese sterischen Faktoren können auch der Grund für die kinetische Hemmung und die daraus resultierende lange Reaktionsdauer für das 1,2-Azaborinin **82** sein.

Die Verzerrung des BNC₄-Rings in **82** hat auch eine kleinere Winkelsumme um das N1-Atom von lediglich 357.5(3)° zur Folge, während die jeweiligen Bor- und Stickstoffatome in den anderen strukturell charakterisierten Verbindungen Winkelsummen von nahezu 360° aufweisen und somit deren trigonal-planare Koordination bestätigt wird (Tabelle 2).

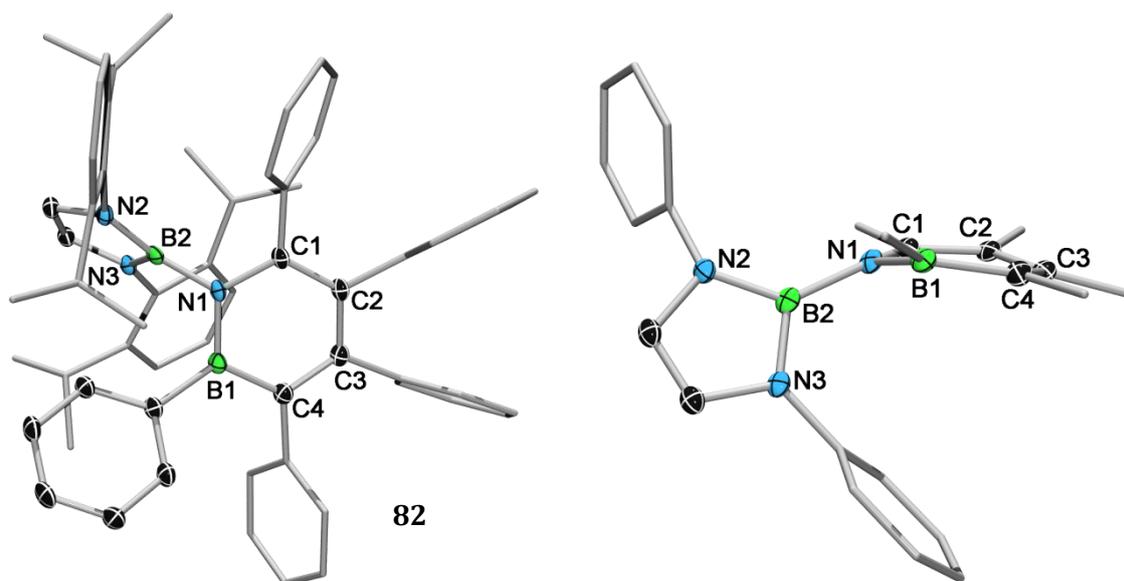


Abbildung 14. Links: Molekülstrukturen des Diazaborolyl-substituierten 1,2-Azaborinins **82** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Arylsubstituenten nicht gezeigt. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Für Bindungslängen und -winkel von **82** siehe Tabelle 2. Rechts: Seitlicher Blick auf die BNC₄-Ebene. Die Abwinkelung des Azaborolyl-N-Fragments aus der 1,2-Azaboriniringebene um 28,5° ist deutlich zu erkennen. Die Substituenten an B1 und C1 weichen in die entgegengesetzte Richtung mit kleineren Winkeln (16,6° und 7,8°) ab.

Während die NMR-spektroskopische Charakterisierung der Di-1,2-azaborinine **76**, **77** und **79** aufgrund ihrer geringen Löslichkeit kaum möglich war, konnte ihre Bildung durch die Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen bestätigt werden (Abbildung 15). Bei diesen Verbindungen ist das Vorhandensein von verschiedenen Konformationsisomeren analog zu Verbindung **75** nicht auszuschließen und diese können gemeinsam auskristallisieren.

Die zweifelsfreie Lokalisierung des Stickstoffatoms in den Verbindungen **76** und **77** gelang nicht. Es ist jedoch zu erkennen, dass die beiden 1,2-Azaborinineinheiten an den Boratomen über eine Phenylenbrücke miteinander verbunden sind. Die BN-Heterocyclen befinden sich jedoch nicht in einer Ebene mit dem sie verbindenden Aryl, weswegen eine Konjugation zwischen den 1,2-Azaborininen über die Phenylenbrücke hinweg ausgeschlossen werden kann.

Bei Verbindung **79**, bei der die beiden 1,2-Azaborinine an den Stickstoffatomen über eine Naphthylengruppe in 1,5-Position verbunden sind, konnten die Positionen der Boratome zweifelsfrei lokalisiert werden. Die BNC₄-Ringe sind um jeweils 76,0(2)° aus der Ebene des Naphthalins herausgedreht, weswegen auch hier eine Konjugation im Festkörper ausgeschlossen werden kann. Die Bindungslängen und -winkel der 1,2-Azaborinine werden durch das Vorhandensein eines zweiten BNC₄-Rings nicht beeinflusst (Tabelle 2).

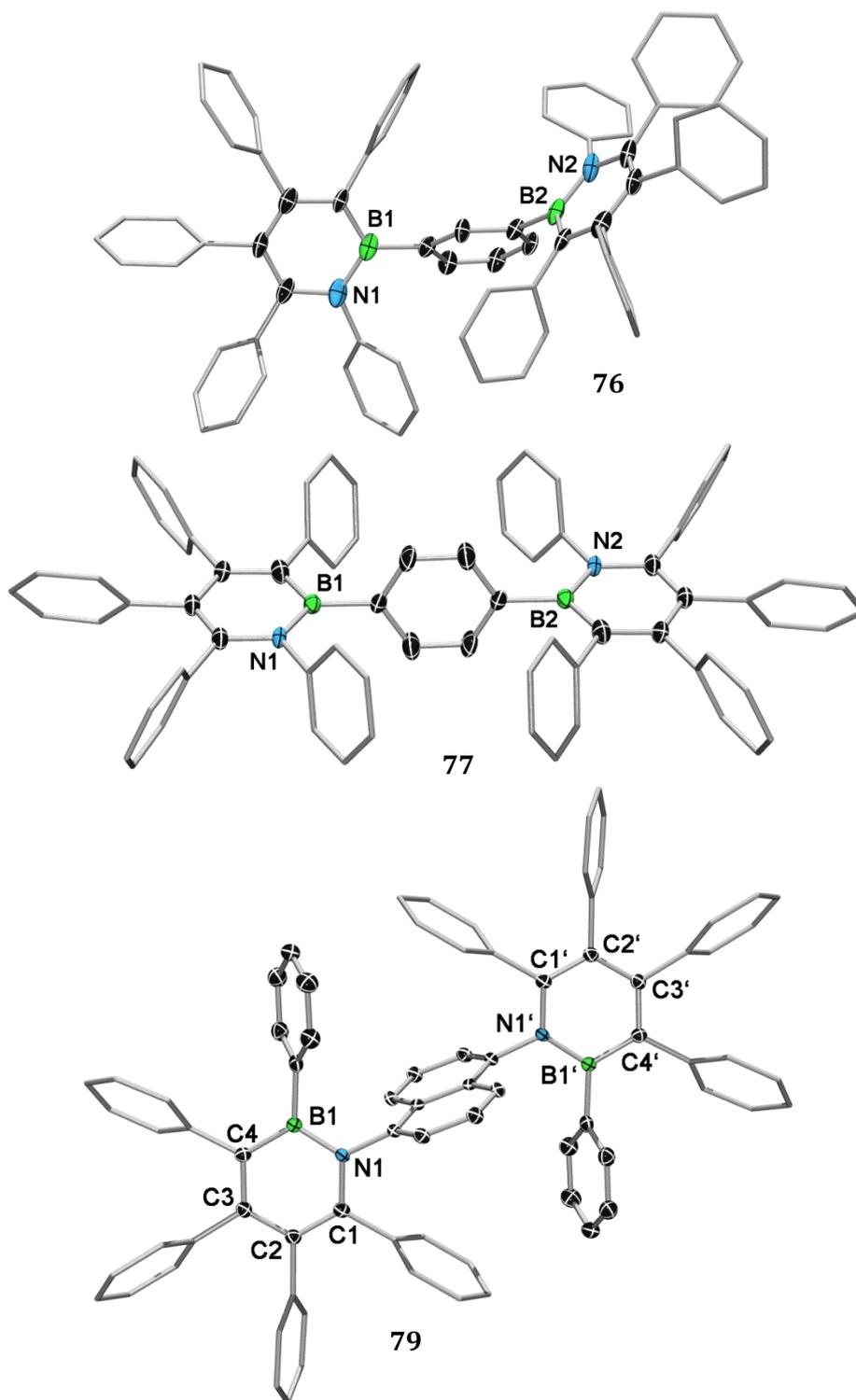


Abbildung 15. Molekülstrukturen der 1,2-Azaborinine **76**, **77** und **79** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, Solvensmoleküle sowie einige Ellipsoide der Arylsubstituenten nicht gezeigt. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die Strukturen von **76** und **77** dienen aufgrund von Fehlordnungen nur als Konstitutionsnachweis. Für Bindungslängen und -winkel von **79** siehe Tabelle 2.

1.2.3. Absorptionsverhalten und elektrochemische Eigenschaften der 1,2-Azaborinine

Bei allen gezeigten 1,2-Azaborininen handelt es sich um farblose Feststoffe. Die aufgenommenen UV-Vis-Absorptionsspektren der Verbindungen zeigen, dass sie sich von ihren Kohlenstoffanaloga im Absorptionsverhalten unterscheiden. In Abbildung 16 ist repräsentativ das UV-Vis-Absorptionsspektrum von **63** und **75** gezeigt.

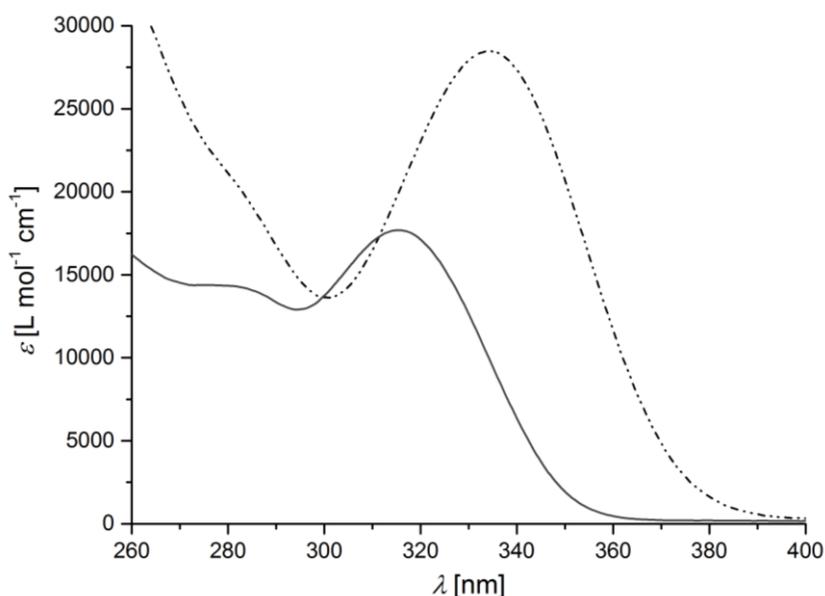


Abbildung 16. Beispiele typischer UV-Vis-Absorptionsspektren der 1,2-Azaborinine. Die Spektren von **63** (durchgezogen) und **75** (gestrichelt) wurden in CH_2Cl_2 aufgenommen.

Während das strukturell verwandte Hexaphenylbenzol ein niedrigstes Absorptionsmaximum bei 290 nm aufweist,^[243] zeigen alle 1,2-Azaborinine bathochrom verschobene Absorptionsmaxima zwischen 310-350 nm (Tabelle 3, #4-13). Diese gefundenen Daten stimmen gut mit denen der bereits bekannten 1,2-Azaborinine **33** und **34** ($\lambda_{\text{max}} = 332$ bzw. 322 nm, Tabelle 3, #2-3) überein. Das unsubstituierte 1,2-Azaborinin **41** besitzt das niedrigste Absorptionsmaximum bei 269 nm (Tabelle 3, #1). Die Substituenten um den BNC_4 -Ring verursachen also die Rotverschiebung des Absorptionsmaximums. Dieser Trend ist auch bei den analogen Kohlenwasserstoffverbindungen (Benzol: $\lambda_{\text{max}} = 255$ nm; Hexaphenylbenzol: $\lambda_{\text{max}} = 290$ nm) zu beobachten.^[203,243]

Die Extinktionskoeffizienten der niedrigsten Absorptionsbande der Mono-1,2-azaborinine liegen im Bereich zwischen 12000 und 20000 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$. Das Di-1,2-azaborinin **75** zeigt im Vergleich zur analogen Mono-1,2-azaborininspezies **33** ($\epsilon = 15350 \text{ L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) einen etwa doppelt so großen Extinktionskoeffizienten ($\epsilon = 28450 \text{ L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$), was für ein Molekül mit zwei 1,2-Azaborinin-Chromophoren zu erwarten ist (Abbildung 16).

Tabelle 3. UV-Vis-spektroskopische und cyclovoltammetrische Daten der 1,2-Azaborinine gemessen in CH₂Cl₂.

#	Verbindung	R ¹ -B	R ² -N	λ _{max} [nm]	ε [L mol ⁻¹ cm ⁻¹]	E _{pa} [V]
1	41 ^[62]	H	H	269 ^[a]	15632	+1.05 ^[b]
2	33 ^[170]	Ph	SiMe ₃	332	15350	+0.80
3	34 ^[170]	Mes	SiMe ₃	322	14900	+0.77
4	61	Thienyl	SiMe ₃	339	16300	+0.79
5	75		SiMe ₃	335	28450	-
6	63	Ph	Ph	315	17500	+0.91
7	64	Ph	Mes	316	19600	+1.00
8	65	4- <i>t</i> Bu-Ph	4- <i>i</i> Pr-Ph	318	16700	+0.89
9	74 ^[a]	4- <i>t</i> Bu-Ph	4- <i>i</i> Pr-Ph	319	17500	+0.76
10	66	Mes	4- <i>i</i> Pr-Ph	314	15100	+1.01, +1.21
11	67	Mes	4-MeO-Ph	313	16500	+1.00, +1.18
12	68	Mes	4-F-Ph	314	16600	+1.05, +1.24
13	82	Ph	BN ₂ (Dipp) ₂ C ₂ H ₂	345 290	12100 14700	+0.74, +1.13, +1.45

[a] in Pentan, [b] 1.40 vs. Ag/Ag⁺

Die dargestellten 1,2-Azaborinine wurden auch auf ihre elektrochemischen Eigenschaften hin untersucht. In Abbildung 17 ist repräsentativ für alle 1,2-Azaborinine das Cyclovoltammogramm von **64** gezeigt. Diese BN-Heterocyclen weisen alle irreversible Oxidationswellen zwischen +0.70 und 1.20 V auf, die dem 1,2-Azaborininring zugeordnet werden können, da das unsubstituierte 1,2-Dihydro-1,2-Azaborinin ein vergleichbares Oxidationspotential ($E_{pa} = +1.05$ V) aufweist.^[203] Um das strukturell verwandte Hexaphenylbenzol zu oxidieren, muss ein fast doppelt so hohes Potential angelegt werden ($E_{pa} = +2.00$ V).^[244] Dabei wird jedoch nicht der innere Benzolring, sondern die *ortho*-Positionen der peripheren Phenylringe oxidiert.

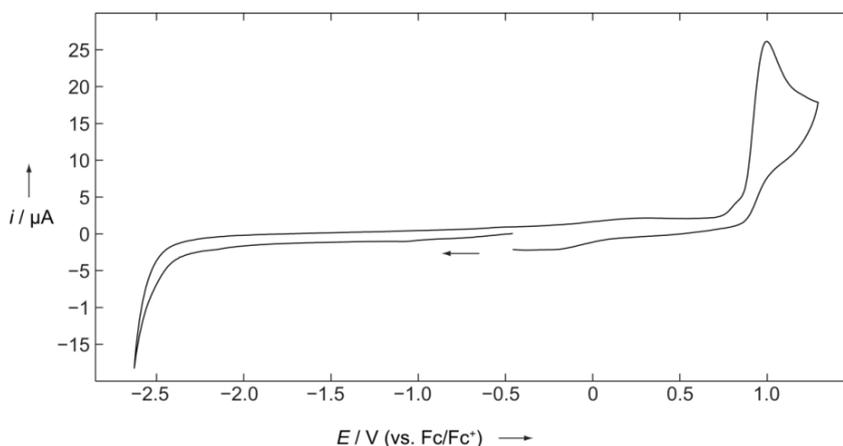


Abbildung 17. Experimentelles Cyclovoltammogramm des 1,2-Azaborinins **64** gemessen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M } [n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV/s . Es zeigt ein für die 1,2-Azaborinine typisches irreversibles Oxidationspotential bei $+1.0 \text{ V}$.^[266]

Durch die gesammelten analytischen Daten wird deutlich, dass die sechsfach substituierten 1,2-Azaborinine zwar strukturell den entsprechenden Kohlenstoffanaloge sehr ähnlich sind, sich jedoch in Bezug auf das Absorptionsverhalten und die elektrochemischen Eigenschaften deutlich unterscheiden.

1.2.4. Reaktivitätsstudien der 1,2-Azaborinine

Die perarylierten 1,2-Azaborinine können für mehrere Monate an Luft gelagert werden, ohne dass die Verbindungen Anzeichen von Zersetzung zeigen. Die N–Si-Bindung in den N-silylierten Vertretern scheint dagegen hydrolyseempfindlicher zu sein und es empfiehlt sich die Lagerung unter Inertbedingungen.

In Tabelle 4 ist eine Übersicht über die Ergebnisse der für das perphenylierte 1,2-Azaborinin **63** durchgeführten Reaktivitätsuntersuchungen gezeigt. Zugabe von Wasser im Überschuss zu einer Lösung von **63** führte auch nach mehreren Tagen zu keinerlei Veränderung der aufgenommenen ^{11}B - und ^1H -NMR-Spektren. Das 1,2-Azaborinin **63** ist außerdem stabil gegenüber einem Überschuss von Salzsäure bzw. Nitromethan. Mit der Stickstoffbase Dimethylaminopyridin (DMAP) konnte aufgrund der elektronischen Absättigung des Boratoms im 1,2-Azaborininring wie erwartet keine Adduktbildung beobachtet werden.^[176]

Es ist bekannt, dass sowohl 1,2-Azaborinine als auch Borole Cycloadditionen eingehen können.^[86,202] Zwischen dem 1,2-Azaborinin **63** und dem Borol **3** konnte jedoch auch nach Erhitzen der Reaktionsmischung auf 80 °C für zwei Tage keine Reaktion beobachtet werden (Tabelle 4, #6).

Tabelle 4. Übersicht über die Ergebnisse der Reaktivitätsstudien von Hexaphenyl-1,2-Azaborinin (**63**).

#	Reagenz	$\delta(^{11}\text{B})$ [ppm]	Farbe der Reaktionsmischung	Kommentar
1	Luft	35.0	farblos	keine Reaktion
2	H ₂ O	35.5	farblos	keine Reaktion
3	HCl	35.5	farblos	keine Reaktion
4	MeNO ₂	35.5	farblos	keine Reaktion
5	DMAP	36.0	gelb	keine Reaktion
6	Borol 3	65.4, 35.5	violett	keine Reaktion
7	FeCl ₃	55.6, 46.5, 30.0	orange	unselektiv, Produkte unbekannt
8	AlCl ₃	kein Signal	dunkelrot	Produkt unbekannt
9	<i>n</i> BuLi	-4.7	gelb	Produkt unbekannt
10	KC ₈	-6.0	dunkelrot	nur in THF löslich, unselektiv, Produkte unbekannt

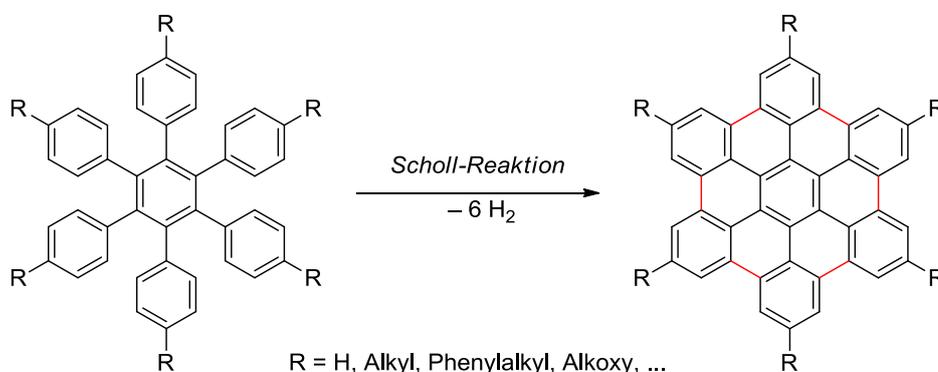
Setzt man **63** mit den Lewis-Säuren Eisen- bzw. Aluminiumtrichlorid um, können Reaktionen beobachtet werden. Auffällig sind zunächst die Farbumschläge der anfangs farblosen Lösungen nach orange bzw. dunkelrot bei Zugabe des entsprechenden Metallchlorids. Während das ¹¹B-NMR-Spektrum der Reaktion mit AlCl₃ keine Signale zeigt, können im entsprechenden Spektrum der FeCl₃-Reaktion drei Signale bei 55.6, 46.5 und 30.0 ppm beobachtet werden, wobei die Resonanz bei 46.5 ppm das Hauptsignal darstellt. Die Natur der gebildeten Produkte konnte nicht aufgeklärt werden. Eine η^6 -Komplexierung des 1,2-Azaborinrings bzw. eines der Phenylringe durch das Metall kann jedoch ausgeschlossen werden, da vergleichbare Komplexe ¹¹B-NMR-Signale bei etwa 15.0 ppm bzw. 33.0 ppm aufweisen.^[209,220,245]

Zugabe der Lithiumbase *n*BuLi zum 1,2-Azaborinin **63** resultierte in einer gelben Lösung und der Bildung eines gelben Feststoffes, welcher ein ¹¹B-NMR-Signal bei -4.65 ppm, typisch für ein vierfach koordiniertes Borzentrum, aufweist (Tabelle 4, #9). Um welche Verbindung es sich dabei handelt, konnte nicht aufgeklärt werden. Ähnliche Beobachtungen konnten jedoch bei der Reaktion von 1-Benzyl-1,2-azaborinin mit *n*BuLi und Me₃SiCl gemacht werden ($\delta(^{11}\text{B}) = 4.0$ ppm).^[213]

Die Umsetzung des 1,2-Azaborinins **63** mit dem Reduktionsmittel Kaliumgraphit ergab zunächst eine intensive Rotfärbung der zuvor farblosen Lösung (Tabelle 4, #10). Das ¹¹B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte ein für eine vierfachkoordinierte Borspezies typisches Signal bei -6.03 ppm. Diese Verbindung ist außerdem nicht in Benzol löslich. Die genaue Natur des Produkts konnte jedoch nicht aufgeklärt werden. Die Bildung einer radikalischen Verbindung ist aufgrund der Ergebnisse von ESR-Experimenten aber unwahrscheinlich.

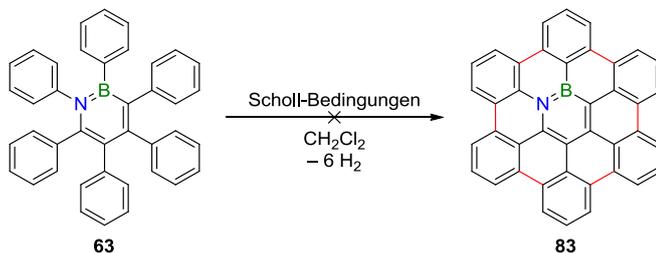
Für Hexaarylbenzole ist bekannt, dass sie sich durch die sogenannte Scholl-Reaktion zu Hexabenzocoronenen umsetzen lassen (Schema 40).^[246-248] Dabei werden die *ortho*-Positionen der peripheren Aryle oxidativ unter H₂-Abspaltung verbunden. Diese scheibenförmigen

Polyaromaten stellen definierte, kleine Ausschnitte aus der zweidimensionalen Modifikation des Kohlenstoffs dar, welche sich durch Selbstorganisation über die π -Flächen zusammenlagern können.^[249,250] Aufgrund ihrer Eigenschaften sind sie zum Beispiel interessant für den Aufbau von nanoskaligen elektronischen und optischen Bauteilen.^[251,252] Für theoretische Untersuchungen dienen sie außerdem als Modellverbindungen für Graphit.



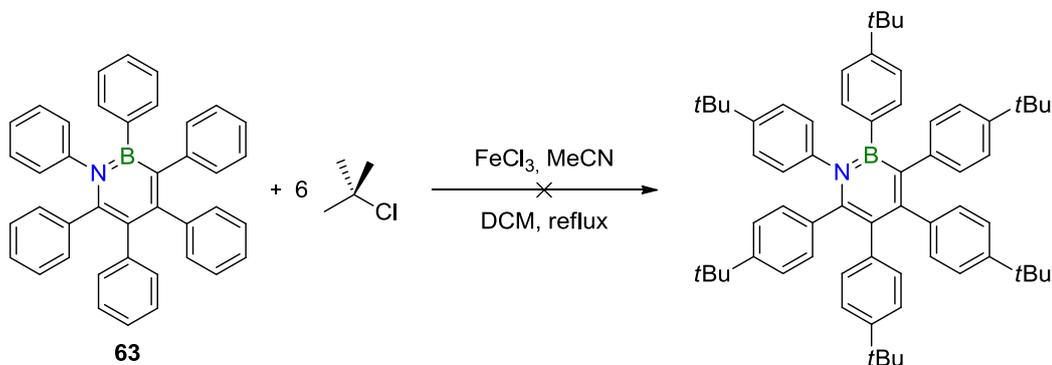
Schema 40. Systematische Darstellung von polyaromatischen Hexabenzocoronenen durch Scholl-Reaktion von Hexaarylbenzolen. Die in rot markierten Bindungen werden dabei oxidativ unter Wasserstoffabspaltung geknüpft.

Die strukturelle Verwandtschaft des 1,2-Azaborinins **63** zum Hexaphenylbenzol legte nahe, diese Reaktion auch bei dem perphenylierten BN-Heteroaromaten durchzuführen. Dazu wurde **63** für die Scholl-Reaktion typischen Bedingungen ausgesetzt (Tabelle 5). Als Lösungsmittel wurde dabei für alle Reaktionen Dichlormethan verwendet. Für keine der Reaktionen konnte jedoch die Bildung des BN-dotierten Hexabenzocoronens **83**, für das laut quantenchemischen Rechnungen von *Dr. William Ewing* ein ^{11}B -NMR-Signal von 23.0 ppm zu erwarten ist, bestätigt werden.^[253] Die Reaktion von **63** mit Eisentrichlorid und Nitromethan ergab zunächst einen Farbumschlag der zuvor farblosen Lösung über dunkelrot nach grün und resultierte in einem Produktgemisch mit ^{11}B -NMR-Signalen von 46.5, 34.0 und 25.0 ppm, welches sich nach 12 Stunden bei Raumtemperatur weiter zu einem Gemisch mit Resonanzen bei 22.0 und 19.0 ppm umwandelte. Die Resonanz bei 46.5 ppm wurde bereits bei der Reaktion mit purem FeCl_3 beobachtet (Tabelle 4, #7). Nach wässriger Aufarbeitung konnten nur Zersetzungsprodukte gefunden werden, während die Aufarbeitung mit Methanol einen orangenen Feststoff mit einem ^{11}B -NMR-Signal von 23.0 ppm ergab. Die entsprechenden ^1H -NMR-Spektren waren jedoch nicht aussagekräftig. Auch bei der Umsetzung von **63** mit anderen Oxidationsmitteln wie einer Mischung aus AlCl_3 und Nitromethan, oder 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ) konnte die Bildung des gewünschten Produktes nicht beobachtet werden.

Tabelle 5. Überblick über die Ergebnisse der Scholl-Reaktionen von perarylierten 1,2-Azaborininen.

#	1,2-Azaborinin	Bedingungen	$\delta(^{11}\text{B})$ [ppm]	Farbe der Reaktionsmischung	Kommentar
1	63	FeCl_3 (20-24 Äq.), MeNO_2	46.5, 34.0, 25.0; dann 22.0, 19.0	dunkelrot, dann grün	unselektiv
2	63	AlCl_3 (24 Äq.), MeNO_2	26.0	orange	unselektiv laut ^1H - NMR-Spektrum
3	63	DDQ (6 Äq.), HCl	0.60	orange-gelb	Produkt unbekannt
4	74	DDQ (6 Äq.), AlCl_3	-1.10	orange-rot	unselektiv laut ^1H - NMR-Spektrum

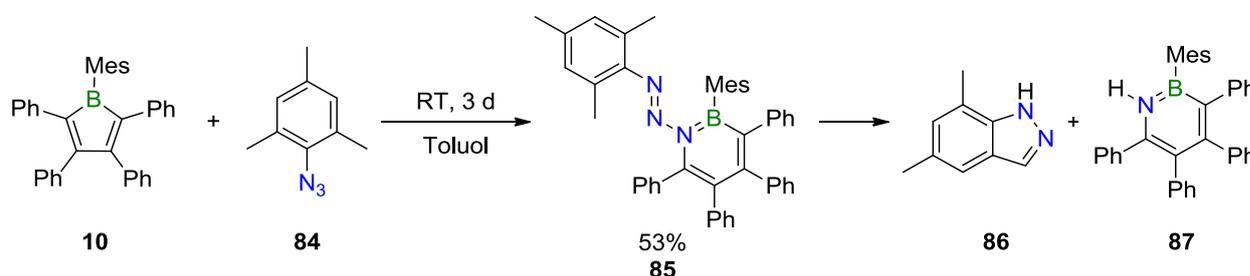
Aufgrund der ausgeprägten Unselektivität der Reaktionen wurde vermutet, dass neben der intramolekularen, oxidativen Kupplung der *ortho*-Positionen der Verbindung **63** auch intermolekulare Kupplungen über die *para*-Positionen der Phenylringe geknüpft werden. Um dies zu verhindern, wurde versucht, die *para*-Positionen durch eine Friedel-Crafts-Alkylierung mit *tert*-Butylgruppen zu substituieren (Schema 41). Nach Aufarbeitung konnte jedoch nur die Ausgangsverbindung **63** isoliert werden. Deshalb wurde, wie in Kapitel 1.1.2 gezeigt, die Peralkylierung ausgehend vom Stannol **70** über das Borol **72** zum 1,2-Azaborinin **74** durchgeführt. Die Umsetzung von diesem 1,2-Azaborinin zeigte aufgrund der Alkylsonden im ^1H -NMR-Spektrum jedoch nur noch deutlicher, wie unselektiv die Reaktion verläuft. GC-MS-Messungen konnten nach wässriger Aufarbeitung nur die Bildung nicht-borhaltiger Verbindungen bestätigen.

**Schema 41.** Versuch der Friedel-Crafts-Alkylierung des 1,2-Azaborinins **63**.

Die Hexaarylbenzole weisen Oxidationspotentiale von etwa +2.0 V auf,^[244] während die 1,2-Azaborinine deutlich niedrigere, irreversible Oxidationen um +1.0 V zeigen. Die Oxidation der BN-Heterocyclen findet jedoch am BNC₄-Ring selbst^[203] und nicht an der arylischen Peripherie statt, weswegen die Scholl-Reaktion vermutlich nicht erfolgreich ist. Um die BN-dotierten Graphenflocken darzustellen, sollten deswegen andere Strategien zur Verknüpfung der *ortho*-Positionen, wie zum Beispiel Übergangsmetall-katalysierte Dehydrierung oder CC-Kupplungsreaktionen bei entsprechender Substitution, eingesetzt werden.^[37,254]

1.3. SYNTHESE VON 1,2-AZABORININ-SUBSTITUIERTEN AZOFARBSTOFFEN

Während die Reaktion von Pentaphenylborol **3** mit Mesitylazid wie in Kapitel 1.1.2. beschrieben zur Bildung des 1,2-Azaborinins **64** unter N_2 -Freisetzung führte, wurde bei der Reaktion des gleichen Azides mit Mesitylborol **10** ein anderer Reaktionsverlauf beobachtet (Schema **42**). Nach Zugabe des Azides **84** zu einer dunkelgrünen Lösung von **10** wird keine Gasentwicklung beobachtet und die Reaktionslösung ist nach Ende der Reaktion stark gelb gefärbt. Außerdem ist die Reaktion deutlich langsamer als die zuvor beschriebenen. Das ^{11}B -NMR-Spektrum des leuchtend gelben Feststoffes **85** zeigte jedoch ein für 1,2-Azaborinine typisches Signal bei 35.1 ppm.



Schema 42. Die Reaktion von Mesitylborol **10** mit Mesitylazid führt zur Bildung eines Azofarbstoffes (**85**), welcher durch eine Jacobsen-artige Indazolbildung zerfällt.

Die Einkristallstrukturanalyse gab Aufschluss über die Struktur des gebildeten Produktes (Abbildung **18**). Es handelt sich um ein 1,2-Azaborinin, welches durch die Insertion des terminalen N-Atoms des Mesitylazides in eine der endocyclischen B-C-Bindungen des Borols **10** entsteht, und als BN-Analogon zu synthetischen Azofarbstoffen angesehen werden kann. Die N_3 -Einheit bleibt dabei vollständig im Molekül erhalten. Dieser Reaktionsverlauf war überraschend, da er sowohl im Gegensatz zu dem in Kapitel II.1.1 beschriebenen unter Freisetzung von Distickstoff und Eingliederung des „N-R“-Fragments verlaufenden Pfades zu 1,2-Azaborininen,^[170] als auch zu der von *Martin* beschriebenen BN_3C_4 -Achtringbildung durch Insertion aller drei Stickstoffatome des Azides in den Borolring steht.^[171]

Im Vergleich zur Reaktion von Borol **3** mit Mesitylazid scheint der sterische Anspruch beider Reaktionspartner der in Schema **42** gezeigten Reaktion so groß zu sein, dass nun nicht mehr das nukleophilere α -Stickstoffatom mit dem Borzentrum im Borol interagiert, sondern nun das zugänglichere, weniger basische, terminale Stickstoffatom des Azides die Ringerweiterung verursacht.

Verbindung **85** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und enthält zwei Moleküle in der symmetrischen Einheit. Die Bindungen im BNC_4 -Ring sind durch die 1-Aryldiazogruppe am N1-Atom nicht beeinflusst und zeigen typische Längen für ringinterne B-N (1.443(3) Å), B-C (1.517(3) Å), N-C (1.387(3) Å) und C-C-Bindungen (1.374(3) bis 1.439(3) Å) in 1,2-Azaborininen,

welche alle zwischen Einfach- und Doppelbindungen liegen. Sowohl das Stickstoff- als auch das Boratom im Ring sind trigonal planar umgeben, was sich anhand der Winkelsummen von $359.8(6)^\circ$ und $359.4(6)^\circ$ belegen lässt. Die Arylsubstituenten am 1,2-Azaborinin sind erneut propellerartig um den BN-Heteroaromaten angeordnet.

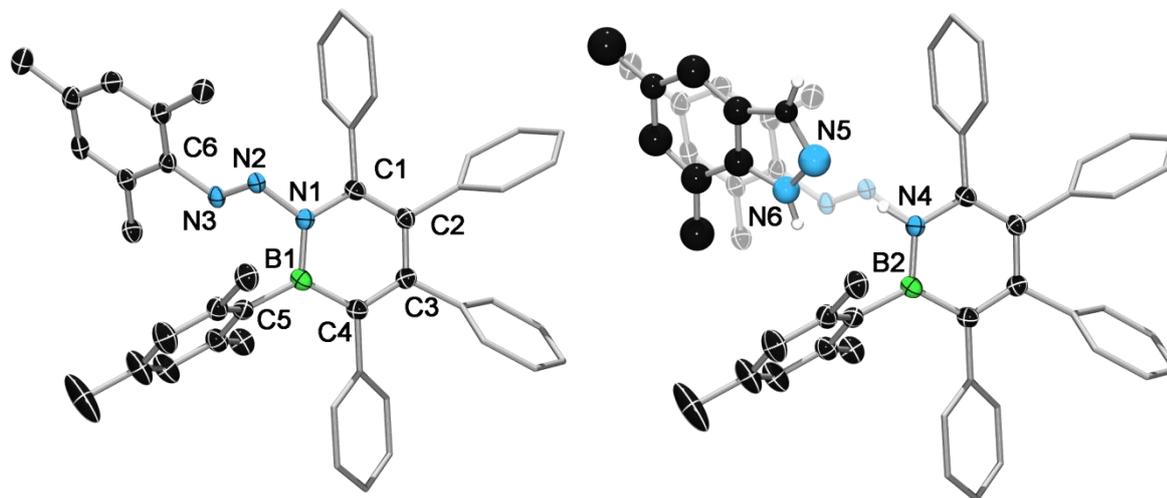


Abbildung 18. Links: Struktur von **85** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und einige Ellipsoide nicht gezeigt. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Eines der beiden Moleküle in der Zelle weist eine starke Fehlordnung auf, weswegen nur das andere diskutiert wird. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N2–N3 1.243(3), N1–N2 1.456(2), B1–N1 1.443(3), N1–C1 1.387(3), C1–C2 1.374(3), C2–C3 1.439(3), C3–C4 1.388(3), B1–C4 1.517(3); N1–N2–N3 111.8(2), N1–B1–C4 114.4(2), N1–B1–C5 120.7(2), C4–B1–C5 124.7(2), C1–N1–B1 124.2(2), C1–N1–N2 112.4(2), B1–N1–N2 122.8(2). Rechts: Der für die Röntgendiffraktometrie verwendete Einkristall von **85** enthielt 11% der Zerfallsprodukte **86** und **87**.^[266]

Das N₃-Fragment ist im Gegensatz zu dem in Mesitylazid nicht mehr linear sondern um $111.8(2)^\circ$ gewinkelt. An N1 ist die Aryldiazogruppe über eine Einfachbindung an N2 gebunden ($1.456(2)$ Å), während hingegen mit einer Bindungslänge von $1.243(3)$ Å zwischen N2 und N3 eine Doppelbindung vorliegt. Die sperrigen Mesityl- und 1,2-Azaborininsubstituenten an der N=N-Doppelbindung nehmen eine *trans*-Konfiguration an. Betrachtet man die N1,N2,N3,C6-Ebene so erkennt man, dass die Aryl- und Azaborininsubstituenten an der Diazobrücke in einem Winkel von $48.5(1)^\circ$ zueinander stehen, weswegen eine Konjugation zwischen diesen ausgeschlossen werden kann (Abbildung 24).

Neben dem Azofarbstoff **85** enthielt die Zelle im Kristall außerdem 11% zweier weiterer Verbindungen. Dabei handelt es sich um das Indazol **86** und das 1-Hydro-1,2-Azaborinin **87**, welche durch eine C–H-Bindungsaktivierung einer der Methylgruppen am Mesitylsubstituenten der Azideinheit durch das N2-Atom entstehen. Die Reaktion lässt sich als Jacobsen-artige Indazolbildung beschreiben, welche sonst ausgehend von Diazoestern der allgemeinen Formel „ArN=N–OR“ abläuft.^[255-257] Beobachtet wurde eine solche Reaktion aber auch von Erker bei einem 1,2,5-Azaphosphaborolidin, welches am Stickstoffatom ebenfalls eine Mesityldiazogruppe trägt.^[258]

Die Bildung der beiden Zerfallsprodukte konnten auch in Lösung durch $^1\text{H-NMR}$ - (Abbildung 19-21) und durch UV-Vis-Spektroskopie (Abbildung 27) beobachtet werden. Während eine frisch bereitete Lösung von Verbindung **85** nur deren Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte (orangene Sternsymbole), konnten nach Lagerung dieser Lösung für acht Tage bei Raumtemperatur auch die Signale der beiden Zerfallsprodukte beobachtet werden (grüne und violette Sternsymbole). GC-MS-Messungen bestätigten außerdem die Bildung von **86** und **87** durch das Detektieren der beiden Molekülionen (**86**: $m/z = 146$ [M^+]; **87**: $m/z = 501$ [M^+]).

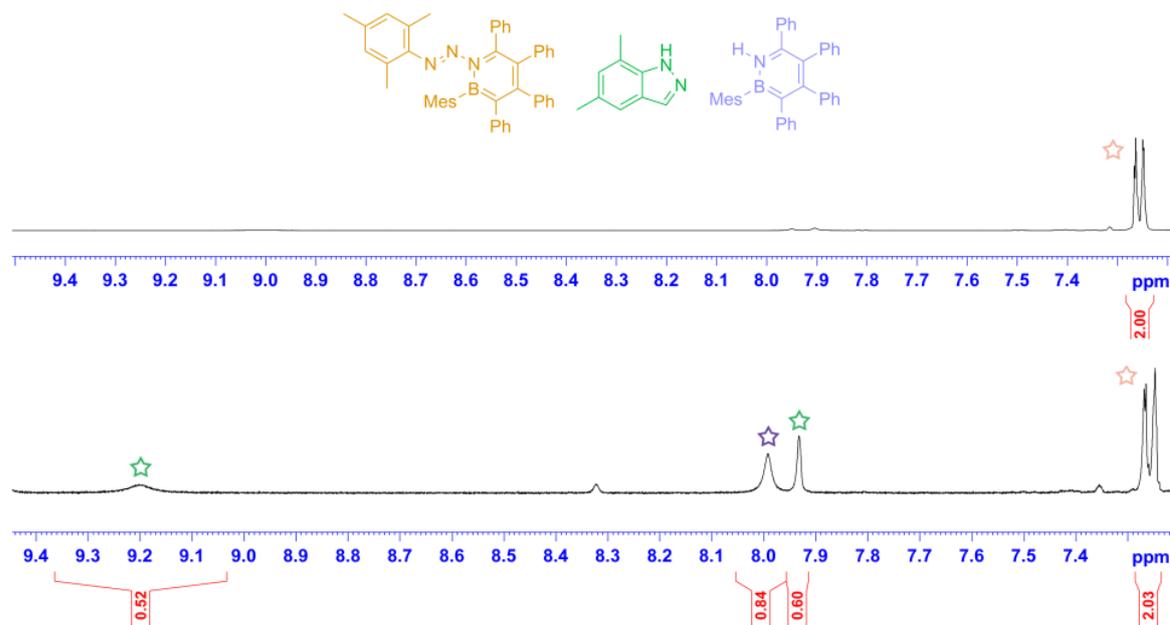


Abbildung 19. Oben: Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, C_6D_6) von **85** werden im Bereich von 7.4 bis 9.5 ppm keine Signale beobachtet. Unten: Die gleiche Region des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **85** nach acht Tagen bei RT. Die Bildung des Indazols **86** und von 1-Hydro-1,2-azaborinin **87** ist zu beobachten.^[266]

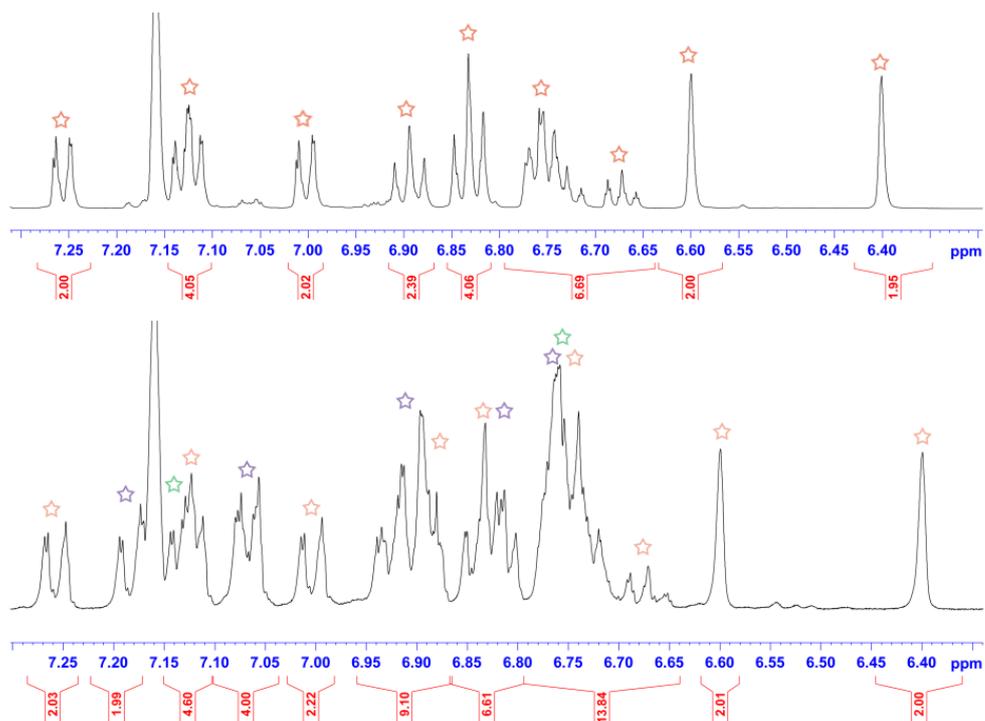


Abbildung 20. Oben: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, C_6D_6) der Signale der aromatischen Protonen von **85**. Unten: Die gleiche Region des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **85** nach acht Tagen bei RT. Die Bildung des Indazols **86** und von 1-Hydro-1,2-azaborinin **87** ist zu beobachten.^[266]

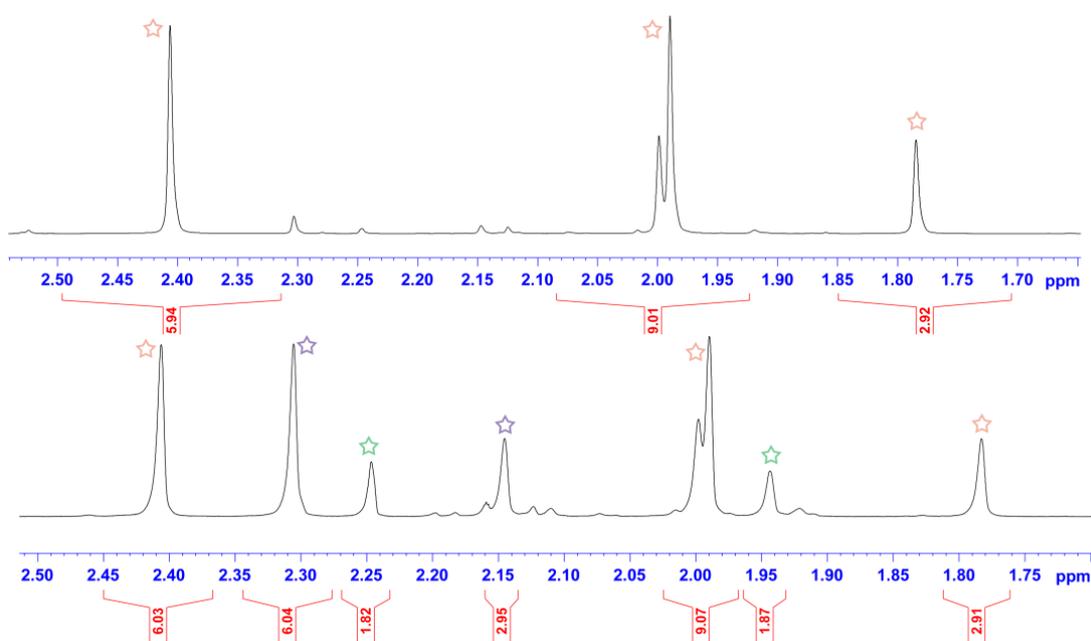
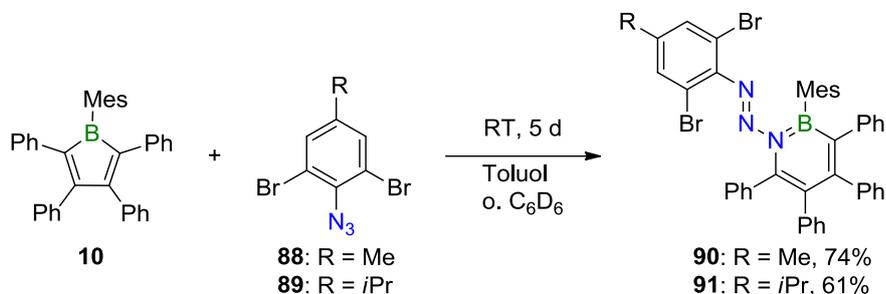


Abbildung 21. Oben: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, C_6D_6) der Signale für die CH_3 -Gruppen am Mesitylsubstituenten von **85**. Unten: Die gleiche Region des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **85** nach acht Tagen bei RT. Die Bildung des Indazols **86** und von 1-Hydro-1,2-azaborinin **87** ist zu beobachten.^[266]

Um die Zerfallsreaktion der 1,2-Azaborinin-substituierten Azofarbstoffe zu unterbinden, wurden die *ortho*-bromierten Arylazide **88** und **89** synthetisiert und für die Reaktion mit Mesitylborol **10** eingesetzt. Nach einer Reaktionszeit von fünf Tagen kommt es auch hier zur Bildung von

1,2-Azaborinin-substituierten Azofarbstoffen (Schema 43, Abbildung 22). Die Verbindungen **90** und **91** zeigen Resonanzen im ^{11}B -NMR-Spektrum bei 36.6 ppm bzw. 36.0 ppm, welche wiederum im erwarteten Bereich für 1,2-Azaborinine liegen. Diese in guten Ausbeuten isolierten, leuchtend gelben Feststoffe (**90**: 74%; **91**: 61%) zeigen nun aufgrund der fehlenden *ortho*-Methylgruppen keine Zerfallsreaktionen zu Indolen mehr und sind bis mindestens 110 °C in Lösung stabil.



Schema 43. Synthese von 1,2-Azaborinin-substituierten Azofarbstoffen durch Reaktion von **10** mit *ortho*-bromierten Arylaziden.



Abbildung 22. Beim farblosen Feststoff handelt es sich um das einfache 1,2-Azaborinin **64** (links) und beim leuchtend gelben Pulver um den Azofarbstoff **90** (rechts).

Auch die Einkristallstrukturanalysen von **90** und **91** bestätigen die Bildung der Azofarbstoffe. Das terminale N-Atom der verwendeten Azide ist in den sechsgliedrigen Azaborininring integriert. Die zuvor lineare N_3 -Einheit ist wie beim Azofarbstoff **85** auch hier um $110.2(2)^\circ$ (**90**) bzw. $109.2(1)^\circ$ (**91**) gewinkelt. Die $\text{N}=\text{N}$ -Bindung nimmt jeweils eine *trans*-Konfiguration an, wobei zwischen N1 und N2 jeweils eine Einfachbindung (je $1.435(2) \text{ \AA}$) und zwischen N2 und N3 eine Doppelbindung ($1.241(2)$ und $1.243(2) \text{ \AA}$) vorliegen.

Die Bindungslängen im BN-Heterocyclus sind im Einklang mit Verbindung **85** und anderen 1,2-Azaborininbeispielen.^[201,219] Die Winkelsummen von $359.5(6)^\circ$ bzw. $359.7(3)^\circ$ um die Boratome und $359.6(6)^\circ$ bzw. $359.6(3)^\circ$ um die Stickstoffatome zeigen deren trigonal planare Umgebung im Azaborinin an. Die Arylsubstituenten um den Sechsring sind bei beiden 1-Arylazo-1,2-Azaborininverbindungen propellerartig angeordnet.

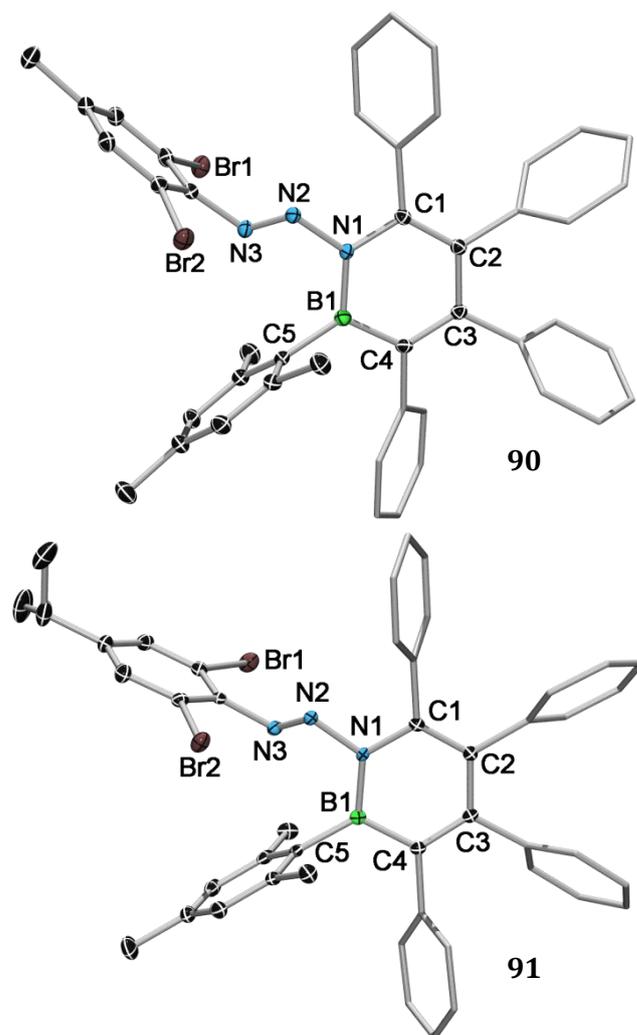


Abbildung 23. Festkörperstrukturen der Azofarbstoffe **90** und **91**. Wasserstoffatome und einige Ellipsoide sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **90**: N2–N3 1.241(2), N1–N2 1.435(2), B1–N1 1.443(3), N1–C1 1.396(2), C1–C2 1.373(3), C2–C3 1.443(3), C3–C4 1.384(3), B1–C4 1.525(3); N1–N2–N3 110.2(2), N1–B1–C4 114.3(2), N1–B1–C5 121.8(2), C4–B1–C5 123.4(2), C1–N1–B1 124.3(2), C1–N1–N2 112.6(2), B1–N1–N2 122.7(2). **91**: N2–N3 1.243(2), N1–N2 1.435(2), B1–N1 1.453(2), N1–C1 1.394(2), C1–C2 1.376(2), C2–C3 1.443(2), C3–C4 1.381(2), B1–C4 1.522(2); N1–N2–N3 109.2(1), N1–B1–C4 113.1(1), N1–B1–C5 122.9(1), C4–B1–C5 123.7(1), C1–N1–B1 124.8(1), C1–N1–N2 113.2(1), B1–N1–N2 121.6(1).^[266]

Schaut man sich die Umgebung der N=N-Doppelbindung der drei Azoverbindungen genauer an, so stellt man fest, dass die Aryl- und Azaborininsubstituenten an der Azobrücke im Falle von **90** und **91** in einem Winkel von 83.4(6)° bzw. 80.9(5)° zueinander stehen, während der Winkel bei **85** wesentlich kleiner ist und wie zuvor erwähnt nur 48.5(1)° beträgt (Abbildung 24). Dieser strukturelle Unterschied könnte auch ein Grund dafür sein, dass die Jacobsen-artige Indazolbildung ausgehend von **85** überhaupt möglich ist. Die C–H-Bindungsaktivierung könnte durch die räumliche Nähe vom β -Stickstoffatom zu einer der *ortho*-Methylgruppen am Mesitylrest begünstigt sein.

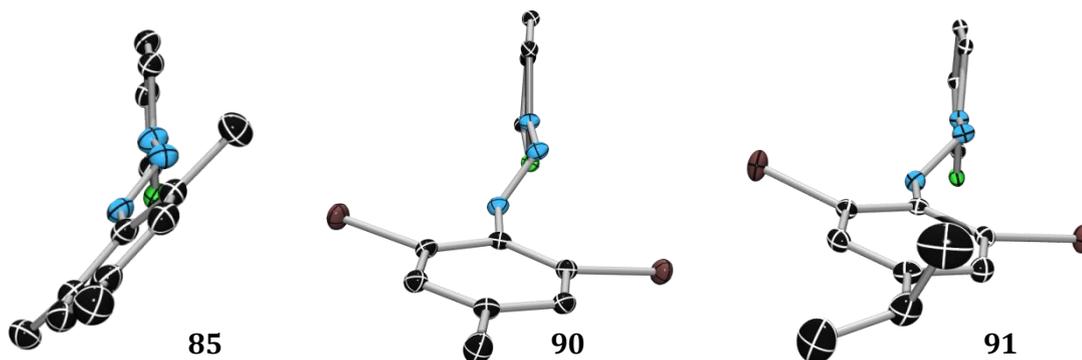
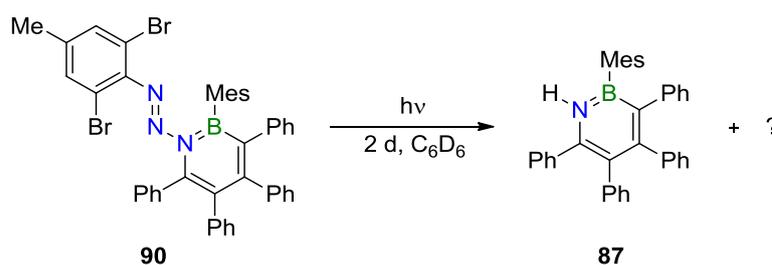


Abbildung 24. Ansicht auf die N=N-Doppelbindungen von **85** (links), **90** (Mitte) und **91** (rechts). Die Aryl- und Azaborininsubstituenten an **85** sind um $48.5(1)^\circ$ zueinander verdreht und weisen einen deutlich kleineren Winkel als in **90** ($83.4(6)^\circ$) und **91** ($80.9(5)^\circ$) auf.^[266]

Alle drei 1-Arylo-1,2-Azaborinine besitzen wie beschrieben eine *trans*-Konfiguration, die aufgrund der sperrigen Aryl- und Azaborinreste gegenüber einer *cis*-Konfiguration bevorzugt ist. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Spektren von **90**, **91** und **85** zeigen jeweils nur einen Signalsatz an, weswegen das Vorliegen eines *cis*-Konformers in Lösung ausgeschlossen werden kann.

Im Allgemeinen ist für Diazoverbindungen die photoinduzierte *trans*-/*cis*-Isomerisierung bekannt. Deswegen wurde versucht, diese Konformationsänderung auch in den BN-Analoga hervorzurufen. Als repräsentatives Beispiel wurde dafür Verbindung **90** mit UV-Licht ($\lambda = 210\text{-}600\text{ nm}$) für zwei Tage bestrahlt. Hier konnten jedoch auch keine Anzeichen für die Bildung eines *cis*-Isomers gefunden werden, die, wie schon von Azobenzolverbindungen bekannt, wegen der sterischen Überfrachtung nicht möglich ist.^[259] Aufgrund der nach der Bestrahlung im ^1H -NMR-Spektrum gefundenen Signale, die mit denen in Abbildung **19-21** violett markierten übereinstimmen, wird jedoch davon ausgegangen, dass es zur Bildung des 1-Hydro-1,2-Azaborinins **87** durch photolytische Spaltung der N1–N2-Bindung in **90** kommt (Schema **44**).



Schema 44. Bildung von 1-Hydro-1,2-Azaborin **87** durch photolytische Spaltung der N1–N2-Bindung in **90**.

Eine vergleichbare Spaltung einer N–N-Bindung durch Bestrahlung wird für Triazene der allgemeinen Form $\text{RN}=\text{N}-\text{N}(\text{H})\text{Ar}$ beobachtet.^[260,261] Dabei wird als Mechanismus die Bildung von N_2 sowie der Radikale $\text{R}\cdot$ und $\cdot\text{N}(\text{H})\text{Ar}$ vorgeschlagen, wobei letzteres mit Hilfe des Solvenskäfigs das Anilin H_2NAr bildet.

Die UV-Vis-Absorptionsspektren von **90** und **91** sind in Abbildung 25 gezeigt. Für Arylazoverbindungen in *trans*-Konfiguration typische breite Absorptionsbanden im Wellenlängenbereich von 320-360 nm werden auch für die Verbindungen **90** und **91** beobachtet. Diese liegen bei $\lambda_{\max}(\epsilon) = 365$ nm ($4804 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und $\lambda_{\max}(\epsilon) = 425$ nm ($2354 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) für **90** und bei $\lambda_{\max} = 366$ nm ($5988 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und $\lambda_{\max}(\epsilon) = 425$ nm ($2910 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) für **91**. Vergleicht man diese zum Beispiel mit den für Dimesityldiazene ($\lambda_{\max}(\epsilon) = 328$ nm ($17500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), $\lambda_{\max}(\epsilon) = 455$ nm ($850 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)) bestimmten Werten, so fällt jedoch auf, dass sich die Extinktionskoeffizienten deutlich unterscheiden.

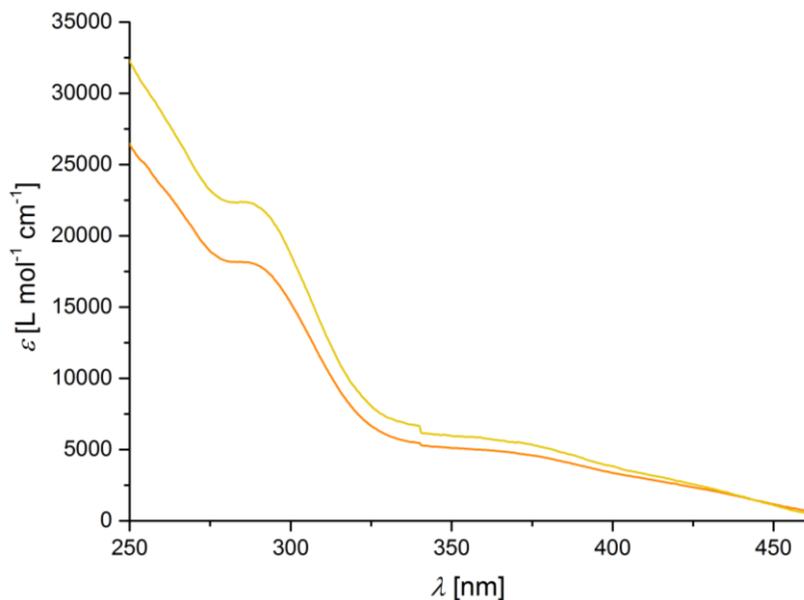


Abbildung 25. UV-Vis-Absorptionsspektren von **90** (orange) und **91** (gelb) gemessen in CH_2Cl_2 .

Die für den 1,2-Azaborininchromophor erwartete Absorptionsbande wird im Vergleich zu den in Kapitel II.1.1 gezeigten Verbindungen, welche ein niedrigstes Absorptionsmaximum zwischen 310-350 nm aufweisen, bei deutlich kleineren Wellenlängen beobachtet (**90**: $\lambda_{\max}(\epsilon) = 286$ nm ($17700 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), **91**: $\lambda_{\max}(\epsilon) = 286$ nm ($22350 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)). Der Diazosubstituent scheint also zwar keine Auswirkungen auf die NMR-spektroskopischen Signale sowie die strukturellen Daten im Festkörper der 1,2-Azaborinineinheit in **90** und **91** zu haben, sich aber sehr wohl auf das Absorptionsverhalten auszuwirken.

Von *Dr. Mehmet Ali Celik* wurden diesbezüglich DFT-Rechnungen auf PCM-M05-2X/def2-SVP Niveau durchgeführt.^[262] Für die geometrieoptimierte Struktur von **90** wurden die Absorptionsübergänge berechnet (siehe Kap. VI). Die einzelnen Absorptionsbanden sind dabei eine Mischung aus mehreren Übergängen, für die in Abbildung 26 die laut den Berechnungen hauptsächlich beteiligten Molekülorbitale gezeigt sind.

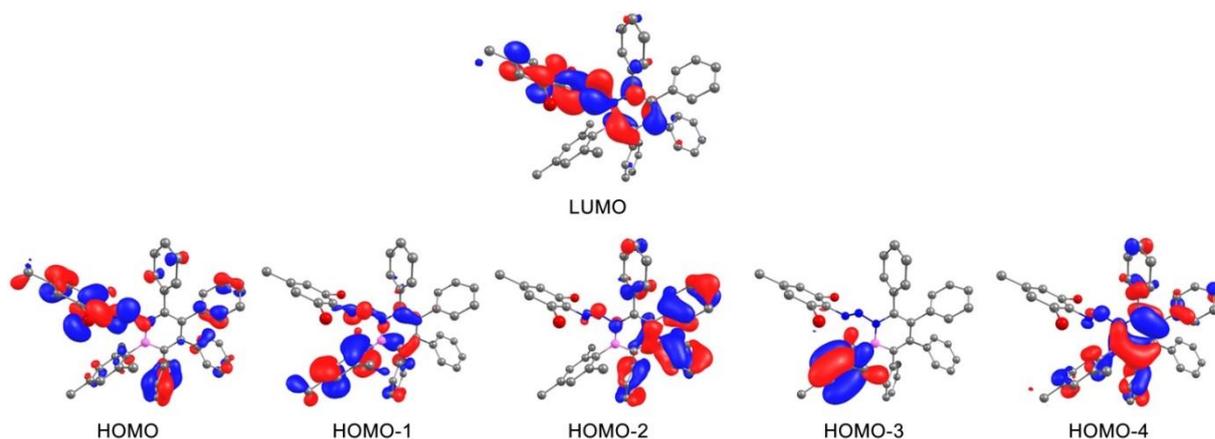


Abbildung 26. Für die Absorptionsübergänge in **90** wichtigsten Molekülorbitale.

Auffällig ist, dass das LUMO sowohl am 1,2-Azaborinin als auch an der Diazobrücke lokalisiert ist, was bei denen in Kapitel I.1.1. gezeigten 1,2-Azaborininbeispielen nicht möglich ist. Während die charakteristischen Azobanden davon nicht beeinflusst werden,^[263] kann der für die 1,2-Azaborinine typische Übergang nicht bei der erwarteten Energie beobachtet werden.

Die für **85** zuvor beschriebene Zerfallsreaktion kann nicht nur im Festkörper und durch ¹H-NMR-Spektroskopie nachvollzogen werden; auch mittels UV-Vis-Spektroskopie kann man sie beobachten (Abbildung 27).

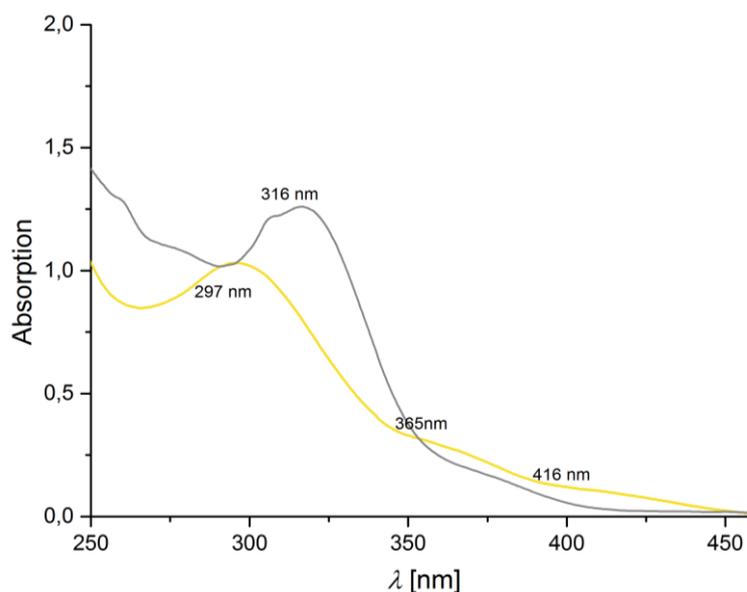


Abbildung 27. Qualitatives UV-Vis-Absorptionsspektrum einer frisch bereiteten Lösung von **85** (gelb) und einer Lösung von **85** nach 50 Tagen bei RT (grau).^[266]

Misst man das Absorptionsspektrum einer frisch zubereiteten Lösung von **85** in CH₂Cl₂, so werden auch hier die für Azoverbindungen charakteristischen breiten Banden zwischen 350 nm und 450 nm beobachtet. Das Absorptionsmaximum des 1,2-Azaborinins ist hier bei 297 nm zu finden. Wird nun das UV-Vis-Absorptionsspektrum von einer Lösung in CH₂Cl₂ gemessen, die 50

Tage bei Raumtemperatur belassen wurde, so ist nun das niedrigste Absorptionsmaximum für das 1-Hydro-1,2-Azaborinin **87** bei höheren Wellenlängen ($\lambda_{\max} = 316 \text{ nm}$) zu beobachten.

Durch die elektrochemische Untersuchung der BN-Azofarbstoffe **90** und **91** kann ebenfalls die Verwandtschaft zu deren Kohlenstoffanaloga bestätigt werden. In Abbildung **28** sind die aufgenommenen Cyclovoltammogramme gezeigt. Neben denen für 1,2-Azaborinine typischen irreversiblen Oxidationswellen zwischen +1.00 V und +1.25 V gemessen gegen Fc/ Fc⁺, wird zusätzlich eine irreversible Reduktionswelle für **90** bei -2.10 V und für **91** bei -2.01 V detektiert. Diese Reduktionswelle kann der Azogruppe zugeschrieben werden, da zum Beispiel im Azobenzol eine ähnliche Reduktionswelle bei $E_{1/2} = -1.81 \text{ V}$ gefunden wird.^[264,265]

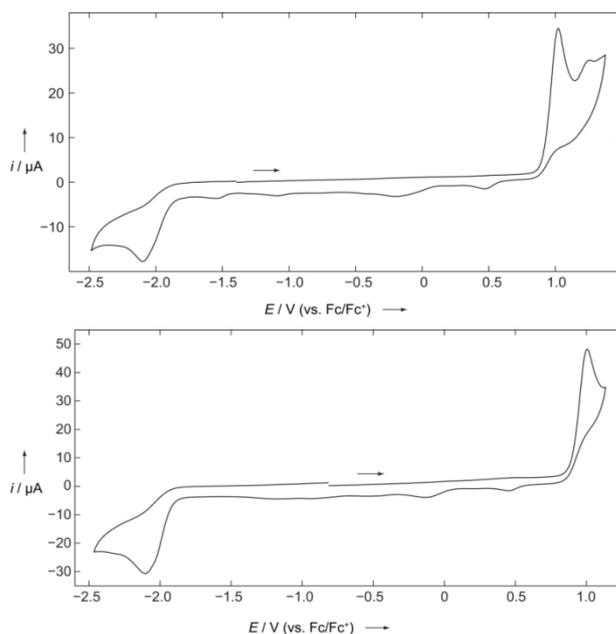


Abbildung 28. Cyclovoltammogramme von **90** (oben) und **91** (unten) gemessen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M}$ $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV/s . Die Potentiale wurden gegen Fc/Fc⁺ als interner Standard gemessen. **90**: $E_{\text{pa}}(1) = +1.07 \text{ V}$, $E_{\text{pc}}(1) = -2.10 \text{ V}$; **91**: $E_{\text{pa}}(1) = +1.02 \text{ V}$, $E_{\text{pa}}(2) = +1.25 \text{ V}$; $E_{\text{pc}}(1) = -2.01 \text{ V}$.^[266]

Um den Reaktionsmechanismus der Bildung der Azo-1,2-Azaborinine aufzuklären, wurden von Dr. Mehmet Ali Celik DFT-Rechnungen für die Reaktion zwischen **88** und der Modellverbindung 1-Mesityl-2,3,4,5-tetramethylborol (**R2**) durchgeführt.^[266] Das berechnete Reaktionsprofil ist in Abbildung **29** in schwarz gezeigt. Die Daten zeigen, dass die Entstehung von **P1** mit der Bildung des Adduktes **I1** beginnt, bei dem **R2** über das terminale N-Atom mit **88** verbunden ist. Die berechnete freie Einergie für **I1** beträgt 21.7 kcal/mol . Alle Versuche einen Übergangszustand für **I1** zu finden, schlugen fehl. Ein systematisches Abtasten der Energiefläche von **88** und **R2** nach **I1** zeigte, dass es sich dabei um einen barrierefreien Prozess handelt und die Energie in diese Richtung abnimmt. Analog zum von Martin berechneten Mechanismus wurde auch der Angriff des α -N Atoms an das Boratom in Betracht gezogen.^[171] Jedoch zerfiel das entsprechende Addukt bei Strukturoptimierung wieder in die beiden Ausgangsverbindungen **88** und **R2**. Die

konventionelle Adduktbildung ist hier aufgrund der sterisch anspruchsvollen Substituenten am Borzentrum und am Azid nicht möglich.

Nach der Bildung des Lewis-Säure-Basen-Komplexes durchläuft die Reaktion einen dem Addukt **I1** ähnlichen frühen Übergangszustand (**TS1**) und es wird der Azofarbstoff **P1** gebildet. Die berechnete freie Aktivierungsenergie bezogen auf **I1** beträgt 3.7 kcal/mol und die Gesamtaktivierungsenergie bezogen auf **88** und **R2** 25.4 kcal/mol. Die relativ hohe freie Energiebarriere ist mit der experimentell bestimmten Reaktionszeit für die Azoverbindungen **85**, **90** und **91** von drei bis fünf Tagen gut im Einklang. Die Reaktion ist außerdem mit $\Delta G = -27.2$ kcal/mol exotherm.

Um ein besseres Gesamtbild zu erhalten, wurden auch 1,3-dipolare Cycloadditionen zwischen **88** und **R2** in Betracht gezogen (Abbildung **29**, rot und blau). Obwohl das durch eine [3+2]-Cycloaddition gebildete Indermediat **I2** stabiler als das Addukt **I1** ist, ist die Aktivierungsenergie von 35.3 kcal/mol entlang dieses Reaktionspfades höher und somit die Azo-Azaborininbildung bevorzugt (rot). Ähnlich verhält es sich auch mit einem dritten über eine 1,3-dipolare Cycloaddition verlaufenden Reaktionsweg, bei dem die Gesamtbarriere des initialen Schritts ebenfalls höher ist, als die Barriere für die Bildung des Azo-Azaborinins **P2** (blau). Allerdings sind mit dem zuletzt genannten Reaktionspfad die thermodynamisch stabilsten Produkte, die 1,3-Azaborinine **P3** und **P4**, verbunden. Ihre Bildung ausgehend von **88** und **R2** ist jedoch kinetisch nicht begünstigt.

Bemerkenswert ist, dass keine der Cycloadditionsreaktionen zwischen diesen sterisch anspruchsvollen Reaktanden zur Bildung von 1,2-Azaborininen führt, obwohl ähnliche Intermediate (z.B. der Achtring **I3** oder der Bicyclus **I5**) wie im von *Martin* bestimmten Mechanismus auftreten (Schema **19**).

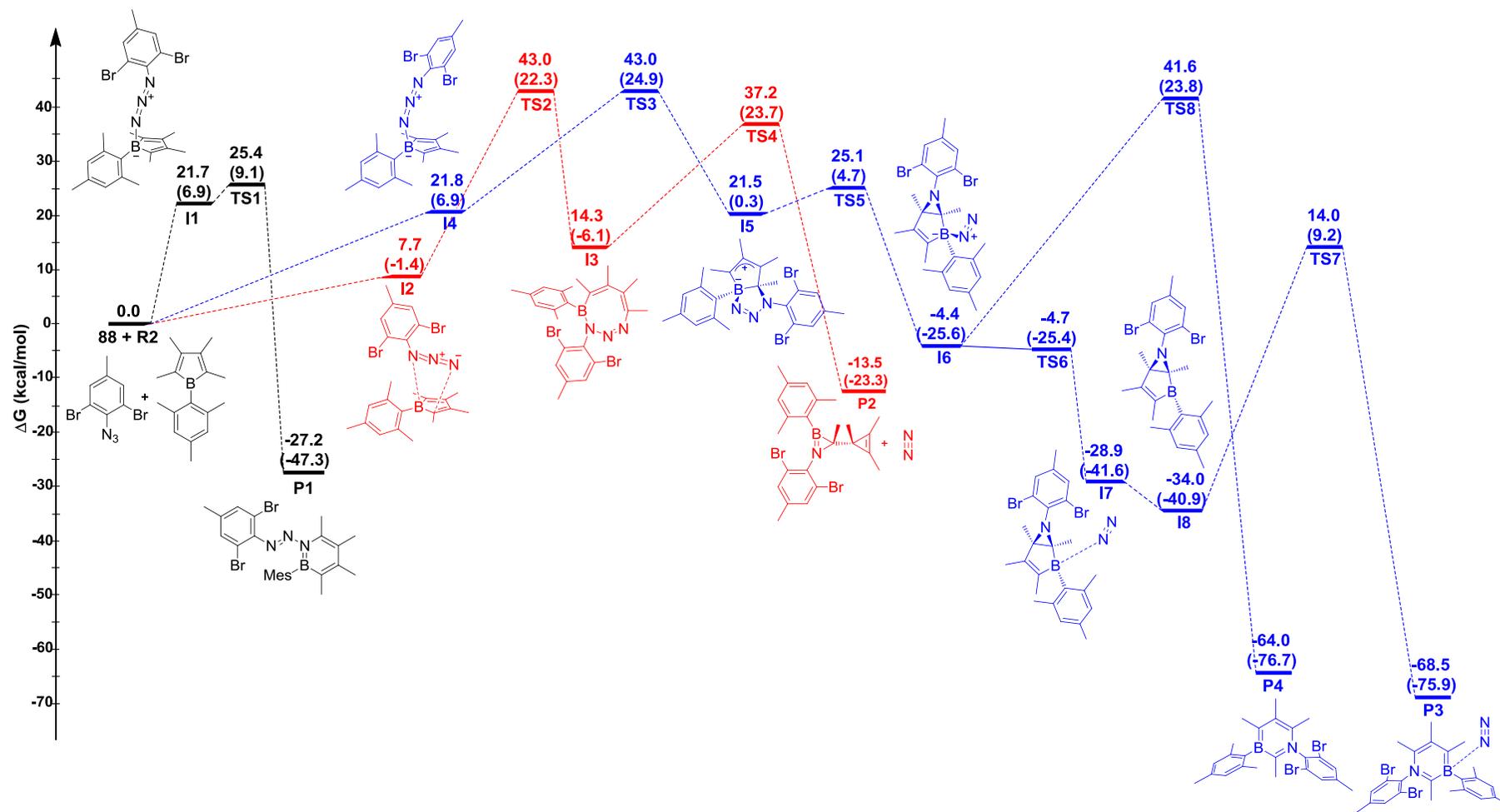


Abbildung 29. Berechnetes freies Gibbs-Energieprofil in kcal/mol⁻¹ für die Azo-Azaborininbildung auf B3LYP/def2-SVP-Niveau (schwarz). Es sind außerdem zwei alternative Reaktionspfade für 1,3-dipolare Cycloadditionen gezeigt (rot und blau). Die Energien sind in Klammern angegeben.^[266]

Allgemeine Bedeutung von Azofarbstoffen und Triazenverbindungen

Azofarbstoffe sind eine wichtige Klasse von synthetischen Farbstoffen. Von den weltweit jährlich produzierten organischen Pigmenten machen sie etwa 70 Massenprozent aus. Aufgrund ihrer starken Farbigkeit und der guten Faserbindung werden sie hauptsächlich in der Textilindustrie eingesetzt. Sie finden jedoch auch Anwendung in der Papier-, Druck-, Nahrungsmittel- und Kosmetikindustrie. Durch die Verwendung dieser häufig toxisch eingestuft Farbstoffe in großen Mengen ist auch deren Degradationschemie von großer Bedeutung.^[267,268] Aufgrund des allgegenwärtigen Einsatzes dieser Farbstoffklasse ist ihre stetige Modifikation von großem Interesse. Die Einbindung von BN-dotierten Aromaten wie den Azaborininen in Azofarbstoffe könnte neue Entwicklungsmöglichkeiten bieten.

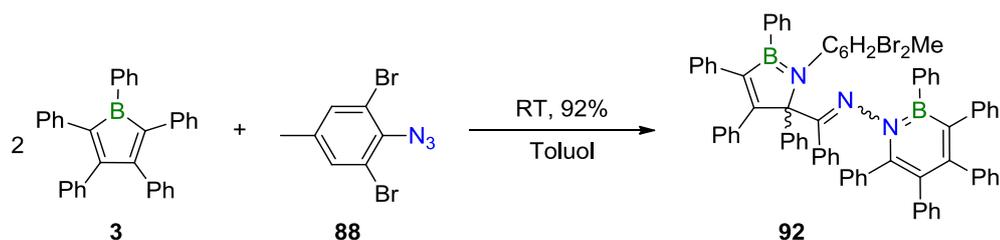
Triazene sind Verbindungen, die das $R_2N-N=N-R'$ Motiv enthalten. Für die organische Synthese sind sie wertvolle Reagenzien. Sie können zum Beispiel als stabile Diazoniumsalzquelle angesehen oder für C-H-Arylierungsreaktionen verwendet werden.^[269-271] Aufgrund ihrer biologischen Aktivität sind sie auch für medizinische Anwendungen interessant und werden zum Beispiel als Antikarzinogene eingesetzt.^[272] Da auch für 1,2-Azaborinine bekannt ist, dass sie mit biologischen Strukturen wie Enzymen interagieren können,^[223] haben die Azo-Azaborinine Potential als Bausteine für neue Triazenwirkstoffe Anwendung zu finden.

Aufgrund der nahen Verwandtschaft von Azaborininen und Benzol können die vorgestellten gelben 1,2-Azaborininverbindungen **90**, **91** und **85** zum einen als BN-dotierte Analoga der ubiquitären Pigmentklasse der Azofarbstoffe angesehen werden. Sie weisen jedoch auch das für Triazene charakteristische $R_2N-N=N-R'$ Strukturmotiv auf und vereinen somit sowohl die Eigenschaften von Azofarbstoffen als auch die von Triazenen.

1.4. EIN DIAZOALKAN ALS INTERMEDIAT: REAKTIONEN VON *ORTHO*-BROMIERTEN PHENYLAZIDEN MIT 1,2,3,4,5-PENTAPHENYLBOROL

Während die Reaktion von Mesitylazid mit Pentaphenylborol **3** unter Freisetzung von Distickstoff zum 1,2-Azaborinin **64** reagiert, wird bei der Umsetzung von **3** mit den *ortho*-bromierten *para*-Alkylphenylaziden **88** und **89** ein weiterer Reaktionspfad der Reaktion von Borolen mit Aziden beobachtet.

Zunächst wurde **3** mit äquimolaren Mengen **88** in Toluol umgesetzt. Dies führte zur Bildung eines nicht zu trennenden Produktgemisches, welches aber nur ein Signal bei 26.0 ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte. Selektivität konnte erreicht werden, indem zwei Äquivalente **3** mit **88** zur Reaktion gebracht wurden (Schema 45). Das Produkt **92** wird als farbloser Feststoff in sehr guten Ausbeuten von 92% isoliert. Während der Reaktion wird weder eine Gasentwicklung beobachtet noch ist das Produkt ein gelber Feststoff, wie es für die Bildung eines Azofarbstoffes zu erwarten wäre.^[170,266]



Schema 45. Reaktivität von Borol **3** gegenüber Azid **88**. In einer 2:1 Reaktion wird die 1,2-Azaborininverbindung **92** gebildet.

Bei Raumtemperatur konnten im ^{11}B -NMR-Spektrum keine Signale detektiert werden, weshalb Spektren bei Temperaturen von 20 °C bis 70 °C aufgenommen wurden (Abbildung 30). Bei 70 °C zeigten sich breite Resonanzen bei 36.7 ppm und 47.7 ppm. Während das Signal bei 36.7 ppm einem 1,2-Azaborinin zugeordnet werden kann, konnte das Signal bei 47.7 ppm, welches im Bereich von Azaborolen oder Aminoboranen liegt, zu Beginn der Studien nicht endgültig zugeordnet werden.

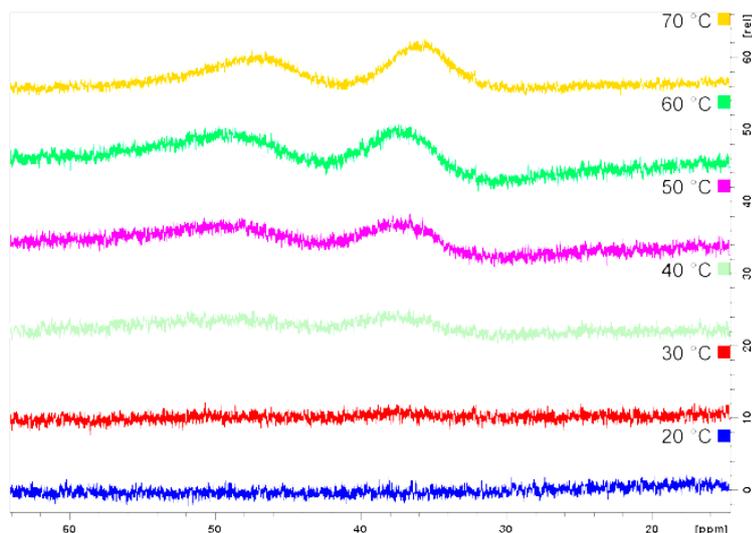


Abbildung 30. ^{11}B -NMR-Spektren von **92** aufgenommen bei Temperaturen zwischen 20 und 70 °C.

Erst durch Röntgendiffraktometrie an einem Einkristall von **92** konnte schließlich aufgeklärt werden, dass es sich um die 1,2-Azaborininverbindung **92** handelt (Abbildung 31). Der 1,2-Azaborininring ist dabei über eine Benziminyleinheit ($-\text{N}=\text{C}(\text{Ph})-$) am Stickstoffatom N1 mit einem 1,2-Azaborol verbunden. Im Produkt sind alle Atome des Azides enthalten, wobei diese in zwei Fragmente aufgespalten sind (N_2 und N-R). Die Bindungslängen, die in **92** im 1,2-Azaborininring gefunden werden (B1–N1 1.441(2) Å, N1–C1 1.397(2) Å, C1–C2 1.401(2) Å, C2–C3 1.433(2) Å, C3–C4 1.391(2) Å, C4–B1 1.498(2) Å), sind im Einklang mit zuvor gezeigten Beispielen.^[201,214,219] Die Phenylsubstituenten sind auch bei diesem 1,2-Azaborinin propellerartig um den BNC_4 -Ring angeordnet.

An N1 ist über eine Einfachbindung zu N2 (1.439(2) Å) die Benziminyleinheit gebunden, welche zwischen N2 und C5 eine Doppelbindung (1.290(2) Å) aufweist. Im Azaborol liegen zwischen B2–N3 (1.431(2) Å) und C7–C8 (1.352(2) Å) Doppelbindungen und zwischen C8–B2 (1.551(2) Å), N3–C6 (1.510(2) Å) und C6–C7 (1.553(2) Å) Einfachbindungen vor. Das Azaborol besitzt ein sp^3 -hybridisiertes Kohlenstoffatom (C6) in Nachbarschaft zum Stickstoffatom N3,^[273,274] was aufgrund der Tatsache, dass bei den meisten Dihydroazaborolen das tetraedrisch umgebene Kohlenstoffatom neben dem Boratom zu finden ist, beachtlich ist.^[209,275] Im Festkörper stehen die großen BN-heterocyclischen Substituenten an der N2–C5-Doppelbindung von **92** in *trans*-Stellung zueinander.

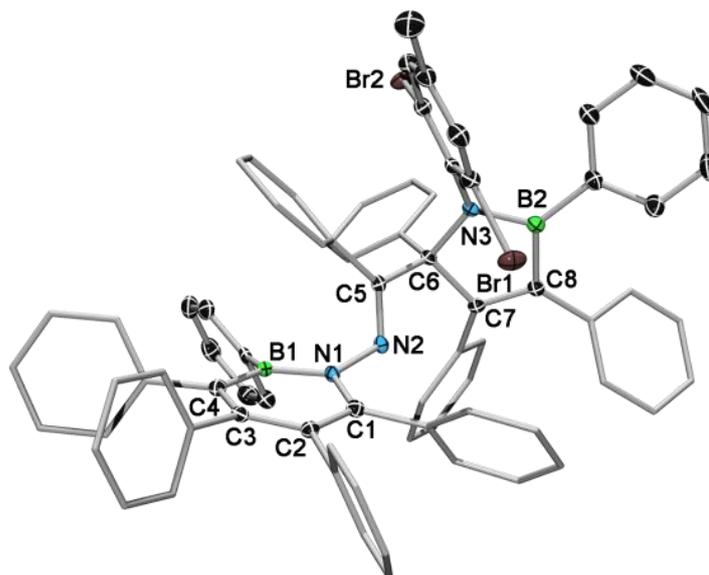


Abbildung 31. Festkörperstruktur von **92** Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Phenylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C1 1.397(2), C1–C2 1.401(2), C2–C3 1.433(2), C3–C4 1.391(2), C4–B1 1.498(2), B1–N1 1.441(2), N1–N2 1.440(2), N2–C5 1.290(2), C5–C6 1.547(2), C6–C7 1.555(2), C7–C8 1.353(2), C8–B2 1.552(2), B2–N3 1.432(2), N3–C6 1.511(2); C4–B1–N1 114.8(2), C1–N1–N2 114.4(2), B1–N1–N2 122.5(1), B1–N1–C1 123.1 (1), N1–N2–C5 116.6(1), C6–N3–B2 110.6(1), C8–B2–N3 106.6(1). $\sum\alpha(B1) = 359.3(5)$, $\sum\alpha(N1) = 360.0(5)$, $\sum\alpha(B2) = 359.7(5)$, $\sum\alpha(N3) = 356.4(4)$.

Die Boratome in beiden BN-Heterocyclen sowie das Stickstoffatom N1 weisen eine trigonal planare Geometrie auf ($\sum\alpha(B1) = 359.3^\circ$, $\sum\alpha(B2) = 359.7^\circ$, ($\sum\alpha(N1) = 360.0^\circ$)). Beide BN-Heterocyclen in **92** sind, obwohl das Stickstoffatom N3 im Azaborolring eine leicht verzerrte trigonal planare Umgebung mit einer kleineren Winkelsumme von nur 356.3° zeigt, nahezu planar. Die Atome weichen um maximal 0.06 (BNC₅) bzw 0.02 Å (BNC₄) von der Planarität ab, und das obwohl im fünfgliedrigen Azaborolring das tetraedrisch umgebene Kohlenstoffatom C6 enthalten ist.^[170]

Für das 1,2-Azaborinin **92** sind prinzipiell mehrere Stereoisomere möglich: zum einen besitzt es ein stereogenes Zentrum an C6, welches *R*- oder *S*-konfiguriert sein kann; außerdem kann die Iminddoppelbindung sowohl eine *cis*- oder *trans*-Konfiguration aufweisen. Eine eingeschränkte Rotation um die N–N-Bindung kann zusätzlich dafür sorgen, dass unterschiedliche Konformationen von **92** möglich sind.

Erste Hinweise auf das Vorhandensein von mehreren Spezies gab das ¹H-NMR-Spektrum von **92** bei 20 °C, welches verbreiterte Signale für alle Protonenresonanzen zeigte. Um den Sachverhalt besser zu beleuchten, wurden VT-¹H-NMR-Spektren aufgenommen (Abbildung 32). Dabei verschärften sich die Signale mit abnehmender Temperatur. Bei –40 °C wurde dann das Verhältnis der beiden Spezies anhand der beiden Signale der jeweiligen Methylgruppe zu 1 : 1.8 bestimmt. Jedoch konnte selbst durch NOESY- und ROESY-Experimente nicht aufgeklärt werden,

um welche Isomere es sich handelt. Dennoch ist eine *cis*-Ständigkeit der sterisch anspruchsvollen BN-Heterocyclen, wie schon für die 1,2-Azaborinin-substituierten Azofarbstoffe in Kapitel II.1.3. gezeigt,^[259] eher unwahrscheinlich, sodass die Stereoisomerie vermutlich durch eingeschränkte Rotation im System hervorgerufen wird.

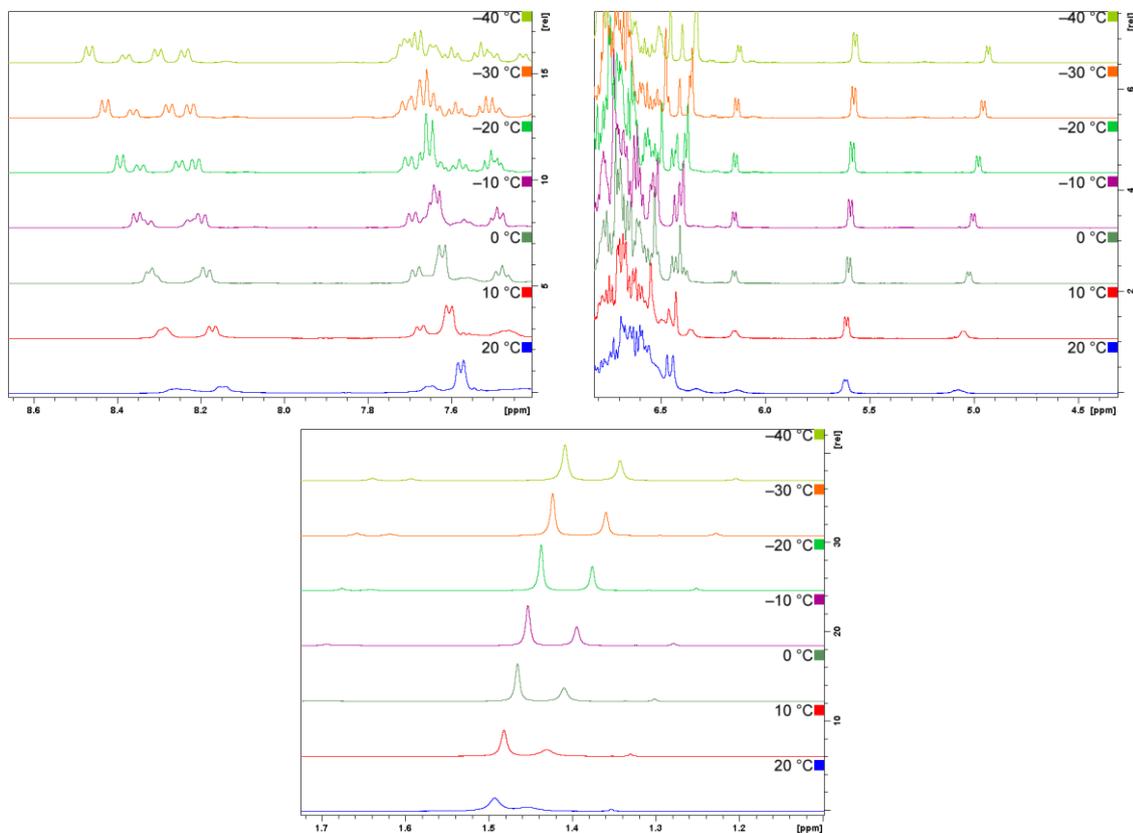


Abbildung 32. VT-NMR-Spektren von **92** bei 20 bis $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Toluol- d_8 . Oben: Ausschnitte aus dem Bereich der aromatischen Protonensignale. Unten: Signale der Methylgruppen. Das Verhältnis der beiden Stereoisomere beträgt 1 zu 1.8.

Das UV-Vis-Absorptionsspektrum und das Cyclovoltammogramm von **92** ist in Abbildung 33 gezeigt. Das niedrigste Absorptionsmaximum liegt in einem für arylierte 1,2-Azaborinine typischen Bereich von 316 nm mit einer Extinktion von $10200\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$.^[170] Das erwartete Absorptionsmaximum der Azaboroleinheit bei etwa 290 nm wird von der starken Absorption der Arylliganden verdeckt.^[273] Die elektrochemische Charakterisierung von **92** durch Cyclovoltammetrie ergab, dass die Verbindung **92** für 1,2-Azaborinine typische irreversible Oxidationswellen bei $E_{\text{pc}} = +0.89\text{ V}$ und $E_{\text{pc}} = +1.16\text{ V}$ zeigt.

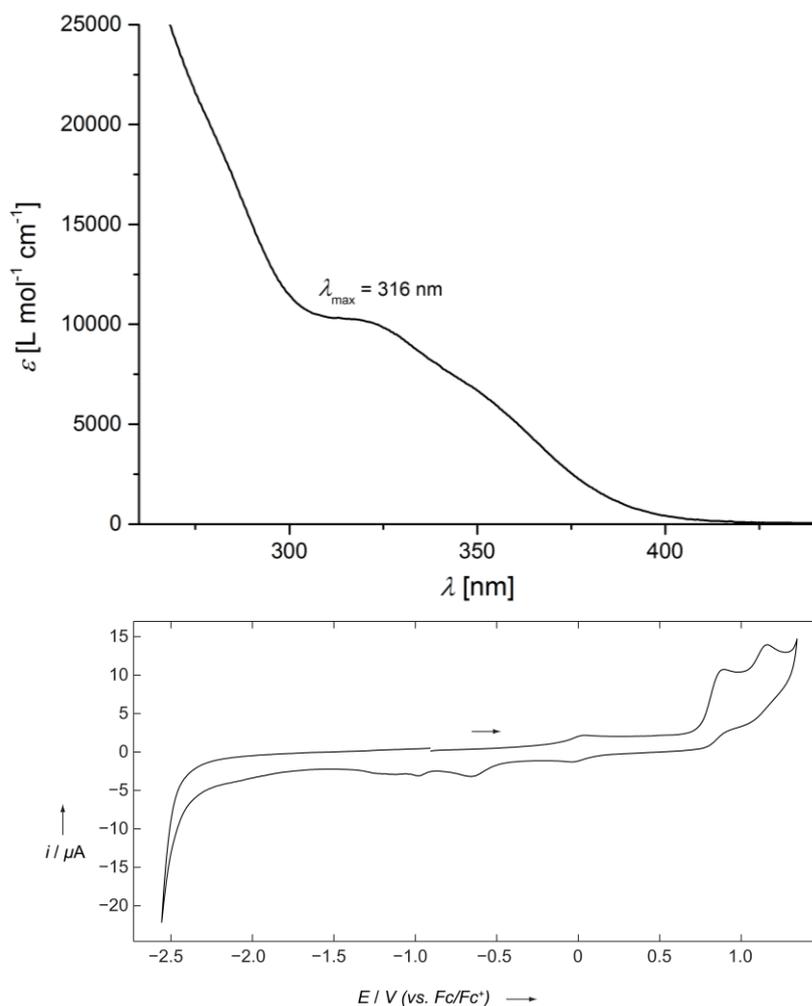
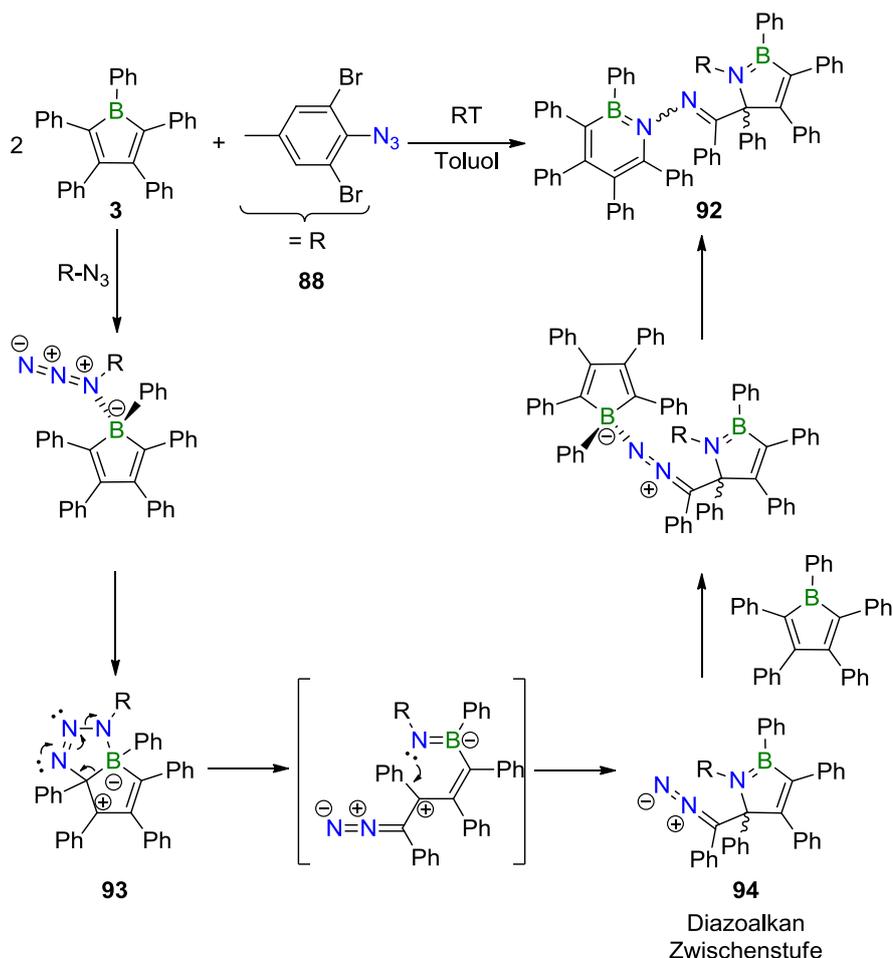


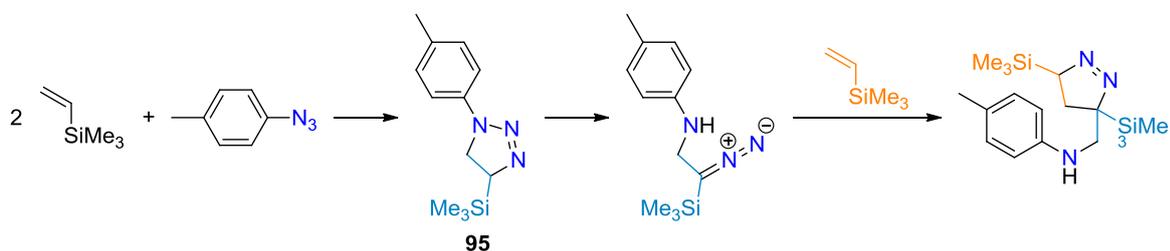
Abbildung 33. Oben: UV-Vis-Absorptionsspektrum von **92** gemessen in CH_2Cl_2 . Unten: Cyclovoltammogramm von **92** gemessen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M } [\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV/s. Oxidationspotentiale: $E_{\text{pa}}(1) = +0.89 \text{ V}$ und $E_{\text{pa}}(2) = +1.16 \text{ V}$ gemessen gegen Fc/Fc^+ als interner Standard.

Die Bildung des 1,2-Azaborinins **92** lässt sich durch den in Schema **46** gezeigten Mechanismus erklären. Wie schon durch quantenchemische Studien von *Martin* gezeigt wurde,^[171] findet zunächst eine Adduktbildung durch das α -Stickstoffatom des Azides **88** an das Boratom von Borol **3** statt, was darauf hindeutet, dass der sterische Anspruch beider Reaktanden noch nicht groß genug ist, um den Angriff des terminalen N-Atoms zu bevorzugen.^[266] Anschließend wird der Bicyclus **93** durch einen intramolekularen elektrophilen Angriff des Borols an das terminale Stickstoffatom der N_3 -Einheit gebildet. Überraschenderweise wird nun nicht das „R-N“-Fragment unter Freisetzung von N_2 in den Borolring inseriert, sondern **93** lagert sich in das Azaborolyl-substituierte Diazoalkan **94** um. Dieses reagiert mit einem weiteren Äquivalent **3**, analog dem für die 1,2-Azaborinin-substituierten Azofarbstoffe berechneten Mechanismus (Kapitel II.1.3, Abbildung **29**), durch Insertion des terminalen Stickstoffatoms in eine der endocyclischen B–C-Bindungen zum Azaborolyl-substituierten 1,2-Azaborinin **92**.^[266] Diese Reaktion stellt einen weiteren möglichen Reaktionspfad von Borolen mit organischen Aziden dar.



Schema 46. Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung des 1,2-Azaborinines **92** über eine Diazoalkan Zwischenstufe.

Ein ähnlicher Reaktionsmechanismus ist bereits bei Reaktionen von silylierten Alkenen mit Arylaziden bekannt (Schema 47).^[276] Dabei öffnet sich das durch eine [2+3]-Cycloaddition gebildete Dihydrotriazolderivat **95** und lagert zu einem Diazoalkan um, welches anschließend mit einem weiteren Äquivalent Alken abgefangen werden kann.



Schema 47. Bekannte Diazoalkanbildung durch Umlagerung eines durch [3+2]-Cycloaddition von Azid und Alken entstandenen 4,5-Dihydrotriazols.

Das Produktgemisch, welches bei der 1:1 Reaktion von **3** mit den *ortho*-bromierten Phenylaziden **88** und **89** entsteht, wurde anhand der Reaktion von **3** mit **89** genauer untersucht. Aus der

Reaktionslösung, welche im ^{11}B -NMR-Spektrum ebenfalls ein Signal bei 26.0 ppm aufwies, konnten zwei verschiedene Arten von Kristallen erhalten werden.

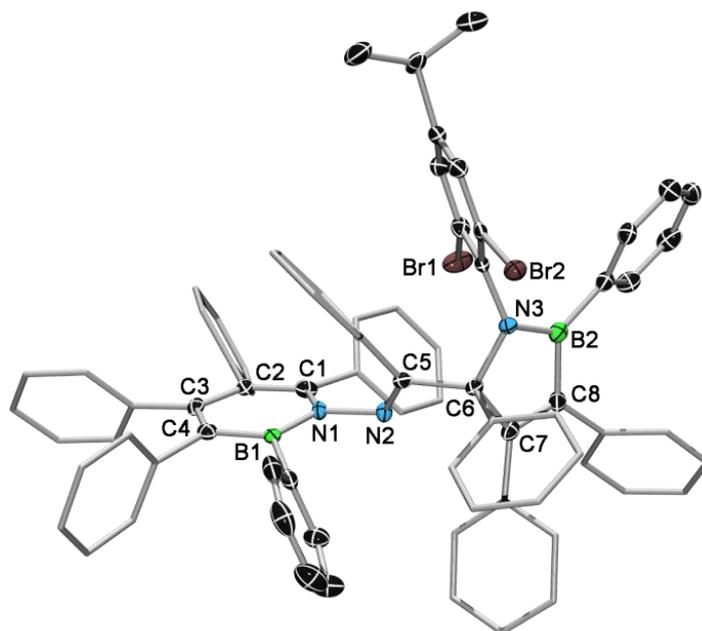


Abbildung 34. Festkörperstruktur von **96**. Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Phenylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C1 1.419(3), C1–C2 1.433(3), C2–C3 1.418(3), C3–C4 1.417(3), C4–B1 1.476(4), B1–N1 1.420(3), N1–N2 1.448(3), N2–C5 1.291(3), C5–C6 1.549(3), C6–C7 1.568(3), C7–C8 1.340(3), C8–B2 1.564(3), B2–N3 1.435(3), N3–C6 1.500(3); C4–B1–N1 117.5(2), C1–N1–N2 117.0(2), B1–N1–N2 120.8(2), B1–N1–C1 122.0(2), N1–N2–C5 118.4(2), C6–N3–B2 111.0(2), C8–B2–N3 106.2(2). $\sum\alpha(\text{B1}) = 358.9(6)$, $\sum\alpha(\text{N1}) = 359.7(5)$, $\sum\alpha(\text{B2}) = 359.9(6)$, $\sum\alpha(\text{N3}) = 356.8(5)$.

Röntgenstrukturanalysen zeigten, dass es sich bei der einen Sorte Kristallen um die zu **92** analoge 1,2-Azaborininverbindung **96** handelt (Abbildung 34). Die Geometrie sowie die Bindungslängen und -winkel von **96** sind dabei alle in einem vergleichbaren Bereich mit den bestimmten Parametern für **92**.

Bei der zweiten Art von Kristallen handelte es sich um das Boratetrazol **97** (Abbildung 35). Die Atome B1, N1, N2, N3 und N4 bilden einen planaren Fünfring (maximale Abweichung 0.001 Å), der in 1,5-Position jeweils einen der *ortho*-Dibrom-*para*-isopropylphenylsubstituenten trägt. Für diese Art von BN-Heterocyclus ist bisher keine Festkörperstruktur bekannt. Durch Elektronenstreuung konnten von *Bauer* jedoch Bindungsparameter für das Tetraazaborol $\text{Me}_2\text{N}_4\text{BH}$ bestimmt werden (B–N: 1.413 Å; N=N: 1.290 Å; N–N: 1.375 Å).^[277] Vergleichbare Längen werden auch für **97** gefunden. Die B–N- (~1.42 Å) und N–N-Bindungen (1.27 – 1.39 Å) im Ring liegen zwischen denen von Einfach- und Doppelbindungen,^[274,278] was neben der Planarität des BN_4 -Rings für eine Delokalisation spricht. Der N1–B1–N4-Winkel ist mit 99.9° der kleinste im Ring. Die anderen liegen zwischen 108.9° und 110.9°. Auch diese stimmen mit denen von *Bauer* gefundenen ringinternen Winkeln überein (N–B–N: 101.8°; B–N–N: 110.0°; N–N–N: 109.1°),

wobei der kleinste Winkel am B1 Atom mit etwa 2.0° am deutlichsten abweicht.^[277] Ursache dafür könnten die im Vergleich zu den Methylgruppen sowie dem Proton sperrigeren Arylsubstituenten in **97** sein.

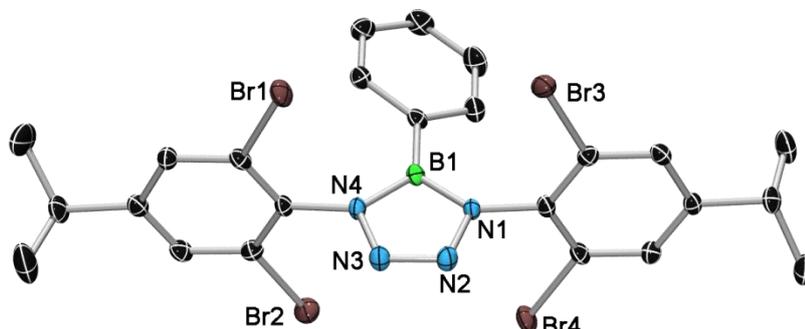
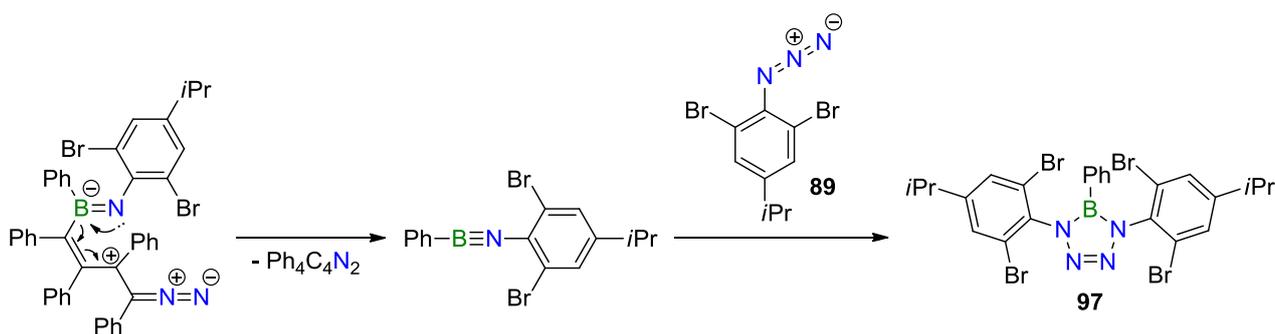


Abbildung 35. Festkörperstruktur von **97**. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–N1 1.424(3), N1–N2 1.387(3), N2–N3 1.270(3), N3–N4 1.391(3), N4–B1 1.427(3); N4–B1–N1 99.9(2), B1–N1–N2 110.9(2), N1–N2–N3 109.4(2), N2–N3–N4 108.9 (2), N3–N4–B1 110.9(2).

Solche fünfgliedrigen BN-Heterocyclen werden für gewöhnlich durch die Cycloaddition von Aziden mit Iminoboranen synthetisiert.^[279-283] Bei der 1:1 Reaktion von **3** mit **89** ist es möglich, dass ein Teil der Ausgangsverbindungen analog dem in Schema **46** gezeigten Mechanismus zur 1,2-Azaborinin-1,2-azaborolverbindung **96** reagiert. Der andere Teil der Intermediate zerfällt und es entsteht dabei ein Iminoboran, welches mit noch vorhandenem Azid **89** zum Boratetrazol **97** reagieren kann (Schema **48**). Die für das jeweilige bei 1:1 Reaktion von Borol **3** mit Azid **88** bzw. **89** entstehende Produktgemisch gefundene ^{11}B -NMR-Verschiebung von 26.0 ppm ist im Einklang mit denen anderer Tetraazaborolverbindungen.^[284]



Schema 48. Mögliche Bildung des Boratetrazols **97** während der Reaktion von **3** mit **89**.

1.5. UNTERSUCHUNG DER REAKTIVITÄT VON 1-CHLOR-2,3,4,5-TETRAPHENYLBOROL GEGENÜBER AZIDEN

Beim ersten Azidoboran, das 1954 von *Wiberg* und *Michaud* dargestellt wurde, handelte es sich um das explosive Bortriazid, welches ausgehend von Diboran und Hydrogenazid synthetisiert wurde.^[285] Seither konnte eine Reihe acyclischer und cyclischer Borylazide dargestellt werden. Für die acyclischen Diorganoazidoborane sind Beispiele mit Alkyl-, Aryl-, Oxo- oder Aminogruppen bekannt.^[279,286] Während es einige Vertreter heterocyclischer Azidoborane gibt,^[287,288] sind die carbocyclischen Beispiele eher rar.^[289] Das erste Azidoboran, das ein Borolmotiv in sich trägt, wurde 2010 von der Gruppe um *Bettinger* synthetisiert. Es handelt sich dabei um das 9-Azido-9-Borafluoren (**98**) (Abbildung 36, links).^[105]

Im Allgemeinen werden die Azidoborane durch Halogen-Azid-Austausch an Diorganohalogenboranen mit Lithium- oder Silylaziden dargestellt.^[290] Bei den Borylaziden handelt es sich um reaktive Spezies, die sich unter Umständen explosionsartig unter Freisetzung von N₂-Gas zersetzen können.^[291]

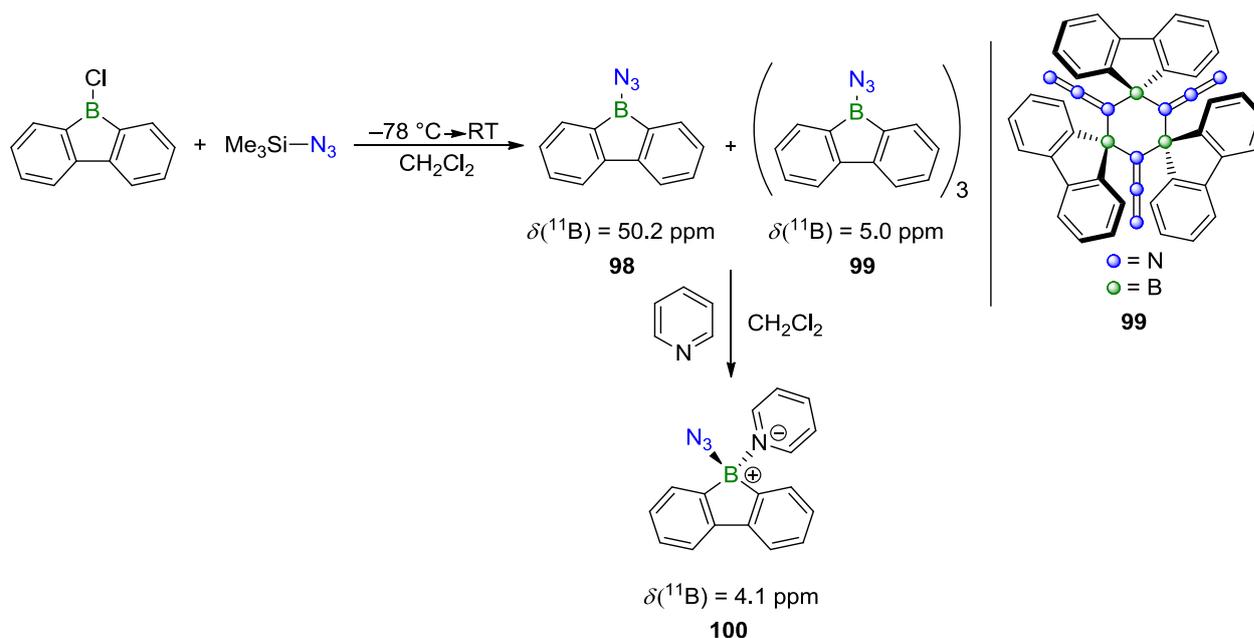


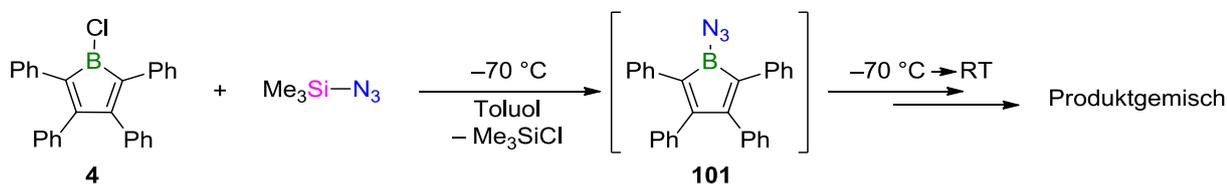
Abbildung 36. Links: Darstellung des Azidoborafluorens **98** und dessen Trimer **99**. Die monomere Spezies kann mit einer Base abgefangen werden. Rechts: Schematische Darstellung des Azidodibenzoboroltrimers **99**. Die annelierten Phenylringe sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Aufgrund des Vorhandenseins eines Lewis-aciden Boratoms und eines Lewis-basischen Stickstoff-zentrums können intermolekulare Lewis-Säure-Base-Reaktionen stattfinden, was abhängig von Sterik und Elektronik zur Bildung von verschiedenen oligomeren Strukturen führt.^[289,291-293] Eine Trimerisierung wird auch für das Azidoborafluoren **98** beobachtet, wodurch

ein BN-Sechsring entsteht (Abbildung 36, rechts). Das Oligomer **99** kann jedoch durch Zugabe von Stickstoffbasen wieder in Monomere aufgebrochen werden.^[105]

Wie von *Paetzold* und anderen gezeigt, kann die Abspaltung von Distickstoff außerdem zur Bildung von Iminoboranen bzw. Nitrenen führen.^[283,294] Die entsprechenden Iminoborane können wiederum azidoboryliert werden, [3+2]-Cycloadditionen mit weiteren Azidfunktionen eingehen oder oligomerisieren.^[281-283,289,295] Bei carbocyclischen Borylaziden kann es durch die Iminoboranbildung auch zu Ringerweiterungen kommen.^[289]

Aufgrund der in Kapitel II.1. – II.4. beschriebenen interessanten Reaktivitäten von Aziden gegenüber Borolen und angesichts der Tatsache, dass cyclische Borazide mit einem Borolmotiv nicht ubiquitär sind, sollte analog zum 9-Azido-9-borafluoren versucht werden, das freie Azidoborol **101** darzustellen. Dazu wurde 1-Chlorborol **4** bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Trimethylsilylazid zur Reaktion gebracht (Schema 49). Die zuvor violette Lösung färbte sich dunkelrot, was ein erstes Anzeichen für die Bildung von **101** war. Bei ca. $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ verlor die rote Lösung allerdings ihre Farbe und das bei Raumtemperatur gemessene ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte Signale bei 30 ppm und 10 ppm. Diese liegen jedoch zu weit im hohen Feld für eine freie Borolverbindung und stimmen auch nicht mit dem für das 9-Azido-9-borafluoren (**98**) gefundenen Resonanz von 50.2 ppm überein.^[85,105] Verbindung **98** besitzt unter gleichen Bedingungen ebenfalls nur eine geringe Stabilität und zersetzt sich zu unbekanntem Produkten. Der im Vergleich zu **98** noch stärkere Lewis-saure Charakter des Borazentrums in **101** macht dieses Boranazid noch instabiler und verhindert dessen NMR-spektroskopische Detektion.



Schema 49. Synthese des 1-Azido-2,3,4,5-tetraphenylborols (**101**) durch Umsetzung von Chlorborol **4** mit Trimethylsilylazid. Aufgrund der geringen Stabilität des Borols **101** wird NMR-spektroskopisch jedoch ein Produktgemisch beobachtet.

Es besteht die Möglichkeit, dass es auch im Falle des Azidoborols **101** zu einer Trimerisierung analog zum Azidoborafluoren **98** ($\delta(^{11}\text{B}) = 10\text{ ppm}$) und im Folgenden zur Eliminierung von drei Äquivalenten N_2 kommt (Abbildung 37, **102** und **103**).^[105] Des Weiteren wäre es möglich, dass es zur Ringerweiterung und Bildung von 1,2-Azaborinverbindungen (**104**) analog der in Kapitel 1.1 gezeigten Beispiele kommt. Die Iminoboranbildung ist ebenfalls nicht auszuschließen, da das Borolzentrum sehr Lewis-acide ist und somit die Weiterreaktion begünstigt. Dies würde bedeuten, dass es, wie auch für das Azidoborafluoren **98** beobachtet,^[280] zur Bildung des 1,2-Azaborins **105** kommt, welches wiederum Folgereaktionen wie Azidoborylierung oder -silylierung (**106**), sowie Cycloadditionen (**107**) oder Oligomerisierungen (**103**) eingehen kann.^[182,296] Die ^{11}B -NMR-Verschiebung bei 30 ppm ist im Einklang mit gefundenen Resonanzen für Tetraazaborolinverbindungen.^[297]

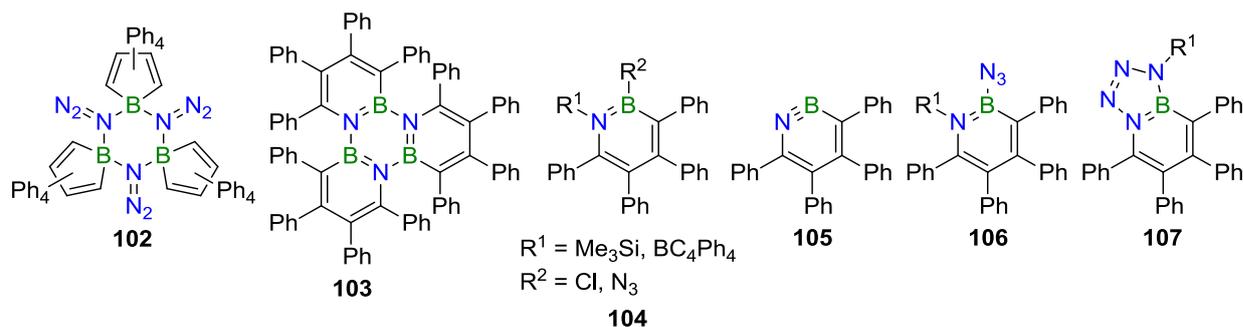
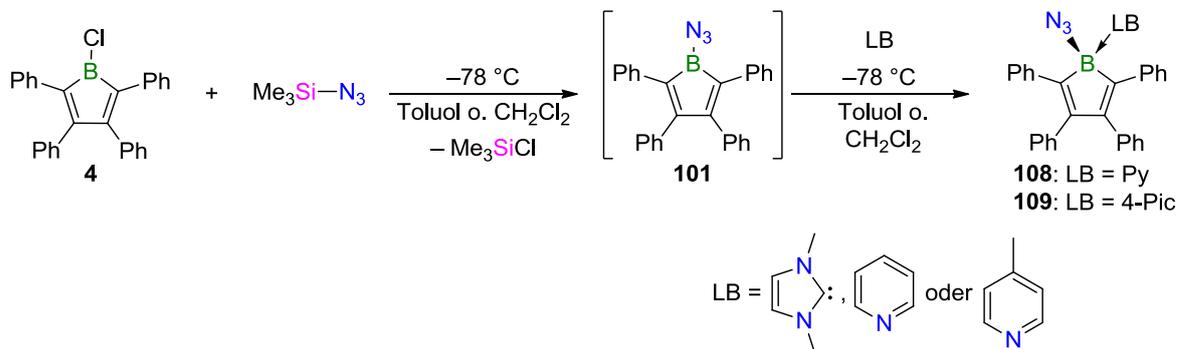


Abbildung 37. Mögliche Folgeprodukte, die aus Azidoborol **101** während der Reaktion entstehen könnten. **102**: Trimer von **101**; **103**: Trimer **102** nach Abspaltung von 3 Äq. N_2 oder durch Trimerisierung von **105**; **104**: 1,2-Azaborinine durch Ringerweiterung des Azidoborols **101**; **105**: 1,2-Azaborin durch N_2 Eliminierung aus **101**; **106**: Azidoborylierungs- bzw. -silylierungsprodukte von **105**; **107**: Tetraazaboroline durch [3+2]-Cycloaddition von **105** mit R^1-N_3 .

Da im 1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung die Bildung von Trimethylchlorsilan beobachtet wurde, sollte die Entstehung des Azidoborols **101** durch Komplexierung mit einer Base analog zu Reaktionen von *Bettinger* (Abbildung 36) nachgewiesen werden. Dafür wurde das Chlorborol **4** zunächst wieder mit Trimethylsilylazid bei tiefen Temperaturen zur Reaktion gebracht. Nach kurzem Rühren der roten Reaktionslösung wurde die entsprechende Base zugegeben.



Schema 50. Synthese von Lewis-Säure-Basen-Addukten des 1-Azido-2,3,4,5-tetraphenylborols.

Während die Reaktion von **101** mit dem N-heterocyclischen Carben IMe nicht selektiv verlief, konnten mit den Stickstoffbasen Pyridin und 4-Picolin bessere Ergebnisse erzielt werden. Bei Zugabe der Stickstoffbasen im Überschuss bei -78 °C wurde ein langsamer Farbumschlag der Lösung von Rot nach hellgelb beobachtet. Das Pyridin-Addukt **108** und das 4-Picolin-Addukt **109** wurden als gelbe Feststoffe in Ausbeuten von 58% bzw. 50% isoliert. Durch die Komplexierung von **101** wird die Stabilität deutlich erhöht und die Verbindungen **108** und **109** sind in Lösung über Wochen und als Feststoffe mindestens ein Jahr bei Raumtemperatur in der Glovebox stabil.

Die ^{11}B -NMR-Spektren von **108** und **109** zeigen für ein vierfachkoordiniertes Boratom typische Signale bei 5.4 ppm bzw. 5.0 ppm, welche auch mit dem Signal der analogen Dibenzoborolverbindung **100** bei 4.1 ppm im Einklang sind. Im 1H -NMR-Spektrum konnten für die Protonen der N-Basen ebenfalls neue Signale bei 8.41, 6.42 und 6.12 ppm (Py) bzw. bei 8.45,

6.01 und 1.22 ppm (4-Pic) detektiert werden. Im Infrarotspektrum der Azidoborol-Addukte **108** und **109** wird für die asymmetrische Streckschwingung der N_3 -Einheit jeweils eine Bande bei 2108 cm^{-1} bzw. 2116 cm^{-1} detektiert und ist somit im Einklang mit der für das Pyridinaddukt des 9-Azido-9-borafluorens (**100**) bestimmten Schwingung bei 2116 cm^{-1} .^[105]

Während es sich beim Pyridinaddukt **100** um eine farblose Verbindung handelt, sind die analogen Azidoborol-Addukte **108** und **109** hellgelbe Feststoffe. Das UV-Vis-Absorptionsspektrum der Verbindungen **108** zeigt ein für Borol-Basenaddukte typisches niedrigstes Absorptionsmaximum bei 365 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $6965\text{ L mol}^{-1}\text{ m}^{-1}$ (Abbildung 38).

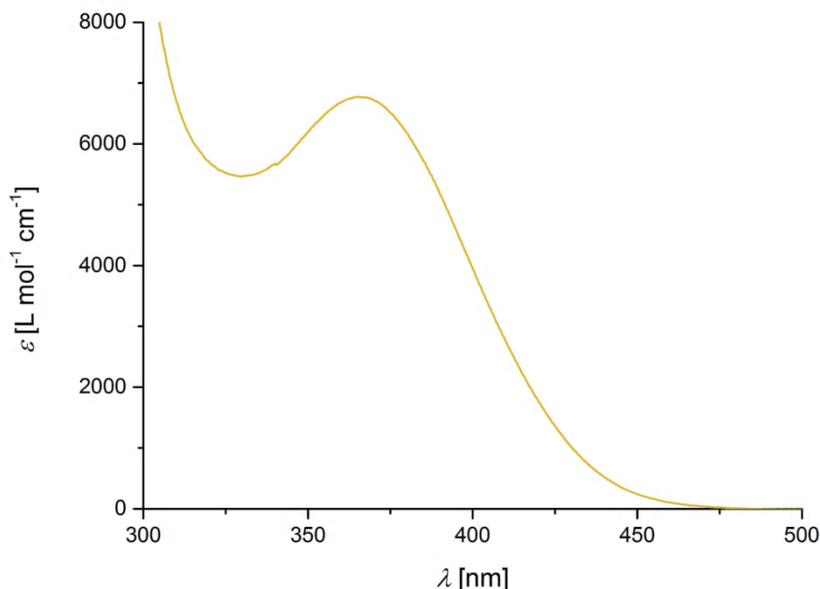


Abbildung 38. UV-Vis-Absorptionsspektrum des Pyridinadduktes **108** des Azidoborols **101** gemessen in Benzol.

Vergleicht man die erhaltenen Daten zum Beispiel mit denen der 4-Picolinaddukte von Mesitylborol **10** ($\lambda_{\max}(\epsilon) = 355\text{ nm}$ ($8340\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$)^[145] oder Chlorborol **4** ($\lambda_{\max}(\epsilon) = 373\text{ nm}$ ($3520\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$)^[98] so stellt man fest, dass die Azidogruppe keinen signifikanten Einfluss auf das Absorptionsverhalten der Addukte **108** und **109** hat. Die gelbe Färbung von **108** und **109** ist somit auf das im Vergleich zu **100** veränderte Borolgerüst zurückzuführen.

Die Bildung des Azidoborol-Pyridin-Addukts **108** konnte auch im Festkörper durch Röntgendiffraktometrie an aus Diethylether erhaltenen Kristallen nachgewiesen werden. Verbindung **108** kristallisiert ebenso wie das Borafluorenanalogon **100** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Der Borolring, welcher ein tetraedrisch koordiniertes Boratom enthält, ist nahezu planar mit einer durchschnittlichen Abweichung der Atome aus der Ebene von 0.03 \AA . Im BC_4 -Ring werden alternierende Einfach- und Doppelbindungen gefunden (B1–C1 $1.623(2)$, C1–C2 $1.357(2)$, C2–C3 $1.506(2)$, C3–C4 $1.360(2)$, C4–B1 $1.611(2)$). Die Phenylreste am C_4 -Rückgrat sind, wie aus analogen Verbindungen bekannt, propellerartig um den Borolring angeordnet.^[145]

Die drei Stickstoffatome N1, N2 und N3 der Azideinheit weisen einen Winkel von 176.3° auf und weichen somit um wenige Grad von der Linearität ab. Für die Verbindung **100** wird für die N₃-Gruppe ein vergleichbar großer Winkel von 175.2° gefunden. Zwischen B1–N1 liegt eine Einfachbindung ($1.597(2)$ Å) vor, die etwa 0.03 Å länger ist als in **100** (1.562 Å). Die N1–N2 Bindung ($1.206(2)$ Å) ist etwas länger als die Bindung zwischen N2 und N3 ($1.147(2)$ Å) und beide Bindungen liegen dabei zwischen BN-Doppel- (1.24 Å) und Dreifachbindungen (1.10 Å).^[288] Die N₃-Gruppe ist nicht linear an das Borol gebunden sondern mit $111.8(1)^\circ$ über den BC₄-Ring geneigt. Das freie Elektronenpaar an N1 zeigt dabei vom Borolring weg.

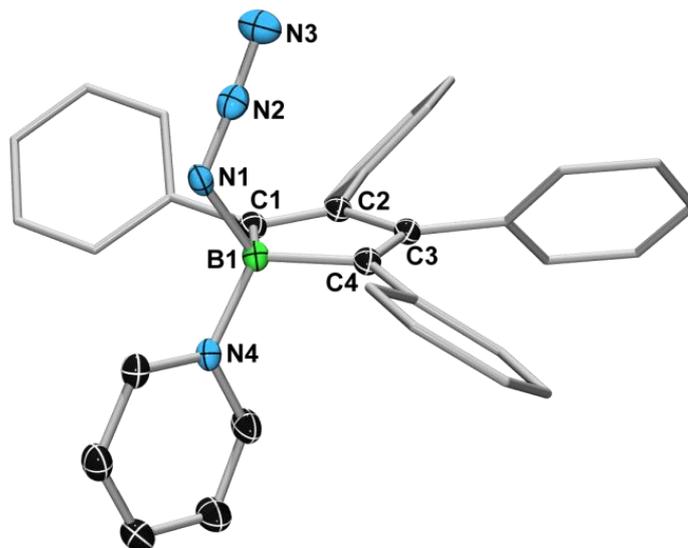
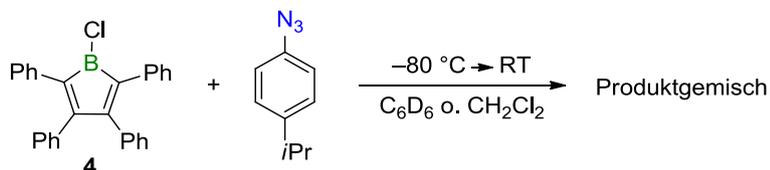


Abbildung 39. Molekülstruktur von **108** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und einige Ellipsoide nicht gezeigt. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–N1 $1.597(2)$, N1–N2 $1.206(2)$, N2–N3 $1.147(2)$, B1–N4 $1.593(2)$, B1–C1 $1.623(2)$, C1–C2 $1.357(2)$, C2–C3 $1.506(2)$, C3–C4 $1.360(2)$, C4–B1 $1.611(2)$; N1–B1–N4 $106.8(1)$, B1–N1–N2 $111.8(1)$, N1–N2–N3 $176.3(1)$, C1–B1–C4 $101.6(1)$, B1–C1–C2 $107.3(1)$, C1–C2–C3 $111.5(1)$, C2–C3–C4 $111.7(1)$, C3–C4–B1 $107.6(1)$.

Auch die B1–N4-Bindung besitzt einen Einfachbindungscharakter und ist mit $1.593(2)$ Å vergleichbar mit analogen Bindungen in anderen N-Basen-Boroladdukten (vgl. 1-Br-2,3,4,5-Ph-Borol-Lutidinaddukt: $1.596(4)$ Å). Anhand der Länge der B–N_{py}-Bindungslänge in 9-BBN–N₃·Py ($1.637(3)$ Å), (2-FC₆H₄)₂BN₃·Py ($1.621(3)$ Å) und **100** (1.61 Å) schrieb *Bettinger* dem jeweiligen Borzentrum mit zunehmender B–N-Bindungsverkürzung einen steigenden Lewis-aciden Charakter zu.^[105] Die B1–N4-Bindung in **108** ist mit $1.593(2)$ Å noch einmal deutlich kürzer, was darauf hindeutet, dass das Borzentrum in **108** Lewis-acider als in den genannten Pyridin-Boranazidaddukten ist.

Um zu untersuchen, ob das Borol **4** mit Arylaziden, bei denen die Chlortrimethylsilan-Eliminierung nicht möglich ist, zu 1,2-Azaborininen reagieren kann und so eine eventuelle Nebenreaktion bei der Azidoborolbildung aufzuklären, wurde das Borol **4** mit 4-Isopropylphenylazid bei tiefen Temperaturen umgesetzt (Schema **51**). Dabei verfärbte sich die

Lösung beim Auftauen auf Raumtemperatur von violett über rot nach gelb, welches dem allgemeinen Farbverlauf der Bildung von 1,2-Azaborinen ausgehend von Borolen und Aziden entspricht. Es entstand jedoch ein untrennbares Produktgemisch, welches im ^{11}B -NMR-Spektrum Signale bei ca. 41 ppm, 26 ppm und 9.8 ppm zeigte. Die Bildung eines komplexen Produktgemisches, in dem laut der Signale der Protonen der Isopropylgruppe mindestens vier Verbindungen enthalten waren, konnte auch im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet werden.



Schema 51. Reaktion von Borol **4** mit 4-Isopropylphenylazid. Es bildet sich ein untrennbares Produktgemisch.

Da sich Erwärmen schon in zuvor gezeigten Reaktionen zum Vervollständigen des Reaktionsumsatzes bewährt hatte,^[170] wurde auch dieser Ansatz für mehrere Stunden auf 60 °C erwärmt. Während die Signale bei 41 und 26 ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum nahezu unverändert blieben, verschwand die Resonanz bei 9.8 ppm vollständig und es bildete sich eine neue, sehr scharfe Resonanz bei 6.7 ppm. Es wurde versucht die Natur der gebildeten Verbindungen durch GC-MS-Messungen genauer zu bestimmen. Die Spektren zeigten jedoch nur Fragmente von Zersetzungsprodukten ($m/z = 135$ ($\text{C}_7\text{H}_5\text{BCl}$), 281 ($\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{BClN}$) und andere).

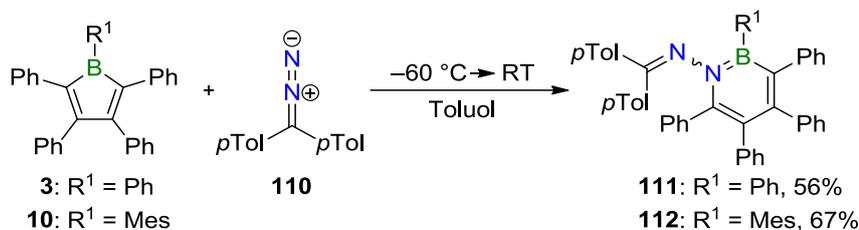
2. REAKTIONEN VON BOROLEN MIT DIAZOALKANEN

Wie in Abschnitt II.1.4 beschrieben, verläuft die Bildung der 1,2-Azaborinine **92** und **96** vermutlich über eine Diazoalkan-Zwischenstufe. Deswegen wurde untersucht, ob es auch möglich ist, gezielt Diazoalkanverbindungen als weitere Klasse der 1,3-Dipole für die Ringerweiterung von Borolen einzusetzen. Es sollte außerdem untersucht werden, ob auch hier sterische Effekte, analog zu den Aziden (Kapitel II.1.1. und II.1.3.), zur Bildung von unterschiedlichen Produkten führen.

Bei den linearen Diazoalkanen handelt es sich um 1,3-dipolare Verbindungen des Propargyl-/Allenyl-Typs. Ähnlich wie die strukturell verwandten Azide können auch Diazoalkane [3+2]-Cycloadditionen eingehen und für die stereospezifische Darstellung von fünfgliedrigen Heterocyclen, den sogenannten Pyrazolinen, eingesetzt werden.^[236] Diazomethan und seine alkylierten Vertreter sind hoch reaktiv und setzen leicht explosionsartig Distickstoff frei.^[298] Bei den weniger reaktiven Beispielen kann man dies durch Bestrahlung, Zugabe von protischen oder Lewis-Säuren sowie durch thermische Belastung herbeiführen.^[298-301] Diese Eigenschaft kann man sich für die *in situ* Erzeugung von Carbenen aus Diazoalkanen zunutze machen und diese mit organischen Substraten oder Metallkomplexen zur Reaktion bringen.^[302-307]

2.1. SYNTHESE VON IMIN-SUBSTITUIERTEN 1,2-AZABORININEN

Zunächst wurde das Diazoalkan **110**, welches zwei *para*-Tolylreste am Diazoalkankohlenstoffatom trägt, mit den Borolen **3** und **10** bei tiefen Temperaturen umgesetzt (Schema **52**). Bei Zugabe der magenta-farbenen Lösung von **110** in Toluol zur blauen (**3**) bzw. grünen (**10**) Lösung der Borole in Toluol wird schon bei tiefen Temperaturen eine Entfärbung der Reaktionslösungen beobachtet. Die ausbleibende Gasbildung bei den Reaktionen gab erste Hinweise darauf, dass auch hier das terminale Stickstoffatom von **110** in den jeweiligen Borolring, analog zur Bildung der 1,2-Azaborinin-substituierten Azofarbstoffe **85**, **90** und **91**, insertiert wird, und auch die detektierten Molekülionensignale in den Massenspektren ($m/z = 666.4$ [M^+] (**111**), $m/z = 708.4$ [M^+] (**112**)) bestätigen diese Annahme. Die Imin-substituierten 1,2-Azaborinine **111** und **112** wurden als farblose Feststoffe in Ausbeuten von 56% bzw. 67% isoliert.



Schema 52. Darstellung von Imin-substituierten 1,2-Azaborininen durch die Reaktion des sterisch anspruchsvollen Diazoalkans **110** mit Borolen.

Die Verbindungen **111** und **112** zeigen für 1,2-Azaborinin typische Signale im ^{11}B -NMR-Spektrum bei 32.1 ppm (**111**) und 33.5 ppm (**112**). Während das Diazoalkan **110** im ^1H -NMR-Spektrum nur ein Singulett für die Methylgruppen der Tolyreste bei 2.08 ppm zeigt, werden bei den 1,2-Azaborininen **111** und **112** jeweils zwei Signale in den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren beobachtet (**111**: $\delta(^1\text{H}) = 2.42, 2.29$ ppm, $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 21.52, 21.38$ ppm; **112**: $\delta(^1\text{H}) = 2.39, 2.28$ ppm, $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 21.54, 21.37$ ppm). Das Azaborinin **112** zeigt außerdem drei Resonanzen für die Methylgruppen des Mesitylsubstituenten in den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ($\delta(^1\text{H}) = 2.59, 2.13, 0.81$ ppm, $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 22.86, 21.23, 21.19$ ppm). Diese Aufspaltung der Signale deutet auf eine gehinderte Rotation um die exocyclischen B-C- und N-N-Bindungen hin und verursacht die Aufhebung der chemischen Äquivalenz der Methylgruppen.

Die Analysen von Einkristallen von **111** und **112** durch Röntgendiffraktometrie bestätigten die Bildung von 1,2-Azaborininen, welche über das N1-Atom im Ring über eine N-N-Einfachbindung zu N2 (**111**: N1–N2 1.441(2); **112**: N1–N2 1.436(2)) mit einer Diarylketimin-Gruppe verbunden sind (Abbildung **40**, oben). Die im BNC₄-Ring gefundenen Bindungen weisen Längen zwischen Doppel- und Einfachbindungen auf und liegen alle im erwarteten Bereich für 1,2-Azaborinine.^[201,214,308,309] Sowohl die Bor- als auch die Stickstoffatome sind trigonal-planar koordiniert, was sich anhand der Winkelsummen um diese Atome von nahezu 360° belegen lässt. Die exocyclischen Arylsubstituenten sind, wie bei zuvor gezeigten 1,2-Azaborininbeispielen beobachtet, in einer propellerartigen Anordnung um den Azaborininring angeordnet.

Betrachtet man die durch die Atome N1, N2, C5, C6 und C7 aufgespannten Ebenen, beobachtet man die Verdrehung der Substituenten an der Iminbindung um 35–76° (**111**) bzw. 25–69° (**112**) aus dieser Ebene heraus (Abbildung **40**, unten). Dies lässt den Schluss zu, dass eine Konjugation über die Imineinheit weder mit den Toly- noch mit den 1,2-Azaborinylresten besteht.

Durch die Darstellung der 1-Iminsubstituierten 1,2-Azaborinine **111** und **112** konnte auch der in Kapitel II.1.4 postulierte Mechanismus für die Bildung der Verbindungen **92** und **96** bestätigt werden (Schema **46**). Dabei wird ebenfalls das endständige Stickstoffatom eines sterisch anspruchsvollen Diazoalkans, des Intermediates **94**, in den Borolring unter Bildung eines 1,2-Azaborinins **92** inseriert.

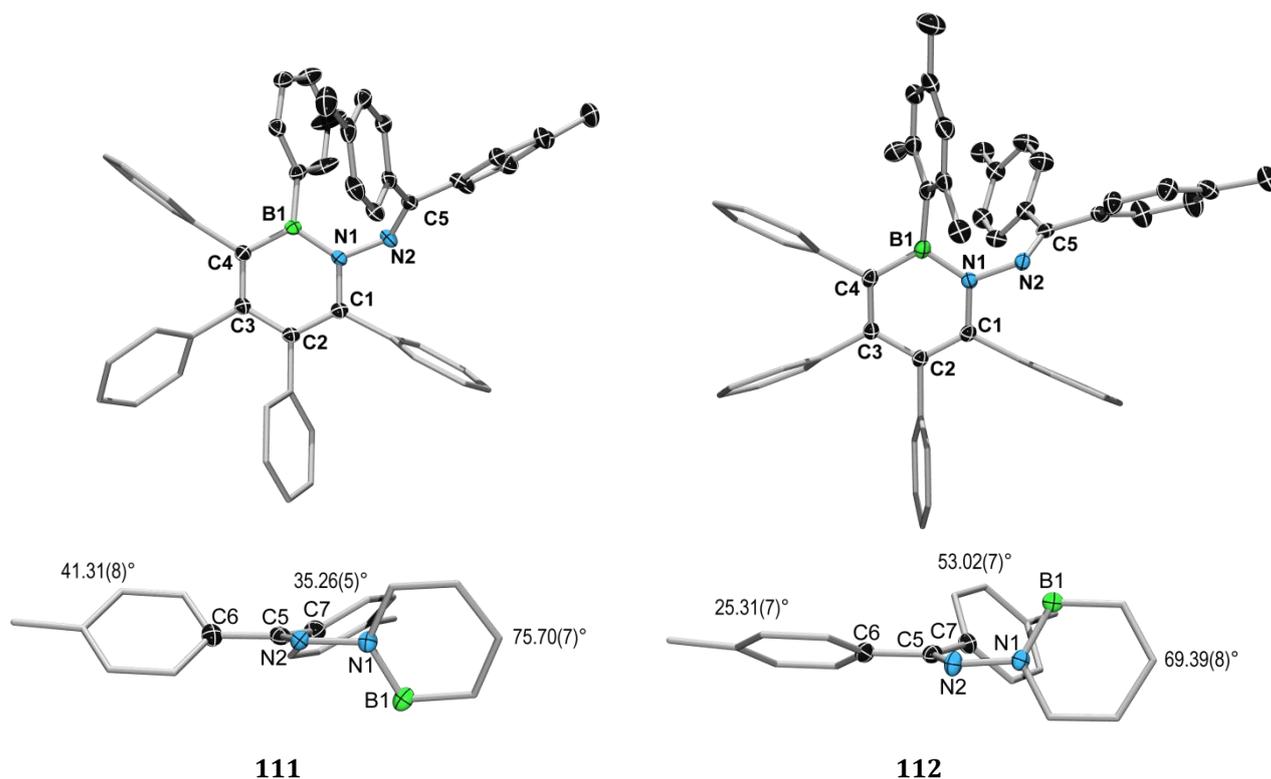


Abbildung 40. Oben: Molekülstrukturen der 1,2-Azaborinine **111** und **112** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und einige Ellipsoide nicht gezeigt. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **111**: B1–N1 1.437(3), N1–C1 1.385(3), C1–C2 1.379(3), C2–C3 1.433(3), C3–C4 1.388(3), C4–B1 1.520(3), N1–N2 1.441(2), N2–C5 1.278(3); C4–B1–N1 114.1(2), C1–N1–N2 113.5(2), B1–N1–N2 121.2(2), B1–N1–C1 123.9(2), N1–N2–C5 119.1(2); $\Sigma\alpha(\text{B1}) = 359.8(6)$, $\Sigma\alpha(\text{N1}) = 358.6(6)$. **112**: B1–N1 1.426(2), N1–C1 1.392(2), C1–C2 1.412(2), C2–C3 1.433(2), C3–C4 1.393(2), C4–B1 1.487(2), N1–N2 1.436(2), N2–C5 1.288(2); C4–B1–N1 116.0(1), C1–N1–N2 114.3(1), B1–N1–N2 121.3(1), B1–N1–C1 124.1(1), N1–N2–C5 116.7(1); $\Sigma\alpha(\text{B1}) = 359.9(4)$, $\Sigma\alpha(\text{N1}) = 359.7(4)$. Unten: Seitenansicht auf die Iminebenen von **111** und **112**. Die angegebenen Winkel beschreiben die Rotation aus der Ebene des jeweiligen Arylrings.

Die UV-Vis-Absorptionsspektren der Verbindungen **111** und **112** zeigen für 1,2-Azaborinine charakteristische Absorptionsmaxima bei $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 314 \text{ nm}$ ($14300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (**111**) und $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 311 \text{ nm}$ ($17381 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (**112**) (Abbildung 41). Während bei den 1,2-Azaborinin-substituierten Azofarbstoffen **85**, **90** und **91** eine Verschiebung des für den BN-Heterocyclus typischen Absorptionsmaximums zu kleineren Wellenlängen zu beobachten war, konnte bei **111** und **112** kein Einfluss der Ketimineinheit auf das Absorptionsverhalten festgestellt werden. Die 1,2-Azaborinine **111** und **112** sind außerdem, im Gegensatz zu den gelben Azoverbindungen **85**, **90** und **91**, sowohl in Lösung als auch im Festkörper farblos.

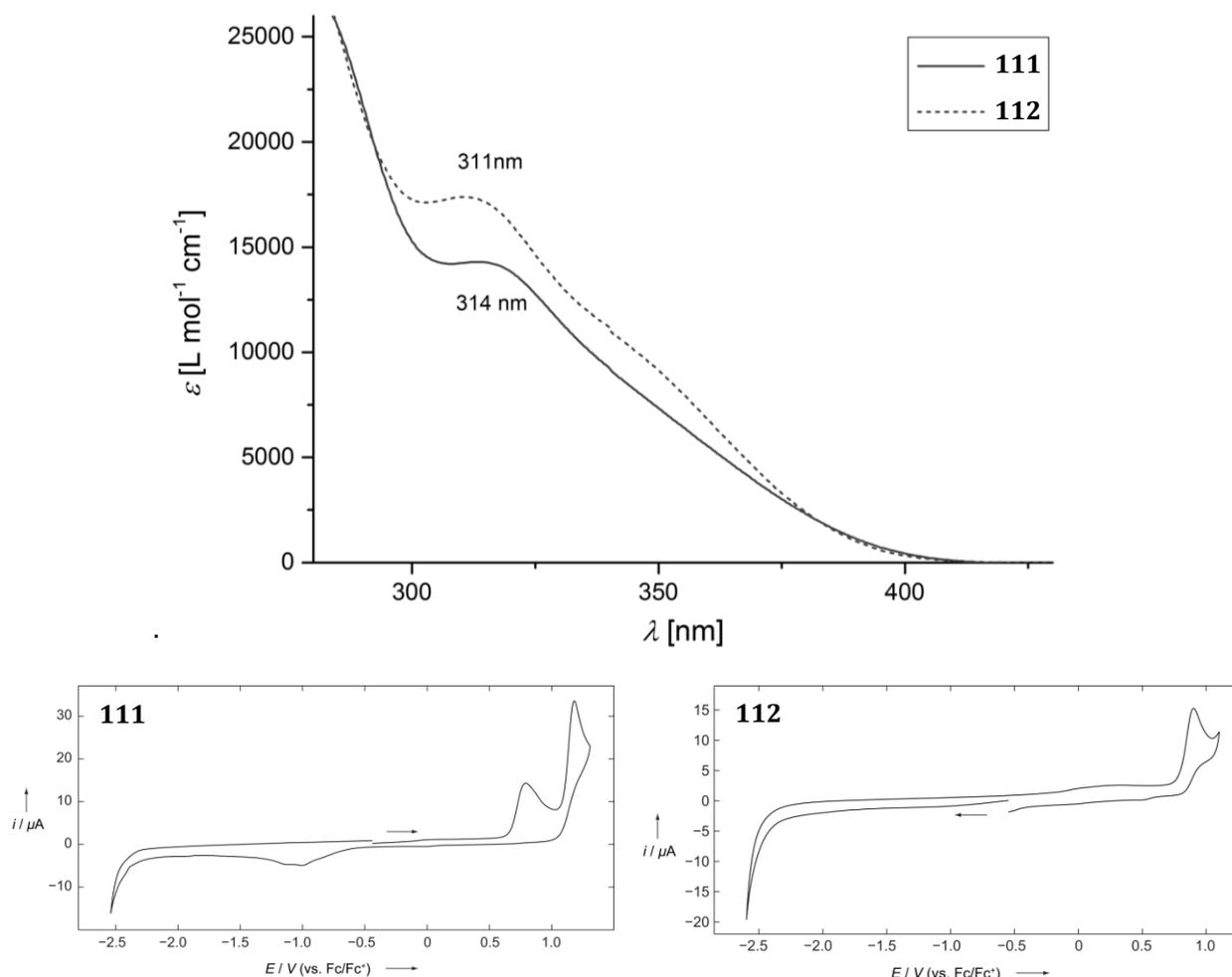


Abbildung 41. Oben: UV-Vis-Absorptionsspektren der Verbindungen **111** und **112** gemessen in CH_2Cl_2 . Unten: Experimentelle Cyclovoltammogramme der Diarylketimin-substituierten 1,2-Azaborinine **111** und **112** gemessen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M } [n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV/s.

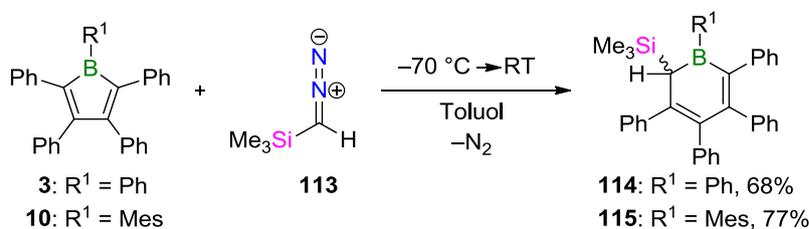
Die cyclovoltammetrischen Messungen zeigen nur die für 1,2-Azaborinine charakteristischen irreversiblen Oxidationswellen bei $E_{\text{pa}}(1) = +0.79 \text{ V}$ und $E_{\text{pa}}(2) = +1.19 \text{ V}$ für die Verbindung **111** und bei $E_{\text{pa}}(1) = +0.90 \text{ V}$ für **112** (Abbildung 41).^[203] Die Ketiminfunktion hat keinen Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften.

Sowohl die Verbindungen **111** und **112** als auch **92** und **96** besitzen wie beschrieben die Ketimineinheit $\text{RN}=\text{CR}_2$. Aufgrund dieser sind diese 1,2-Azaborinine interessante Synthesebausteine für BN-dotierte Materialien. Aus der Iminfunktion lassen sich durch Hydrierung, nukleophilen Angriff beispielsweise durch Grignard-Reagenzien, oder durch eine katalysierte Streckersynthese sekundäre Amine gewinnen,^[310-316] welche wiederum in einer Vielzahl von Reaktionen eingesetzt werden können.

2.2. SYNTHESE VON BORACYCLOHEXA-3,5-DIENEN

In Kapitel II.2.1 wurde beobachtet, dass beim Bis-*p*-tolyl-diazomethan **110** das terminale Stickstoffatom der CN₂-Einheit in den Borolring insertiert, was analog auch bei sterisch anspruchsvollen Aziden festgestellt wurde. Bei weniger anspruchsvollen Aziden wird, wie im Kapitel II.1.1 beschrieben, das α -Stickstoffatom unter N₂-Eliminierung eingegliedert.

Um zu untersuchen, ob sich dieses Prinzip auch auf die Diazoalkane übertragen lässt, wurde das im Vergleich zu **110** sterisch weniger anspruchsvolle Diazoalkan **113**, welches neben einer Trimethylsilylgruppe nur ein Proton am Kohlenstoff trägt, für die Reaktion mit den Borolen **3** und **10** eingesetzt (Schema 53). Bei Zugabe einer zwei molaren Lösung von **113** in Diethylether zu Lösungen von **3** und **10** in Toluol bei -70 °C wurde eine sofortige Entfärbung der blauen bzw. grünen Lösungen und eine Gasentwicklung beobachtet. Die Reaktionsprodukte **114** und **115** wurden als gelbe Feststoffe in guten Ausbeuten von 68% bzw. 77% isoliert.



Schema 53. Synthese von Boracyclohexa-3,5-dienen durch Ringerweiterung von Borolen mit dem sterisch weniger anspruchsvollen Diazoalkan **113**.

Das Beobachten der Molekülionensignale von $m/z = 530.3$ [M⁺] (**114**) und $m/z = 572.3$ [M⁺] (**115**), welche das Freiwerden eines Äquivalentes N₂ anzeigten, bestätigte die Bildung der Boracyclohexa-3,5-diene **114** und **115**. Die ¹¹B-NMR-Spektren von **114** und **115** zeigen Signale bei 60.3 ppm bzw. 69.4 ppm und liegen im erwarteten Bereich solcher sechsgliedriger Borocyclen.^[317,318] Sie weichen jedoch deutlich von denen der durch Reaktion von Diazoalkan **110** und den Borolen **3** und **10** dargestellten 1,2-Azaborinine **111** und **112** ab. Das von *Fontaine* synthetisierte Boracyclohexa-3,5-dien (**116**), bei welchem die Phenylsubstituenten in **115** durch Wasserstoffatome ersetzt sind, zeigt eine vergleichbare ¹¹B-NMR-Resonanz bei 63.0 ppm.^[317] Die Verbindungen **114** und **115** weisen für die SiMe₃-Gruppe im Vergleich zu **113** ($\delta(^1\text{H}) = -0.03$ ppm) leicht zu tiefem Feld verschobene Signale auf (0.04 ppm (**114**), 0.07 ppm (**115**)). Das einzelne Proton an C1 ergibt Singulets bei 5.06 ppm für **114** und 4.88 ppm für **115**, welches in der erwähnten Verbindung **116** von *Fontaine* bei 4.09 ppm detektiert wird. Auch die ¹³C{¹H}-NMR-Spektren belegen das Vorhandensein einer borgebundenen CH(SiMe₃)-Einheit in **114** und **115**, da sie jeweils ein breites Signal bei 61.57 ppm bzw. 64.24 ppm zeigen.

Von der Verbindung **115** konnten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Struktur von **115** wird im Festkörper bestätigt und zeigt die Insertion der CH(SiMe₃)-Einheit in eine der endocyclischen B-C-Bindungen des Borols (Abbildung 42). Die durchschnittliche Abweichung der Atome des BC₅-Ring von der Planarität von 0.08 Å ist höher als bei den zuvor

gezeigten Stickstoff-Bor-Heterocyclen. Das Kohlenstoffatom C1 zeigt dabei die größte Abweichung von 0.14 Å. Aus der nahezu planaren B1–C2–C3–C4–C5-Ebene (maximale Abweichung 0.02 Å) ist C1 um 21.4(2)° abgewinkelt.^[318] Anhand der Winkelsumme des Boratoms B1 von 360(2)° lässt sich seine trigonal-planare Koordination belegen. Alle Bindungslängen im BC₅-Ring liegen zwischen Einfach- und Doppelbindungen (B1–C1 1.546(2) Å, C1–C2 1.483(2) Å, C2–C3 1.369(2) Å, C3–C4 1.468(2) Å, C4–C5 1.376(2) Å, C5–B1 1.546(3) Å), was für das Vorhandensein von π -Delokalisation im Ring spricht. Betrachtet man die vorliegenden Si–C-Bindungen, so fällt auf, dass die Si1–C1-Bindung mit 1.973(2) Å deutlich länger ist als die von Si1 zu C7, C8 und C9 (durchschnittlich 1.87 Å). Bei der strukturell verwandten Boracyclohexadienverbindung MeBC(H)SnMe₃C₄H₄, die an C1 statt der SiMe₃- eine Stannylgruppe trägt, beobachtete *Herberich* einen ähnlichen Sachverhalt. Er schlug vor, dass die Sn–C1-Bindung durch Hyperkonjugation geschwächt wird und deren Charakter sich zwischen dem von einer ionischen und kovalenten Bindung bewegt.^[318]

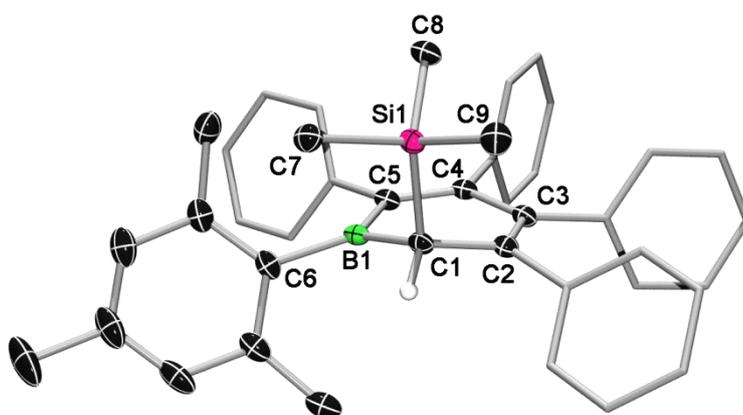


Abbildung 42. Molekülstruktur von **115** im Festkörper. Wasserstoffatome (bis auf das an C1 gebundene H-Atom), ein Toluolmolekül und einige Ellipsoide, sind aus Übersichtlichkeitsgründen nicht gezeigt. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–C2 1.483(2), C2–C3 1.369(2), C3–C4 1.468(2), C4–C5 1.376(2), C5–B1 1.546(3), B1–C1 1.546(2), B1–C6 1.586(2), C1–Si1 1.973(2), Si1–C7 1.864(2), Si1–C8 1.868(2), Si1–C9 1.867(2); B1–C1–C2 117.7(1), C1–C2–C3 120.0(1), C2–C3–C4 121.3(1), C3–C4–C5 122.7(1), C4–C5–B1 119.5(1), C1–B1–C5 114.4(1).

Im Gegensatz zu den zuvor gezeigten BN-Heterocyclen sind beim Boracyclohexa-3,5-dien **115** die Arylsubstituenten nicht propellerartig angeordnet. Stattdessen steht der Phenylring an C4 fast senkrecht (87.66(6)°) zur B1–C2–C3–C4–C5-Ebene während die Arylreste an B1 und C5 um 59.96(8)° und 66.70(5)°, und die an C2 und C3 in die entgegengesetzte Richtung um –79.68(6)° und –44.89(5)° bezogen auf den inneren BC₅-Ring verdreht sind.

Die UV-Vis-Absorptionsbanden der Verbindungen **114** und **115** sind im Vergleich zu denen der gezeigten 1,2-Azaborinine zu niedrigeren Energien verschoben (Abbildung 43). Die niedrigsten Absorptionsmaxima liegen für **114** und **115** bei $\lambda_{\max}(\epsilon) = 364 \text{ nm}$ (12200 L mol⁻¹ cm⁻¹), und $\lambda_{\max}(\epsilon) = 370 \text{ nm}$ (16300 L mol⁻¹ cm⁻¹).

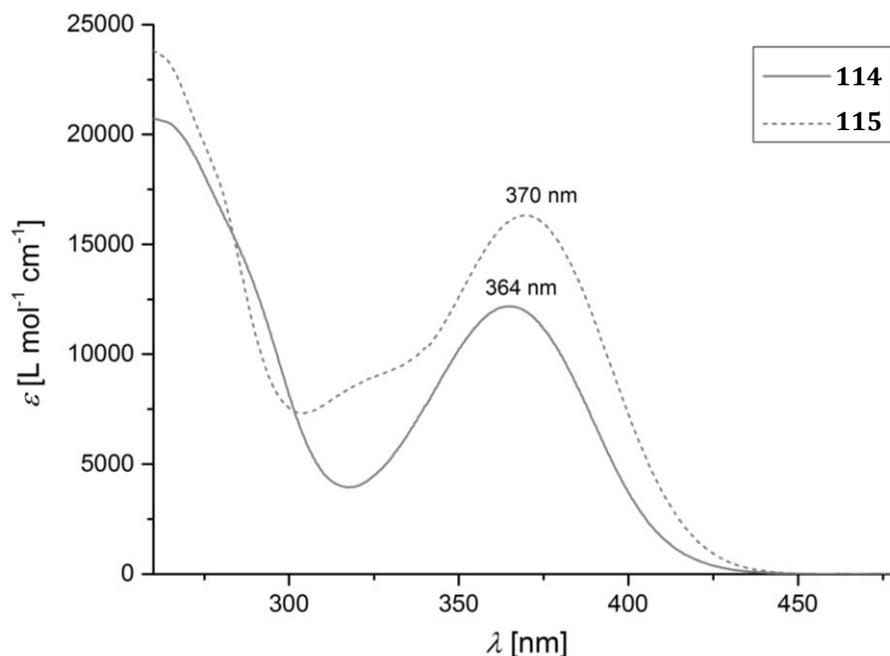


Abbildung 43. UV-Vis-Absorptionsspektren der Boracyclohexa-3,5-hexadiene **114** und **115** in CH_2Cl_2 .

Zur Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften der Boracyclohexa-3,5-diene **114** und **115** wurden Cyclovoltammogramme aufgenommen (Abbildung 44). Ähnlich wie die 1,2-Azaborinine zeigen diese Borheterocyklen irreversible Oxidationen bei $E_{\text{pa}}(1) = +0.78 \text{ V}$, $E_{\text{pa}}(2) = +0.95 \text{ V}$ und $E_{\text{pa}}(3) = +1.26 \text{ V}$ für **114** und bei $E_{\text{pa}}(1) = +0.79 \text{ V}$ und $E_{\text{pa}}(2) = +1.04 \text{ V}$ für **115**. Die Verbindung **114** zeigt außerdem noch eine irreversible Reduktion bei $E_{\text{pc}} = -2.54 \text{ V}$.

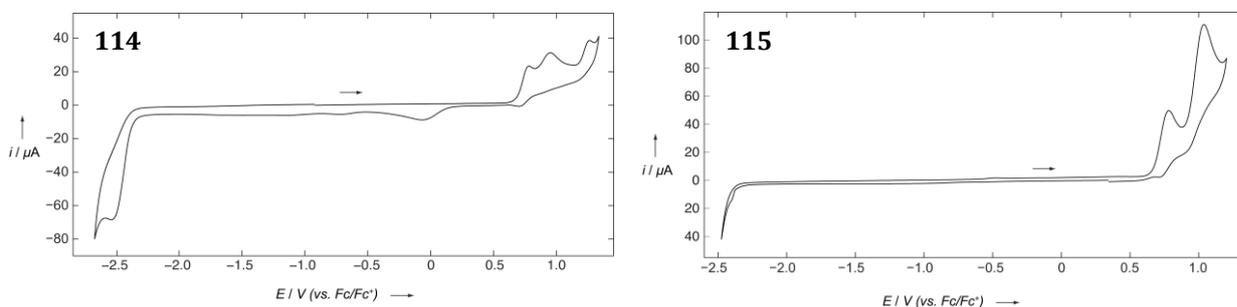
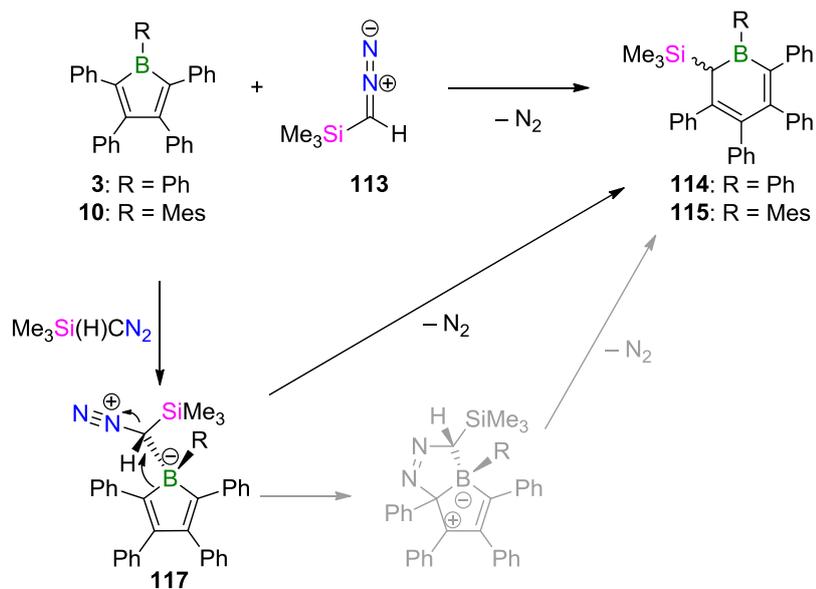


Abbildung 44. Experimentelle Cyclovoltammogramme der Boracyclohexa-3,5-diene **114** und **115** gemessen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M } [n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV/s .

Für die Bildung der Boracyclohexa-3,5-diene **114** und **115** wird als initialer Schritt wieder die Bildung eines Adduktes (**117**) angenommen. In diesem Falle kann durch die geringere sterische Abschirmung und die höhere Nucleophilie von Trimethylsilyldiazomethan im Vergleich zu Diaryldiazomethanen^[319] die Komplexierung des Boratoms durch das Kohlenstoffatom stattfinden. Es ist bekannt, dass Lewis-Säuren die Freisetzung von Distickstoff aus Diazalkanen begünstigen. Bei der Reaktion von Bortrifluorid mit H_2CN_2 kann das durch N_2 -Abspaltung erzeugte CH_2 -Fragment des Diazomethans in eine der B-F-Bindungen inseriert werden.^[320-322]

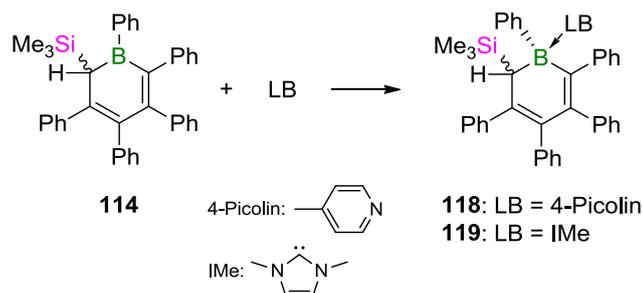


Schema 54. Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung der Boracyclohexa-3,5-diene **114** und **115** durch Ringerweiterung von Borolen mit Trimethylsilyldiazomethan. Der etablierte Reaktionspfad (grau) erscheint hier unwahrscheinlich.

Durch die Komplexbildung mit der starken Lewis-Säure Borol kann das Trimethylsilyldiazomethan ebenfalls aktiviert, Stickstoff freigesetzt und die C(H)SiMe₃-Einheit in eine der endocyclischen B–C-Bindungen des Borols eingebracht werden (Schema **54**). Die Bildung einer bicyclischen oder achtgliedrigen Spezies wie beim in Schema **19** für die Bildung der 1,2-Azaborinine durch Stickstoffabspaltung gezeigten Mechanismus ist deswegen in diesem Falle vermutlich nicht begünstigt (Schema **54**, grau).

2.3. REAKTIVITÄT VON BORACYCLOHEXA-3,5-DIENEN

Während man in den 1,2-Azaborinen ein durch die π -Konjugation im Heteroaromaten nahezu abgesättigtes Boratom findet, besitzen die Boracyclohexa-3,5-diene ein dreifach koordiniertes Borzentrum, welches ein freies p_z -Orbital trägt. Dieses sollte analog zu den Borolen für die Komplexbildung durch Lewis-Basen zur Verfügung stehen. Um dies zu untersuchen wurde die Verbindung **114** mit der Stickstoffbase 4-Picolin und dem N-heterocyclischen Carben IMe umgesetzt (Schema 55).

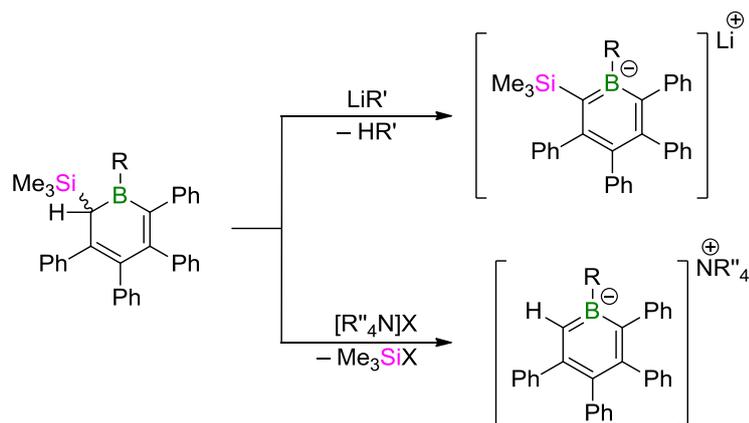


Schema 55. Versuche zur Komplexbildung von **114** mit Lewis-Basen (LB).

Bei Raumtemperatur konnte bei der Reaktion mit 4-Picolin kein Umsatz beobachtet werden. Wurde die Reaktionslösung jedoch auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt, so stellte sich ein Gleichgewicht zwischen den Ausgangsverbindungen und dem Produkt **118** ein. Für das Lewis-Säure-Basenaddukt **118** kann im ^{11}B -NMR-Spektrum ein neues Signal bei 1.5 ppm detektiert werden, welches in einem für vierfach koordinierte Borverbindungen typischen Bereich liegt. Beim Umsatz von **114** mit der stärkeren Lewis-Base IMe in Hexan bildete sich bei Zugabe ein hellgelber Feststoff aus. Die Verbindung **119** zeigt im ^{11}B -NMR-Spektrum eine Resonanz bei -9.3 ppm .^[323] Das im Vergleich zu **118** weiter zu hohem Feld verschobene Signal deutet auf eine stärkere Bindung im Addukt hin.

Wie bereits von *Fontaine* gezeigt, können Boracyclohexa-3,5-diene dieser Art sowohl deprotoniert als auch desilyliert werden, wodurch anionische, aromatische Boratabenzolverbindungen entstehen. Diese können als η^6 -gebundene Liganden für Übergangsmetallkomplexe eingesetzt werden.^[317] Im Vergleich zum Boracyclohexa-3,5-dien **116** ($\delta(^{11}\text{B})((\text{Me}_3\text{Si})\text{H}_5\text{C}_5\text{BMes}) = 63.0\text{ ppm}$) zeigen die entsprechenden durch LiNMe_2 deprotonierte Spezies und die durch $n\text{BuN}_4\text{Cl}$ desilylierte Verbindung im ^{11}B -NMR-Spektrum Signale bei 38.1 ppm und 33.1 ppm.

Aufgrund dieser Vorarbeiten sollte auch für die Verbindungen **114** und **115** untersucht werden, ob sie diese Reaktivität zeigen, oder ob die sterisch anspruchsvollen Arylsubstituenten um den BC_5 -Sechsring die Abstraktionsreaktionen verhindern (Schema 56). Dazu wurden im NMR-Maßstab (ca. $30\text{ }\mu\text{mol}$) die Boracyclohexa-3,5-diene **114** und **115** in THF mit den jeweiligen Lithiumbasen bzw. Ammoniumsalzen versetzt (Tabelle 6).



Schema 56. Allgemeine Darstellung von Boratabenzolderivaten durch Deprotonierung (oben) bzw. Desilylierung (unten) der Boracyclohexa-3,5-diene **114** und **115**.

Die Reaktion von **114** mit Lithiumhydrid als H⁺-Abstraktionsbase lieferte im ¹¹B-NMR-Spektrum ein Signal im erwarteten Bereich bei 33.6 ppm (Tabelle 6, #1). Im ¹H-NMR-Spektrum zeigte sich jedoch anhand mehrere Signale für eine Me₃Si-Gruppe, dass die Reaktion nicht selektiv verläuft. Es stellte sich heraus, dass auch für **114** das von *Fontaine* eingesetzte Lithiumdimethylamid die besten Ergebnisse für die Deprotonierung erzielt (Tabelle 6, #2). Hier konnte anhand des Protonenspektrums die selektive Bildung der Boratabenzolspezies **120** durch Verschwinden des Signals für das zu abstrahierende Proton und durch Erscheinen eines neuen Signals für Dimethylamin beobachtet werden. Die neue Resonanz für die Me₃Si-Gruppe wird bei -0.04 ppm detektiert. Das ¹¹B-NMR-Spektrum zeigt außerdem ein Signal bei 32.0 ppm und stimmt gut mit anderen bekannten Beispielen überein.^[324-326]

Tabelle 6. Zusammenfassung der Ergebnisse der Deprotonierungs- und Desilylierungsversuche der Boracyclohexa-3,5-diene **114** und **115**. Als Lösungsmittel wurde THF verwendet.

#	Ausgangsverbindung	Typ ^a	Reagenz	δ(¹¹ B) [ppm]	Kommentar
1	114	- H ⁺	LiH	33.6	unselektiv
2	114	- H ⁺	LiNMe ₂	32.0	selektiv
3	115	- H ⁺	LiNMe ₂	33.9	unselektiv
4	114	- SiMe ₃ ⁺	[<i>n</i> Bu ₄ N]Cl	34.1	selektiv
5	115	- SiMe ₃ ⁺	[<i>n</i> Bu ₄ N]Cl	34.0	selektiv
6	114	- SiMe ₃ ⁺	[<i>n</i> Bu ₄ N]F	-	unselektiv
7	114	- SiMe ₃ ⁺	[Me ₄ N]Cl	-	unselektiv

Für die Deprotonierung von **115** mit Lithiumdimethylamid konnte anhand der ¹¹B-NMR-Verschiebung von 33.9 ppm zwar die Bildung einer Boratabenzolverbindung vermutet werden, anhand des ¹H-NMR-Spektrums konnte jedoch wieder nur die Entstehung eines untrennbaren Produktgemisches beobachtet werden (Tabelle 6, #3).

Für die Desilylierung der Boracyclo-3,5-hexadiene **114** und **115** bewährte sich das von *Fontaine* eingesetzte Tetra-*n*butylammoniumchlorid. Es konnten für die Verbindungen **114** und **115** selektive Reaktionen beobachtet werden. Die ^{11}B -NMR-Signale für die Boratabenzolammoniumsalze **121** und **122** wurden bei 34.1 ppm und 34.0 ppm detektiert und stimmen somit gut mit den von *Fontaine* gefundenen Daten und anderen überein.^[317,325] Die Bildung lässt sich anhand des schwächer werdenden Me_3Si -Signals und durch das Verschieben der Resonanz des dem Bor benachbarten, nun aromatischen Protons am BC_5 -Ring im Protonen-NMR-Spektrum beobachten. Der Einsatz von ähnlichen Ammoniumsalzen wie $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{F}$ oder $[\text{Me}_4\text{N}]\text{Cl}$ führten nicht zu den gewünschten Reaktionsergebnissen.

Von der Verbindung **121** konnten durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte Benzollösung Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. Diese bestätigt die Bildung des Boratabenzols **121** durch die Abstraktion der Trimethylsilylgruppe an C1. Der BC_5 -Sechsring ist im Gegensatz zum Boracyclohexa-3,5-dien **115** nun planar mit einer maximalen Abweichung der Atome aus der Ringebene von 0.03 Å. Die C–C-Bindungslängen im Ring von **121** (C2–C3 1.421(4) Å, C3–C4 1.425(5) Å, C4–C5 1.406(5) Å) gleichen sich im Vergleich zu **115** weiter an, bei welchem noch eine größere Bindungslängenalternanz für das Butadienmotiv C2–C3–C4–C5 gefunden wird (C2–C3 1.369(2) Å, C3–C4 1.468(2) Å, C4–C5 1.376(2) Å).^[325]

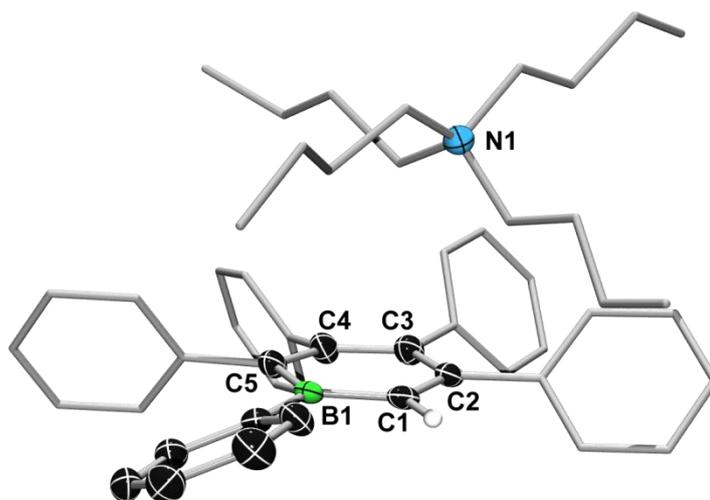


Abbildung 45. Molekülstruktur von **121** im Festkörper. Wasserstoffatome (bis auf das an C1 gebundene H-Atom) und einige Ellipsoide, sind aus Übersichtlichkeitsgründen nicht gezeigt. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–C2 1.393(5), C2–C3 1.421(4), C3–C4 1.425(5), C4–C5 1.406(5), C5–B1 1.518(5), B1–C1 1.501(5); B1–C1–C2 123.4(3), C1–C2–C3 120.4(3), C2–C3–C4 119.5(3), C3–C4–C5 122.9(3), C4–C5–B1 119.8(3), C1–B1–C5 113.8(3).

Das dreifach koordinierte Boratom B1 weist eine trigonal-planare Geometrie auf, was durch die Winkelsumme von $359.9(9)^\circ$ bestätigt wird. Das *n*-Butylammoniumkation wird leicht versetzt über dem Boratabenzolring gefunden.

Die Phenylsubstituenten sind nun wieder analog zu den 1,2-Azaborininen propellerartig um den Heterocyclus angeordnet. Es fällt jedoch eine Besonderheit auf. Während die Phenylringe an C2, C3, C4 und C5 auch für analoge 1,2-Azaborininverbindungen typischen Winkel von $50.7(1)^\circ$ bis $68.2(1)^\circ$ bezüglich des BC_5 -Rings aufweisen, zeigt der Phenylring am Boratom einen deutlich verkleinerten Kippwinkel von nur $24.9(1)^\circ$. Ob dieser Sachverhalt durch Konjugation der beiden Ringe oder durch Packungseffekte verursacht wird, konnte nicht aufgeklärt werden.

Wie gezeigt, ist es möglich aus den Boracyclohexa-3,5-dienen **114** und **115** durch Deprotonierung und Desilylierung entsprechende Boratabenzolverbindungen darzustellen. Diese Salze können nützliche Ausgangsverbindungen für neue, mehrfach arylierte Boratabenzolkomplexe sein.

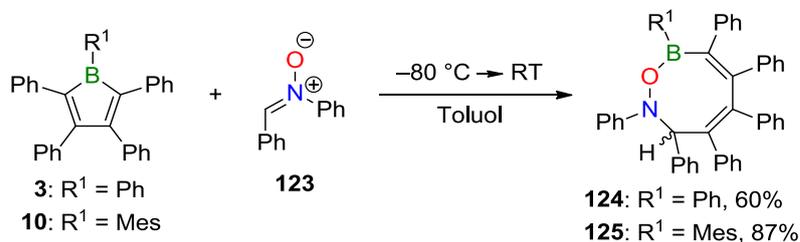
3. REAKTIONEN VON BOROLEN MIT NITRONEN

3.1. SYNTHESE ACHTGLIEDRIGER ONB-HETEROCYCLEN

Um den Anwendungsbereich der Ringerweiterung von Borolen mit 1,3-dipolaren Reagenzien zur Synthese von borhaltigen Heterocyclen weiter zu untersuchen, wurden Nitrone eingesetzt.

Bei Nitronen handelt es sich um allylische, gewinkelte 1,3-Dipole. Genauso wie Azide können Nitrone an 1,3-dipolaren Cycloadditionen teilnehmen.^[234,239,327] Dabei entstehen zum Beispiel mit Alkenen für die organische Synthese wichtige Heterocyclen, die sogenannten Isoxazolidine. Das Besondere dabei ist, dass die so dargestellten Isoxazolidine bis zu drei stereogene Zentren enthalten können, welche auch nach ihrer Umwandlung durch reduktive Ringöffnung in β -Aminoalkohole erhalten bleiben.^[236] Diese chiralen Alkohole sind als Bausteine für optisch aktive Naturprodukte von Bedeutung. Außerdem können Nitrone als Abfangreagenzien, sogenannte „Spintraps“, für freie Radikale eingesetzt werden.^[328-333]

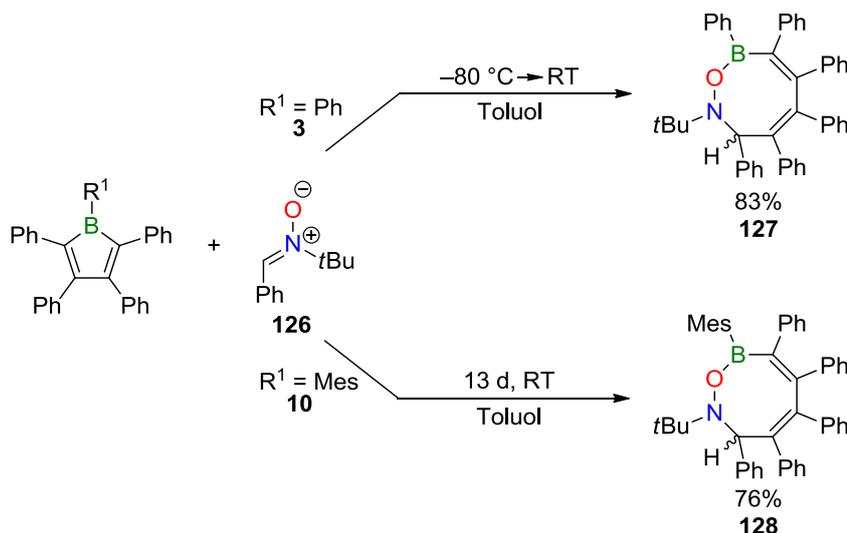
Für die Reaktivitätsstudien gegenüber Borolen wurden zunächst Lösungen von Pentaphenylborol **3** und Mesitylborol **10** jeweils mit *N*, α -Diphenylnitron (**123**) bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Reaktion gebracht (Schema 57). Bei Zugabe des Nitrons konnte eine langsam eintretende Farbveränderung von blau bzw. grün nach tief rot beobachtet werden. Die Reaktionslösungen entfärbten sich rasch bei Überschreiten einer Temperatur von $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Schema 57. Synthese von achtgliedrigen ONB-Cyclen durch Ringerweiterung von Borolen mit *N*, α -Diphenylnitron.

Bei den Produkten handelt es sich um die achtgliedrigen ONB-Heterocyclen **124** und **125**, welche als farblose Feststoffe in guten Ausbeuten isoliert wurden (**124**: 60%; **125**: 87%). Diese sogenannten Oxazaborocine wurden auch durch das Auffinden des jeweiligen Molekülpeaks im Massenspektrum (**124**: $m/z = 641.4$ [M^+]; **125**: $m/z = 683.4$ [M^+]) sowie durch die Festkörperstrukturen bestätigt (siehe Abbildungen **46** und **47**). Die ^{11}B -NMR-Spektren von **124** und **125** zeigen im Vergleich zu den beiden Ausgangsverbindungen **3** (65.4 ppm) und **10** (79.4 ppm)^[108] Hochfeld verschobene Signale bei 47.4 ppm und 48.5 ppm, welche im erwarteten Bereich von Borinsäureestern (R_2BOR) liegen (vgl. (2-Et-*n*Bu)OBPh₂: $\delta(^{11}\text{B}) = 45.7$ ppm).^[334] Die Resonanz für das einzelne Proton am Methin-Kohlenstoffatom wird in den ^1H -NMR-Spektren bei 5.86 ppm für **124** und bei 5.78 ppm für **125** detektiert (vgl. Nitron **123**: $\delta(^1\text{H}) = 7.36$ ppm).

Das Verändern von Substituenten ist nicht nur am Borzentrum des Borols möglich, sondern auch das Nitron kann variiert werden. Bei der Reaktion von Borol **3** mit Nitron **126**, welches einen sterisch anspruchsvolleren *tert*-Butylrest am Stickstoffatom trägt, fiel zunächst kein Unterschied in der Reaktionsfolge auf (Schema **58**). Es wurde erneut ein Farbumschlag von blau über rot nach farblos beim Erwärmen von $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf Raumtemperatur beobachtet. Der entsprechende Achtring **127** kann als farbloser Feststoff in guten Ausbeuten von 83% isoliert werden.



Schema 58. Synthese von achtgliedrigen ONB-Cyclen durch Ringerweiterung von **3** bzw. **10** mit *N-tert*-Butyl- α -phenylnitron.

Verwendet man hingegen für die analoge Reaktion Borol **10**, so läuft diese nicht mehr bei tiefen Temperaturen ab, sondern dauert für die vollständige Umsetzung zum Oxazaborocin **128** bei Raumtemperatur 13 Tage. Durch Erhöhen der Reaktionstemperatur auf $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ lässt sich die Reaktionszeit verkürzen. Allerdings bildet sich dann ein bisher nicht identifiziertes Nebenprodukt, welches ein Signal im ^{11}B -NMR-Spektrum bei 31.8 ppm aufweist. Deswegen wurde die selektive Synthese bei Raumtemperatur vorgezogen. Oxazaborocin **128** wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 76% isoliert.

Die Verbindungen **127** und **128** zeigen in den ^{11}B -NMR-Spektren Signale bei 44.9 ppm und 48.5 ppm. Für das einzelne Proton am sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom im Achtring werden Signale bei 5.66 ppm (**127**) und 5.71 ppm (**128**) detektiert (vgl. Nitron **126**: $\delta(^1\text{H}) = 7.17\text{ ppm}$). In den Massenspektren der Verbindungen **127** und **128** wird jeweils nur das Molekülion ohne die *tert*-Butylgruppe detektiert ($m/z = 621.3\text{ [M}^+ - t\text{Bu]}$ (**127**), $m/z = 664.4\text{ [M}^+ - t\text{Bu]}$ (**128**)).

Tabelle 7. Übersicht der Bindungslängen innerhalb der Achtringe in den Oxazaborocinen **124**, **125**, **127** und **128**.

Bindungslänge [Å]	124	125	127	128
O1-B1	1.371(2)	1.360(2)	1.359(2)	1.366(3)
O1-N1	1.444(1)	1.481(2)	1.458(1)	1.465(2)
C1-N1	1.503(2)	1.477(2)	1.508(2)	1.502(3)
C1-C2	1.537(2)	1.544(2)	1.538(2)	1.542(3)
C2-C3	1.359(2)	1.359(2)	1.359(2)	1.359(3)
C3-C4	1.501(2)	1.503(2)	1.496(2)	1.497(3)
C4-C5	1.356(2)	1.357(2)	1.360(2)	1.362(3)
C5-B1	1.578(2)	1.586(3)	1.583(2)	1.601(3)

Tabelle 8. Übersicht der Bindungswinkel innerhalb der Achtinge sowie die Winkel der Abweichung aus der Planarität der Oxazaborocine **124**, **125**, **127** und **128**.

Bindungswinkel [°]	124	125	127	128
B1-O1-N1	119.6(2)	111.4(1)	114.8(9)	112.9(1)
O1-N1-C1	109.4(9)	107.2(1)	109.7(8)	107.7(1)
N1-C1-C2	114.1(1)	114.1(1)	115.0(9)	114.7(2)
C3-C2-C1	122.8(1)	127.7(2)	124.6(1)	123.4(2)
C2-C3-C4	122.1(1)	125.9(1)	121.4(1)	120.7(2)
C5-C4-C3	115.0(1)	121.7(2)	115.8(1)	115.4(2)
C4-C5-B1	117.3(1)	124.7(2)	115.2(1)	116.4(2)
O1-B1-C5	121.5(1)	119.6(2)	122.9(1)	117.1(2)
Diederwinkel [°]				
θ_1	66.73(8)	62.53(8)	67.24(7)	69.66(8)
θ_2	55.57(8)	39.55(9)	55.37(8)	53.57(11)

Die für das Cyclooctatrien bestimmten Bindungswinkel im Ring von 123°, 124°, 126° und 117° unterscheiden sich jedoch in den Oxazaborocinen **124**, **125**, **127** und **128** (Tabelle 8, Abbildung 47). Dies kann zum einen an der Eingliederung der Heteroatome als auch an den sperrigen, exocyclischen Arylsubstituenten liegen. Die größte Abweichung zeigt dabei die Verbindung **125**. Diese kristallisiert im Vergleich zu den anderen drei Heterocyclen (monokline Raumgruppen: *C2/c* (**124**), *P21/n* (**127**), *P21/n* (**128**)) in der triklinen Raumgruppe *P $\bar{1}$* und enthält zwei Moleküle in der Elementarzelle. Der Grund für die stärker verzerrte Wannenkonformation könnten Packungseffekte oder die Auswirkung von sterischer Hinderung sein.

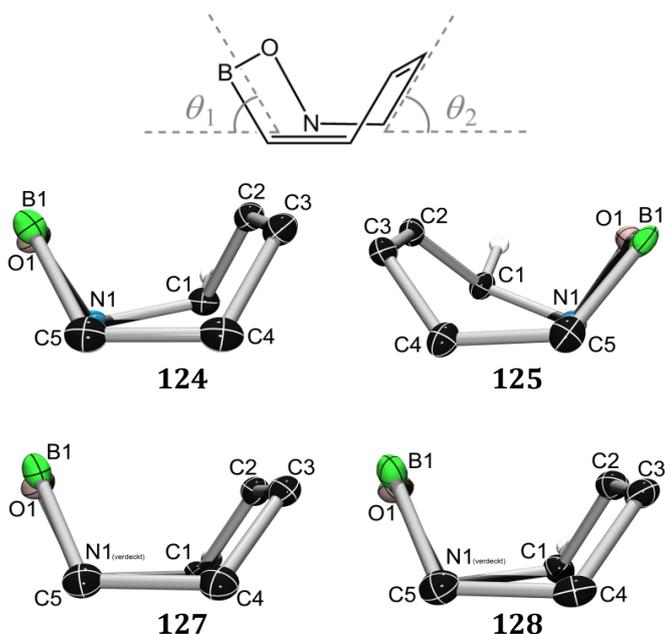
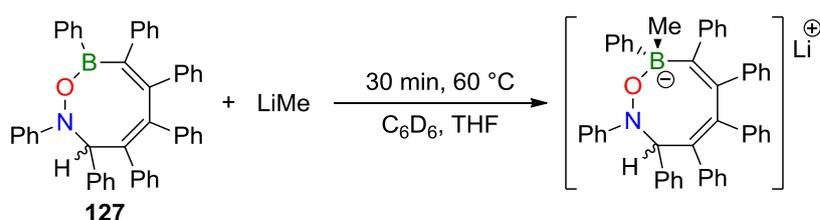


Abbildung 47. Seitenansicht auf den jeweiligen Achtring der Oxazaborocine **124**, **125**, **127** und **128**.^[336]

Da die Massenspektren von **127** und **128** das Fehlen der *tert*-Butylgruppe anzeigen, wurde versucht, diese durch thermische Belastung in Form von *iso*-Buten aus der Verbindung **127** zu eliminieren. Dazu wurde **127** im Hochvakuum bis zum Schmelzen erhitzt. Die darauf gemessenen ^{11}B - und ^1H -NMR-Spektren der thermisch belasteten Probe blieben dadurch jedoch unverändert. Es wurde außerdem versucht, das Proton am Kohlenstoffatom C1 durch den Einsatz von Lithiumbasen zu abstrahieren, um ein dem Cyclooctatetraen isoelektronisches System zu erhalten. Während die Reaktion von **124** mit Lithiumdimethylamid auch nach Erhitzen der Reaktionslösung für mehrere Stunden auf 80 °C keinen Umsatz zeigte, ergab die Reaktion von **124** mit Lithiumhydrid ein untrennbares Produktgemisch.



Schema 59. Vorgeschlagenes Produkt der Reaktion von **127** mit Methyllithium.

Der Einsatz von Methyllithium als Base ergab mit **127** nach 30 min bei einer Temperatur von 60 °C ein Produkt mit einem Signal im ^{11}B -NMR-Spektrum bei 2.3 ppm, welches einem vierfachkoordinierten Borzentrum zugeordnet werden kann. Da Methyllithium nicht nur als Base, sondern auch als Radikal und Nukleophil reagieren kann, wird vermutet, dass sich die in Schema **59** gezeigte Verbindung durch nukleophilen Angriff des Methylanions an das Borzentrum von **127** entsteht. Das neue Signal für die Protonen der Methylgruppe wird im ^1H -NMR-Spektrum bei 0.80 ppm detektiert. Das Produkt konnte jedoch nicht isoliert werden.

Die Oxazaborocine **124**, **125**, **127** und **128** weisen neben der thermischen auch eine chemische Stabilität gegenüber Luft und Feuchtigkeit für mindestens zwei Tage auf. Eine Probe von **125** wurde im Festkörper sogar für zwei Monate in feuchter Luft gelagert und zeigte danach keinerlei Zersetzung in den ^{11}B - und ^1H -NMR-Spektren. In Lösung sind die Verbindungen mindestens eine Woche stabil. Auch Zugabe von Wasser im Überschuss zu einer Benzollösung von **125** führte selbst nach mehreren Tagen nicht zur Hydrolyse oder Zersetzung des ONB-Ringes. Dies ist beachtlich, da sich die BOC_5 - bzw. BNC_5 -Siebenringe, die von *Martin* durch Ringerweiterung von Borol **3** mit Isocyanaten dargestellt wurden (Schema **16**), in Lösung bei Raumtemperatur schon nach 24 Stunden zersetzen.^[169] Die beschriebenen Stabilitätseigenschaften machen die Oxazaborocine auch in wässrigem Medium einsetzbar und sie sind deswegen interessante Vorläufer für potentielle biochemische Wirkstoffe. Sie können zum Beispiel als BO-Analoga von Azocinen angesehen werden, welche in ihrer achtfach hydrierten Form schon als Medikamente gegen Malaria, Dekongestiva, Calciumkanal-Antagonisten sowie Antihusten- oder Schmerzmittel eingesetzt werden.^[337]

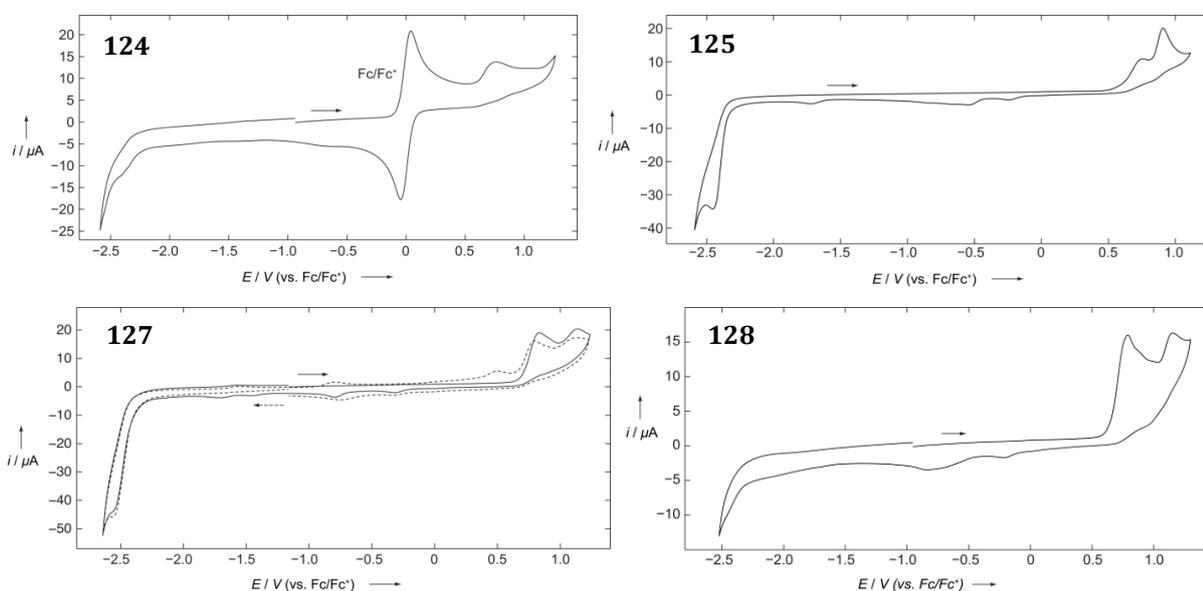


Abbildung 48. Experimentelle Cyclovoltammogramme der Oxazaborocinverbindungen **124**, **125**, **127** und **128** gemessen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M } [n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV/s .^[336]

Die elektrochemischen Eigenschaften der Oxazaborocine wurden ebenfalls untersucht. Dazu wurden Cyclovoltammogramme aufgenommen (Abbildung **48**). Die ONB-Heterocyklen zeigen alle irreversible Oxidationswellen im Bereich von $+0.8$ bis $+1.2 \text{ V}$ (**124**: $E_{\text{pa}}(1) = +0.77 \text{ V}$; **125**: $E_{\text{pa}}(1) = +0.74 \text{ V}$, $E_{\text{pa}}(2) = +0.91 \text{ V}$; **127**: $E_{\text{pa}}(1) = +0.83 \text{ V}$, $E_{\text{pa}}(2) = +1.12 \text{ V}$; **128**: $E_{\text{pa}}(1) = +0.75 \text{ V}$, $E_{\text{pa}}(2) = +0.92 \text{ V}$, $E_{\text{pa}}(3) = +1.15 \text{ V}$). Die Verbindungen **125** und **127** zeigen außerdem irreversible Reduktionswellen bei etwa -2.5 V (**125**: $E_{\text{pc}} = -2.45 \text{ V}$; **127**: $E_{\text{pc}} = -2.55 \text{ V}$). Die beobachteten Redox-Prozesse lassen sich wahrscheinlich auf die Anwesenheit der NO-Einheit in den Achtringen zurückführen, da ähnliche Potentiale auch im Cyclovoltammogramm des Nitrons **123** beobachtet wurden (Abbildung **49**).

3.2. UNTERSUCHUNGEN ZUR AUFKLÄRUNG DES MECHANISMUS DER BILDUNG DER OXAZABOROCINE

Mit dem Reaktionsergebnis der Umsetzung von Borolen mit Nitronen wurde nun schon der fünfte mögliche Reaktionsweg der fünfgliedrigen, borhaltigen Antiaromaten mit 1,3-dipolaren Reagenzien beobachtet. Die während der Reaktion auftretende intensive Rotfärbung der Reaktionslösung bei Temperaturen unter $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, wurde auf eine labile Zwischenstufe zurückgeführt und gab Anlass, den Entstehungsweg der NOB-Cyclen genauer zu untersuchen.

Da sowohl Nitrone^[332,338] als auch Borole^[108,128,151] dafür bekannt sind, stabile Radikale bilden zu können, wurde die Vermutung aufgestellt, dass auch während dieser Reaktion Radikale als Intermediate auftreten könnten. Eine direkte Reduktion, beispielsweise des Borol **10** durch Nitron **123**, konnte aber aufgrund von unpassenden Redox-Potentialen ausgeschlossen werden (**10**: $E_{pc} = -1.66\text{ V}$;^[108] **123**: $E_{pa} = +1.13\text{ V}$, Abbildung 49).

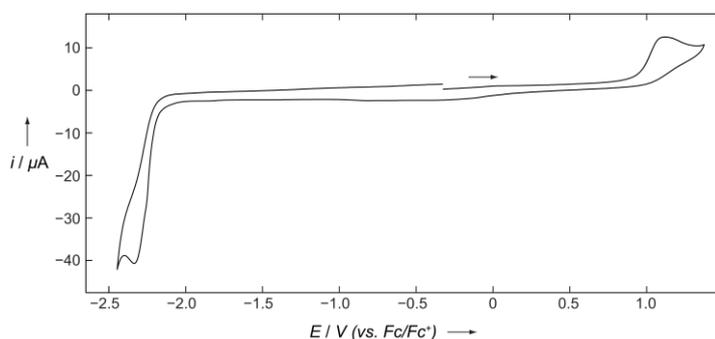


Abbildung 49. Experimentelles Cyclovoltammogramm des Nitrons **123** gemessen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1\text{ M } [n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV/s . Formale Potentiale: $E_{pa} = +1.13\text{ V}$ und $E_{pc} = -2.33\text{ V}$.^[336]

Um dennoch Hinweise für intermediär auftretende Radikale zu bekommen, wurden ESR-Spektren bei 180 bis 200 K aufgenommen (Abbildung 50). Da bei der Umsetzung von Borol **10** mit Nitron **123** die stabilste Zwischenstufe aufzutreten schien, wurde für die Messung diese Reaktion direkt in einem ESR-J-Young-Rohr bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Aufgrund der Instabilität der rotgefärbten Zwischenstufe war deren Konzentration jedoch während der Messung nur noch sehr gering. Dennoch konnte ein schwaches Signal detektiert werden, das eine ähnliche Hyperfeinkopplungsstruktur wie das Monoradikalanion des Borols **10** aufweist (Abbildung 50). Die zusätzliche Resonanz, die bei etwas kleinerem Magnetfeld beobachtet wird, tritt in einem Bereich auf, in dem auch für Nitroxylradikale Signale detektiert werden. Dennoch sind die Ergebnisse der ESR-Studien nicht aussagekräftig genug, um endgültige Schlüsse bezogen auf den Reaktionsmechanismus zu ziehen. Auch die durchgeführten VT-NMR-Studien, die anhand des ^{11}B -, ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Kerns durchgeführt wurden, konnten keine weiteren Hinweise auf die Natur des rotgefärbten Intermediates geben.

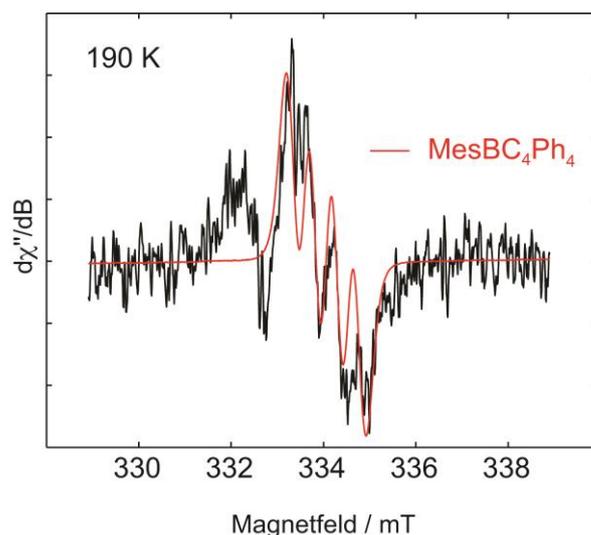
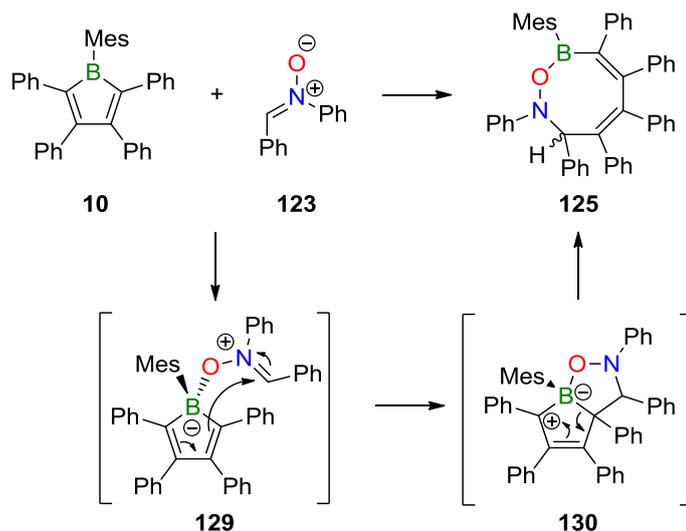


Abbildung 50. Schwarz: Experimentelles ESR-Spektrum der Reaktionslösung von Borol **10** mit Nitron **123** gemessen bei 190 K in Toluol (schwarz). Als Vergleich ist das experimentelle ESR-Spektrum vom Monoradikalanion von Borol **10** gezeigt (rot).

Bei der Untersuchung der Reaktivität von Borol **3** gegenüber Iminen beschrieb *Martin* die gebildeten Addukte **25a/ 25b** ebenfalls als rot. Deswegen kann davon ausgegangen werden, dass auch bei der Bildung der ONBC₅-Achtringe ein farbiges Addukt auftreten kann. Für die Bildung der Oxazaborocine **124**, **125**, **127** und **128** wird deshalb ein zu dem von *Martin* für die 1,2-Azaborininbildung durch Ringerweiterung von Borol **3** mit Trimethylsilylazid unter Abspaltung von N₂ (Schema **19**) analoger Mechanismus vorgeschlagen,^[171] welcher in Schema **60** gezeigt ist. Zunächst wird über das Sauerstoffatom des Nitrons ein Addukt (**129**) über das Boratom mit dem Borol ausgebildet. Dieses cyclisiert durch einen nukleophilen Angriff des dem Bor benachbarten Kohlenstoffatoms an das Imin wodurch der Bicyclus **130** gebildet wird. Dieser könnte auch durch direkte [3+2]-Cycloaddition vom Nitron mit der endocyclischen B-C-Bindung entstehen. Allerdings ist durch die Lewis-Säure-katalysierte 1,3-Cycloaddition von Alkenen mit Nitronen bekannt, dass diese mit Boranen Lewis-Säure-Basen-Addukte ausbilden^[339] und deswegen der Verlauf über die Zwischenstufe **129** wahrscheinlicher ist.

Da in diesem Falle nicht die Möglichkeit der Distickstoffeliminierung wie bei den Aziden besteht, öffnet sich der Bicyclus **130** zum achtgliedrigen ONB-Heterocyclus. Dass sich ein zum Intermediat **130** analoger Bicyclus zu einem Achtring öffnen kann, wurde auch von *Martin* beobachtet. Er konnte einen borolstabilisierten, durch Insertion der N₃-Einheit des Azides in den Borolring entstandenen Achtring bei der Umsetzung von Trimethylsilylazid mit zwei Äquivalenten von Borol **3** isolieren (Schema **19**).^[171]



Schema 60. Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung der Oxazaborocine.^[336]

Bedeutung von achtliebrigen Heterocyclen

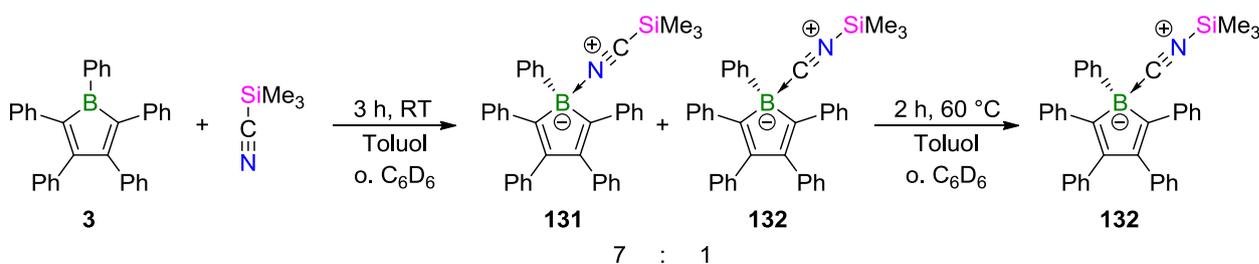
Aufgrund der Präsenz von Achtringen in Naturstoffen zum Beispiel von marinen Organismen oder höheren Pflanzen^[337,340-342] ist ihre Darstellung, nicht zuletzt wegen ihrer außergewöhnlichen Konformations- und Symmetrieeigenschaften,^[343-347] auch für die synthetische Chemie von Interesse.^[348-350] Wegen ungünstiger entropischer Effekte, Ringspannung und transannularen Wechselwirkungen^[351] ist ihre Darstellung im Vergleich zu Fünf- oder Sechsringen deutlich anspruchsvoller und es bedarf besonderer Synthesestrategien. Achtliebrige Ringe können durch Ringschlussmetathese,^[347,352-356] radikalische Cyclisierung,^[357] Übergangsmetall-katalysierte Cycloaddition^[358,359] oder Makrolaktonisierung,^[342] sowie durch Ringerweiterungsreaktionen in Form von pericyclischen Umlagerungen^[337,343,344,360] oder Fragmentierungsreaktionen^[356,361-363] synthetisiert werden. Durch die Ringerweiterung von Borolen mit Nitronen konnte Zugang zu bislang unbekanntem NOB-Achtringen geschaffen und so die Bandbreite der Achtringe erweitert werden.

4. REAKTIVITÄT VON 1,2,3,4,5-PENTAPHENYL-BOROL GEGENÜBER TRIMETHYLSILYLNITRIL

Neben der Reaktivität von Borolen gegenüber 1,3-Dipolen wurde auch die gegenüber dem 1,2-dipolaren Reagenz Trimethylsilylnitril untersucht. Reaktivitätsstudien von Pentaphenylborol **3** gegenüber 1,2-dipolaren Mehrfachbindungen wurden, wie in Kapitel I.2.3-4. beschrieben, bereits von *Martin* und *Piers* durchgeführt.^[146,149,169] Die Gruppe um *Martin* konnte zum Beispiel zeigen, dass **3** mit Acetonitril, nach Bildung von Addukt **29** über das Stickstoffatom, unter Insertion des NC-Fragments in die B-C-Bindung, reagieren. Dabei entsteht der BNC₅-Siebenring **30** (Kap. I. 2.4, Schema 17).

Für diese Arbeit wurde das Borol **3** mit Trimethylsilylnitril bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht (Schema 61). Durch Reaktionskontrolle mittels ¹¹B-NMR-Spektroskopie konnte die Bildung eines Produktgemisches beobachtet werden, welches ein breites Signal bei -2.0 ppm und ein schärferes bei -12.2 ppm zeigte. Diese liegen im erwarteten Bereich für vierfach koordinierte Borzentren.^[364] Im ¹H-NMR-Spektrum kann ebenfalls die Bildung zweier neuer Spezies anhand der Signale für die Me₃Si-Gruppen bei -0.51 ppm und -0.42 ppm detektiert werden. Laut dieser Resonanzen liegen die beiden Verbindungen nach drei Stunden bei Raumtemperatur etwa im Verhältnis von 7 : 1 vor.

Wird die Reaktionsmischung für zwei Stunden auf 60 °C erwärmt, so kann nur noch das Signal bei -12.8 ppm im ¹¹B-NMR-Spektrum und das bei -0.42 ppm für die Trimethylsilylgruppe im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet werden.



Schema 61. Reaktion von Borol **3** mit Trimethylsilylnitril. Es ist eine Isomerisierung des CN-Fragments zu beobachten.

Für Benzonitriladdukte verschiedener Borole werden Resonanzen im ¹¹B-NMR-Spektrum bei 2.0 ppm bis -3.0 ppm detektiert,^[365] und das Acetonitriladdukt **29** zeigt ein Signal bei -1.1 ppm. In diese Reihe fügt sich auch das in der beschriebenen Reaktionsmischung gefundene Signal bei -2.0 ppm ein, welches dem Trimethylsilylnitriladdukt **131** zugeordnet werden kann.

Es ist unwahrscheinlich, dass es sich bei der zweiten Verbindung in der Reaktionsmischung, die ein Signal bei -12.8 ppm aufweist, um das Dimer des Insertionsprodukts analog zu **30** handelt, da

dieses ein im Vergleich zum Acetonitriladdukt **29** zu tiefem Feld verschobenes Signal bei 5.3 ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum aufweist.

Durch die Einkristallstrukturanalyse von Kristallen, die aus der Lösung, die nur noch ein Produkt ($\delta(^{11}\text{B}) = -12.8$ ppm) enthielt, erhalten wurden, konnte die Konstitution der zweiten Verbindung aufgeklärt werden. Es handelt sich dabei um das Pentaphenylborol-Trimethylisonitriladdukt **132**. Das entsprechende ^{11}B -NMR-Signal ist im Einklang mit dem des *tert*-Butylisonitril-Addukts von Borol **3** ($\delta(^{11}\text{B}) = -12.1$ ppm).^[146] Es muss somit eine Isomerisierung der CN-Einheit stattgefunden haben.

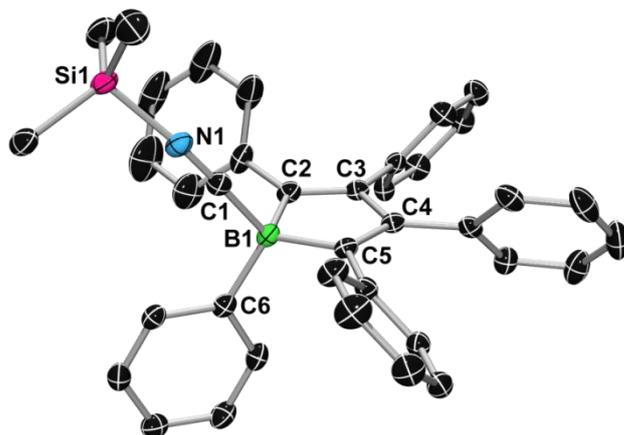


Abbildung 51. Molekülstruktur von **132** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.589(2), C1–N1 1.151(2), N1–Si1 1.813(2), B1–C6 1.623(2), B1–C2 1.634(2), C2–C3 1.352(2), C3–C4 1.495(2), C4–C5 1.359(2), C5–B1 1.622(2); C1–B1–C6 108.4(1), B1–C1–N1 174.4(2), C1–N1–Si1 166.4(1), C2–B1–C5 100.1(1), B1–C2–C3 108.1(1), C2–C3–C4 111.7(1), C2–C3–C4 111.7(1), C4–C5–B1 108.2(1).

Die Bindung zwischen dem Kohlenstoffatom C1 und dem Boratom B1 ist mit 1.589(2) Å relativ kurz. Während im *tert*-Butylisonitril-Addukt von Borol **3** eine vergleichbar lange B1–C1-Bindung von 1.593(4) Å vorliegt, sind die entsprechenden B–C-Bindungen in Borol-Carben-Addukten im Vergleich länger (1.63–1.66 Å).^[85] Die Winkelsumme der Winkel zwischen B1, C2, C5 und C6, welche das Ausmaß der Pyramidalisierung des Boratoms wiedergibt, beträgt im Falle von **132** 329.3(3)° und ist somit vergleichbar groß wie im *tert*-Butylisonitril-Addukts (330.2°) bzw. Acetonitril-Addukt (327.7°) von Borol **3**. Bei bekannten Borol-Carben-Addukten treten Winkelsummen zwischen 310° und 325° auf.

Zwischen N1 und C1 liegt weiterhin eine Dreifachbindung (1.151(2) Å) vor und ist mit der im Boran-Isonitriladdukt $\text{Me}_3\text{SiNC-BF}(\text{CN})_2$ (1.154(3) Å) und der im *tert*-Butylisonitril-Addukt von Borol **3** (1.47(3) Å) nahezu identisch.^[146,274,278,366] Auch die Einfachbindung zwischen N1 und Si1 mit 1.813(2) Å ist im Einklang mit dem zuvor genannten Boran-Isonitriladdukt (1.872(2) Å).^[367] Das Isonitrilfragment weist um C1 bzw. N1 Winkel von 174.4(2)° bzw. 166.4(1)° auf, und weicht somit leicht von der Linearität ab. Der Winkel um C1 ist im Vergleich zum *tert*-Butylisonitril-Addukt von Borol **3** etwas größer (169.7(2)°).

Der Borolring, welcher ein vierfach koordiniertes Boratom enthält, ist nahezu planar (durchschnittliche Abweichung der Atome aus der Ebene 0.03 Å). Analog zu vergleichbaren Borol-Addukten,^[146] werden in dessen C₄-Rückgrat alternierende Doppelbindungen gefunden (C2–C3 1.352(2) Å, C3–C4 1.495(2) Å, C4–C5 1.359(2) Å) und B1 ist jeweils über eine Einfachbindung an C2 (1.634(2) Å) bzw. C5 (1.622(2) Å) gebunden. Wie von anderen Boroladdukten bekannt,^[145] sind die Phenylsubstituenten an C2 bis C5 propellerartig um den Borolring angeordnet. Die exocyclischen Substituenten am Boratom liegen über bzw. unter der Ebene des Borolrings.

Da durch Studien von *Martin* bekannt ist, dass Nitrile in den Borolring insertieren können,^[146] wurde untersucht, ob die Nitril-Isonitril-Umlagerung bei der Reaktion von Trimethylsilylnitril mit Borol **3** über eine Ringerweiterung verläuft. Dazu wurden von *Dr. William Ewing* theoretische, mechanistische Studien auf B3LYP/6-311G(d) Niveau durchgeführt.^[253] Das in Schema **52** gezeigte Reaktionsprofil stellt den postulierten Verlauf der Reaktion dar. Dabei wird zunächst das Nitril-Addukt **131** gebildet und darauf das NC-Fragment in eine der endocyclischen B–C-Bindungen des Borols **3** insertiert.

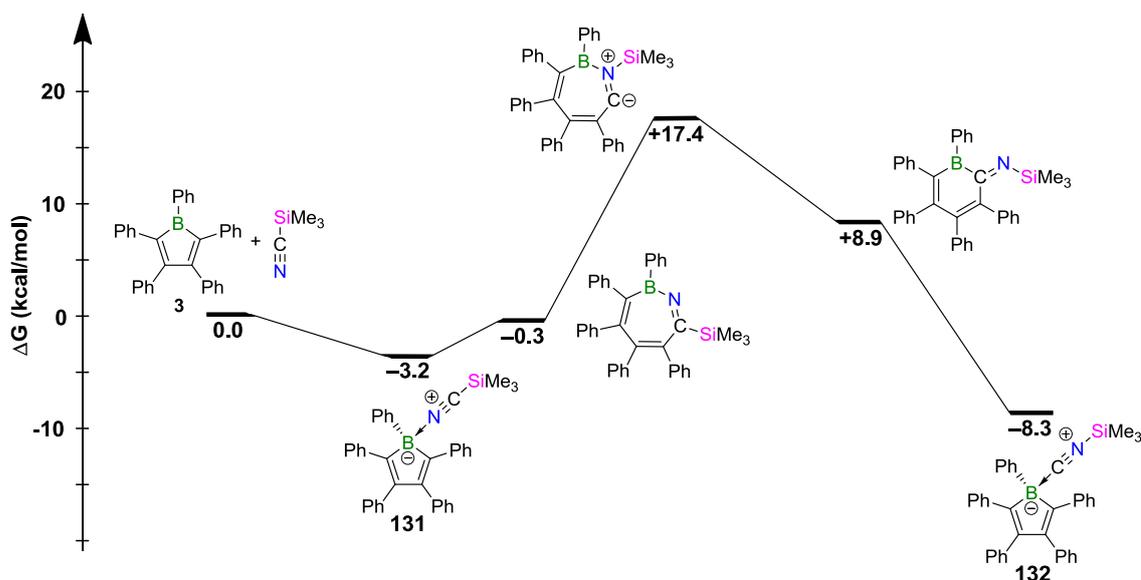


Abbildung 52. Energieprofil des vorgeschlagenen Reaktionspfades für die Nitril-Isonitril-Umlagerung durch Ringerweiterung von Borol **3** mit Trimethylsilylnitril (B3LYP/6-311G(d) Niveau).

Diese beiden Schritte sind im Einklang mit den von *Martin* für die Insertion von Acetonitril in Borol **3** gefundenen Intermediaten.^[146] Im Anschluss kommt es laut des berechneten Mechanismus zu einer 1,2-Verschiebung der Trimethylsilylgruppe vom Kohlenstoffatom des ehemaligen Nitrils zum Stickstoffatom, was die Extrusion des NC-Fragments und die Bildung des Isonitril-Addukts **132** zur Folge hat.

Da keines der Intermediate NMR-spektroskopisch beobachtet werden konnte, wurden, um die Plausibilität des vorgeschlagenen Mechanismus zu untersuchen, analoge Versuche mit Triarylboranen, bei denen die Insertion in eine der B–C-Bindungen unwahrscheinlich scheint, durchgeführt.

Für das Nitril-Isonitril-Paar Me_3SiCN und Me_3SiNC wird das Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen den beiden Spezies in Lösung diskutiert, welches sehr deutlich auf der Seite von Me_3SiCN liegt.^[370-374] *Green* begründete die Bildung von $\text{Me}_3\text{SiNC-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ mit diesem Gleichgewicht, da die Bildung des Isonitriladduktes gegenüber der des Nitriladduktes laut quantenchemischen Rechnungen thermodynamisch leicht bevorzugt ist.^[369]

Für Triphenylboran ist hingegen bekannt, dass es eigentlich bevorzugt an den Stickstoff der CN-Einheit bindet und hier Umlagerungen vom RNCBPh_3 - zum RCNBPh_3 -Isomer beobachtet werden ($\text{R} = [\text{PtH}(\text{PET}_3)_2]$, $[\text{RuCp}(\text{CO})_2]$, $[\text{RuCp}(\text{PPh}_3)_2]$, NPPH_3).^[375-377] Trotzdem wird im Falle des Me_3SiCN mit BPh_3 nur das umgelagerte Isonitriladdukt beobachtet.

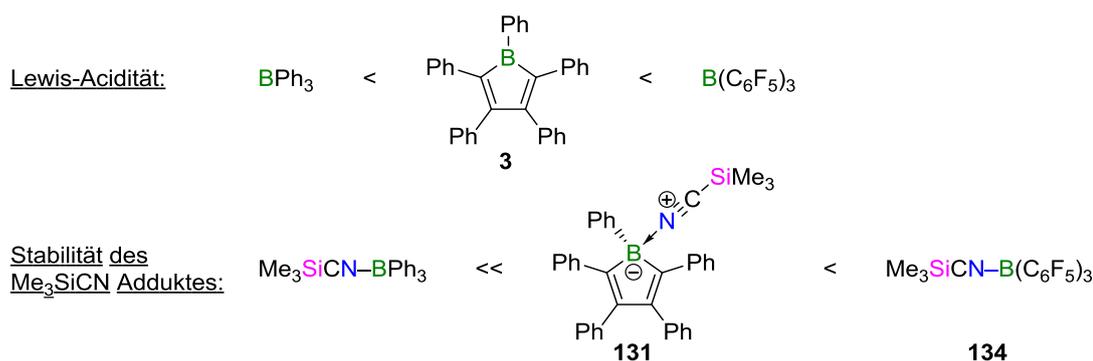


Abbildung 53. Trend der Lewis-Acidität der verglichenen Borspezies und der Stabilität der entsprechenden Me_3SiCN -Addukte.

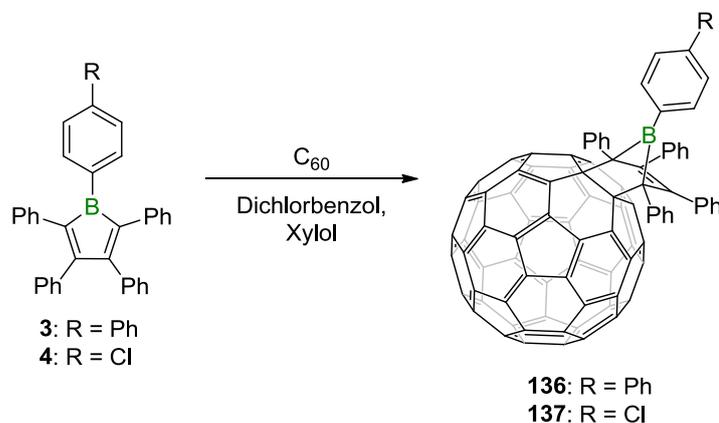
Für die untersuchte Adduktreihe ist denkbar, dass das diskutierte Gleichgewicht zwischen Me_3SiCN und Me_3SiNC durch Entfernen der Isonitrilspezies immer wieder neu eingestellt wird. Da das Borol **3** und das Tris(pentafluorophenyl)boran jedoch im Vergleich zum Triphenylboran eine sehr viel stärkere Lewis-Acidität besitzen,^[378,379] bilden sie auch mit der Nitrilspezies Me_3SiCN einen Komplex. Dies hat zur Folge, dass das Verschieben des Gleichgewichts auf die Seite des jeweils thermodynamisch stabileren Isonitriladduktes umso länger dauert, je stärker die Lewis-Säure und je stabiler somit der Nitrilkomplex ist (Abbildung 53). Die bereits zuvor durch Vergleich von IR-Schwingungen von Acetonitriladdukten aufgestellte Reihe der Lewis-Aciditäten von BPh_3 , Borol **3** und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ konnte durch die gezeigten Untersuchungen bestätigt werden.^[85]

Die Ergebnisse der Boran-Trimethylsilylnitril-Versuche lassen vermuten, dass die Bildung des Adduktes **132** nicht über eine Ringerweiterung abläuft. Stattdessen wird die Anwesenheit des Gleichgewichtes zwischen Me_3SiCN und Me_3SiNC bestätigt. Die Insertion des Isonitrilfragments ausgehend von **132** in Borol **3** konnte, analog zu den Ergebnissen von *Martin*,^[146] nicht beobachtet werden.

5. EIN LÖSLICHES CYCLOADDITIONSPRODUKT EINES BOROLS MIT C₆₀

Organische Halbleiter sind organische, konjugierte Materialien, die in der Lage sind Ladungsträger in Form von Löchern oder Elektronen über die π -Orbitale zu transportieren.^[380] Ihre Leitfähigkeiten decken dabei den Bereich zwischen Metallen und Isolatoren ab. Neben anderen Anwendungen werden solche Materialien in organischen Solarzellen (OSC) eingesetzt,^[380] deren Funktionsweise auf der Grenzflächenaktivität von e-Akzeptoren und e-Donoren basiert. Die vielversprechendsten n-Typ Akzeptoren sind dabei C₆₀ und dessen funktionalisierte Derivate. Um die Effizienz solcher OSC zu verbessern, sind Modifikationen der Komponenten von Nöten. Für das Buckminster-Fulleren ist neben anderen Reaktivitäten^[381-386] eine Vielzahl von Funktionalisierungen durch Cycloadditionen möglich.^[387-390] Neben der Cyclopropanierung,^[391] der sogenannten Bingel-Reaktion, sind auch [4+2]-Cycloadditionsreaktionen mit Dienen möglich.

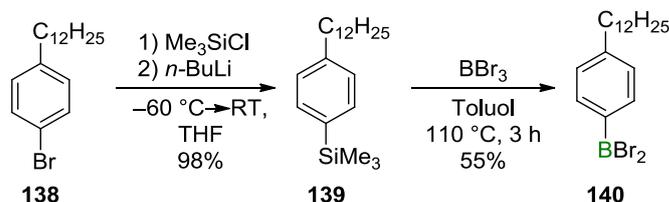
Um die außergewöhnlichen elektronischen und optischen Eigenschaften von Borolen und C₆₀ zu vereinen, wurden bereits [4+2]-Cycloadditionen der Borole **3** und **4** mit dem Fulleren erfolgreich durchgeführt (Schema **63**).^[365] Die bisher synthetisierten Cycloadditionsprodukte **136** und **137** weisen nur eine sehr geringe Löslichkeit auf, was elektrochemische und spektroskopische Untersuchungen und somit auch den Vergleich mit bereits bekannten funktionalisierten C₆₀-Derivaten erschwert.



Schema 63. Synthese der bekannten Cycloadditionsprodukte von Borolen mit C₆₀.

Im Allgemeinen werden zur Steigerung der Löslichkeit einer Verbindung in aliphatischen organischen Lösungsmitteln häufig lange Alkylketten eingeführt. Durch die Verwendung eines Pentaarylborols, welches eine Dodecylrest am borständigen Phenylrest trägt, sollte die Löslichkeitseigenschaft verbessert werden. Dazu wurde zunächst das entsprechende Dibromo(4-dodecylphenyl)boran (**140**) dargestellt (Schema **64**).^[392] Die entsprechende Silanzwischenstufe **139**, welche durch Umsetzung von 1-Bromo-4-dodecylbenzol (**138**) mit

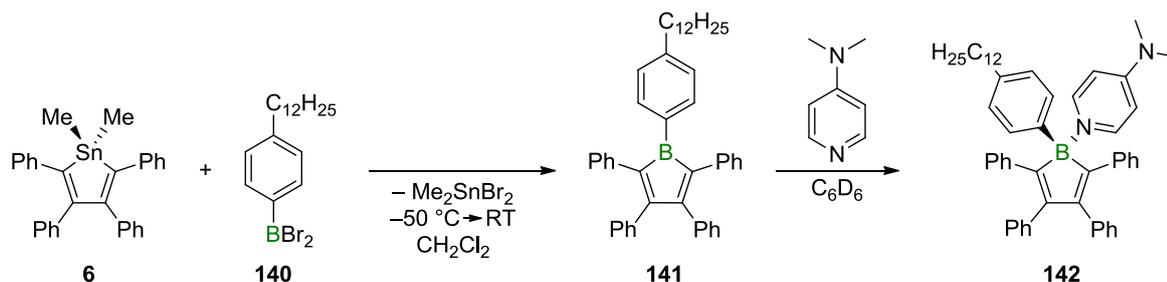
Trimethylsilylchlorid und *n*-Butyllithium dargestellt wurde, konnte mit Tribromboran zum gewünschten Boran **140** umgesetzt werden.



Schema 64. Syntheseroute zum Dibromo(4-dodecylphenyl)boran **140**.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt für **140** eine für Dihalogenarylborene typische Resonanz bei 56.7 ppm.^[364] Das Triplett der direkt mit dem Aromaten verknüpften CH_2 -Gruppe des Dodecylrestes wird im ^1H -NMR-Spektrum bei 2.35 ppm detektiert. Das Boran **140** zeigt gegenüber der Aminbase 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) die erwartete Reaktivität der Adduktbildung, welche durch das Verschieben des ^{11}B -NMR-Signals zu hohem Feld ($\delta(^{11}\text{B}) = 5.21\text{ ppm}$) zu beobachten ist. Das ^1H -NMR-Signal der zuvor genannten CH_2 -Gruppe des Alkylrestes verschiebt sich zu 2.63 ppm.

Das entsprechende Borol **141** wurde durch Umsetzung von Stannol **6** mit dem Boran **140** durch einen Zinn-Bor-Austausch erhalten (Schema 65). Während der Reaktion fand ein charakteristischer Farbumschlag von hellgelb nach blau-violett statt. Allerdings erwies sich die Isolierung **141** als schwierig. Durch den langen Alkylrest konnte das Borol **141** nicht, wie für andere Borole bekannt, als Feststoff erhalten werden. Es bildete sich immer ein amorphes, lackartiges Feststoff aus, aus dem das gleichzeitig gebildete Dimethyldibromstannan nicht durch Sublimation entfernt werden konnte.



Schema 65. Darstellung des Borols **141** mit erhöhter Löslichkeit durch Einführen eines Dodecylrestes und Komplexierung des Borols **141** mit DMAP.

Die erhöhte Löslichkeit des Borols konnte sich jedoch zu Nutze gemacht werden. Während sich zum Beispiel Pentaphenylborol **3** in Pentan kaum löst, ist Borol **141** noch sehr gut bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ löslich. Das Dimethyldibromstannan fällt bei diesen Temperaturen aus der Pentanlösung des Rohproduktes von **141** aus und kann abgetrennt werden. Borol **141** kann in einer Ausbeute von 67% als violetter lackartiger Feststoff isoliert werden, der jedoch noch eine unbestimmbare Menge Pentan enthielt, was die Charakterisierung mittels Elementaranalyse nicht möglich machte.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von Verbindung **141** zeigt ein für Borole charakteristisches, breites Signal bei 68.0 ppm, welches in einem ähnlichen Bereich wie das von Borol **3** ($\delta(^{11}\text{B}) = 65.4$ ppm) liegt,^[84] und das Signal der innersten CH_2 -Gruppe wird im Protonen-NMR-Spektrum bei 2.38 ppm detektiert. Typisch für ein Borol ist die Komplexierung von Aminbasen wie DMAP. Die neue Verbindung **142** zeigt im ^{11}B -NMR-Spektrum eine für vierfach koordinierte Borzentren typische, scharfe Resonanz bei 3.67 ppm,^[145] die relativ zum freien Borol zu hohem Feld verschoben ist. Das Triplett der CH_2 -Einheit direkt am Phenylring wird zu 2.68 ppm verschoben.

Neben den NMR-spektroskopischen Befunden bestätigt das UV-Vis-Spektrum von **141**, welches eine für Borole typische niedrigste Absorptionsbande bei 564 nm zeigt (vgl. Borol **3**: $\lambda_{\text{max}} = 560$ nm),^[84] dass es sich bei **141** um eine Borolverbindung handelt (Abbildung 54).

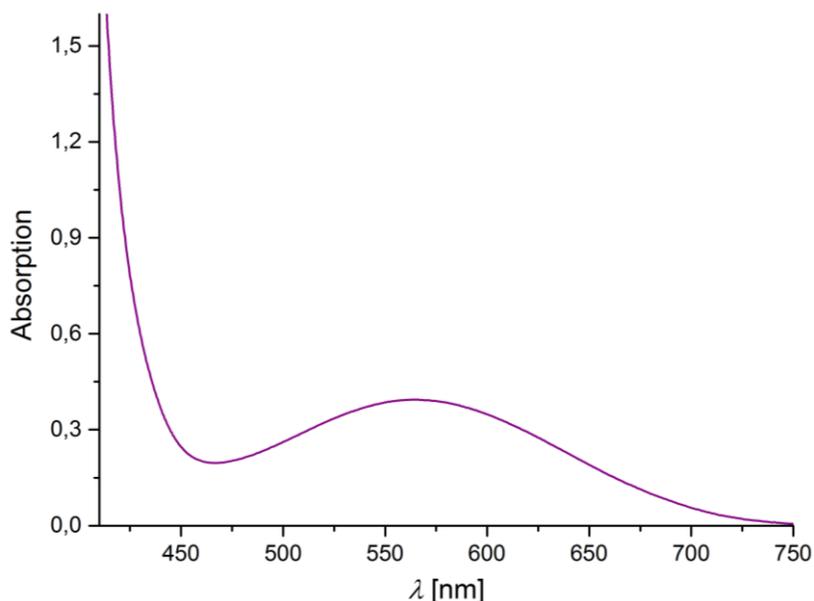
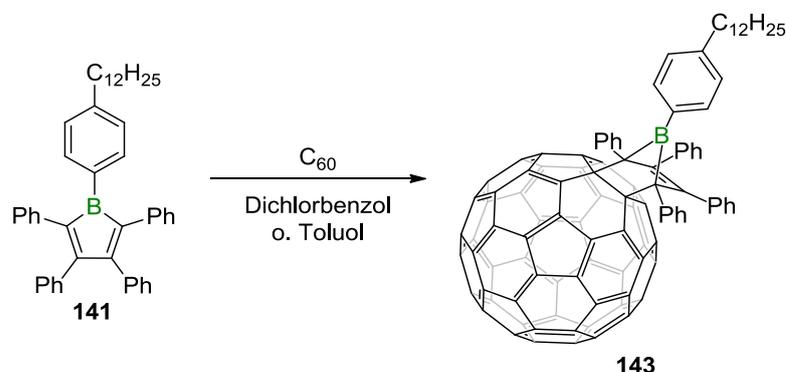


Abbildung 54. Qualitatives UV-Vis-Absorptionsspektrum von Borol **141** gemessen als Lösung in Benzol.

Setzt man nun eine violette Toluollösung des alkylierten Pentaphenylborols **141** mit einer Suspension des Buckminster-Fullerens um, so verfärbt sich die überstehende Lösung innerhalb von 45 Minuten nach rotbraun, was dem erwarteten Farbverlauf der Cycloadditionsreaktion entspricht (Schema 66).^[365] Das Produkt **143** konnte als hellbrauner Feststoff erhalten werden.



Schema 66. Cycloadditionsreaktion von Borol **141** mit dem Buckminster-Fulleren.

Wie bereits zuvor erwähnt, verursachte die geringe Löslichkeit aller Ausgangsverbindungen^[393] ebenso wie die der Produkte bei der Synthese und Charakterisierung der bekannten Cycloadditionsprodukte **136** und **137** von C₆₀ mit den Borolen **3** und **4** erhebliche Probleme. Die Löslichkeit konnte durch den Einsatz des Borols **141** erheblich verbessert werden. Sowohl in Toluol-d₈ als auch in C₆D₆ können nun NMR-Signale der Verbindung **143** detektiert werden. Das ¹¹B-NMR-Spektrum zeigt ein sehr breites Signal bei -3.28 ppm, was im Einklang mit der Bildung einer Boranorborene-Verbindung ist (vgl. **12**: $\delta(^{11}\text{B}) = -4.20$ ppm).^[365] Im ¹H-NMR-Spektrum können ebenfalls neue Signale beobachtet werden. Die dem Phenylring benachbarte CH₂-Gruppe ergibt ein Triplett bei 2.60 ppm, welches im Vergleich zu Borol **141** um 0.22 ppm zu tieferem Feld verschoben ist.

Das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von reinem C₆₀ zeigt durch die Äquivalenz aller Kohlenstoffatome im π -System nur ein einziges Signal bei 143.2 ppm. Durch die Cycloaddition von Borol **141** an C₆₀ wird die Symmetrie im System erniedrigt und es werden im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum nun 30 Signale für die Kohlenstoffatome des Fullerenes neben denen des Borolfragments beobachtet (Abbildung **55**). Das charakteristische Signal der Brückenkopf-Kohlenstoffatome wird bei 74.69 ppm detektiert und stimmt gut mit anderen bekannten Boranorborenen, wie zum Beispiel der Verbindung **12**, bei der die entsprechende Resonanz bei 72.51 ppm beobachtet wird, überein.^[365] Die Verbreiterung dieses Signals im Vergleich zu den anderen detektierten ¹³C{¹H}-NMR-Signalen wird durch das Quadrupolmoment des benachbarten Boratoms verursacht.

Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum wird allerdings auch deutlich, dass die Substanz immer noch freies C₆₀ enthält. Dieses ließ sich weder durch Waschen noch durch Extraktion oder Ausfällen entfernen. Selbst der Einsatz des Borols **141** im hohen Überschuss konnte Reste von nicht-reagiertem Fulleren im Produkt nicht verhindern.

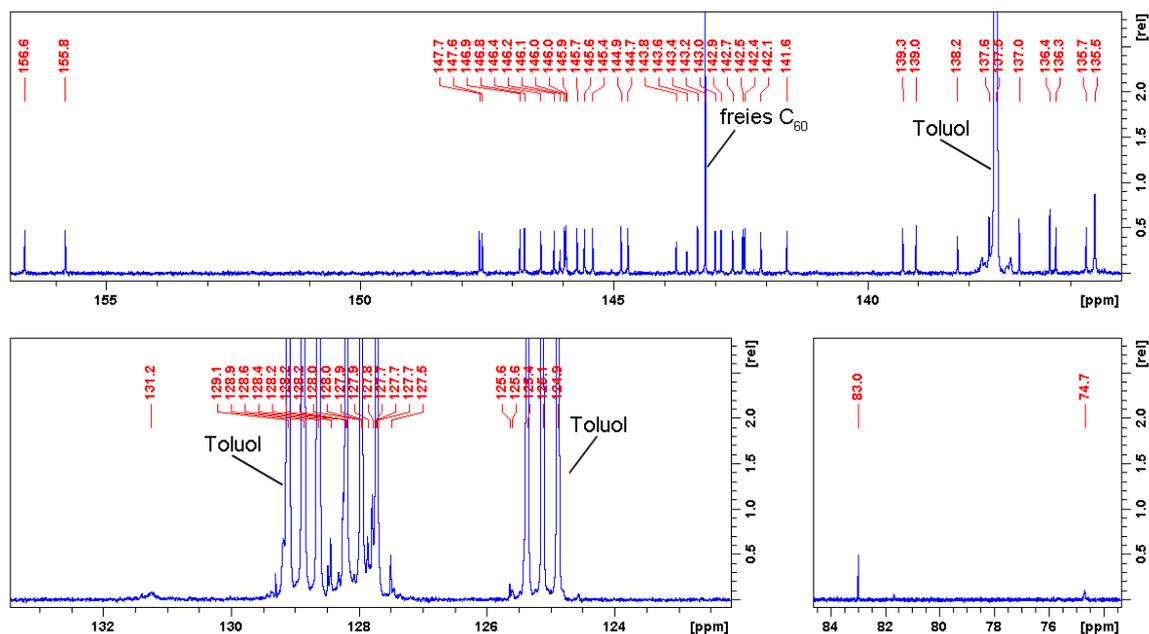


Abbildung 55. Ausschnitt aus dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **143**. Für das Fullerenfragment werden 30 Signale beobachtet. Die Region der CH_2 - und CH_3 -Signale des Dodecylrestes sind nicht gezeigt.

Während die Cycloadditionsprodukte **136** und **137** schon während der Reaktion auskristallisierten und die Charakterisierung der Verbindungen im Festkörper möglich machte und zudem ein mögliches Reaktionsgleichgewicht auf die Seite der Produkte verschob, könnte hier die erhöhte Löslichkeit dazu führen, dass sich ein Gleichgewicht zwischen den Ausgangsverbindungen **141** und C_{60} , und dem Cycloadditionsprodukt **143** einstellt. Dafür sprechen auch breite Resonanzen im ^1H -NMR-Spektrum, die eine Fluktuation im System vermuten lassen.

Trotz der verbesserten Löslichkeit erschien die cyclovoltammetrische und UV-Vis-spektroskopische Untersuchung von Verbindung **143** aufgrund der Verunreinigung durch Ausgangsmaterial, sowie eines eventuell vorhandenen Gleichgewichts in Lösung nicht sinnvoll.

Die Kristallisation von Verbindung **143** gelang nicht. Der Grund dafür ist vermutlich der Dodecylrest, welcher sehr viele Konstitutionsisomere besitzt und so die Kristallbildung erschwert. Deswegen wäre es für zukünftige Studien von C_{60} -Borol-Cycloadditionsprodukten ratsam, mehrere kürzere Alkylgruppen am Borol zur Löslichkeitssteigerung einzubringen, um so die gewünschten Produkte durch Kristallisation in Reinform zu erhalten und anschließend für deren Charakterisierung erneut lösen zu können. So wäre auch die Untersuchung eines etwaig vorliegenden Gleichgewichtes besser möglich.

Nichtsdestotrotz konnte durch die beschriebenen Versuche gezeigt werden, dass es prinzipiell möglich ist, lösliche Cycloadditionsprodukte von C_{60} mit Borolen durch das Einführen von Alkylgruppen herzustellen, und dass so eine spektroskopische Untersuchung möglich gemacht werden kann.

6. SYNTHESE EINES NEUTRALEN, ZWITTERIONISCHEN RADIKALS AUF DER BASIS EINER SPIROBOROL-VERBINDUNG

Wie in Kapitel I.2.3. gezeigt, weisen Borole eine reiche Reduktionschemie auf und lassen sich sowohl zu Monoradikalanionen als auch zu Dianionen reduzieren.^[85] Das elektrochemische Verhalten des auf dem Borolmotiv basierenden, spirocyclischen Boratsalzes Lithium-1,2,3,4,6,7,8,9-octaphenyl-5-borasp[iro[4.4]nona-1,3,6,8-tetraenid (**144**), welches durch Umsetzung von $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ mit zwei Äquivalenten des Dilithiobutadiens **5** erhalten wird, wurde bisher nicht untersucht.^[394] Das Cyclovoltammogramm von **144** gemessen in THF zeigt eine irreversible Oxidation bei -0.35 V und keine für Borole typische reversible Reduktionswelle zwischen -1.6 und -2.0 V (Abbildung 56).^[85]

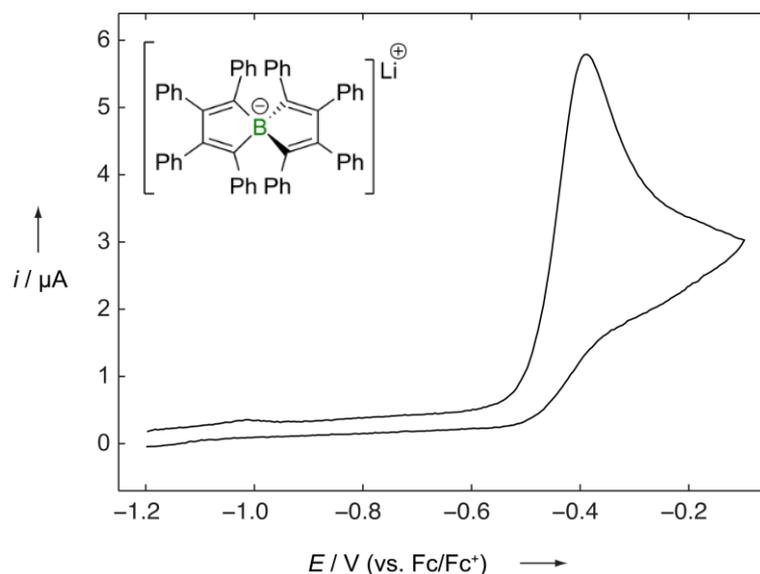
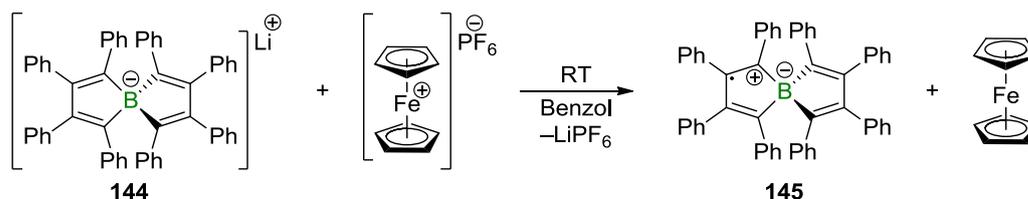


Abbildung 56. Experimentelles Cyclovoltammogramm des Spiroboratsalzes **144** gemessen in THF/0.1 M $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV/s . Formale Potentiale: $E_{\text{pa}} = -0.35 \text{ V}$.

Um die Oxidation auch präoperativ durchzuführen, wurde **144** in einer äquimolaren Reaktion mit dem Einelektronenoxidationsmittel Ferroceniumhexafluorophosphat in Benzol umgesetzt (Schema 67). Bei Zugabe des Eisen(III)-Salzes ist ein sofortiger Farbumschlag der zuvor gelben Lösung über braun nach dunkelgrün zu beobachten. Es wird außerdem die Bildung von einem farblosen Feststoff beobachtet, bei dem es sich vermutlich um Lithiumhexafluorophosphat handelt. Nach dem Entfernen der Nebenprodukte FeCp_2 und $\text{Li}[\text{PF}_6]$ konnte das Oxidationsprodukt **145** als amorpher, grüner Feststoff bzw. als rote, kristalline Nadeln erhalten werden.



Schema 67. Darstellung des Radikals **145** durch Oxidation des Spiroboratsalzes **144** mit $[\text{Fc}][\text{PF}_6]$.

Der Reaktionsverlauf wurde mittels ^{11}B - und ^1H -NMR-Spektroskopie überwacht. Die Resonanz des Boratsalzes **144** im ^{11}B -NMR Spektrum bei -1.4 ppm verschwindet im Verlauf der Reaktion und bei Reaktionsende wird kein Signal mehr beobachtet. Im ^1H -NMR-Spektrum kann neben der Bildung von Ferrocen durch das Erscheinen des charakteristischen Singulett bei 4.01 ppm (in C_6D_6) ebenfalls das Verschwinden der Signale der aromatischen Protonen der Phenylringe von **144** detektiert werden.

Das Ausbleiben von NMR-Resonanzen für **145** gab erste Hinweise darauf, dass es sich dabei um eine radikalische Spezies handelt und ESR-Messungen bestätigten diese Vermutung. In Abbildung 57 ist das aufgenommene ESR-Spektrum von **145** gezeigt.

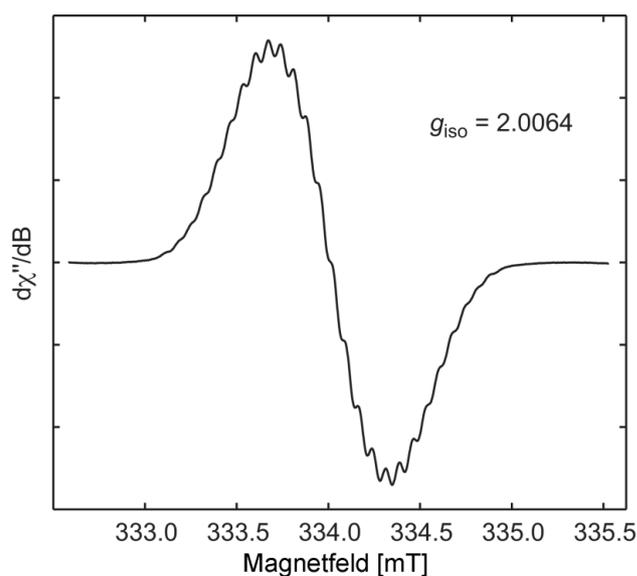


Abbildung 57. Experimentelles ESR-Spektrum von **145** gemessen in Benzol bei Raumtemperatur.

Es weist eine durch die Anwesenheit des Boratoms verbreiterte Resonanz bei $g_{\text{iso}} = 2.0064$ auf, die wahrscheinlich durch Hyperfeinkopplungen zu den Phenylprotonen überlagert ist. Wie für das Boratsalz **144** vorausgesagt, sollte auch bei **145** eine Delokalisierung der π -Elektronendichte über beide Fünfringe möglich sein. Das Radikal kann außerdem noch über die peripheren Phenylsubstituenten hinweg konjugiert sein. Mögliche Resonanzstrukturen sind in Abbildung 58 gezeigt.

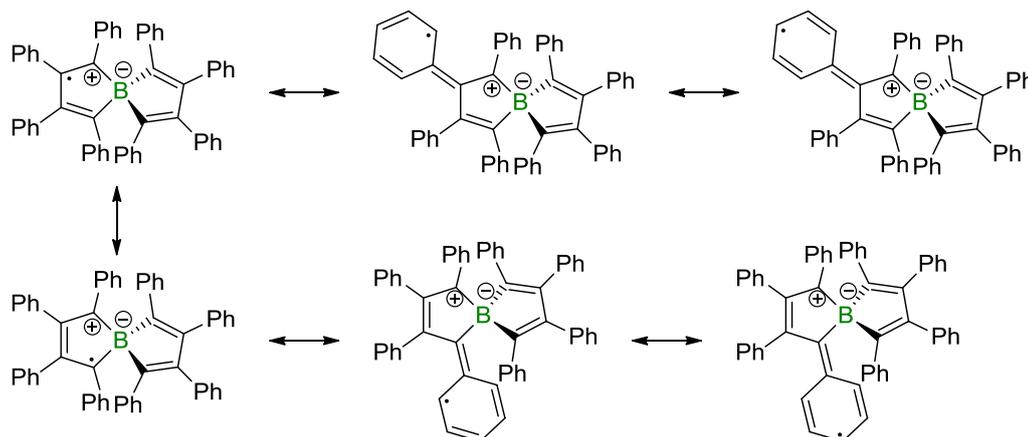


Abbildung 58. Mögliche mesomere Grenzstrukturen der Verbindung **145**. Das Radikal kann neben dem Spirocyclus auch über die peripheren Phenylringe delokalisiert sein.

Die Röntgenbeugung an Einkristallen von **145** bestätigte die Bildung einer nach außen elektronisch neutralen Spezies, da kein Gegenion gefunden wurde (Abbildung **59**). Analog zum Boratsalz **144** wird ein Spirocyclus gefunden, dessen Zentralatom ein vierfach koordiniertes Boratom ist.^[394] Die beiden planaren BC_4 -Ringe (durchschnittliche Abweichung der Atome aus der Ebene: 0.04 bzw. 0.05 Å) stehen in einem Winkel von $79.0(1)^\circ$ zueinander und weisen somit einen um mehr als 10° kleineren Torsionswinkel auf als in **144** (89.7°).

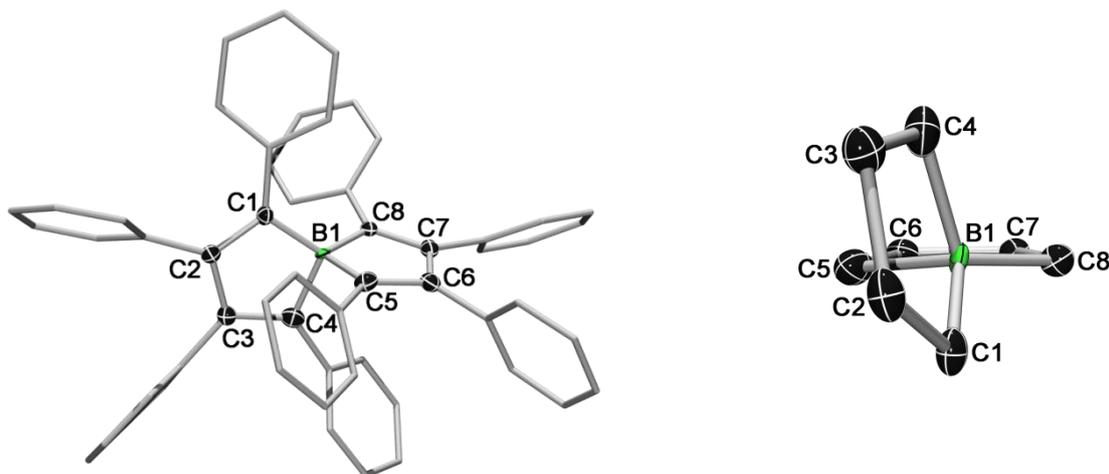


Abbildung 59. Links: Molekülstruktur von **145** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Phenylsubstituenten nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Für Bindungslängen und -winkel siehe Tabelle **9**. Rechts: Blick auf die BC_4 -Ebenen in **145**.

Durch diese Verzerrung bleibt die idealisierte D_{2d} -Symmetrie von **144** nach Oxidation zu **145** nicht erhalten, was auch anhand des unterschiedlichen Bereiches der Winkel um das Boratom zu erkennen ist (**145**: $96.4 - 121.2^\circ$; **144**: $99.1 - 116.6^\circ$) (Tabelle **9**). Die BC_4 -Ringe sind jedoch nicht nur gegeneinander verdreht, sondern weisen im Gegensatz zu **144** deutlich unterschiedliche Winkel zwischen $C1-B1-C8$ und $C4-B1-C5$ bzw. $C1-B1-C5$ und $C4-B1-C8$ auf, was zu einer unsymmetrischen Verkipfung der Ringebenen führt (Abbildung **59**, Tabelle **9**).

Tabelle 9. Bindungslängen und geometrische Parameter des Boratsalzes **144** und des strukturell verwandten Radikals **145** im Vergleich.

Bindungslänge [Å]	145	144 ^[394]	Bindungswinkel [°]	145	144 ^[394]
B1–C1	1.501(4)	1.627(2)	C1–B1–C4	102.7(3)	100.1(2)
B1–C4	1.590(4)	1.637(2)	C1–B1–C5	117.6(3)	115.3(2)
B1–C5	1.561(5)	1.623(2)	C1–B1–C8	121.2(3)	112.2(2)
B1–C8	1.489(4)	1.635(2)	C4–B1–C5	96.4(2)	116.6(2)
C1–C2	1.388(4)	1.368(2)	C4–B1–C8	113.1(3)	114.3(2)
C2–C3	1.426(4)	1.481(2)	C5–B1–C8	103.3(3)	99.1(2)
C3–C4	1.438(5)	1.365(2)	B1–C1–C2	109.9(3)	107.9(2)
C5–C6	1.441(5)	1.363(2)	C1–C2–C3	111.0(3)	112.0(2)
C6–C7	1.438(5)	1.480(2)	C2–C3–C4	109.9(3)	111.8(2)
C7–C8	1.395(4)	1.365(2)	C3–C4–B1	105.6(3)	108.0(2)
Torsionswinkel der BC ₄ -Ringe [°]	145	144 ^[394]	B1–C5–C6	106.0(3)	109.2(2)
	79.0(1)	89.7	C5–C6–C7	109.3(3)	111.4(2)
Ø Abweichung d. BC ₄ -Atome v. d. Planarität [Å]	145	144 ^[394]	C6–C7–C8	109.9(3)	111.5(2)
	0.05	0.02	C7–C8–B1	110.0(3)	108.6(2)

Durch die Oxidationsreaktion wird eine Verkürzung der B–C-Bindungen beobachtet, die im Durchschnitt bei etwa 0.1 Å liegt (**145**: $\bar{\varnothing}_{B-C} = 1.535$ Å; **144**: $\bar{\varnothing}_{B-C} = 1.631$ Å). Auffällig ist auch, dass im Gegensatz zu **144** in **145** keine alternierenden Doppelbindungen in den BC₄-Ringen mehr vorliegen. Stattdessen wird zwischen den ehemaligen C=C- und C–C-Bindungen allgemein eine Angleichung beobachtet. Beträgt der Unterschied dieser Bindungslängen in **144** im Durchschnitt noch 0.15 Å, verkleinert er sich in **145** auf 0.05 Å. Außerdem wechseln sich kürzere (C=C) und längere (C–C) Bindungen nicht wie in **144** zwischen C1 und C4 bzw. C5 und C8 ab, sondern es werden von C1 nach C4 bzw. von C8 nach C5 zunehmende Bindungsabstände von etwa 1.39 Å bis 1.44 Å beobachtet. Diese Unterschiede in den strukturellen Parametern weisen auf die unterschiedliche elektronische Struktur von **144** und **145**.

Die Phenylsubstituenten sind, analog zu **144**, in **145** propellerartig um die beiden BC₄-Ringe des Spirocyclus angeordnet. Es fällt jedoch auf, dass der Phenylring an C1 nur um 30.2° aus der B1–C1–C2–C3–C4 heraus gedreht ist, während die anderen Phenylsubstituenten Torsionswinkel zwischen 43–69° aufweisen. Ursachen dafür könnten zum einen Packungseffekte im Kristall oder die Delokalisation des Radikals über das π -System von **145** sein (vgl. Abbildung 58).

Erste Ergebnisse von DFT-Rechnungen auf B3LYP/6–311G* Niveau, die von *Dr. Alfredo Vargas* durchgeführt wurden, beleuchten die elektronische Struktur von **145** genauer. In Abbildung 60 sind das niedrigste, einfach besetzte Molekülorbital (SOMO) sowie zwei weitere Molekülorbitale (SOMO-1, SOMO-4) dargestellt. Es zeigt sich, dass das SOMO und das SOMO-1 hauptsächlich am C₄-Rückgrat von **145** lokalisiert sind und dass das Boratom weder am einen noch am anderen

beteiligt ist. Das SOMO-4 wird hingegen durch ein p-Orbital am Boratom repräsentiert, welches mit den benachbarten Kohlenstoffatomen Bananenbindungen ausbildet. Es muss jedoch erwähnt werden, dass die strukturellen Parameter der in der Gasphase optimierten Struktur deutlich von denen im kristallinen Festkörper gefundenen abweicht (vgl. Kap. V, Abbildung 64). Vor allem die B-C-Bindungen erscheinen hier länger (\varnothing 0.15 Å) und es wird eine deutlich symmetrischere Molekülstruktur mit alternierenden C-C-Einfach- und -Doppelbindungen beobachtet.

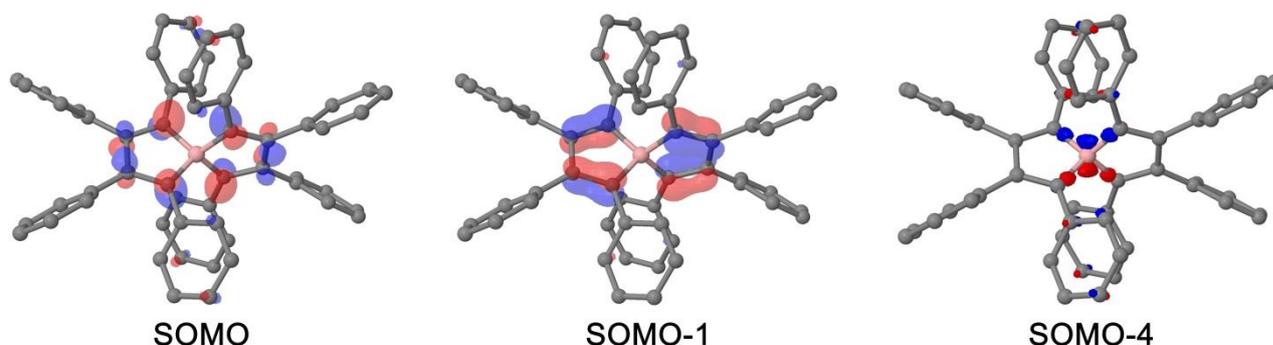


Abbildung 60. Berechnete Molekülorbitale (SOMOs) von Radikal **145** in der Gasphase auf B3LYP/6-311G* Niveau.

Das aufgenommene, qualitative UV-Vis-Absorptionsspektrum von **145** ist in Abbildung 61 abgebildet. Es unterscheidet sich sehr deutlich von dem der Ausgangsverbindung **144**, die ein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max} = 365$ nm zeigt.^[394] Radikal **145** hingegen weist neben Banden in diesem Bereich ($\lambda_{\max} = 327.5, 357.0$ nm), weitere Übergänge bei niedrigeren Energien bis hin zum nahen IR-Bereich auf ($\lambda_{\max} = 463.0, 568.0, 603.5, \sim 720.0$ nm) wobei die Banden zwischen 500-900 nm eine deutlich geringere Intensität im Vergleich zu denen zwischen 300-500 nm besitzen.

Das Radikal **145** weist in Lösung und im amorphen Feststoff eine dunkelgrüne Farbe auf, während es im kristallinen Zustand rote Nadeln bildet. Vermutlich wird durch die rigide Anordnung im Kristall das π -System, über das das ungepaarte Elektron sonst delokalisiert ist, verkleinert und es wird deswegen energiereicheres, grünes Licht (400-500 nm) durch die elektronische Anregung absorbiert. Die Kristalle erscheinen deshalb rot. Die Einschränkung der Delokalisation könnte entweder darin begründet sein, dass nur noch eine Hälfte der Spiroeinheit für die Konjugation zur Verfügung steht, oder dass die Phenylsubstituenten in der Peripherie nicht mehr die Möglichkeit haben, in einer Ebene mit dem jeweiligen BC_4 -Ring zu stehen. In Lösung bzw. im amorphen Feststoff wird die Fernordnung der Moleküle aufgehoben, und das konjugierte System vergrößert sich. Die Anregung ist nun schon mit energieärmerem, rotem Licht (600- 900 nm) möglich und **145** erscheint grün. Über die Unterschiede im Absorptionsverhalten in Lösung und im Festkörper, sowie die Natur der beobachteten Übergänge von **145** könnten Festkörper-UV-Vis-NIR-Spektroskopie sowie DFT-Rechnungen näheren Aufschluss geben.

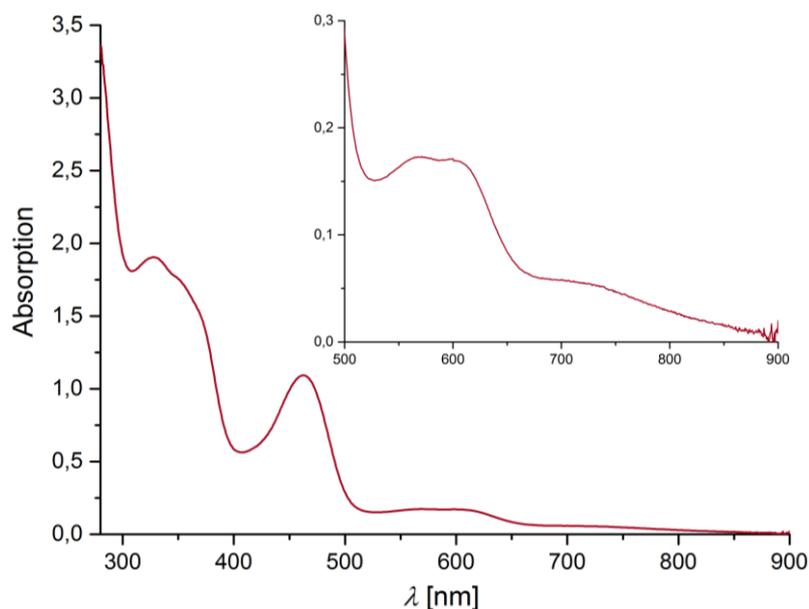


Abbildung 61. Qualitatives UV-Vis-Absorptionsspektrum von **145** gemessen in Benzol. Die Einblendung zeigt den Bereich zwischen 500 und 900 nm im Detail.

Für Aryl-, Alkynyl- oder Alkylorganoborate der allgemeinen Form BR_4^- ist bekannt, dass durch deren Oxidation C–C-Kupplungsprodukte gebildet werden können.^[395-398] Diese Methode kann zum Beispiel für die Darstellung von disubstituierten Alkinen oder Biarylen verwendet werden.^[399-401] Bei der mit **144** verwandten spirocyclischen Boratverbindung **146**, bei der die peripheren Phenylsubstituenten durch zwei annelierte Benzolringe ersetzt sind und somit einer vom Borafluoren abgeleiteten Boratspezies entspricht, wird jedoch beobachtet, dass durch Oxidation beispielsweise mit Ce(IV)- oder Fe(III)-Salzen der Spirocyclus aufgegeben wird.^[395] Die Atome C1 und C8 werden dabei durch eine C–C-Kupplungsreaktion verknüpft. Solche offenkettigen Oxidationsprodukte werden in der in Schema **67** gezeigten Reaktion nicht beobachtet, sondern ausschließlich das stabile, zwitterionische Radikal **145** isoliert.

III. ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktivität von Borolen gegenüber verschiedenen 1,3-dipolaren Reagenzien untersucht und im Zuge dessen eine Reihe von bislang unbekanntem Reaktionspfaden beobachtet.

Es konnte bestätigt werden, dass die Reaktion von Borolen mit organischen Aziden in der Regel zur Bildung von 1,2-Azaborininen durch Ringerweiterung unter Distickstofffreisetzung führt. Dies wurde anhand einer Reihe von Beispielen bestätigt (Schema **68**, Reaktion 1).

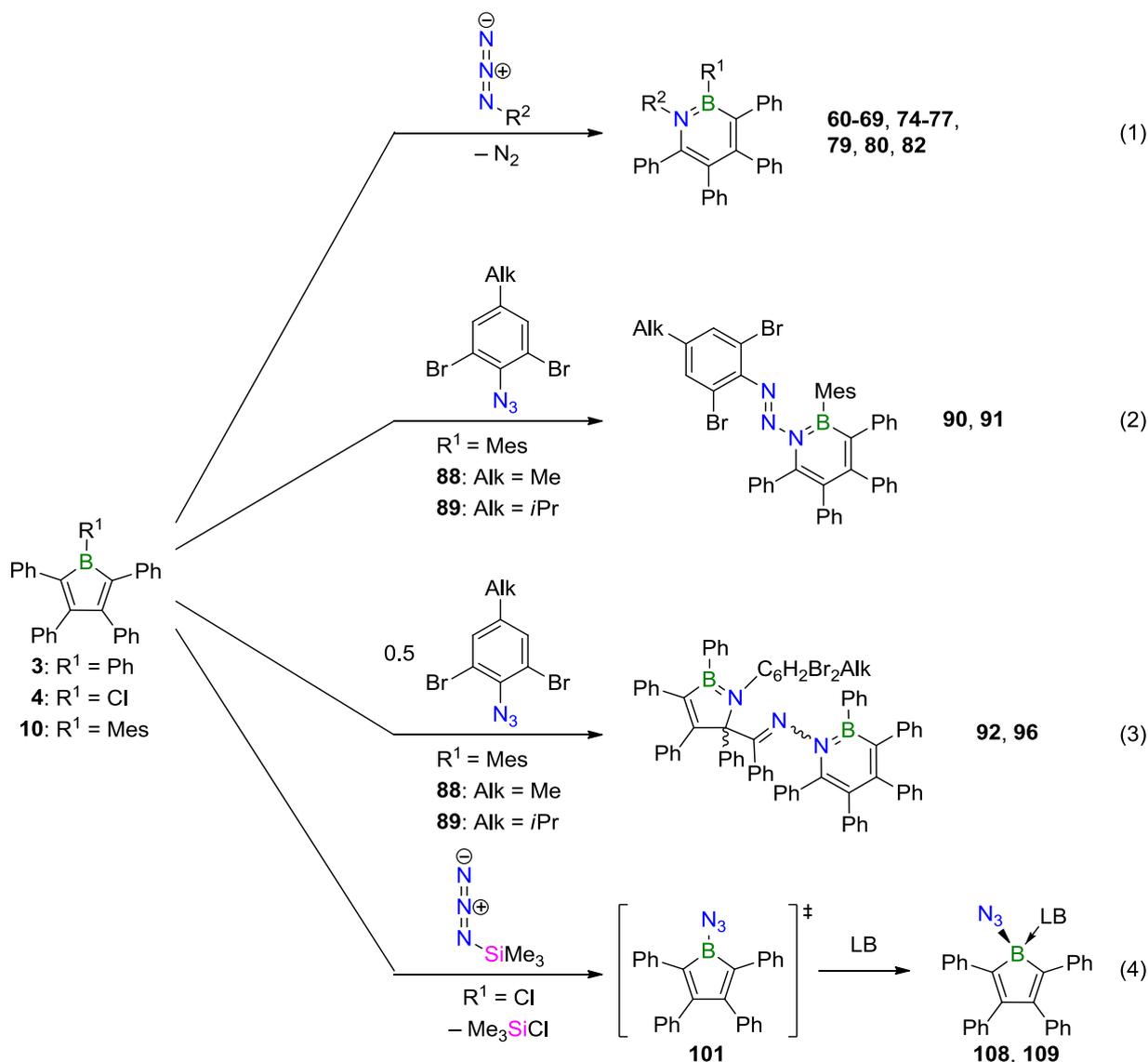
So wurden zum einen drei weitere N-Trimethylsilyl-substituierte 1,2-Azaborinine (**60**: $R^1 = 4\text{-}t\text{Bu-Ph}$, $R^2 = \text{SiMe}_3$; **61**: $R^1 = 2\text{-Thienyl}$, $R^2 = \text{SiMe}_3$; **62**: $R^1 = 2\text{-Me}_3\text{Si-Thienyl}$, $R^2 = \text{SiMe}_3$) synthetisiert und es wurde gleichzeitig gezeigt, dass auch Heteroaryl-substituierte Borole diese Art von Reaktivität aufweisen. Zum anderen konnten erstmals auch Arylazide für die Ringerweiterung eingesetzt und die ersten Vertreter von perarylierten 1,2-Azaborininen synthetisiert werden (**63**: $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{Ph}$; **64**: $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{Mes}$; **65**: $R^1 = 4\text{-}t\text{Bu-Ph}$, $R^2 = 4\text{-}i\text{Pr-Ph}$; **66**: $R^1 = \text{Mes}$, $R^2 = 4\text{-}i\text{Pr-Ph}$; **69**: $R^1 = 2\text{-Me}_3\text{Si-Thienyl}$, $R^2 = 4\text{-}i\text{Pr-Ph}$; **74**: $R^1 = 4\text{-}t\text{Bu-Ph}$, $R^2 = 4\text{-}i\text{Pr-Ph}$, $\text{C}_4\text{Ph}_4 = \text{C}_4\text{Tol}_4$). Neben Alkylsubstituenten toleriert dieser Reaktionspfad auch funktionelle Gruppen wie Alkoxyreste und Halogene an der azidgebundenen Arylgruppe (**67**: $R^1 = \text{Mes}$, $R^2 = 4\text{-MeO-Ph}$; **68**: $R^1 = \text{Mes}$, $R^2 = 4\text{-F-Ph}$).

Während elektronenarme Borylazide mit Borol **3** bzw. **10** keine Reaktion zeigten, wurde durch Umsetzung von Borol **3** mit dem elektronenreicheren Diazaborolazid **81** das erste 1,2-Azaborinin mit einem N-ständigen Borsubstituenten dargestellt (**82**: $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{BN}_2(\text{Dipp})_2(\text{CH})_2$). Es konnte außerdem gezeigt werden, dass Diborole und Diazide gleichermaßen für die Synthese von Di-1,2-azaborininen verwendet werden können (**75**: $R^1 = 1,3\text{-Ph}$, $R^2 = \text{SiMe}_3$; **76**: $R^1 = 1,3\text{-Ph}$, $R^2 = \text{Ph}$; **77**: $R^1 = 1,4\text{-Ph}$, $R^2 = \text{Ph}$; **79**: $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = 1,5\text{-Naphtyl}$; **80**: $R^1 = \text{Mes}$, $R^2 = 1,5\text{-Naphthyl}$) und somit prinzipiell Zugang zu polymeren Strukturen besteht.

Die Untersuchung der NMR-spektroskopischen, strukturellen, spektralen und elektrochemischen Eigenschaften der dargestellten 1,2-Azaborinine ließ die Bestimmung von charakteristischen Parametern für die BNC_4 -Heterocyclen zu. Es konnte gezeigt werden, dass diese BN-Isostere von Benzolderivaten strukturelle Ähnlichkeiten mit ihren Kohlenstoffanaloge aufweisen, sich jedoch in ihrem Absorptionsverhalten und ihren elektrochemischen Eigenschaften unterscheiden. Anhand von Reaktivitätsstudien konnte die Stabilität gegenüber Feuchtigkeit und Luft, sowie anderen ausgewählten Reagenzien bestätigt werden. Versuche, aus den perarylierten 1,2-Azaborininen BN-dotierte Hexabenzocoronene durch oxidative Kupplung mittels der Scholl-Reaktion darzustellen, scheiterten aufgrund nicht zielführender Oxidationsprozesse.

Für die besagte Regel wurden auch Ausnahmen gefunden. Wird der sterische Anspruch sowohl des Substituenten am Boratom des Borols als auch der des Azides soweit erhöht, dass nur noch das terminale Stickstoffatom des Azides mit dem Borzentrum reagieren kann, entstehen 1,2-Azaborinin-substituierte Azofarbstoffe (Schema **68**, Reaktion 2). Während die Reaktion von

Mesitylazid mit Mesitylborol (**10**) zum instabilen Azofarbstoff **85** führt, welcher in einer Jacobsen-artigen Reaktion zum Indazol **86** (5,7-Dimethyl-1*H*-indazol) und zum 1-*H*-1,2-Azaborinin **87** (NHBMesC₄Ph₄) zerfällt, konnten durch den Einsatz der *ortho*-bromierten Arylazide **88** und **89** die stabilen 1,2-Azaborinin-substituierten Azoverbindungen **90** (Alk = Me) und **91** (Alk = *i*Pr) dargestellt werden.



Schema 68. Übersicht der beobachteten Reaktionspfade der Umsetzung von verschiedenen Borolen mit verschiedenen organischen Aziden.

Es handelt sich dabei um leuchtend gelbe Verbindungen, die für Azofarbstoffe typische Absorptionsbanden aufweisen. Der Diazosubstituent am 1,2-Azaborinin verändert jedoch die typischen Absorptionseigenschaften des BNC₄-Cyclus. Der Einfluss der Sterik auf die Reaktion wurde durch DFT-Rechnungen bestätigt. Aufgrund der sterischen Überfrachtung wurde bei Bestrahlung mit UV-Licht keine Isomerisierung der *trans*-konfigurierten N=N-Doppelbindung beobachtet. Stattdessen findet die Spaltung der N-N-Einfachbindung unter Bildung von **87** statt.

Die Verbindungen **85**, **90** und **91** stellen BN-Isostere der wichtigen Klasse der Azofarbstoffe dar; sie tragen jedoch auch das Motiv R-N=N-NR'₂, welches für Triazene charakteristisch ist.

Die Reaktion von Pentaphenylborol **3** mit den *ortho*-bromierten Arylaziden **88** und **89** stellt einen Grenzfall dar. Bei der 2 : 1 Reaktion entstehen 1,2-Azaborinine, die am Stickstoffatom über eine Iminbrücke mit einem Azaborol verbunden sind (**92**: R¹ = Ph, Alk = Me; **96**: R¹ = Ph, Alk = *i*Pr; Schema **68**, Reaktion 3). Als Zwischenstufe wird ein Diazoalkanderivat angenommen, dessen endständiges Stickstoffatom, analog zur Bildung der 1,2-Azaborinin-substituierten Azofarbstoffe, in den Borolcyclus eingebunden wird. Bei der äquimolaren Reaktion von **3** mit **89** wurde neben dem besagten 1,2-Azaborinin **96** außerdem die Bildung des Tetrazaborols **97** (BMes(N(2,5-Br₂-4-*i*Pr-Ph)₂N₂) durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

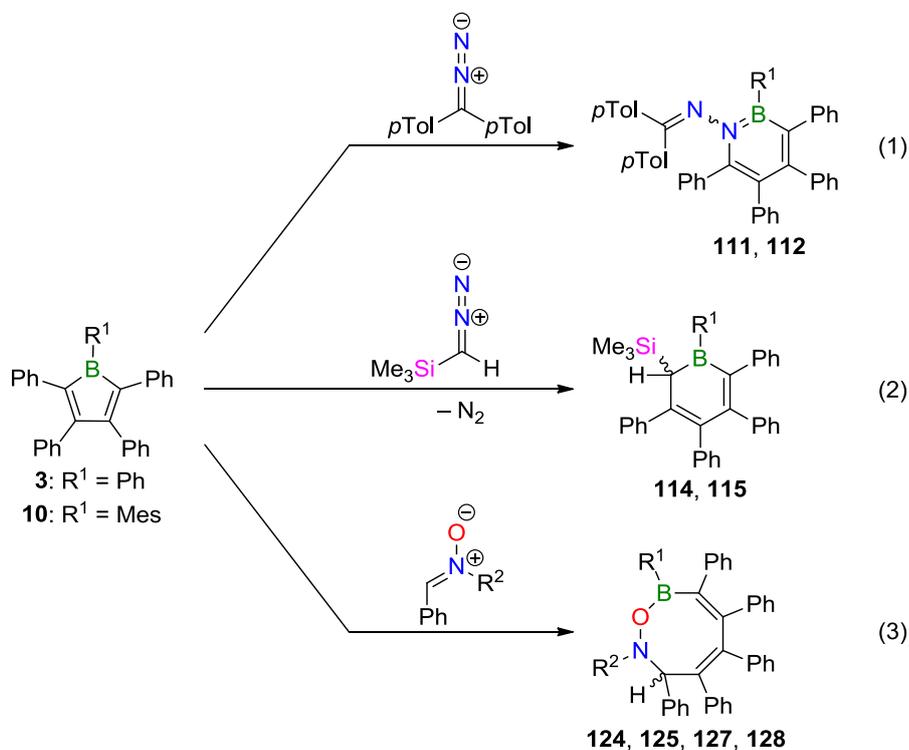
Anhand der Reaktion von Chlorborol **4** mit Trimethylsilylazid wurde ein weiterer Reaktionspfad aufgezeigt und es konnte ein weiteres Beispiel für eine Substitution am Borzentrum dieses Borols gefunden werden (Schema **68**, Reaktion 4). Bei dem dadurch entstehenden Azidoborol **101** handelt es sich um eine selbst bei tiefer Temperatur extrem reaktive Spezies. Nichtsdestotrotz konnte die Bildung von **101** durch Abfangreaktionen und Stabilisierung durch N-aromatische Lewis-Basen in Form der entsprechenden Boroladdukte **108** (LB = Pyridin) und **109** (LB = 4-Picolin) nachgewiesen werden konnte.

Um einen generellen Überblick zu erhalten, wurde neben der Reaktivität von Aziden auch die Reaktivität weiterer 1,3-Dipole gegenüber Borolen untersucht. Für Diazoalkane konnte eine zu den Aziden analoge Reaktivität gefunden werden. Sind die Substituenten am Diazoalkan sterisch anspruchsvoll, wird das γ -Stickstoffatom in den Borolring eingegliedert und es bilden sich 1-Imin-substituierte 1,2-Azaborinine (**111**: R¹ = Ph; **112**: R¹ = Mes). Im Gegensatz zu den 1,2-Azaborinin-substituierten Azofarbstoffen handelt es sich bei diesen Vertretern um farblose Verbindungen (Schema **69**, Reaktion 1). Durch das neue Substitutionsmuster ändern sich weder die strukturellen Parameter im Festkörper noch die elektrochemischen oder spektralen Eigenschaften in Lösung der 1,2-Azaborinineinheit.

Wird ein sterisch weniger anspruchsvolles Diazoalkan verwendet, wird unter N₂-Freisetzung das Kohlenstoffatom des R₂CN₂-Fragments in den Borolring insertiert und es kommt zur Bildung von fünffach-arylierten Boracyclohexa-2,5-dienen (**114**: R¹ = Ph; **115**: R¹ = Mes; Schema **69**, Reaktion 2). Erste im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Untersuchungen zeigen, dass sich diese durch Deprotonierung bzw. Desilylierung zu den entsprechenden Boratabenzolen umsetzen lassen, was durch NMR-Spektroskopie und Einkristallstrukturanalyse bestätigt wurde. Diese Boratabenzolsalze können Ausgangsverbindungen für neue, mehrfach arylierte Boratabenzol-Übergangsmetallkomplexe sein.

Die Umsetzung von Borolen mit verschiedenen Nitronen, bei denen es sich, im Gegensatz zu den linearen Aziden und Diazoalkanen, um gewinkelte 1,3-Dipole des Allyl-Typs handelt, ergab bislang unbekannte, achtegliedrige ONB-haltige Heterocyklen durch Insertion aller drei Atome des Nitronfragments in den Borolring (Schema **69**, Reaktion 3). Wie durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt, nehmen diese sogenannten Oxazaborocine (**124**: R¹ = Ph, R² = Ph; **125**: R¹ = Mes, R² =

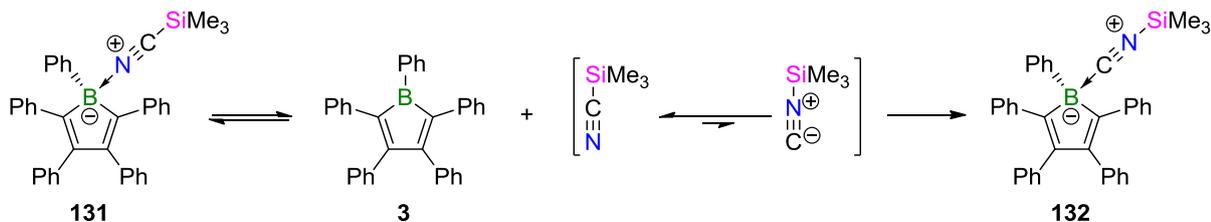
Ph; **127**: R¹ = Ph, R² = *t*Bu; **128**: R¹ = Mes, R² = *t*Bu) im Festkörper eine Wannenstruktur an. Die experimentellen, mechanistischen Studien ergaben, dass die Bildung der Achtringe wahrscheinlich nicht radikalisch, sondern über Intermediate verläuft, deren Bildung auch bei der Borol-Azid-Reaktion zu 1,2-Azaborininen angenommen wird. Trotz des nur dreifach koordinierten Borzentrums weisen die ONB-Cyclen eine hohe Stabilität gegenüber Feuchtigkeit und Luft auf, was sie prinzipiell als Vorläufer für biochemische Wirkstoffe einsetzbar macht.



Schema 69. Übersicht über die Reaktionsergebnisse der Reaktionen von Borolen mit Diazoalkanen und Nitronen.

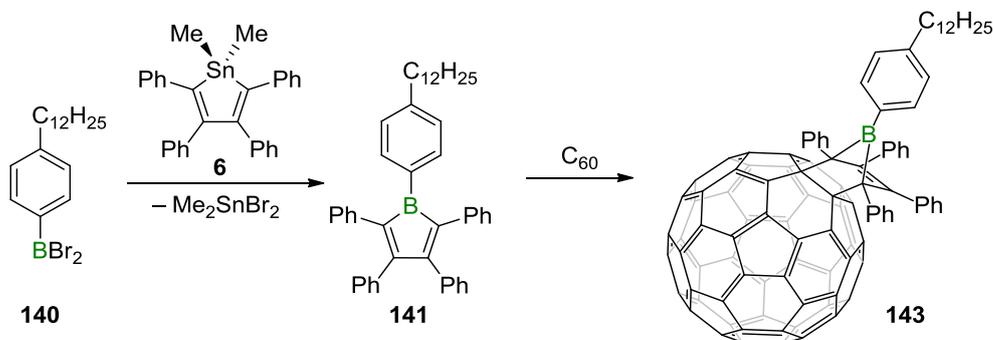
Neben der Reaktivität von ausgewählten 1,3-Dipolen gegenüber Borolen wurde auch die der 1,2-polaren Verbindung Trimethylsilylnitril gegenüber Borol **3** untersucht. Dies ergab, dass sich das Gleichgewicht zwischen dem Nitriladdukt **131** und dem Isonitriladdukt **132** so lange einstellt, bis nur noch das thermodynamisch stabilere Isonitriladdukt **132** vorliegt (Schema **70**). Dieses konnte NMR-spektroskopisch und durch die Festkörperstruktur zweifelsfrei identifiziert werden.

Der Grund für die beobachtete Isomerisierung ist das bekannte Gleichgewicht zwischen Trimethylsilylnitril und seiner Isonitrilspezies. Eine Ringerweiterungsreaktion konnte als Ursache für die Umlagerung des Nitrilfragments durch Vergleichsexperimente mit den Triarylboranen BPh₃ und B(C₆F₅)₃ ausgeschlossen werden. Durch diese Studien wurde gezeigt, dass sich das jeweilige thermodynamisch stabilere Isonitriladdukt umso schneller bildet, desto weniger Lewis-sauer die Borverbindung und je weniger stabil das entsprechende Nitriladdukt ist. Die Reihe der Lewis-Aciditäten, welche vom Triphenylboran über das Borol **3** zum Tris-(pentafluorphenyl)boran steigt, wurde durch diese Experimente bestätigt.



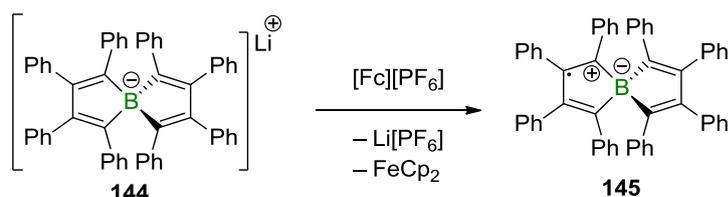
Schema 70. Untersuchtes Gleichgewicht zwischen Borol **3** und Trimethylsilylnitril.

Frühere Studien bezüglich [4+2]-Cycloadditionen von Borolen mit C₆₀ haben gezeigt, dass die geringe Löslichkeit der erhaltenen C₆₀-Derivate zu Problemen bei der spektroskopischen Untersuchung führte. Im Rahmen dieser Arbeit konnte durch den Einsatz des Borols **141**, welches am borständigen Phenylrest einen Dodecylrest trägt und ausgehend von Stannol **6** und dem entsprechenden Boran **140** durch einen Zinn-Bor-Austausch dargestellt wurde, die Löslichkeit des erhaltenen Borol-C₆₀-Cycloadditionsproduktes **143** deutlich erhöht werden. Dies machte die NMR-spektroskopische Untersuchung von **143** möglich (Schema **71**).



Schema 71. Darstellung eines löslichen Borol-C₆₀-Cycloadditionsproduktes durch Einführung eines Dodecylrestes am Borol.

Des Weiteren wurde die Redox-Chemie des auf dem Borolfragment basierenden Spiroboratsalzes **144** untersucht. Durch eine Einelektronenoxidation mit Ferroceniumhexafluorophosphat wurden keine, wie bei Boratsalz-Oxidationen bekannt, C-C-Kupplungsprodukte, sondern das stabile, zwitterionische Spioradikal **145** erhalten (Schema **72**). Dieses wurde durch ESR-Spektroskopie in Verbindung mit anderen Methoden zweifelsfrei als solches identifiziert. Das SOMO ist dabei hauptsächlich am Kohlenstoffrückgrat des Spirocyclus lokalisiert, was durch erste Ergebnisse aus DFT-Rechnungen bestätigt wurde. Durch die Oxidation zum Radikal werden die strukturellen Eigenschaften des Spiorückgrates deutlich beeinflusst.



Schema 72. Synthese eines zwitterionischen Spioradikals auf der Basis des Borolgerütes.

IV. SUMMARY

Within the current thesis, the reactivity of boroles towards a variety of 1,3-dipolar reagents was investigated. A whole set of unprecedented reaction pathways could be illuminated in the course of these studies.

It was confirmed that the reaction of boroles with organic azides leads to the formation of 1,2-azaborinines via ring expansion and concomitant dinitrogen extrusion in general. This was verified on the basis of a variety of examples (Scheme 1, reaction 1).

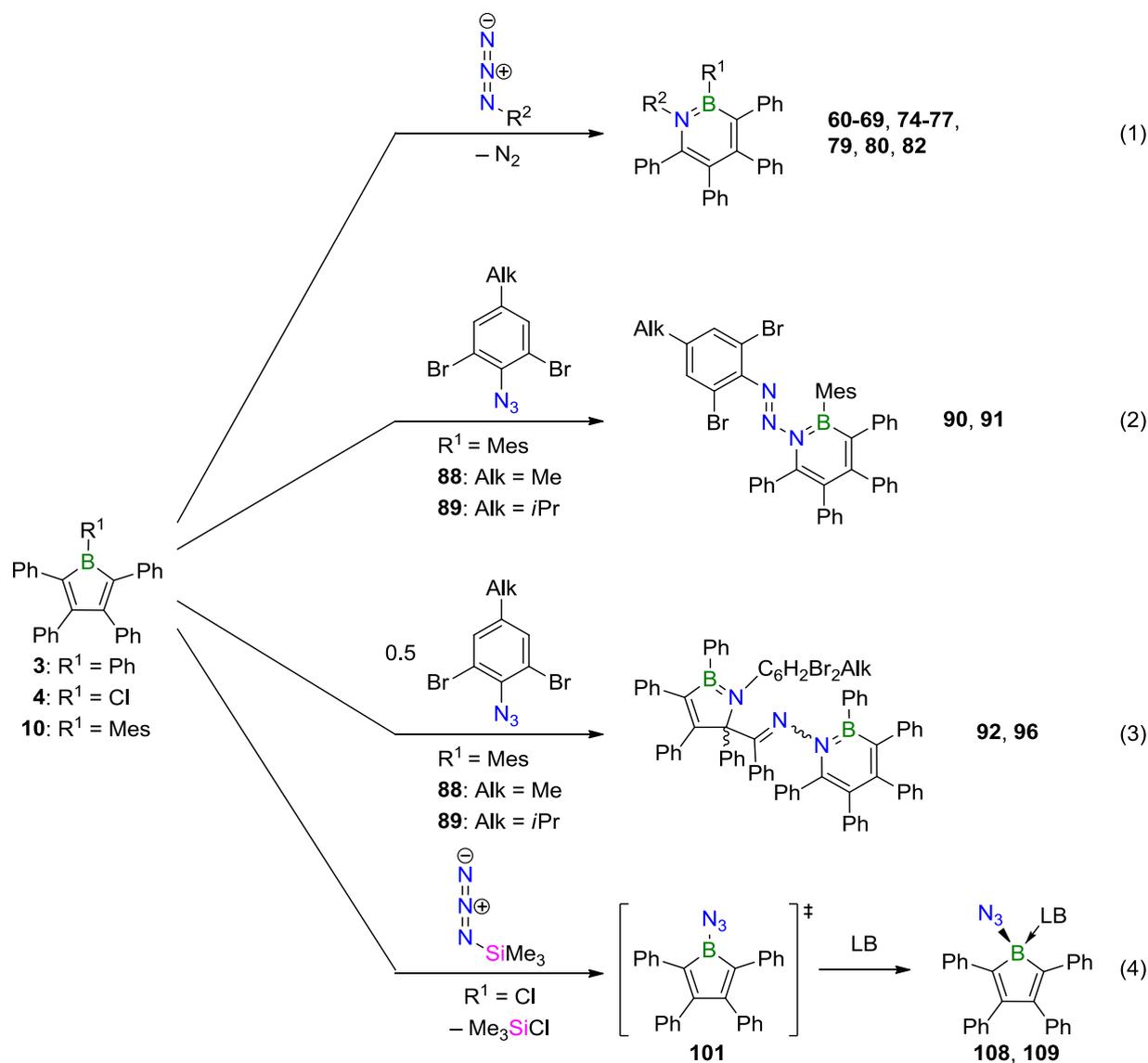
Three new examples of N-trimethylsilyl substituted 1,2-azaborinines (**60**: R¹ = 4-*t*Bu-Ph, R² = SiMe₃; **61**: R¹ = 2-thienyl, R² = SiMe₃; **62**: R¹ = 2-Me₃Si-thienyl, R² = SiMe₃) were synthesized. It was furthermore shown that heteroaryl-substituted boroles also show this kind of reactivity. Aryl azides could also be applied to the ring expansion reaction of boroles resulting in the formation of the first perarylated representatives of 1,2-azaborinines (**63**: R¹ = Ph, R² = Ph; **64**: R¹ = Ph, R² = Mes; **65**: R¹ = 4-*t*Bu-Ph, R² = 4-*i*Pr-Ph; **66**: R¹ = Mes, R² = 4-*i*Pr-Ph; **69**: R¹ = 2-Me₃Si-thienyl, R² = 4-*i*Pr-Ph; **74**: R¹ = 4-*t*Bu-Ph, R² = 4-*i*Pr-Ph, C₄H₄ = C₄tol₄). Besides alkyl substituents, this reaction also tolerates functional groups, such as alkoxy groups or halides at the azide-bound aryl group (**67**: R¹ = Mes, R² = 4-MeO-Ph; **68**: R¹ = Mes, R² = 4-F-Ph).

Whereas electron poor boryl azides do not show any reactivity towards boroles **3** and **10**, respectively, the treatment of **3** with the more electron rich diazaborole azide **81** led to the first 1,2-azaborinine bearing a boron-containing substituent at the nitrogen atom (**82**: R¹ = Ph, R² = BN₂(dipp)₂(CH)₂). In addition, it was shown that both diboroles and diazides alike can be implemented for the synthesis of di-1,2-azaborinines (**75**: R¹ = 1,3-Ph, R² = SiMe₃; **76**: R¹ = 1,3-Ph, R² = Ph; **77**: R¹ = 1,4-Ph, R² = Ph; **79**: R¹ = Ph, R² = 1,5-Naphthyl; **80**: R¹ = Mes, R² = 1,5-Naphtyl), thus providing potentially access to polymeric structures.

The exploration of the NMR spectroscopic, structural, spectral and electrochemical properties of the synthesized 1,2-azaborinines allowed for the determination of characteristic properties of the BNC₄ heterocycles. It could be shown that whereas the BN-isosteres of benzene derivatives exhibit structural resemblance to their carbon analogues, they do however differ in both their UV-vis absorbance and their electrochemical behavior. The 1,2-azaborinines are stable towards moisture and air, as well as towards other selected reagents. Attempts to prepare BN-doped hexabenzocoronenes by oxidative coupling of the perarylated 1,2-azaborinines via Scholl-type oxidative coupling reactions of perarylated 1,2-azaborinines were not successful due to undesired oxidation processes.

However, exceptions to this rule were found. If the steric demand of both the substituent at the boron atom of the applied borole and at the azide are increased to the point that only the terminal nitrogen atom can react with the boron center, 1,2-azaborinine-substituted azo dyes form (Scheme 1, reaction 2). Whereas the reaction of mesityl azide with mesityl borole (**10**) led to the formation of unstable azo dye **85**, which decomposes via a Jacobsen-like reaction to indazole **86**

(5,7-dimethyl-1*H*-indazole) and the 1-*H*-1,2-azaborinine **87** (NHBMesC₄Ph₄), the reaction of the *ortho*-brominated aryl azides **88** and **89** results in stable 1,2-azaborinine-substituted azo compounds **90** (alk = Me) and **91** (alk = *i*Pr).



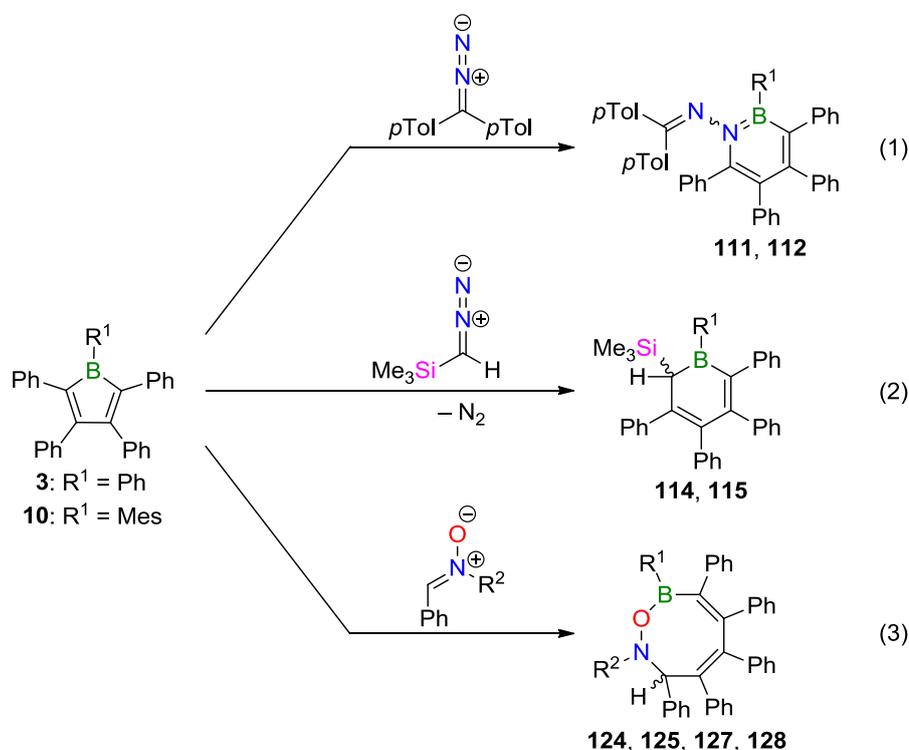
Scheme 1. Overview of the observed reaction pathways of different boroles with a variety of organic azides.

Compounds **85**, **90** and **91** are bright yellow solids that exhibit absorption bands typical for azo dyes, though the diazo bridge at the 1,2-azaborinine changes the characteristic absorption properties of the BNC₄ fragment. The influence of the steric factors on the reaction outcome was confirmed by DFT studies. The isomerization reaction of the *trans*-configured N=N double bond induced by UV irradiation could not be observed due to steric hinderance; instead N-N single bond cleavage was observed with formation of **87**. Compounds **85**, **90** and **91** are both BN-isosteres of the class of azo dyes and also bear the motif R-N=N-NR'₂, which is a characteristic of triazenes.

Reactions of pentaphenyl borole **3** with the *ortho*-brominated aryl azides **88** and **89**, respectively, represent a borderline case. In a 2 : 1 reaction, 1,2-azaborinines form that are linked by an imine bridge at the N atom with an azaborole (**92**: R¹ = Ph, alk = Me; **96**: R¹ = Ph, alk = *i*Pr; Scheme 1, reaction 3). A diazoalkane derivative whose terminal nitrogen atom is introduced to the borole cycle, is proposed as an intermediate, in analogy to the formation of 1,2-azaborinine-substituted azo dyes. In the course of the equimolar reaction of **3** and **89**, the formation of tetrazaborole **97** (BMe₃(N(2,5-Br₂-4-*i*Pr-Ph)₂N₂)) was confirmed by X-ray crystallography in addition to 1,2-azaborinine **96**.

By reaction of chloroborole **4** with trimethylsilylazide an additional reaction pathway was revealed and another example of a substitution reaction at the boron center of this borole was found (Scheme 1, reaction 4). The product is azidoborole **101**, which is an extremely reactive species even at low temperatures. Nevertheless, its existence was proven by its trapping reaction and stabilization through N-aromatic Lewis bases and by isolation of the respective azidoborole adducts **108** (LB = pyridine) and **109** (LB = 4-picoline).

In a more general attempt, the reactivity of other 1,3-dipoles towards boroles was investigated. For diazoalkanes, a reaction pattern analogous to that of azides was found. If the substituents at the diazoalkane are sterically demanding, the γ -nitrogen atom is incorporated into the borole ring, thus forming 1-imine-substituted 1,2-azaborinines (**111**: R¹ = Ph; **112**: R¹ = Mes), which are, in contrast to the 1,2-azaborinine-substituted azo dyes, colorless compounds (Scheme 2, reaction 1). Neither the solid-state structure nor solution electrochemical or UV-vis absorption properties of the 1,2-azaborinine moiety are affected by this particular substituent pattern.

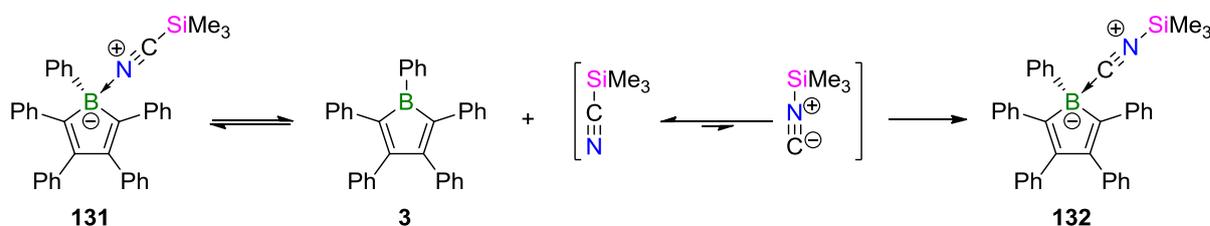


Scheme 2. Overview of the results of the reactions of boroles with diazoalkanes and nitrones.

If a diazoalkane with less steric demand is applied, the carbon atom of the R_2CN_2 fragment is inserted into the borole ring by simultaneous N_2 loss, and fivefold-arylated boracyclohexa-2,5-dienes (**114**: $R^1 = Ph$; **115**: $R^1 = Mes$; Scheme 2, reaction 2) are formed. Initial results of the work carried out show that these boracycles can be deprotonated or desilylated to give the respective boratabenzenes, which was confirmed by both NMR spectroscopy and single-crystal X-ray crystallography. These boratabenzene salts have the potential to serve as starting materials for new, multi-arylated boratabenzene transition metal complexes.

Reactions of boroles with different nitrones, angled 1,3-dipoles of the allyl type in contrast to the linear azides and diazoalkanes, results in hitherto-unknown eight-membered ONB-containing heterocycles by insertion of all three atoms of the nitrone motif into the borole ring (Scheme 2, reaction 3). In the solid state, these so-called oxazaborocines (**124**: $R^1 = Ph$, $R^2 = Ph$; **125**: $R^1 = Mes$, $R^2 = Ph$; **127**: $R^1 = Ph$, $R^2 = tBu$; **128**: $R^1 = Mes$, $R^2 = tBu$) adopt a boat-like structure as confirmed by X-ray crystallography. Experimental mechanistic studies led to the assumption that the formation of the eight-membered rings does not proceed via radicals but via intermediates that are considered to form concomitantly with 1,2-azaborinines by ring expansion of boroles with azides. Despite the the coordination number of the boron center being only three, the ONB-heterocycles feature a high stability towards moisture and air, which makes them particularly interesting as potential precursors for pharmaceuticals.

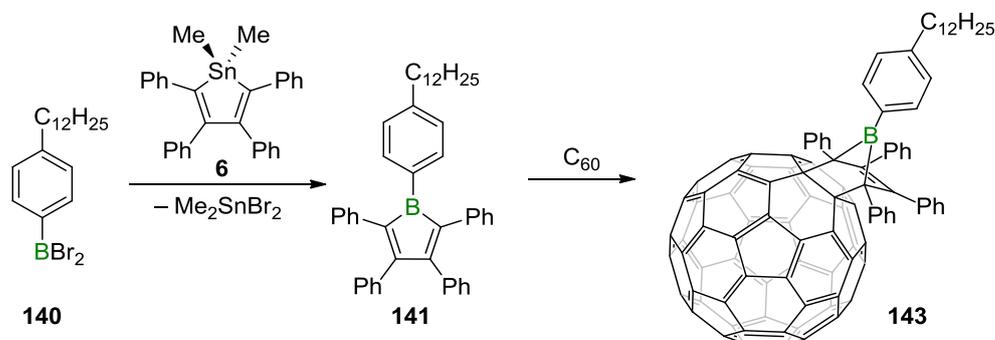
Apart from the reactivity of selected 1,3-dipoles towards boroles, the reactivity of the 1,2-dipolar compound trimethylsilylnitrile towards borole **3** was investigated. The studies revealed that the equilibrium reaction of the nitrile adduct **131** and the isonitrile adduct **132** adjusts until only the thermodynamically more stable isonitrile adduct is exclusively present (Scheme 3). Adduct **132** was unequivocally identified by NMR spectroscopy and by its solid-state structure.



Scheme 3. Investigated equilibrium reaction between borole **3** and trimethylsilylnitrile.

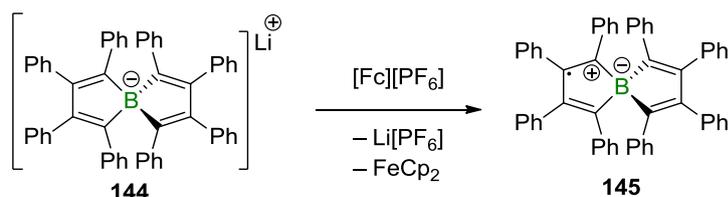
The reason for the observed isomerization could be found in the well-known equilibrium between trimethylsilylnitrile and its isonitrile species. A ring-expansion reaction as a trigger for the rearrangement of the nitrile fragment could be excluded by comparable experiments with the triarylboranes BPh_3 and $B(C_6F_5)_3$. By the means of these studies it was shown that the more rapidly the thermodynamically more stable isonitrile adduct is formed, the lesser the Lewis-acidity of the boron compound and the more stable the respective nitrile adduct is. The sequence of Lewis acidities, which increases from triphenylborane over borole **3** to tris-(pentafluorophenyl)-borane, was confirmed by these experiments.

Previous studies concerning the [4+2] cycloaddition of boroles to C_{60} indicated that the poor solubility of the resulting C_{60} derivatives makes their spectroscopy complicated. The use of borole **141**, which bears a dodecyl residue at the phenyl substituent at the boron center and which was prepared via a tin-boron-exchange reaction of stannole **6** with the respective borane **140**, the solubility of the target C_{60} cycloaddition product **143** was increased by magnitudes and made the investigation of **143** by NMR spectroscopy possible (Scheme 4).



Scheme 4. Synthesis of a soluble borole- C_{60} cycloaddition product by implementation of a dodecyl residue at the borole.

Furthermore, the redox chemistry of the spiroborate salt **144**, which is based on the borole framework, was investigated. By a one-electron oxidation process with ferrocenium hexafluorophosphate no C-C-coupling products, as known for borate salt oxidations, were observed. Instead, the formation of the stable, zwitterionic spiro radical **145** (Scheme 5) was formed, which was unequivocally identified to be this species by EPR spectroscopy in combination with other techniques. The SOMO is mainly located on the carbon backbone of the spirofragment, as confirmed by preliminary results of DFT studies. The oxidation of **144** with formation of the radical **145** notably affects the structure of the spiro backbone scaffold.



Scheme 5. Synthesis of a zwitterionic, spirocyclic radical based on the borole framework.

V. EXPERIMENTELLER TEIL

1. ALLGEMEINE AUSFÜHRUNGEN

1.1. ARBEITSTECHNIKEN

Alle Experimente wurden, falls nicht anders angegeben, aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der Boran- und Borolverbindungen unter einer Atmosphäre von trockenem Argon (Reinheitsstufe 5.0) durchgeführt. Dabei kamen die übliche Schlenk- und Kanülentechnik zum Einsatz oder es wurde in Gloveboxen der Firma *MBraun* bzw. *Innovative Technology* gearbeitet. Die verwendeten Lösungsmittel wurden über geeigneten Trocknungsmitteln getrocknet und destilliert: Toluol und Benzol (Kalium); Pentan, Hexan, Tetrahydrofuran und Diethylether (Natrium-Kalium-Legierung); Dichlormethan (Phosphorpentoxid); d_3 -Chloroform (Calciumhydrid). Die Lösungsmittel wurden entgast und über Molekularsieb (4 Å) unter einer Argonatmosphäre gelagert. Die deuterierten Lösungsmittel d_6 -Benzol, d_8 -Tetrahydrofuran, d_2 -Dichlormethan und d_8 -Toluol wurden durch *freeze-pump-thaw* Zyklen entgast und über Molekularsieb getrocknet. Für Photolyseexperimente wurde eine mit IR-Filtern ausgestattete Hg/Xe-Bogenlampe (500 W, 210–600 nm) der Firma *LOT-Oriel* verwendet.

1.2. ANALYTIK

Die **NMR**-spektroskopische Untersuchung der dargestellten Verbindungen wurde auf NMR-Spektrometern der Firma *Bruker* durchgeführt (Avance 400, Avance 500). Die chemische Verschiebung (δ) ist in ppm, bezogen auf den externen Standard, angegeben (SiMe_4 : ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^{29}Si ; $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$: ^{11}B , MeNO_2 : ^{14}N). Die NMR-Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur (293 K) aufgenommen. Die Zuordnung der Protonen- und Kohlenstoffsignale wurden mit Hilfe zweidimensionaler ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Korrelations-NMR-Spektroskopie (HSQC, HMBC) durchgeführt. Quartäre (C), tertiäre (CH), sekundäre (CH_2) und primäre Kohlenstoffatome wurden mit Hilfe von DEPT135- bzw. 2D - ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Korrelations-NMR-Spektren zugeordnet. Die **UV-Vis**-Absorptionsspektren wurden mit einem UV-Vis-Spektrometer der Firma *Jasco* (JASCO V-660) gemessen. Um Spektren unter einer Argonatmosphäre in der Glovebox aufnehmen zu können, wurde die Messeinheit durch eine Lichtleiteranordnung erweitert. Die verwendeten Küvetten hatten eine Schichtdicke von 1.0 cm. Die Extinktionskoeffizienten wurden durch Verdünnungsreihen und unter Anwendung des Lambert-Beer'schen Gesetzes bestimmt. **Cyclovoltametrische** Messungen wurden unter Argonatmosphäre in der Glovebox auf einem Potentiostat der Firma *Innovative Technology* (Gamry Instruments Reference 600) durchgeführt. Es wurde eine Standardzelle mit Dreielektrodenanordnung unter Einsatz einer Platinscheibe als Arbeitselektrode und einen Platindraht als Gegenelektrode verwendet. Als Referenzelektrode

diente ein Silberdraht, welcher durch eine *Vycor* Spitze abgetrennt ist. Alle Potentiale sind standardmäßig gegen das Potential des Redoxpaars Ferrocen/Ferrocenium durch Verwendung von Ferrocen ($E_{1/2} = -0.532$ V in CH_2Cl_2) als internen Standard angegeben. Als Leitsalz wurde Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat ($[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, 0.1 M) verwendet. Die Messungen der **ESR**-Spektren wurden auf einem X-Band-Spektrometer der Firma *Bruker* (ELEXSYS E580 CW/FT) durchgeführt. **Infrarotspektren** wurden mit einem Infrarotspektrometer der Firma *Jasco* (JASCO FT/IR-6200) aufgenommen. **Massenspektren** wurden mit einem Massenspektrometer der Firma *Agilent Technologies* (GC/MS System: GC 7890A, EI-MS 5975C; GC 7890A, MSD 5975C) aufgenommen. Die hochaufgelösten Elektronenspray-Ionisationsmassenspektren (ESI) wurden auf einem Gerät der Firma *Bruker Daltonik GmbH* (MicroTOF Focus) aufgenommen. Die **Elementaranalysen** wurden mit einem Elementaranalysator der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH* (Vario MICRO Cube) bzw. *EuroVector* (EuroEA3000) mit Vanadiumpentoxid durchgeführt.

1.3. AUSGANGSVERBINDUNGEN

Folgende Verbindungen wurden in Anlehnung an Literaturvorschriften dargestellt:

Azide: Phenylazid, 4-*iso*Propylphenylazid, 4-Methoxyphenylazid, 4-Fluorophenylazid, Mesitylazid und 1,5-Bisazidonaphtalin.^[402] Borole: **3**,^[83] **4**,^[98] **73**,^[403] 1,4-Bis-(2,3,4,5-tetraphenylborolyl)benzol.^[119] Sonstige: **5**,^[81] **6**,^[81] **70**,^[81] **71**,^[404] 1-Brom-4-dodecylbenzol.^[392]

Folgende Verbindungen wurden von Mitgliedern des Arbeitskreises zur Verfügung gestellt:

81, **10**, **110**, **144**, 2,3,4,5-Tetraphenyl-1-(thien-2-yl)-borol, 1-(2-Trimethylsilylthien-4-yl)-2,3,4,5-tetraphenylborol, 1,3-Bis-(2,3,4,5-tetraphenylborolyl)benzol, 1,3,5-Tris(2,3,4,5-tetraphenylborolyl)benzol, 1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol, 1-Cymatrenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol, FeCl_3 , AlCl_3 , Nitromethan, Pyridin, 4-Picolin, IMe, KC_8 , $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, BPh_3 .

Folgende Verbindungen wurden käuflich erworben und wie erhalten eingesetzt:

2,6-Dibromo-4-methylanilin, 2,6-Dibromo-4-isopropylanilin, (Diazomethyl)trimethylsilan (2.0 M in Et_2O), **123**, **126**, Lithiumhydrid, Tetra-*n*butylammoniumchlorid, Tetra-*n*butylammoniumfluorid, Tetramethylammoniumchlorid, DDQ, Dimethylzinndichlorid.

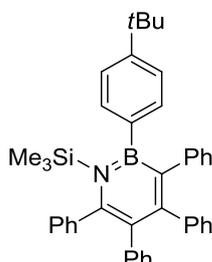
Folgende Verbindungen wurden käuflich erworben und wie beschrieben eingesetzt:

Trimethylsilylazid wurde destilliert und über Molekularsieb getrocknet. Trimethylsilylchlorid wurde durch Destillation absolutiert. Tribromboran wurde über Quecksilber gerührt und durch Vakuum-Transfer von den dabei entstandenen nicht-flüchtigen Bestandteilen getrennt. Trichlorboran wurde als Maßlösung in Hexan eingesetzt (2.1 M). Trimethylsilylnitril wurde über Molekularsieb getrocknet.

1.4. SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG

Synthese verschiedener 1,2-Azaborinine

SYNTHESE VON 60

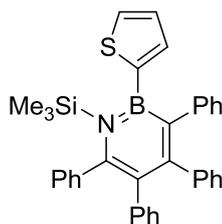


In einem J-Young-NMR-Rohr wird 1-(4-*t*BuPhyl)-2,3,4,5-tetraphenylborol (**73**) (20.0 mg, 40.0 μ mol) in C_6D_6 (0.6 mL) vorgelegt. Bei RT wird Trimethylsilylazid (4.6 mg, 40.0 μ mol) zugegeben. Dabei verfärbt sich die zuvor violette Lösung über rot nach blassgelb. Außerdem ist eine Gasentwicklung zu beobachten. Nach 14 h wird der Ansatz zur Vervollständigung der Reaktion 1 h auf 60 °C erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mit Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum wird das 1,2-Azaborinin **60** als farbloser Feststoff (55%, 13.0 mg, 22.1 μ mol) isoliert.

1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 7.61–7.57 (m, 2H, $tBuC_6H_4$), 7.43–7.38 (m, 2H, C_6H_5), 7.29–7.25 (m, 2H, $tBuC_6H_4$), 7.15–7.12 (m, 2H, C_6H_5), 7.05–6.98 (m, 4H, C_6H_5), 6.97–6.90 (m, 4H, C_6H_5), 6.89–6.84 (m, 1H, C_6H_5), 6.83–6.73 (m, 5H, C_6H_5), 6.70–6.65 (m, 1H, C_6H_5), 6.64–6.59 (m, 1H, C_6H_5), 1.19 (s, 9H, *t*Bu), –0.03 (s, 9H, $Si(CH_3)_3$) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 155.52 (C, 1C, C_4BN), 150.70 (C, 1C, 4-*t*Bu C_6H_4), 149.28 (C, 1C, C_4BN), 144.14 (C, 1C, C_6H_5), 143.59 (C, br, 1C, B–C C_4BN), 141.87 (C, 1C, C_6H_5), 141.46 (C, br, 1C, B–C *t*Bu C_6H_4), 141.15 (C, 1C, C_6H_5), 140.99 (C, 1C, C_6H_5), 135.10 (CH, 2C, 4-*t*Bu C_6H_4), 132.97 (CH, 2C, C_6H_5), 132.82 (CH, 2C, C_6H_5), 131.06 (CH, 2C, C_6H_5), 130.44 (CH, 2C, C_6H_5), 128.18 (C, 1C, C_4BN), 127.83 (CH, 1C, C_6H_5), 127.17 (CH, 2C, C_6H_5), 127.13 (CH, 2C, C_6H_5), 127.09 (CH, 2C, C_6H_5), 126.94 (CH, 2C, C_6H_5), 125.75 (CH, 1C, C_6H_5), 125.58 (CH, 1C, C_6H_5), 124.86 (CH, 1C, C_6H_5), 123.91 (CH, 2C, 4-*t*Bu C_6H_4), 34.57 (C, 1C, *t*Bu), 31.44 (CH₃, 3C, *t*Bu), 6.24 (CH₃, 3C, $Si(CH_3)_3$) ppm.

^{11}B -NMR (128 MHz, C_6D_6): δ = 41.6 (br) ppm.

SYNTHESE VON 61

Zu einer Lösung von 2,3,4,5-Tetraphenyl-1-(thiophen-2-yl)-borol (80.0 mg, 177.6 μmol) in Toluol (3.5 mL) wird bei RT Trimethylsilylazid (20.5 mg, 177.6 μmol) unter Rühren zugetropft. Der Reaktionsansatz wird 1.5 d bei RT und 3 h bei 60 °C gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und der Rückstand mit Hexan (3x 2 mL). Nach dem Trocknen im HV kann 3,4,5,6-Tetraphenyl-2-(thiophen-2-yl)-1-(trimethylsilyl)-1,2-azaborinin (**61**) als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 73% (70.0 mg, 130.2 μmol) isoliert werden. Einkristalle wurden aus einer gesättigten Lösung von **61** in Diethylether bei RT erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.43–7.40 (d, 1H, CH, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$), 7.28–7.25 (m, 2H, CH, C_6H_5), 7.18–7.09 (m, 4H, CH, C_6H_5), 7.03–6.98 (m, 3H, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$, C_6H_5), 6.97–6.93 (m, 1H, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$), 6.89–6.74 (m, 12H, C_6H_5), 0.09 (s, 9H, SiCH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, CD_2Cl_2): δ = 154.85 (C, 1C), 149.49 (C, 1C), 144.55 (C, 1C, B–C), 144.34 (C, 1C), 142.73 (C, 1C, B–C B– $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$), 141.72 (C, 1C), 140.84 (C, 1C), 140.59 (C, 1C), 134.83 (CH, 1C, C_6H_5), 133.15 (CH, 2C, C_6H_5), 132.91 (CH, 2C, C_6H_5), 130.74 (CH, 2C, C_6H_5), 130.33 (CH, 2C, C_6H_5), 130.28 (CH, 1C, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$), 127.93 (C, 1C), 127.92 (CH, 1C, C_6H_5), 127.14 (CH, 1C, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$), 127.11 (CH, 2C, C_6H_5), 127.08 (CH, 2C, C_6H_5), 126.86 (CH, 2C, C_6H_5), 126.67 (CH, 2C, C_6H_5), 125.44 (CH, 1C, C_6H_5), 125.28 (CH, 1C, C_6H_5), 124.94 (CH, 1C, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$), 5.78 (CH_3 , 3C, SiCH_3) ppm.

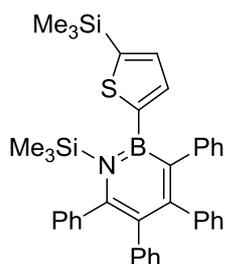
$^{11}\text{B-NMR}$ (160 MHz, CD_2Cl_2): δ = 37.4 (br) ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (79 MHz, CD_2Cl_2): δ = 14.56 ppm.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 338.5 nm (16328 L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$).

CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M [Bu_4N][PF_6]): E_{pa} = +0.79 V.

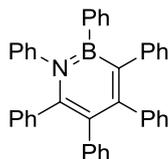
Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{BNSSi}$: C 78.20, H 6.00, N 2.61, S 5.96; gef.: C 78.01, H 6.07, N 2.72, S 5.84.

SYNTHESE VON 62

1-(2-Trimethylsilylthien-4-yl)-2,3,4,5-tetraphenylborol (50.0 mg, 95.7 μmol) wird in Toluol (2.0 mL) vorgelegt. Bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird Trimethylsilylazid (13.0 mg, 95.7 μmol) portionsweise unter Rühren zugegeben. Neben der Gasentwicklung ist ein Farbwechsel der Lösung von violett über rot nach blassgelb zu beobachten. Nach langsamem Auftauen auf RT (3 h) und Rühren für 2 h bei RT und 1.5 h bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird aus Hexan umkristallisiert und mit Hexan (2 x 0.5 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum wird das 1,2-Azaborinin **62** als farbloser Feststoff (51%, 30.0 mg, 49.2 μmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.39\text{--}7.34$ (m, 2H, C_6H_5), $7.22\text{--}7.17$ (m, 4H, C_6H_5), $7.04\text{--}6.86$ (m, 10H, C_6H_5), $6.81\text{--}6.73$ (m, 4H, C_6H_5), $6.73\text{--}6.67$ (m, 1H, $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}$), $6.67\text{--}6.61$ (m, 1H, $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}$), 0.24 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.07 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, C_6D_6): $\delta = 39.6$ (br) ppm.

SYNTHESE VON 63

Bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird eine Lösung von Phenylazid (227 mg, 1.91 mmol) in Toluol (12 mL) portionsweise zu einer Suspension von 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol (800 mg, 1.80 mmol) in Toluol (15 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 2 h auf RT aufgetaut. Währenddessen wird ein Farbumschlag von dunkelblau nach hellgrün sowie Gasentwicklung beobachtet. Innerhalb von 2 h bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ fällt ein hellgelber Niederschlag aus der Lösung aus. Die Suspension wird auf RT abgekühlt. Der Feststoff wird abfiltriert und mit Toluol (3 x 2 mL) und Hexan (3 x 2 mL) gewaschen. **63** wird im HV getrocknet und als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 89% (858 mg, 1.60 mmol) isoliert. Einkristalle wurden aus einer gesättigten Toluollösung von **63** erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.98\text{--}6.77$ (m, 30H, C_6H_5) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ = 154.88 (C, 1C), 146.45 (C, 1C), 145.62 (C, 1C), 144.65 (C, 1C), 143.00 (br, C, 1C, B-C) 141.98 (C, 1C), 141.78 (br, C, 1C, B-C), 140.72 (C, 1C), 138.00 (C, 1C), 133.61 (CH, 2C, C_6H_5), 132.74 (CH, 2C, C_6H_5), 131.94 (CH, 2C, C_6H_5), 131.01 (CH, 2C, C_6H_5), 130.85 (CH, 2C, C_6H_5), 130.22 (CH, 2C, C_6H_5), 127.74 (CH, 2C, C_6H_5), 126.99 (CH, 2C, C_6H_5), 126.88 (CH, 2C, C_6H_5), 126.85 (CH, 2C, C_6H_5), 126.84 (CH, 2C, C_6H_5), 126.68 (CH, 1C, C_6H_5), 126.50 (CH, 2C, C_6H_5), 126.03 (CH, 1C, C_6H_5), 126.00 (C, 1C), 125.97 (CH, 1C, C_6H_5), 125.55 (CH, 1C, C_6H_5), 125.35 (CH, 1C, C_6H_5), 124.36 (CH, 1C, C_6H_5) ppm.

^{11}B -NMR (128 MHz, CD_2Cl_2): δ = 35.0 (br) ppm.

FT-IR (Festkörper): 3057, 3020, 1597, 1554, 1489, 1464, 1441, 1344, 1298, 1236, 1203, 1153, 1113, 1072, 1026, 999, 777, 725, 694, 659, 550 cm^{-1} .

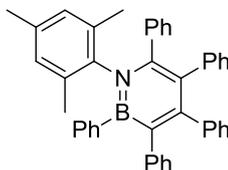
UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 315 nm (17500 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$): E_{pa} = +0.91 V.

EI-MS: m/z = 535 $[\text{M}^+]$.

Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{BN}$: C 89.72, H 5.65, N 2.62; gef.: C 88.71, H 6.06, N 2.28.

SYNTHESE VON 64



Zu einer Lösung von 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol (**3**) (20.0 mg, 45.0 μmol) in C_6H_6 (0.5 mL) wird Mesitylazid (**84**) (6.5 mg, 45.0 μmol) bei RT zugegeben. Nach 2 Tagen bei RT ist die zuvor dunklegrüne Lösung zu einer hellgelben Suspension geworden. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird in Hexan suspendiert (0.5 mL) und mit Hexan gewaschen (2 x 0.5 mL). Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet und aus Benzol (1.0 mL) umkristallisiert. **64** wurde als farbloser Feststoff erhalten (17.4 mg, 30.1 μmol , 67%). Einkristalle wurden durch Diffusion von Hexan in eine gesättigte Lösung von **64** in Benzol erhalten.

^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 7.26–7.22 (m, 2H, C_6H_5), 7.18–7.16 (m, 2H, C_6H_5), 7.10–7.01 (m, 4H, C_6H_5), 7.04–7.01 (m, 2H, C_6H_5), 6.97–6.89 (m, 4H, C_6H_5), 6.88–6.86 (m, 1H, C_6H_5), 6.83–6.77 (m, 5H, C_6H_5), 6.75–6.67 (m, 4H, C_6H_5), 6.65–6.61 (m, 1H, C_6H_5), 6.39–6.36 (m, 2H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 2.15 (s, 6H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 1.75 (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 155.47 (C, 1C, C_4BN), 146.54 (C, 1C, C_4BN), 144.61 (C, 1C, C_6H_5), 144.36 (C, br, 1C, B-C C_4BN), 142.02 (C, 1C, C_6H_5), 141.66 (C, 1C, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 141.12 (C, br, 1C, B-C C_6H_5), 141.07 (C, 1C, C_6H_5), 137.50 (C, 1C, C_6H_5), 136.15 (C, 1C, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 133.92 (C, 2C,

$C_6H_2(CH_3)_3$, 133.49 (CH, 2C, C_6H_5), 132.86 (CH, 2C, C_6H_5), 131.55 (CH, 2C, C_6H_5), 131.22 (CH, 2C, C_6H_5), 130.68 (CH, 2C, C_6H_5), 128.77 (CH, 2C, $C_6H_2(CH_3)_3$), 127.41 (CH, 1C, C_4BN), 127.28 (CH, 2C, C_6H_5), 127.19 (CH, 2C, C_6H_5), 127.18 (CH, 1C, C_6H_5), 127.14 (CH, 2C, C_6H_5), 126.81 (CH, 1C, C_6H_5), 126.74 (CH, 2C, C_6H_5), 126.67 (CH, 2C, C_6H_5), 125.79 (CH, 1C, C_6H_5), 125.43 (CH, 1C, C_6H_5), 124.69 (CH, 1C, C_6H_5), 20.68 (CH_3 , 1C, $C_6H_2(CH_3)_3$), 19.50 (CH_3 , 2C, $C_6H_2(CH_3)_3$) ppm.

^{11}B -NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 35.9 (br) ppm.

FT-IR (Festkörper): 3077, 3054, 3025, 2960, 2913, 2852, 1605, 1578, 1559, 1489, 1460, 1439, 1343, 1293, 1251, 1154, 1133, 1071, 1026, 1011, 984, 911, 853, 843, 771, 718, 696 cm^{-1} .

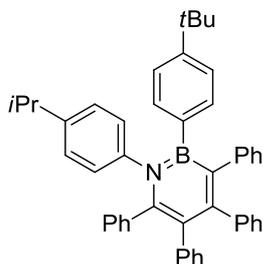
UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 316 nm (19600 L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$).

CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M $[Bu_4N][PF_6]$): E_{pa} = +1.00 V.

EI-MS: m/z = 577.3 $[M^+]$.

Elementaranalyse: ber. (%) für $C_{43}H_{36}BN$: C 89.42, H 6.28, N 2.43; gef.: C 89.03, H 6.39, N 2.30.

SYNTHESE VON 65



Eine Lösung von 1-(4-(*tert*-Butyl)phenyl)-2,3,4,5-tetraphenylborol (**73**) (250 mg, 0.50 mmol) in Toluol (2.0 mL) wird mit einer Lösung von 1-Azido-4-(*iso*-propyl)benzol (80.5 mg, 0.50 mmol) in Toluol (0.75 mL) versetzt. Der Ansatz wird 16 h bei 80 °C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im HV entfernt, das Rohprodukt mit Hexan (2 x 2.0 mL) gewaschen und im HV getrocknet. Man erhält **65** als hellgelben Feststoff (59.5 mg, 93.9 μ mol, 19%). Einkristalle von **65** wurden aus einer gesättigten Toluollösung unter Diffusion von Hexan bei RT erhalten

1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 6.70–6.90 (m, 28H, CH), 2.60–2.70 (sept, 1H, CH(*iPr*)), 1.13 (s, 9H, CH_3 (*tBu*)), 1.02–1.04 (d, 6H, CH_3 (*iPr*)) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ = 154.76 (C, 1C), 148.60 (C, 1C), 146.78 (C, 1C), 146.77 (C, 1C), 144.90 (C, 1C), 143.35 (C, 1C), 142.94 (br, 1C, B–C), 142.14 (C, 1C), 140.91 (C, 1C), 138.44 (br, 1C, B–C), 138.19 (C, 1C), 133.59 (CH, 2C), 132.81 (CH, 2C), 131.94 (CH, 2C), 131.09 (CH, 2C), 130.91 (CH, 2C), 129.96 (CH, 2C), 126.89 (CH, 2C), 126.84 (CH, 5C), 126.81 (CH, 2C), 126.55 (CH, 1C), 125.70 (C, 1C), 125.47 (CH, 3C), 125.26 (CH, 1C), 124.31 (CH, 1C), 123.25 (CH, 2C), 34.41 (C, *tBu*), 33.78 (CH, *iPr*), 31.30 (CH_3 , 3C, *tBu*), 24.00 (CH_3 , 2C, *iPr*) ppm.

¹¹B-NMR (128 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 36.4$ (br) ppm.

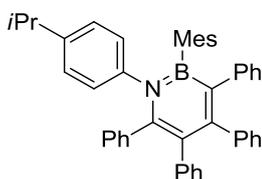
UV-Vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 317.5$ nm (16671 L·mol⁻¹·cm⁻¹).

CV (CH₂Cl₂, 0.1 M [Bu₄N][PF₆]): $E_{pa} = +0.89$ V.

DEI-MS: $m/z = 633$ [M⁺].

Elementaranalyse: ber. (%) für C₄₇H₄₄BN: C 89.08, H 7.00, N 2.21; gef.: C 89.10, H 7.19, N 2.25.

SYNTHESE VON 66



Bei RT wird eine Lösung von 1-Azido-4-isopropylbenzol (26.0 mg, 162 μ mol) in Toluol (0.5 mL) zu einer Lösung von 1-Mesityl-2,3,4,5-Tetraphenylborol·(C₆H₆) (**10**) (91.2 mg, 162 μ mol) in Toluol (2.0 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 2 h bei 80 °C gerührt, wobei ein Farbumschlag von dunkelgrün nach orange und Gasbildung beobachtet wird. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und der gelbe Feststoff in Hexan (1.0 mL) suspendiert. Der Feststoff wird abfiltriert und mit Hexan gewaschen (2 x 1.0 mL). Verbindung **66** wird als farbloser Feststoff isoliert (70.6 mg, 114 μ mol, 71%). Einkristalle wurden durch Diffusion von Hexan in eine konzentrierte Lösung von **66** in Chloroform erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 6.86$ – 6.73 (m, 22H, CH, C₆H₅, C₆H₄iPr), 6.67–6.64 (m, 2H, CH, C₆H₄iPr), 6.41–6.38 (m, 2H, CH, Mes), 2.60 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.90 Hz, CH(CH₃)₂), 2.12 (s, 6H, *o*-CH₃-Mes), 2.03 (s, 3H, *p*-CH₃-Mes), 0.99 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.90 Hz, C(CH₃)₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): $\delta = 153.75$ (C, 1C), 146.58 (C, 1C), 146.04 (C, 1C, C₆H₄iPr), 144.28 (C, 1C), 143.14 (C, 1C, C₆H₄iPr), 142.83 (C, 1C, B-C), 141.74 (C, 1C), 140.65 (C, 1C), 138.92 (C, 1C, B-C, Mes), 138.41 (C, 2C, Mes), 138.08 (C, 1C), 135.49 (C, 1C, Mes), 132.60 (CH, 2C, C₆H₅), 131.66 (CH, 2C, C₆H₅), 131.02 (CH, 2C, C₆H₅), 130.13 (CH, 2C, C₆H₅), 128.12 (CH, 2C, C₆H₄iPr), 126.61 (CH, 2C, C₆H₅), 126.59 (CH, 2C, C₆H₅), 126.58 (CH, 2C, C₆H₅), 126.41 (CH, 2C, C₆H₅), 126.22 (CH, 2C, Mes), 126.06 (CH, 1C, C₆H₅), 125.58 (C, 1C, Mes), 125.23 (CH, 1C, C₆H₅), 124.91 (CH, 2C, C₆H₄iPr), 124.89 (CH, 1C, C₆H₅), 124.05 (CH, 1C, C₆H₅), 33.41 (CH, 1C, CH(CH₃)₂), 23.89 (CH₃, 2C, CH(CH₃)₂), 23.40 (CH₃, 2C, *o*-CH₃-Mes), 21.14 (CH₃, 1C, *p*-CH₃-Mes) ppm.

¹¹B-NMR (160 MHz, CDCl₃): $\delta = 37.2$ (br) ppm.

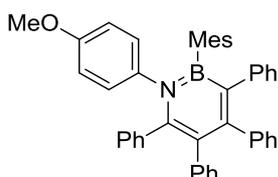
FT-IR (Festkörper): 3076, 3053, 3020, 2970, 2956, 2918, 2867, 1605, 1581, 1554, 1489, 1464, 1441, 1415, 1371, 1338, 1298, 1275, 1232, 1203, 1182, 1159, 1097, 1072, 1059, 1024, 985, 912, 837, 804, 748, 698, 571, 530 cm⁻¹.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 314 nm (15100 L mol⁻¹ cm⁻¹).

CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$): E_{pa} = +1.01, +1.21 V.

HRMS (ESI-TOF, pos. Mod., $\text{H}_3\text{CCN}/\text{CHCl}_3 = 1:1$): ber. für $\text{C}_{46}\text{H}_{43}\text{BN}$: $[\text{M}+\text{H}^+]$ 620.34885; gef.: 620.34953.

SYNTHESE VON 67



Eine Lösung von 1-Azido-4-methoxybenzol (26.4 mg, 180.0 μmol) in Toluol (1 mL) wird bei RT zu einer Lösung von 1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborol· C_6H_6 (**10**) (100.0 mg, 180.0 μmol) in Toluol (1 mL) zu getropft. Neben einem Farbumschlag von dunkelgrün nach hellgelb kann außerdem Gasentwicklung beobachtet werden. Die Lösung wird anschließend 2 d bei RT gerührt und um die Reaktion zu vervollständigen 2 h auf 60 °C erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und der Rückstand wird mit Hexan (3x 1 mL) gewaschen und anschließend im HV getrocknet. 2-Mesityl-1-(4-methoxyphenyl)-3,4,5,6-tetraphenyl-1,2-azaborinin (**67**) kann als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 64% (70.0 mg, 115.2 μmol , 64 %) isoliert werden. Für eine Einkristallanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer Hexan >> CH_2Cl_2 Lösung von **67** bei RT erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 6.93-6.76 (m, 20H, 4x C_6H_5 ; m, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$), 6.45 (m, 2H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 6.40-6.38 (m, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$), 3.57 (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$), 2.17 (s, 6H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 2.07 (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ = 157.3 (C, 1C, C-OCH₃), 154.35 (C, 1C), 147.11 (C, 1C), 144.97 (C, 1C), 142.99 (C, br, 1C, B-C), 142.09 (C, 1C), 140.93 (C, 1C), 139.29 (C, br, 1C, B-C), 139.03 (C, 1C), 138.71 (C, 2C, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 138.33 (C, 1C), 135.99 (C, 1C, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 132.80 (CH, 2C), 131.90 (CH, 2C), 131.04 (CH, 2C), 130.11 (CH, 2C), 129.39 (CH, 2C), 128.67 (CH, 2C), 128.34 (CH, 2C), 128.14 (CH, 2C), 127.95 (CH, 2C), 126.94 (CH, 2C), 126.78 (CH, 2C), 126.66 (CH, 2C), 126.53 (CH, 2C, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 126.46 (CH, 1C), 125.99 (C, 1C), 125.40 (CH, 1C), 125.17 (CH, 1C), 124.31 (CH, 1C), 112.48 (CH, 2C), 55.37 (CH₃, 1C, OCH₃), 23.40 (CH₃, 2C, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 21.12 (CH₃, 1C, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$) ppm.

¹¹B-NMR (128 MHz, C_6D_6): δ = 37.4 (br) ppm.

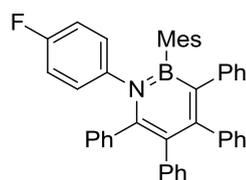
UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 313 nm (16500 L mol⁻¹ cm⁻¹).

CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$): E_{pa} = +1.00, +1.18 V.

EI-MS: $m/z = 607.3 [M^+]$.

Elementaranalyse: ber. (%) für $C_{44}H_{38}BNO$: C 86.98, H 6.30, N 2.31; gef.: C 87.40, H 6.43, N 2.42.

SYNTHESE VON 68



Zu einer Lösung von 1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborol· C_6H_6 (**10**) (100.0 mg, 177.1 μmol) in Toluol (3.0 mL) wird unter Rühren 4-Fluorophenylazid (29.0, 211.5 μmol) unter Rühren zugegeben. Neben einem Farbumschlag der Lösung von dunkelgrün über orange nach blassorange kann nach etwa 5 min auch eine Gasentwicklung beobachtet werden. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wird das Rohprodukt mit Hexan (2 x 3 mL) gewaschen und anschließend im HV getrocknet. 1,2-Azaborinin **68** wird als farbloser Feststoff (86.1 mg, 144.5 μmol , 82%) isoliert.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.21\text{--}7.16$ (m, 2H, CH, C_6H_5), 7.13–7.09 (m, 2H, CH, C_6H_5), 7.01–6.96 (m, 2H, CH, C_6H_5), 6.94–6.88 (m, 4H, CH, C_6H_5), 6.85–6.61 (m, 12H, C_6H_4F , C_6H_5), 6.56 (s, 2H, $C_6H_2(CH_3)_3$), 6.31–6.23 (m, 2H, CH, C_6H_4F), 2.30 (s, 6H, $C_6H_2(CH_3)_3$), 1.95 (s, 3H, $C_6H_2(CH_3)_3$) ppm.

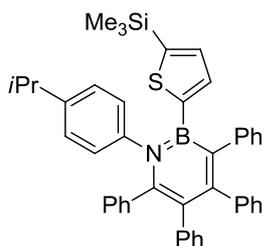
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 160.66$ (d, C, 1C, C_6H_4F), 154.82 (C, 1C, C_4BN), 146.77 (C, 1C, C_4BN), 144.39 (C, 1C, C_6H_5), 143.84 (C, br, 1C, B–C, C_4BN), 141.96 (d, C, 1C, C_6H_4F), 141.90 (C, 1C, C_6H_5), 140.78 (C, 1C, C_6H_5), 138.93 (C, br, 1C, B–C, $C_6H_2(CH_3)_3$), 138.41 (C, 2C, $C_6H_2(CH_3)_3$), 138.20 (C, 1C, C_6H_5), 136.52 (C, 1C, $C_6H_2(CH_3)_3$), 132.82 (CH, 2C, C_6H_5), 131.89 (CH, 2C, C_6H_5), 131.37 (CH, 2C, C_6H_5), 130.47 (CH, 2C, C_6H_5), 130.08 (d, CH, 2C, C_6H_4F), 127.29 (CH, 2C, C_6H_5 , $C_6H_2(CH_3)_3$), 127.27 (CH, 2C, C_6H_5), 127.27 (CH, 2C, C_6H_5), 127.22 (CH, 2C, C_6H_5), 127.20 (CH, 1C, C_6H_5), 126.82 (C, 1C, C_4BN), 126.73 (CH, 1C, C_6H_5), 125.97 (CH, 1C, C_6H_5), 125.60 (CH, 1C, C_6H_5), 125.08 (CH, 1C, C_6H_5), 114.37 (d, CH, 2C, C_6H_4F), 23.62 (CH_3 , 2C, $C_6H_2(CH_3)_3$), 21.21 (CH_3 , 1C, $C_6H_2(CH_3)_3$) ppm.

$^{11}\text{B NMR}$ (128 MHz, C_6D_6): $\delta = 39.4$ (br) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (376 MHz, C_6D_6): $\delta = -115.5$ ppm.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 314 nm (16600 L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$).

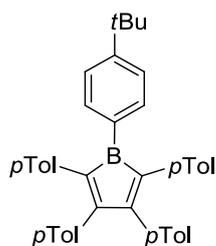
CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M $[Bu_4N][PF_6]$): $E_{pa} = +1.05, +1.24$ V.

SYNTHESE VON 69

In einem J-Young-NMR-Rohr wird zu einer violetten Lösung von 1-(2-Trimethylsilylthien-4-yl)-2,3,4,5-tetraphenylborol (10 mg, 19.1 μmol) in C_6D_6 (0.6 mL) 1-Azido-4-(*iso*-propyl)benzol (3.1 mg, 19.1 μmol) bei RT zugegeben, worauf ein Farbumschlag nach rot-orange beobachtet wird. Der Reaktionsansatz wird für 5 h auf 60 °C erhitzt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wird der Rückstand mit Hexan (2 x 0.5 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen im HV wird **69** als farbloser Feststoff (8.2 mg, 12.5 μmol , 65%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ = 7.29–7.25 (m, 2H, 4-*iPrC}_6\text{H}_4*), 7.14–7.09 (m, 4H, C_6H_5), 7.01–6.94 (m, 6H, C_6H_5), 6.93–6.88 (m, 3H, C_6H_5 , SC_4H_2), 6.85–6.79 (m, 4H, C_6H_5), 6.74–6.64 (m, 6H, C_6H_5 , 4-*iPrC}_6\text{H}_4*), 6.61–6.56 (m, 1H, SC_4H_2), 2.46 (sept, 1H, *iPr*), 0.97 (d, 6H, *iPr*), 0.13 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, C_6D_6): δ = 33.5 (br) ppm.

SYNTHESE VON 72

Zu einer Lösung von 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetratolylstannol (**70**) (600 mg, 1.07 mmol) in Toluol (2.0 mL) wird eine Lösung von Dibrom(4-(*tert*-butyl)phenyl)boran (**71**) (324.8 mg, 1.07 mmol) in Toluol (0.5 mL) gegeben und der Ansatz 23 h bei Raumtemperatur gerührt. Es kann ein Farbumschlag der Reaktionslösung von gelb nach grün beobachtet werden und es bildet sich ein dunkelgrüner Feststoff. Der Feststoff wird abfiltriert, mit Toluol (1 x 2.0 mL) gewaschen und im HV getrocknet. Das Produkt **21** kann als dunkelgrüner Feststoff (323 mg, 0.58 mmol, 58%) isoliert werden. Einkristalle wurden durch Diffusion von Hexan in eine gesättigte Lösung von **72** in Toluol bei RT erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.71–7.69 (m, 2H, C₆H₄tBu), 7.12–7.08 (m, 6H, C₆H₄tBu, C₆H₄CH₃), 6.95–6.92 (m, 8H, C₆H₄CH₃), 6.73–6.71 (m, 4H, C₆H₄CH₃), 2.11 (s, 6H, C₆H₄CH₃), 1.93 (s, 6H, C₆H₄CH₃), 1.07 (s, 9H, tBu).

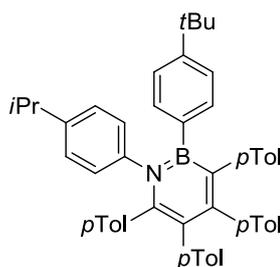
¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ = 162.99 (C, 2C, B–C=C), 156.51 (C, 1C, C₆H₄tBu), 139.76 (C, 2C, B–C=C), 138.35 (CH, 2C, C₆H₄tBu), 137.76 (C, 2C, C₆H₄CH₃), 136.93 (C, 2C, C₆H₄CH₃), 136.61 (C, 1C, C–B, C₆H₄tBu), 135.01 (C, 2C, C₆H₄CH₃), 134.34 (C, 2C, C₆H₄CH₃), 130.45 (CH, 4C, C₆H₄CH₃), 130.16 (CH, 4C, C₆H₄CH₃), 128.89 (CH, 4C, C₆H₄CH₃), 128.45 (CH, 4C, C₆H₄CH₃), 124.56 (CH, 2C, C₆H₄tBu), 35.12 (C, 1C, tBu), 31.05 (CH₃, 3C, tBu), 21.26 (CH₃, 2C, C₆H₄CH₃), 21.24 (CH₃, 2C, C₆H₄CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆): δ = 68.62 (br) ppm.

UV-Vis (Toluol): λ_{\max} = 580 nm.

Elementaranalyse: ber. (%) für C₄₂H₄₁B: C 90.63, H 7.42; gef.: C 90.06, H 7.67.

SYNTHESE VON 74



In einem Schlenkrohr wird 1-(4-(*tert*-Butyl)phenyl)-2,3,4,5-tetratolylborol (**72**) (200 mg, 359 μ mol) in Toluol (2.0 mL) vorgelegt und mit einer Lösung von 1-Azido-4-iso-propylbenzol (57.9 mg, 359 μ mol) in Toluol (1.0 mL) versetzt. Der Ansatz wird für 23 h bei 80 °C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand in Hexan (1.5 mL) suspendiert. Der Feststoff wird filtriert, mit Hexan (20 x 1.0 mL) gewaschen und im HV getrocknet. Das Produkt **74** kann als farbloser Feststoff (69.0 mg, 1.0 μ mol, 28%) isoliert werden. Einkristalle von **74** wurden aus einer gesättigten Hexanlösung bei RT erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 6.87–6.83 (m, 2H), 6.79–6.75 (m, 4H), 6.74–6.61 (m, 18H), 2.65 (sept, ³J_{HH} = 6.88 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 2.12 (s, 3H, C₆H₄CH₃), 2.11 (s, 3H, C₆H₄CH₃), 2.07 (s, 3H, C₆H₄CH₃), 2.06 (s, 3H, C₆H₄CH₃), 1.13 (s, 9H, tBu), 1.02 (d, ³J_{HH} = 6.92 Hz, 6H, CH(CH₃)₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ = 154.97 (C, 1C, C₆H₄tBu), 148.36 (C, 1C), 146.70 (C, 1C, BNC₄), 146.53 (C, 1C), 143.56 (C, 1C), 142.64 (C, br, 1C, B–C), 142.00 (C, 1C), 139.36 (C, 1C), 138.84 (C, br, 1C, B–C), 138.12 (C, 1C), 136.06 (C, 1C), 135.44 (C, 1C), 134.75 (C, 1C), 134.50 (C, 1C), 133.49 (CH, 2C), 133.43 (C, 1C), 132.57 (CH, 2C), 131.76 (CH, 2C), 130.92 (CH, 2C), 130.74 (CH, 2C), 129.97 (CH, 2C), 127.54 (CH, 2C), 127.50 (CH, 4C), 127.46 (CH, 2C), 125.73 (C, 1C, BNC₄), 125.32 (CH, 2C), 123.19 (CH, 2C), 34.40 (C, 1C, tBu), 33.79 (CH, 1C, *i*Pr), 31.31 (CH₃, 3C, tBu), 24.02 (CH₃, 2C, *i*Pr),

21.14 (CH₃, 1C, C₆H₄CH₃), 21.10 (CH₃, 1C, C₆H₄CH₃), 21.07 (CH₃, 1C, C₆H₄CH₃), 21.05 (CH₃, 1C, C₆H₄CH₃) ppm.

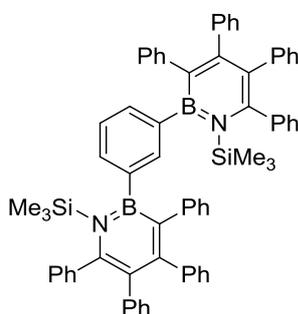
¹¹B-NMR (128 MHz, C₆D₆): δ = 36.8 (br) ppm.

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max}(ε) = 319 nm (17502 L·mol⁻¹·cm⁻¹).

DEI-MS: m/z = 690 [M⁺].

Elementaranalyse: ber. (%) für C₅₁H₅₂BN: C 88.80, H 7.60, N 2.03; gef.: C 88.89, H 7.63, N 1.97.

SYNTHESE VON 75



Eine Lösung von Azidotrimethylsilan (23.4 mg, 203.0 μmol) in Toluol (0.5 mL) wird bei RT zu einer Lösung von 1,3-Bis-(2,3,4,5-tetraphenylboroly)benzol (82.3 mg, 102.0 μmol) in Toluol (2.5 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wird für 5 h bei 80 °C gerührt. Neben einem Farbwechsel von tief grün nach gelb wird eine Gasentwicklung beobachtet. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und der gelbe Feststoff in Hexan (1.0 mL) suspendiert. Der Feststoff wird abfiltriert und mit Hexan (2 x 1.0 mL) gewaschen. Das Produkt **75** wird als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 77% (77.2 mg, 78.6 μmol) isoliert.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.46 (m, 1H, C₆H₄), 7.31–7.26 (m, 4H, C₆H₅), 7.17–7.12 (m, 6H, C₆H₅), 7.02–6.97 (m, 2H, C₆H₄), 6.92–6.87 (m, 4H, C₆H₅), 6.85–6.72 (m, 27H, C₆H₄B₂/C₆H₅), -0.14 (s, 18H, Si(CH₃)₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 154.52 (C, 2C), 148.82 (C, 2C), 143.93 (C, 2C), 142.71 (br, C, 2C, C₆H₄B₂), 142.21 (br, C, 2C, C₄BN), 141.57 (C, 2C), 140.72 (C, 2C), 140.71 (C, 2C), 140.14 (CH, 1C, C₆H₄B₂), 134.38 (CH, 2C, C₆H₅), 132.72 (CH, 4C, C₆H₅), 132.64 (CH, 4C, C₆H₅), 130.78 (CH, 4C, C₆H₅), 130.11 (CH, 4C, C₆H₅), 127.56 (CH, 2C, C₆H₅), 127.33 (C, 2C), 126.74 (CH, 4C, C₆H₅), 126.56 (CH, 4C, C₆H₅), 126.52 (CH, 4C, C₆H₅), 126.36 (CH, 4C, C₆H₅), 125.09 (CH, 2C, C₆H₅), 124.96 (CH, 2C, C₆H₅), 124.83 (CH, 1C, C₆H₄B₂), 124.11 (CH, 2C, C₆H₅), 6.37 (s, ¹J_{Csi} = 58 Hz, CH₃, 6C, Si(CH₃)₃) ppm.

¹¹B-NMR (160 MHz, CDCl₃): δ = 40.4 (br) ppm.

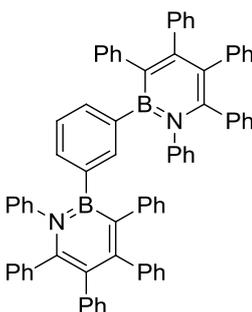
²⁹Si{¹H}-NMR (79 MHz, CDCl₃): δ = 13.9 ppm.

FT-IR (Festkörper): 3076, 3053, 3022, 2995, 2949, 2895, 1599, 1578, 1552, 1489, 1458, 1441, 1329, 1300, 1254, 1207, 1140, 1105, 1070, 1030, 1005, 991, 849, 798, 769, 696 cm^{-1} .

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 335 \text{ nm}$ ($28450 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

HRMS (ESI-TOF, pos. Mod., $\text{H}_3\text{CCN}/\text{CHCl}_3 = 1:1$): ber. für $\text{C}_{68}\text{H}_{63}\text{B}_2\text{N}_2\text{Si}_2$ $[\text{M}+\text{H}^+]$: 985.47159; gef.: 985.47235.

SYNTHESE VON 76

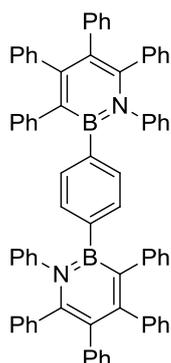


Zu einer Suspension aus 1,3-Bis-(2,3,4,5-tetraphenylboroly)benzol (40.0 mg, $49.4 \mu\text{mol}$) in Benzol (2.5 mL) wird bei RT Phenylazid (30.0 mg, $251.9 \mu\text{mol}$) unter Rühren zugetropft. Der Feststoff löst sich allmählich und die Lösung wird gelb. Es ist außerdem eine Gasentwicklung zu beobachten. Es wird für 3 h bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Nach Abkühlen der Lösung auf RT fällt ein hellgelber Feststoff aus. Dieser wird abfiltriert, mit Hexan gewaschen ($2 \times 0.75 \text{ mL}$) und im HV getrocknet. Das Di-1,2-Azaborinin **76** wird als blaugelber Feststoff (20.3 mg , $20.4 \mu\text{mol}$, 41%) erhalten. Einkristalle wurden durch Diffusion von Hexan in eine gesättigte Lösung von **76** in CH_2Cl_2 erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.96\text{--}6.88$ (m, 12H, C_6H_5), $6.87\text{--}6.76$ (m, 30H, C_6H_5), $6.69\text{--}6.68$ (m, 1H, C_6H_4), $6.67\text{--}6.54$ (m, 8H, C_6H_5), $6.38\text{--}6.34$ (m, 2H, C_6H_4), $6.30\text{--}6.25$ (m, 1H, C_6H_4) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, CD_2Cl_2): Aus Löslichkeitsgründen nicht detektiertbar.

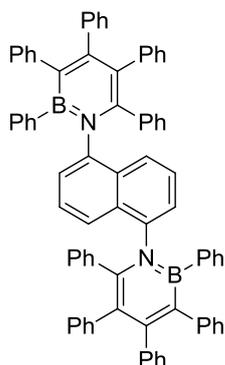
$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, CD_2Cl_2): Kein Signal detektierbar.

SYNTHESE VON 77

Zu einer Suspension aus 1,4-Bis-(2,3,4,5-tetraphenylborolyl)benzol (20.0 mg, 24.9 μmol) in C_6D_6 (0.9 mL) wird bei RT Phenylazid (8.0 mg, 67.2 μmol) zugegeben. Nach 3.5 h bei RT und 15 h bei 80 °C ist aus der gelben Lösung ein hellgelber Feststoff ausgefallen. Dieser wird nach Abkühlen auf RT abfiltriert und aus CH_2Cl_2 bei RT innerhalb mehrerer Monate umkristallisiert. Diese so erhaltenen Einkristalle wurden auch für die Röntgenstrukturanalyse von **77** verwendet. Die Verbindung **77** ist nur sehr schlecht löslich, weswegen das Detektieren von Signalen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht möglich war.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ = 6.94–6.92 (m, 5H, C_6H_5), 6.92–6.90 (m, 11H, C_6H_5), 6.90–6.88 (m, 7H, C_6H_4), 6.80–6.78 (m, 4H, C_6H_4), 6.78–6.76 (m, 5H, C_6H_5), 6.73–6.71 (m, 11H, C_6H_5), 6.70–6.69 (m, 8H, C_6H_5) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, C_6D_6): Kein Signal detektierbar.

SYNTHESE VON 79

Pentaphenylborol **3** (21.1 mg, 47.6 μmol) wird mit 1,5-Diazidonaphthalin (**78**) (5.0 mg, 23.8 μmol) gemischt und mit C_6D_6 (0.7 mL) versetzt. Die Lösung verfärbt sich langsam von blau nach gelb und es ist eine Gasentwicklung zu beobachten. Innerhalb von 2 h bei RT fällt ein farbloser Feststoff aus. Nach weiteren 15 h bei RT wird der Reaktionsansatz zur Vervollständigung der Reaktion für 3 h auf 80 °C erhitzt. Der Feststoff wird bei RT auffiltriert und

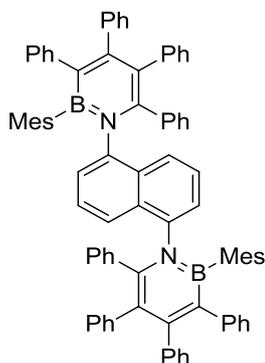
mit Hexan (3 x 0.5 mL) gewaschen. Das Produkt **79** wird als farbloser Feststoff (18.3 mg, 17.5 μmol , 74%) isoliert. Einkristalle wurden aus einer gesättigten Lösung von **79** in CH_2Cl_2 erhalten. Die Verbindung **79** ist nur sehr schlecht löslich, weswegen das Detektieren von Signalen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht möglich war.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.50–7.45 (m, 4H), 7.16–7.10 (m, 8H), 7.01–6.98 (m, 2H), 6.94–6.91 (m, 2H), 6.90–6.62 (m, 32H), 6.58–6.55 (m, 4H), 6.33–6.30 (m, 2H), 6.28–6.24 (m, 2H), 6.23–6.17 (m, 2H) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, CD_2Cl_2): Kein Signal detektierbar.

DEI-MS: m/z = 1043 [M^+].

SYNTHESE VON 80



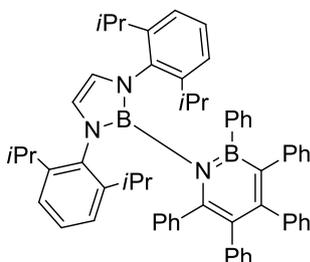
1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborol- C_6H_6 (**10**) (21.0 mg, 37.2 μmol) wird in einem J-Young-NMR-Rohr in C_6D_6 (0.6 mL) vorgelegt und bei RT wird zur dunkelgrünen Lösung 1,5-Diazidonaphthalin (**78**) (4.5 mg, 21.4 μmol) zugegeben. Der Reaktionsansatz wird für 17 h auf 60 °C erhitzt, worauf ein Farbumschlag nach gelb zu beobachten ist. Alle Flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und der Rückstand wird mit Hexan (0.5 mL) und Diethylether (1.0 mL) gewaschen. Das Di-1,2-Azaborinin **80** wird als farbloser Feststoff erhalten (13.4 mg, 11.9 μmol , 56%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.41–7.38 (m, 2H), 7.17–7.15 (m, 2H), 7.04–7.01 (m, 2H), 6.99–6.96 (m, 4H), 6.94–6.90 (m, 2H), 6.90–6.86 (m, 2H), 6.82–6.61 (m, 28H), 6.52–6.50 (m, 2H), 6.39–6.36 (m, 2H), 6.32–6.30 (m, 2H), 6.19–6.15 (m, 2H), 2.33 (s, 6H), 2.07 (s, 6H), 1.17 (s, 6H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ = 154.70 (C, 2C), 147.38 (C, 2C), 144.99 (C, 2C), 143.34 (br, C, 2C, B-C), 142.04 (C, 2C), 142.01 (C, 2C), 140.66 (C, 2C), 139.18 (C, 2C), 138.56 (C, 2C), 136.75 (C, 2C), 135.29 (C, 2C), 133.10 (CH, 2C), 132.41 (CH, 2C), 131.68 (CH, 2C), 131.03 (CH, 4C), 130.95 (C, 2C), 130.82 (CH, 2C), 129.98 (CH, 4C), 129.95 (CH, 2C), 127.05 (CH, 2C), 127.04 (CH, 2C), 126.82 (CH, 2C), 126.76 (CH, 2C), 126.68 (CH, 4C), 126.64 (CH, 2C), 126.58 (CH, 2C), 126.41 (CH, 2C), 126.17 (C, 2C), 125.95 (CH, 2C), 125.93 (CH, 2C), 125.82 (CH, 2C), 125.46 (CH, 2C), 124.37 (CH, 2C), 124.26 (CH, 2C), 123.97 (CH, 2C), 23.68 (CH_3 , 2C), 23.24 (CH_3 , 2C), 21.10 (CH_3 , 2C) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160 MHz, CD_2Cl_2): δ = Kein Signal detektierbar.

SYNTHESE VON 82



2-Azido-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-2,3-dihydro-1,3,2-diazaborol (**81**) (37.0 mg, 86.2 μmol) wird in Benzol (1.5 mL) vorgelegt und unter Rühren eine Lösung von 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol (34.8 mg, 78.3 μmol) in Benzol (2 mL) bei RT portionsweise zugegeben. Nach Rühren für 4 d bei RT wird die Reaktionsmischung 3 h bis zum Sieden erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und der zurückbleibende Feststoff mit Hexan gewaschen (3x 0.8 mL). Nach Umkristallisieren aus Toluol/ Diethylether (1:1) kann das Produkt **82** als farbloser, kristalliner Feststoff (58.4 mg, 69.0 μmol) erhalten werden. Einkristalle konnten durch Diffusion von Hexan in eine gesättigte Benzollösung von **82** erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.28–7.25 (m, 2H), 7.24–7.20 (m, 2H), 7.14–7.10 (m, 2H), 7.09–7.01 (m, 3H), 7.00–6.95 (m, 2H), 6.81–6.71 (m, 6H), 6.70–6.65 (m, 4H), 6.63–6.58 (m, 2H), 6.47 (s, 2H, HC=CH Diazaboroly), 6.44–6.36 (m, 4H), 6.32–6.28 (m, 2H), 6.21–6.16 (m, 2H), 3.48 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.49$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.88 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.62$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.98 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.50$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.96–0.91 (m, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.71 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.60$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): 154.51 (C, 1C), 146.43 (C, 2C, Dipp), 146.21 (C, 2C, Dipp), 145.95 (C, 1C), 145.92 (C, 1C), 142.26 (C, 1C), 141.56 (C, br, 1C, B–C), 141.12 (C, 1C), 140.18 (C, br, 1C, B–C), 139.50 (C, 2C, Dipp), 137.60 (C, 1C), 136.44 (CH, 2C), 132.48 (CH, 2C), 131.97 (CH, 2C), 131.35 (CH, 2C), 130.58 (CH, 2C), 127.65 (CH, 1C), 127.55 (CH, 2C), 127.40 (C, 1C, N–C BNC_4), 127.25 (CH, 1C), 126.84 (CH, 2C), 126.57 (CH, 2C), 126.55 (CH, 2C), 126.49 (CH, 2C), 126.37 (CH, 2C), 125.17 (CH, 1C), 124.56 (CH, 2C, Dipp), 124.46 (CH, 1C), 124.08 (CH, 1C), 124.03 (CH, 2C, Dipp), 120.56 (CH, 2C, HC=CH), 28.92 (CH, 2C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.50 (CH, 2C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 27.0 (CH_3 , 2C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.33 (CH_3 , 2C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.33 (CH_3 , 2C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.77 (CH_3 , 2C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz CD_2Cl_2): δ = 40.32 (br), 22.85 (br) ppm.

$^{14}\text{N NMR}$ (50.7 MHz, CD_2Cl_2): δ = -245.0 (BN_2C_2) ppm.

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 290$ nm (14700 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$), 345 nm (12710 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M [Bu_4N][PF_6]): $E_{\text{pa}} = +0.74, +1.13, +1.45\text{V}$.

DEI-MS: $m/z = 845.1 [M^+]$.

Elementaranalyse: ber. (%) für $C_{60}H_{61}B_2N_3$: C 85.21, H 7.27, N 4.97; gef.: 86.02, H 7.35, N 4.58.

Reaktivitätsstudien der 1,2-Azaborinine

REAKTIVITÄT VON 1,2-AZABORININ 63 GEGENÜBER WASSER, HCL BZW. NITROMETHAN

In einem J-Young-NMR-Rohr wurden jeweils etwa 30.0 μmol von **63** in CDCl_3 gelöst und mit einem Überschuss destilliertem Wasser, konzentrierter Salzsäure (37%ig) oder Nitromethan versetzt. Nach mehreren Tagen bei RT konnte keine Reaktion beobachtet werden. Die ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren blieben unverändert.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.92\text{--}6.75$ (m, 30H, C_6H_5) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, CDCl_3): $\delta = 35.5$ (br) ppm.

REAKTIVITÄT VON 1,2-AZABORININ 63 GEGENÜBER DMAP

In einem J-Young-NMR-Rohr wurde **63** (15.0 mg, 28.0 μmol) in CDCl_3 gelöst und mit DMAP (3.4 mg, 28.0 μmol) versetzt. Nach 4 d bei RT konnte keine Reaktion beobachtet werden. Die ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren blieben unverändert.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.29\text{--}8.20$ (m, 2H, DMAP), 6.92–6.75 (m, 30H, **63**), 6.52–6.45 (m, 2H, DMAP) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, CDCl_3): $\delta = 36.0$ (br) ppm.

REAKTIVITÄT VON 1,2-AZABORININ 63 GEGENÜBER BOROL 3

In einem J-Young-NMR-Rohr wurde **63** (20.0 mg, 37.0 μmol) mit Borol **3** (16.6 mg, 37.0 μmol) gemischt und mit CD_2Cl_2 (0.8 mL) versetzt. Nach 16 h bei RT, und anschließend erhitzen auf 60 °C (5 h) und 80 °C (18 h, in Toluol) konnte keine Reaktion beobachtet werden. Die zur Reaktionskontrolle aufgenommenen ^{11}B -NMR-Spektren blieben unverändert.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 66.6$ (br) , 35.5 (br) ppm.

REAKTIVITÄT VON 1,2-AZABORININ 63 GEGENÜBER FeCl₃ BZW. AlCl₃

In einem J-Young-NMR-Rohr wurden jeweils etwa 30.0 μmol von **63** in CDCl_3 gelöst und mit einem Überschuss FeCl_3 bzw. AlCl_3 versetzt. Dabei verfärbten sich die Lösungen von farblos nach orange bzw. rot.

Für FeCl_3 : $^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, CDCl_3): $\delta = 55.6, 46.5, 30.0$ ppm.

Für AlCl_3 : $^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, CDCl_3): Keine Signale detektierbar.

REAKTIVITÄT VON 1,2-AZABORININ 63 GEGENÜBER *n*-BUTYLLITHIUM

Das 1,2-Azaborinin **63** (15.0 mg, 28.0 μmol) wird in THF (1.5 mL) gelöst und auf -70°C gebracht. Darauf wird *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 28.7 mg, 0.3 mL, 448.4 μmol) unter Rühren zugetropft. Aus der Lösung fällt ein hellgelber Feststoff aus, der sich bei -40°C wieder löst. Nach Rühren über Nacht bei RT werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und das nicht charakterisierbare Produkt als blass orangener Feststoff erhalten.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, THF): $\delta = -4.7$ ppm.

REAKTIVITÄT VON 1,2-AZABORININ 63 GEGENÜBER KC₈

Eine Lösung von 1,2-Azaborinin **63** (15.0 mg, 28.0 μmol) in THF (1.5 mL) wird bei RT zu KC_8 (93.0 mg, 68.8 μmol) gegeben. Die überstehende Lösung verfärbte sich dunkelrot. Nachdem die Suspension für 2.5 h bei RT gerührt hatte, wurde das KC_8 abfiltriert. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im HV entfernt und das unbekannte Produkt als roter Feststoff erhalten. Da in ESR-Experimenten kein Signal detektiert wurde, wird davon ausgegangen, dass kein Radikal gebildet wurde.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, thf-d_8): $\delta = 6.0$ ppm.

VERSUCHE ZUR SCHOLL-REAKTION VON 1,2-AZABORININ 63

FeCl₃ und Nitromethan:

- a) In einem J-Young-NMR-Rohr wird eine gekühlte Lösung (-30°C) aus 1,2-Azaborinin **63** (11.3 mg, 21.1 μmol) in CH_2Cl_2 (0.8 mL) vorgelegt und mit einer Lösung von FeCl_3 (81.8 mg, 50.4 μmol) in Nitromethan (0.5 mL) versetzt. Es ist ein Farbumschlag von hellgelb über rot nach dunkelgrün zu beobachten. Unter Rühren wird der Reaktionsansatz

langsam auf RT gebracht und für 2 h bei RT weitergerührt. Anschließend wird eine gesättigte NaHCO₃-Lösung (15 mL) zugegeben, worauf sich ein brauner Feststoff bildet. Nach dem Ausschütteln mit CH₂Cl₂ (50 mL) und wird die organische Phase über NaSO₄ getrocknet. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt worauf ein orangener Feststoff erhalten wird.

¹¹B-NMR (128 MHz, CDCl₃): $\delta = 46.7, 34.0, 26.5$ ppm. (Reaktionsmischung nach 3 h bei RT)

¹¹B-NMR (128 MHz, CDCl₃): $\delta = 22.0, 19.0$ ppm. (Reaktionsmischung nach 12 h bei RT)

- b) Zu einer Lösung von 1,2-Azaborinin **63** (70.0 mg, 130.8 μ mol) in CH₂Cl₂ (50 mL) wird bei -30 °C eine Lösung von FeCl₃ (509.0 mg, 3.74 mmol) in Nitromethan (2.0 mL) getropft. Es ist ein Farbumschlag von hellgelb nach dunkelrot zu beobachten. Unter Rühren wird der Reaktionsansatz langsam auf RT gebracht und für 2 h bei RT weitergerührt. Anschließend wird eine gesättigte NaHCO₃-Lösung (15 mL) zugegeben, worauf sich ein brauner Feststoff bildet. Nach Ausschütteln mit CH₂Cl₂ (50 mL) und wird die organische Phase über NaSO₄ getrocknet. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt worauf ein orangener Feststoff erhalten wird.

¹¹B-NMR (128 MHz, CDCl₃): Kein Signal detektierbar.

- c) 1,2-Azaborinin **63** (63.6 mg, 121.1 μ mol) wird in CH₂Cl₂ (15 mL) vorgelegt und mit einer Lösung von FeCl₃ (388 mg, 2.39 mmol) in Nitromethan (2.0 mL) versetzt. Es ist ein Farbumschlag von hellgelb über rot nach dunkelgrün zu beobachten. Nach Rühren bei RT über Nacht wird Methanol (10 mL) zugegeben. Durch Dünnschichtchromatographie wurde die Bildung von drei Produkten bestätigt, welche durch Säulenchromatographie (CH₂Cl₂ : MeOH = 10 : 1) getrennt wurden, jedoch nicht charakterisierbar waren.

¹¹B-NMR (128 MHz, CDCl₃): $\delta = 46.7, 34.0$ ppm. (Reaktionsmischung nach 3 h bei RT)

¹¹B-NMR (128 MHz, CDCl₃): $\delta = 23.0$ ppm. (Reaktionsmischung nach MeOH Zugabe)

AlCl₃ und Nitromethan:

- a) AlCl₃ (65.7 mg, 49.3 μ mol) wird in Nitromethan (0.5 mL) gelöst und in einem J-Young-NMR-Rohr zu einer Lösung von 1,2-Azaborinin **63** (11.0 mg, 21.0 μ mol) in CH₂Cl₂ (0.8 mL) gegeben. Es ist ein Farbumschlag der Lösung von hellgelb nach orange zu beobachten.

¹¹B-NMR (128 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 26.0$ ppm. (Reaktionsmischung)

DDQ und protische bzw. Lewis-Säuren:

- a) Zu einer Lösung von 1,2-Azaborinin **63** (12.0 mg, 22.0 μmol) in CH_2Cl_2 (0.8 mL) wird bei RT DDQ (30.5 mg, 135.0 μmol) und HCl (in Et_2O , 0.1 mL) gegeben.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.6$ ppm. (Reaktionsmischung)

- b) In einem Schlenkrohr werden 1,2-Azaborinin **74** (20.0 mg, 29.0 μmol) und AlCl_3 (38.5 mg, 289.0 μmol) vorgelegt und mit CH_2Cl_2 (3.0 mL) versetzt. Die überstehende Lösung verfärbt sich darauf rot. Nach Abkühlen des Reaktionsansatzes auf 0 °C wird DDQ (39.5 mg, 174.0 μmol) zugegeben. Nach Rühren für 5 min bei 0 °C wird die Reaktion mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung (5.8 mL) gestoppt. Die organische Phase wird mit Wasser (10 mL) und gesättigter NaCl -Lösung (10 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen der organischen Phase über NaSO_4 , werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -1.1$ ppm.

FRIEDEL-CRAFTS-ALCYLIERUNG VON 1,2-AZABORININ 63

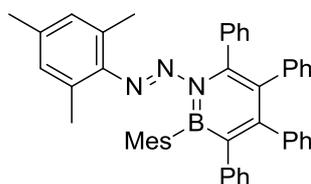
Das 1,2-Azaborinin **63** (50.0 mg, 93.4 μmol) und $t\text{BuCl}$ (77.4 mg, 840.0 μmol) wurden in CH_2Cl_2 (4.0 mL) vorgelegt und mit einer Lösung von FeCl_3 (0.5 mol%, 0.08 mg, 0.5 μmol) in Acetonitril (0.1 mL) zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde für 3.5 h refluxiert. Nach Zugabe von MeOH (5.0 mL) fiel ein farbloser Feststoff aus, der abfiltriert und mit MeOH (2.0 mL) gewaschen wurde. Es handelt sich dabei um das Ausgangsmaterial **63**.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.92\text{--}6.75$ (m, 30H, C_6H_5) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, CDCl_3): $\delta = 35.0$ (br) ppm.

Synthese von 1,2-Azaborinin-substituierten Azofarbstoffen

SYNTHESE VON 85



Zu einer dunkelgrünen Lösung von 1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborol·C₆H₆ (**10**) (100.0 mg, 177 μmol) in Toluol (1 mL) wird bei RT eine Lösung von Mesitylazid (**84**) (28.6.0 mg, 177 μmol) in Toluol (1 mL) tropfenweise zugegeben. Die dunkelgrüne Reaktionsmischung wird für 3 Tage bei RT gerührt, wobei daraus eine leuchtend gelbe Suspension wird. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt sind, wird das Rohprodukt aus Toluol (1.0 mL) umkristallisiert, mit Hexan gewaschen (2 x 0.5 mL) und im HV getrocknet. Verbindung **85** wurde als leuchtend gelber Feststoff erhalten (60.6 mg, 93.3 μmol, 53%). Einkristalle wurden aus seiner gesättigten Lösung von **85** in Hexan : Benzol (20:1) erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.27–7.24 (m, 2H, C₆H₅), 7.15–7.10 (m, 4H, C₆H₅), 7.01–6.98 (m, 2H, C₆H₅), 6.92–6.87 (m, 2H, C₆H₅), 6.85–6.81 (m, 4H, C₆H₅), 6.77–6.67 (m, 6H, C₆H₅), 6.60 (s, 2H, B–C₆H₂(CH₃)₃), 6.40 (s, 2H, N–C₆H₂(CH₃)₃), 2.41 (s, 6H, B–C₆H₂(CH₃)₃), 2.00 (s, 3H, B–C₆H₂(CH₃)₃), 1.99 (s, 6H, N–C₆H₂(CH₃)₃), 1.79 (s, 3H, N–C₆H₂(CH₃)₃) ppm.

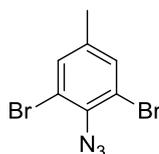
¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 154.90 (C, 1C, C₄BN), 145.32 (C, br, 1C, B–C C₄BN), 144.24 (C, 1C, C₄BN), 144.15 (C, 1C, C₆H₅), 141.89 (C, 1C, C₆H₅), 141.84 (C, 1C, NC₆H₂(CH₃)₃), 140.58 (C, 1C, NC₆H₂(CH₃)₃), 139.91 (C, 1C, C₆H₅), 139.17 (C, 2C, BC₆H₂(CH₃)₃), 138.31 (C, br, 1C, B–C BC₆H₂(CH₃)₃), 137.80 (C, 1C, C₆H₅), 136.25 (C, 1C, BC₆H₂(CH₃)₃), 135.43 (C, 2C NC₆H₂(CH₃)₃), 132.83 (CH, 2C, C₆H₅), 131.85 (CH, 2C, C₆H₅), 131.34 (CH, 2C, C₆H₅), 130.70 (CH, 2C, C₆H₅), 130.67 (CH, 2C NC₆H₂(CH₃)₃), 127.62 (CH, 2C, C₆H₅), 127.32 (CH, 2C, C₆H₅), 127.28 (CH, 2C, C₆H₅), 127.25 (CH, 2C, BC₆H₂(CH₃)₃), 127.13 (CH, 2C, C₆H₅), 127.10 (CH, 1C, C₆H₅), 125.97 (CH, 1C, C₆H₅), 125.84 (C, 1C, C₄BN), 125.71 (CH, 1C, C₆H₅), 125.05 (CH, 1C, C₆H₅), 23.49 (CH₃, 2C, BC₆H₂(CH₃)₃), 21.28 (CH₃, 1C, BC₆H₂(CH₃)₃), 20.82 (CH₃, 1C, NC₆H₂(CH₃)₃), 20.45 (CH₃, 2C, NC₆H₂(CH₃)₃) ppm.

¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆): δ = 35.1 (br) ppm.

FT-IR (Festkörper): 3077, 3054, 3027, 2963, 2917, 2849, 1606, 1560, 1489, 1460, 1438, 1344, 1292, 1251, 1154, 1133, 1070, 1026, 1010, 984, 912, 843, 804, 779, 719, 696 cm⁻¹.

UV-Vis (qualitativ) (CH₂Cl₂): λ_{max} = 297 nm, 365 nm, 416 nm.

Elementaranalyse: ber. (%) für C₄₆H₄₂BN₃: C 85.31, H 6.54, N 6.49; gef.: C 85.36, H 6.65, N 6.20.

SYNTHESE VON 88

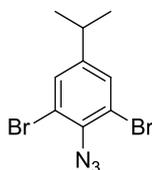
Eine Suspension aus 2,6-Dibromo-4-metylanilin (3.00 g, 11.3 mmol) in H₂O (35 mL) und konz. HCl (21 mL, 127.6 mmol) wird über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wird bei 0 °C eine Lösung von Natriumnitrit (780 mg, 11.3 mmol) in H₂O (10 mL) zu getropft. Nach Rühren für 1 h bei 0 °C wird zur hellgelben Lösung eine kalte Lösung von Natriumazid (735 mg, 11.3 mmol) in H₂O (10 mL) bei 0-5 °C zu getropft, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt. Die Suspension wird für 45 min bei 0 °C und anschließend 4 h bei RT gerührt. Der Feststoff wird abfiltriert, mit H₂O (3x 20 mL) gewaschen und in Hexan gelöst. Die organische Phase wird mit H₂O (3x 20 mL) gewaschen, und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird Azid **88** nach dem Umkristallisieren aus Hexan (10 mL) als blass oranger Feststoff mit einer Ausbeute von 68% (2.25g, 7.73 mmol) erhalten. Verbindung **88** riecht modrig.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 6.78 (s, 2 H, Br₂MeC₆H₂N₃), 1.55 (s, 3 H, CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, C₆D₆): δ = 138.26 (C, 1C, H₃CC(CH)₂(CBr)₂CN₃) 134.34 (C, 1C, H₃CC(CH)₂(CBr)₂CN₃), 133.37 (CH, 2C, H₃CC(CH)₂(CBr)₂CN₃), 118.6 (C, 2C, H₃CC(CH)₂(CBr)₂CN₃), 19.69 (CH₃, 1C, H₃CC(CH)₂(CBr)₂CN₃) ppm.

FT-IR (Festkörper): 2125, 2082 cm⁻¹ (asymmetrische Steckschwingung -N=N=N).

Elementaranalyse: ber. (%) für C₇H₅Br₂N₃: C 28.90, H 1.73, N 14.44; gef.: C 29.05, H 1.63, N 14.43.

SYNTHESE VON 89

2,6-Dibromo-4-*isopropyl*anilin (3.00 g, 10.24 mmol) wird in H₂O (20.0 mL) und Ethanol (5 mL) mit konz. HCl (1.78 mL, 21.50 mmol) suspendiert und über Nacht bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf 0 °C gebracht und eine Lösung von Natriumnitrit (706 mg, 10.24 mmol) in H₂O (7 mL) zu getropft. Die gelbe Lösung wird 1 h bei 0°C gerührt und anschließend wird eine Lösung von Natriumazid (666 mg, 10.24 mmol) in H₂O (10 mL) bei 5-0 °C zu getropft. Nach 30 min Rühren bei 0°C wird der Reaktionsansatz auf RT gebracht und für 12h

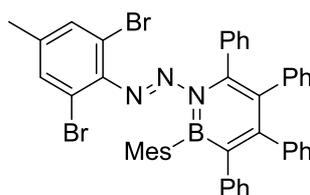
gerührt. Es wird mit Ethylacetat extrahiert (3x 50 mL) und die organische Phase mit NaSO₄ getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile werden im Rotationsverdampfer entfernt und nach Säulenchromatographie wird 2,6-Dibromo-4-isopropyl-azidobenzol (**89**) als gelbes Öl erhalten (37%, 1.2 g, 3.76 mmol).

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 7.03 (s, 2 H, Br₂iPrC₆H₂N₃), 2.20 (sept., 1 H, ³J_{HH} = 6.92 Hz, CH(CH₃)₂), 0.77 (d, 6 H, ³J_{HH} = 6.92 Hz, CH(CH₃)₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, C₆D₆): δ = 149.20 (C, 1C, (H₃C)₂(CH)C(CH)₂(CBr)₂CN₃), 134.64 (C, 1C, (H₃C)₂(CH)C(CH)₂(CBr)₂CN₃), 131.02 (CH, 2C, (H₃C)₂(CH)C(CH)₂(CBr)₂CN₃), 118.99 (C, 2C, (H₃C)₂(CH)C(CH)₂(CBr)₂CN₃), 33.23 (CH, 1C, (H₃C)₂(CH)C(CH)₂(CBr)₂CN₃), 23.25 (CH₃, 2C, (H₃C)₂(CH)C(CH)₂(CBr)₂CN₃) ppm.

Elementaranalyse: ber. (%) für C₉H₉Br₂N₃: C 33.89, H 2.84, N 13.17; gef.: C 34.47, H 2.84, N 13.17.

SYNTHESE VON 90



Eine Lösung von 2-Azido-1,3-dibromo-5-methylbenzol (85.0 mg, 292 μmol) in Toluol (1 mL) wird bei RT zu einer Lösung von 1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborol·C₆H₆ (150.0 mg, 266 μmol) in Toluol (1.5 mL) zugegeben. Nach 5 d Rühren bei RT ist aus der dunkelgrünen Reaktionsmischung eine orangefarbene Lösung geworden. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Der Rückstand wird mit Hexan (3 x 2 mL) gewaschen und im HV getrocknet. **90** wird als leuchtend gelber Feststoff erhalten (154 mg, 198 μmol, 74%). Einkristalle wurden durch Diffusion von Hexan in eine konzentrierte Toluollösung von **90** bei RT erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.41–7.38 (m, 2H, C₆H₅), 7.21–7.18 (m, 2H, C₆H₅), 7.14–7.10 (m, 2H, C₆H₅), 7.03–6.99 (m, 2H, C₆H₅), 6.93–6.87 (m, 4H, C₆H₅), 6.84–6.79 (m, 2H, C₆H₅), 6.78–6.63 (m, 8H, C₆H₂(CH₃)₃, C₆H₅), 6.54 (s, 2H, C₆H₂Br₂(CH₃)), 2.61 (s, 6H, C₆H₂(CH₃)₃), 2.00 (s, 3H, C₆H₂(CH₃)₃), 1.28 (s, 3H, C₆H₂Br₂(CH₃)) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 155.75 (C, 1C, C₄BN), 145.61 (C, br, 1C, B–C C₄BN), 144.35 (C, 1C, C₄BN), 143.89 (C, 1C, C₆H₅), 142.07 (C, 1C, C₆H₂Br₂(CH₃)), 141.59 (C, 1C, C₆H₅), 140.70 (C, 1C, C₆H₂Br₂(CH₃)), 139.61 (C, 2C, C₆H₂(CH₃)₃), 139.55 (C, 1C, C₆H₅), 137.63 (C, br, 1C, B–C C₆H₂(CH₃)₃), 136.93 (C, 1C, C₆H₅), 136.44 (C, 1C, C₆H₂(CH₃)₃), 133.75 (CH, 2C, C₆H₂Br₂(CH₃)), 132.68 (CH, 2C, C₆H₅), 131.69 (CH, 2C, C₆H₅), 131.14 (CH, 2C, C₆H₅), 130.25 (CH, 2C, C₆H₅), 128.35 (CH, 1C, C₆H₅), 127.41 (CH, 2C, C₆H₅), 127.25 (CH, 2C, C₆H₅), 127.21 (CH, 2C, C₆H₅), 127.17 (CH, 2C, C₆H₅), 127.16

(CH, 2C, C₆H₂(CH₃)₃), 126.57 (C, 1C, C₄BN), 126.09 (CH, 1C, C₆H₅), 125.84 (CH, 1C, C₆H₅), 125.24 (CH, 1C, C₆H₅), 116.45 (C, 2C, C₆H₂Br₂(CH₃)), 24.40 (CH₃, 2C, C₆H₂(CH₃)₃), 21.38 (CH₃, 1C, C₆H₂(CH₃)₃), 19.74 (CH₃, 1C, C₆H₂Br₂(CH₃)) ppm.

¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆): δ = 36.6 (br) ppm.

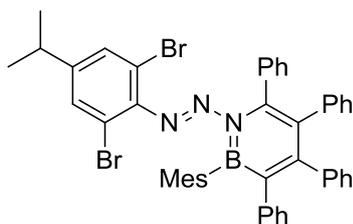
FT-IR (Festkörper): 3075, 3055, 3021, 2965, 2907, 2852, 1585, 1555, 1515, 1458, 1438, 1340, 1291, 1247, 1134, 1070, 1012, 983, 947, 920, 844, 804, 781, 736, 697 cm⁻¹.

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 285.5 nm (17707 L mol⁻¹ cm⁻¹), 365 nm (4804 L mol⁻¹ cm⁻¹), 425 nm (2354 L mol⁻¹ cm⁻¹).

CV (CH₂Cl₂, 0.1 M [Bu₄N][PF₆]): E_{pa} = +1.07 V; E_{pc} = -2.10 V

Elementaranalyse: ber. (%) für C₄₄H₃₆BBBr₂N₃·C₇H₈: C 70.45, H 5.10, N 4.83; gef.: C 69.50, H 5.08, N 4.98.

SYNTHESE VON 91



Ein Lösung von 2-Azido-1,3-dibromo-5-isopropylbenzol (72.0 mg, 230 μmol) in Toluol (1 mL) wird bei RT tropfenweise zu einer Lösung von 1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborol-C₆H₆ (120.0 mg, 210 μmol) in Toluol (1 mL) gegeben. Der Reaktionsansatz wird 3 Tage bei RT gerührt. Dabei entsteht aus der dunkelgrünen Mischung eine leuchtend gelbe Suspension. Die überstehende Lösung wird abgetrennt und der Rückstand mit Hexan gewaschen (2 mL). Das Rohprodukt wird bei -30 °C aus Toluol (2 mL) umkristallisiert. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wird **91** als leuchtend gelber Feststoff erhalten (104 mg, 129 μmol, 61%). Einkristalle wurden durch Diffusion von Hexan in eine konzentrierte Lösung von **91** in Benzol bei RT erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.42–7.40 (m, 2H, C₆H₅), 7.21–7.18 (m, 2H, C₆H₅), 7.14–7.11 (m, 2H, C₆H₅), 7.03–7.00 (m, 2H, C₆H₅), 6.93–6.85 (m, 6H, C₆H₅), 6.84–6.80 (m, 2H, C₆H₅), 6.78–6.63 (m, 8H, C₆H₂(CH₃)₃, C₆H₅), 2.63 (s, 6H, C₆H₂(CH₃)₃), 1.95 (s, 3H, C₆H₂(CH₃)₃), 1.94 (sept, ³J_{HH} = 6.90 Hz, 1H, C₆H₂Br₂(CH(CH₃)₂)), 0.51 (d, ³J_{HH} = 6.90 Hz, 6H, C₆H₂Br₂(CH(CH₃)₂)) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 155.74 (C, 1C, C₄BN), 151.31 (C, 1C, C₆H₂Br₂(CH(CH₃)₂)), 145.58 (C, br, 1C, B-C C₄BN), 144.34 (C, 1C, C₄BN), 143.81 (C, 1C, C₆H₅), 142.42 (C, 1C, C₆H₅), 141.52 (C, 1C, C₆H₅), 139.50 (C, 1C, C₆H₂Br₂(CH(CH₃)₂)), 139.49 (C, 2C C₆H₂(CH₃)₃), 137.57 (C, br, 1C, B-C C₆2(CH₃)₃), 136.83 (C, 1C, C₆H₅), 136.43 (C, 1C, C₆H₂(CH₃)₃), 132.62 (CH, 2C, C₆H₅), 131.61

(CH, 2C, C₆H₅), 131.47 (CH, 2C, C₆H₂Br₂(CH(CH₃)₂)), 131.08 (CH, 2C, C₆H₅), 130.20 (CH, 2C, C₆H₅), 128.29 (CH, 1C, C₆H₅), 127.39 (CH, 2C, C₆H₅), 127.19 (CH, 2C, C₆H₅), 127.18 (CH, 2C, C₆H₅) 127.15 (CH, 2C, C₆H₅), 127.11 (CH, 2C, C₆H₂(CH₃)₃), 126.59 (C, 1C, C₄BN), 126.03 (CH, 1C, C₆H₅), 125.79 (CH, 1C, C₆H₅), 125.18 (CH, 1C, C₆H₅), 116.75 (C, 2C, C₆H₂Br₂(CH₃)), 32.98 (CH, 1C, C₆H₂Br₂(CH(CH₃)₂)), 24.33 (CH₃, 2C, C₆H₂(CH₃)₃), 22.71 (CH₃, 2C, C₆H₂Br₂(CH(CH₃)₂)), 21.30 (CH₃, 1C, C₆H₂(CH₃)₃) ppm.

¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆): $\delta = 36.8$ (br) ppm.

FT-IR (Festkörper): 3078, 3054, 3025, 2962, 2918, 2866, 1609, 1580, 1539, 1515, 1488, 1459, 1437, 1343, 1292, 1250, 1133, 1069, 1011, 983, 944, 910, 868, 804, 771, 728, 694 cm⁻¹.

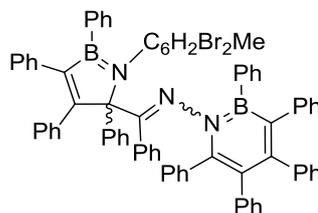
UV-Vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 285.5$ nm (22350 L mol⁻¹ cm⁻¹), 366 nm (5988 L mol⁻¹ cm⁻¹), 425 nm (2910 L mol⁻¹ cm⁻¹).

CV (CH₂Cl₂, 0.1 M [Bu₄N][PF₆]): $E_{\text{pa}} = +1.02, +1.25$ V; $E_{\text{pc}}(1) = -2.01$ V.

Elementaranalyse: ber. (%) für C₄₆H₄₀BBR₂N₃: C 68.59, H 5.01, N 5.22; gef.: C 67.66, H 5.17, N 5.30.

Ein Diazoalkan als Intermediat: Reaktionen von *ortho*-bromierten Phenylaziden mit 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol

SYNTHESE VON 92



Zu einer Lösung von 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol (**3**) (60.0 mg, 135.0 μmol) in Toluol (2 mL) wird bei -50 °C eine Lösung von 2-Azido-1,3-dibromo-5-methylbenzol (**88**) (19.0 mg, 67.5 μmol) in Toluol (2 mL) portionsweise zugegeben. Die zu Beginn dunkelblaue Lösung entfärbt sich langsam beim Aufwärmen auf RT. Nach Rühren über Nacht bei RT werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der Rückstand mit Hexan gewaschen (3x 2 mL). Nach Trocknen im HV kann das Produkt **92** als blassgelber Feststoff mit einer Ausbeute von 92% (73.3 mg, 62.1 μmol) isoliert werden. Einkristalle wurden aus einer gesättigten Diethyletherlösung von **92** erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 8.39–8.10 (m, 2H, C₆H₅), 7.73–7.18 (m, 10H, C₆H₅), 7.12–6.38 (m, 39H, C₆H₅, C₆Br₂H₂(CH₃)), 6.20–5.05 (m, br, 1H, C₆H₅), 1.46–1.34 (2x s, br, 3H, C₆Br₂H₂(CH₃)) ppm.

¹¹B-NMR (160 MHz, tol-d₈, 70 °C): δ = 47.7 (C₃BN), 36.8 (C₄BN) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = C: 174.03, 171.79, 155.34, 154.17, 144.26, 143.77, 143.55, 142.57, 141.95, 141.79, 140.51, 140.46, 140.33, 140.27, 138.95, 138.76, 138.09, 138.03, 136.44, 136.28, 136.10, 134.46, 131.21, 126.46; CH: 136.93, 134.96, 134.89, 134.60, 134.13, 133.92, 133.11, 132.97, 132.81, 132.54, 132.35, 131.36, 130.82, 130.60, 129.97, 129.81, 129.42, 129.33, 129.26, 128.35, 127.98, 127.91, 127.86, 127.72, 127.64, 127.61, 127.53, 127.33, 127.29, 127.16, 127.12, 126.88, 126.40, 126.35, 126.24, 125.84, 125.74, 125.68, 125.62, 125.56, 125.50, 124.98, 124.79; CH₃: 19.36, 19.34.

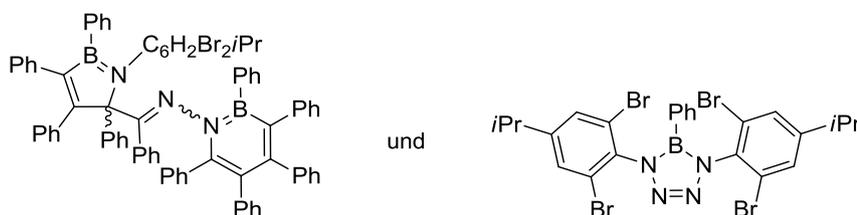
UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 316 nm (10200 L mol⁻¹ cm⁻¹).

CV (CH₂Cl₂, 0.1 M [Bu₄N][PF₆]): E_{pa} = +0.89, +1.16 V.

EI-MS: m/z = 1178.9 [M⁺].

Elementaranalyse: ber. (%) für C₇₅H₅₅B₂Br₂N₃: C 76.36, H 4.70, N 3.56; gef.: C 77.03, H 4.94, N 3.69.

ÄQUIMOLARE REAKTION VON BOROL 3 MIT 89



Eine Lösung von 2,6-Dibromo-4-isopropyl-azidobenzol (**89**) (35.9 mg, 112.5 μ mol) in Toluol (1.0 mL) wird zu einer Lösung von Borol **3** (50.0 mg, 112.5 μ mol) in Toluol (1.0 mL) bei -60 °C getropft. Der Reaktionsansatz wird innerhalb von 5 h auf RT gebraucht. Währenddessen färbt sich die zuvor tief blaue Lösung orange. Nach Rühren über Nacht bei RT werden von der nun gelben Lösung alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wird mit Hexan (3 x 3 mL) gewaschen und anschließend im HV getrocknet. Aus der erhaltenen Produktmischung (50.5 mg) wurden sowohl Kristalle von **96** als auch vom Boratetrazilin **97** erhalten.

¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆): δ = 26.0 (BN₄) (br) ppm. Die erwarteten Signale für **96** werden bei RT nicht detektiert (vgl. **92**).

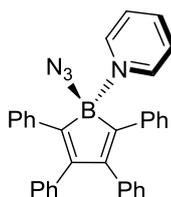
Untersuchung der Reaktivität von 1-Chlor-2,3,4,5-tetraphenylborol gegenüber Aziden

VERSUCH DER DARSTELLUNG VON AZIDOBOROL 101

Bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird zu einer Lösung von Trimethylsilylazid (5.72 mg, $49.7\text{ }\mu\text{mol}$) in CD_2Cl_2 (0.8 mL) 1-Chlor-2,3,4,5-tetraphenylborol (**4**) (20.0 mg, $49.7\text{ }\mu\text{mol}$) gegeben. Es wird ein Farbumschlag der Lösung von violett nach rot beobachtet. Nachdem der Reaktionsansatz für 3.5 h bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt wurde, wurde er langsam auf RT aufgetaut, wobei die Farbe der Lösung bei etwa $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ schnell von rot nach gelb wechselte. Die detektierten Resonanzen im ^{11}B -NMR-Spektrum deuten nicht auf die Bildung von **101** hin.

^{11}B -NMR (160 MHz, C_6D_6): $\delta = 30.4, 10.3\text{ ppm}$.

SYNTHESE VON 108



Eine Lösung von 1-Chlor-2,3,4,5-tetraphenylborol (**4**) (100.0 mg, $248.3\text{ }\mu\text{mol}$) in Toluol (3.0 mL) wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer Lösung von Trimethylsilylazid (28.6 mg, $248.3\text{ }\mu\text{mol}$) in Toluol (0.5 mL) tropfweise versetzt. Dabei wird ein Farbumschlag von blauviolett nach dunkelrot beobachtet. Nach Rühren für 2 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird Pyridin (19.6 mg, 2.48 mmol , 10 Äq.) zugegeben, worauf die Farbe der Lösung von dunkelrot nach hellgelb umschlägt und ein hellgelber Feststoff ausfällt. Die Suspension wird innerhalb von 2.5 h auf RT gebracht. Nach Absetzen des Feststoffes wird die überstehende Lösung entfernt und der Rückstand mit Pentan (2 x 2 mL) gewaschen. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wird **108** als hellgelber Feststoff in einer Ausbeute von 58% (70.0 mg, $143.3\text{ }\mu\text{mol}$) erhalten. Das Produkt ist mindestens ein Jahr bei RT als Feststoff in der Glovebox stabil. Einkristalle wurden aus einer gesättigten Lösung von **108** in Diethylether erhalten.

^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.43\text{--}8.39$ (m, 2H, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), $7.35\text{--}7.18$ (m, 8H, C_6H_5), $7.01\text{--}6.83$ (m, 12H, C_6H_5), $6.46\text{--}6.39$ (m, 1H, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), $6.15\text{--}6.10$ (m, 2H, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) ppm.

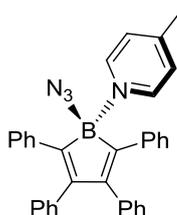
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6): $\delta = 152.47$ (C, 2C, BC_4), 150.18 (C, br, 1C, B-C in BC_4), 144.05 (CH, 2C, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), 141.50 (C, 2C, C_6H_5), 140.43 (CH, 1C, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), 139.30 (C, 2C, C_6H_5), 130.70 (CH, 4C, C_6H_5), 128.84 (CH, 4C, C_6H_5), 128.28 (CH, 4C, C_6H_5), 128.06 (CH, 4C, C_6H_5), 126.51 (CH, 2C, C_6H_5), 125.53 (CH, 2C, C_6H_5), 125.28 (CH, 2C, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) ppm.

^{11}B -NMR (160 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.38\text{ ppm}$.

FT-IR (Festkörper): 2108 cm⁻¹ (ν_{asym.} N₃).

UV-Vis (Benzol): λ_{max} (ε) = 365 nm (6965 L mol⁻¹ cm⁻¹).

SYNTHESE VON 109



Zu einer Lösung von 1-Chlor-2,3,4,5-tetraphenylborol (**4**) (50.0 mg, 124.2 μmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) wird bei -78 °C eine Lösung von Trimethylsilylazid (14.3 mg, 124.2 μmol) in CH₂Cl₂ (3 mL) portionsweise zugegeben. Dabei wird ein Farbumschlag von blauviolett nach dunkelrot beobachtet. Nach Rühren für 1.5 h bei -78 °C wird 4-Picolin (11.6 mg, 1.24 mmol, 10 Äq.) zugegeben, worauf die Farbe der Lösung von dunkelrot nach hellgelb umschlägt. Die Lösung wird innerhalb von 2.5 h auf RT gebracht. Anschließend wird das Lösungsmittel fast vollständig entfernt und der Rückstand wird in Hexan (3.0 mL) suspendiert und bei -30 °C umkristallisiert. Das 4-Picolinaddukt **109** wird als hellgelber Feststoff in einer Ausbeute von 50% (31.4 mg, 62.5 μmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 8.37–8.33 (m, 2H, (CH₃)C₅H₄N), 7.31–7.25 (m, 8H, C₆H₅), 7.04–6.84 (m, 12H, C₆H₅), 6.03–5.99 (m, 2H, (CH₃)C₅H₄N), 1.22 (s, 3H, (CH₃)C₅H₄N) ppm.

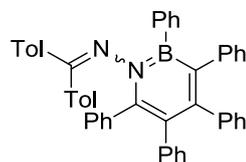
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, C₆D₆): δ = 153.86 (C, 1C, (CH₃)C₅H₄N), 152.47 (C, 2C, BC₄), 143.53 (CH, 2C, (CH₃)C₅H₄N), 141.71 (C, 2C, C₆H₅), 139.44 (C, 2C, C₆H₅), 130.75 (CH, 4C, C₆H₅), 128.91 (CH, 4C, C₆H₅), 128.28 (CH, 4C, C₆H₅), 128.06 (CH, 4C, C₆H₅), 126.47 (CH, 2C, C₆H₅), 126.28 (CH, 2C, (CH₃)C₅H₄N), 125.49 (CH, 2C, C₆H₅), 20.57 (CH₃, 1C, (CH₃)C₅H₄N) ppm. Signale der dem Bor benachbarten Kohlestoffe wurden nicht detektiert.

¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆): δ = 4.95 ppm.

FT-IR (Festkörper): 2116 cm⁻¹ (ν_{asym.} N₃).

Synthese von Imin-substituierten 1,2-Azaborinen

SYNTHESE VON 111



Eine Lösung von 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol (**3**) (50.0 mg, 112.6 μmol) in Toluol (1 mL) wird auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gebracht und eine Lösung von 4,4'-(Diazomethylene)bis(methylbenzol) (**110**) (25.0 mg, 112.6 μmol) in Toluol (3 mL) wird unter Rühren langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung lässt man innerhalb von 3 h auf RT kommen und für weitere 14 h gerührt. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt sind, wird das Rohprodukt mit Hexan gewaschen (3 mL). Nach den Trocknen im HV wird **111** als farbloser Feststoff (41.8 mg, 62.7 μmol , 56%) erhalten. Einkristalle wurden durch Diffusion von Hexan in eine gesättigte Lösung von **111** in Benzol erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.61\text{--}7.47$ (m, 1H, C_6H_5), $7.24\text{--}7.16$ (m, 1H, C_6H_5), $7.16\text{--}7.12$ (m, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$), $7.12\text{--}7.08$ (m, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$), $7.05\text{--}6.72$ (m, 22H, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$, C_6H_5), $6.68\text{--}6.63$ (m, 5H, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$, C_6H_5), 2.42 (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$), 2.29 (s, 3H $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 170.69$ (C, 1C, $\text{N}=\text{C}(\text{tol})_2$), 153.92 (C, 1C, NBC_4), 144.49 (C, 1C, NBC_4), 144.35 (C, 1C, C_6H_5), 143.76 (C, br, 1C, B-C, NBC_4), 141.95 (C, 1C, C_6H_5), 141.14 (C, 1C, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$), 140.27 (C, 1C, C_6H_5), 140.16 (C, 1C, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$), 139.90 (C, br, 1C, B-C C_6H_5), 136.86 (C, 1C, C_6H_5), 135.58 (C, 1C, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$), 135.50 (CH, 2C, C_6H_5), 133.29 (CH, 1C, C_6H_5), 132.65 (CH, 1C, C_6H_5), 131.69 (C, 1C, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$), 131.58 (CH, 1C, C_6H_5), 131.21 (CH, 1C, C_6H_5), 131.16 (CH, 1C, C_6H_5), 130.85 (CH, 2C, C_6H_5), 130.56 (CH, 1C, C_6H_5), 129.82 (CH, 2C, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$), 129.41 (CH, 2C, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$), 128.92 (CH, 2C, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$), 128.53 (CH, 2C, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$), 127.34 (CH, 2C, C_6H_5), 127.29 (CH, 1C, C_6H_5), 127.03 (CH, 2C, C_6H_5), 126.90 (CH, 1C, C_6H_5), 126.82 (CH, 2C, C_6H_5), 126.70 (CH, 1C, C_6H_5), 126.52 (CH, 2C, C_6H_5), 126.48 (CH, 1C, C_6H_5), 125.41 (CH, 2C, C_6H_5), 125.39 (C, 1C, NBC_4), 124.46 (CH, 1C, C_6H_5), 21.56 (C, 1C, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$), 21.42 (CH_3 , 1C, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$) ppm.

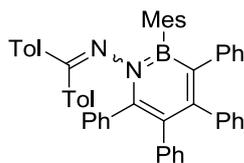
$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 32.1$ (br) ppm.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 314 nm (14300 L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$).

CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M [Bu_4N][PF_6]): $E_{\text{pa}} = +0.79, +1.19$ V.

EI-MS: $m/z = 666.4$ [M^+].

Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{49}\text{H}_{39}\text{BN}_2$: C 88.28, H 5.90, N 4.20; gef.: C 87.24, H 6.15, N 4.33.

SYNTHESE VON 112

Zu einer Lösung von 1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborol- C_6H_6 (**10**) (50.0 mg, 88.6 μmol) in Toluol (1 mL) wird bei -40°C eine Lösung von 4,4'-(Diazomethylene)bis(methylbenzol) (**110**) (19.7 mg, 88.6 μmol) in Toluol (3 mL) zugetropft. Innerhalb von 3 h wird die Reaktionsmischung auf RT gebracht und über Nacht gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Das Rohprodukt wird mit Pentan (3 mL) gewaschen und **112** wird als farbloser Feststoff (32.1 mg, 59.4 μmol , 67%) erhalten. Einkristalle wurden durch Diffusion von Hexan in eine gesättigte Lösung von **112** in Benzol erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.35\text{--}7.23$ (m, 2H, C_6H_5), 7.23–7.19 (m, 1H, C_6H_5), 7.17–7.14 (m, 2H, $C_6H_4(\text{CH}_3)$), 7.11–7.06 (m, 2H, C_6H_5), 7.01–6.91 (m, 8H, C_6H_5 , $C_6H_4(\text{CH}_3)$), 6.90–6.87 (m, 2H, $C_6H_4(\text{CH}_3)$), 6.86–6.73 (s, 8H, C_6H_5 , $C_6H_2(\text{CH}_3)_3$), 6.69–6.64 (m, 4H, C_6H_5), 6.24–6.22 (m, 1H, $C_6H_2(\text{CH}_3)_3$), 2.59 (s, 3H, $C_6H_2(\text{CH}_3)_3$), 2.39 (s, 3H, $C_6H_4(\text{CH}_3)$), 2.28 (s, 3H, $C_6H_4(\text{CH}_3)$), 2.13 (s, 3H, $C_6H_2(\text{CH}_3)_3$), 0.81 (s, 3H, $C_6H_2(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 168.98$ (C, 1C, $\text{N}=\text{C}(\text{tol})_2$), 153.22 (C, 1C, NBC_4), 145.06 (C, 1C, NBC_4), 144.73 (C, 1C, C_6H_5), 144.20 (C, br, 1C, B-C NBC_4), 142.07 (C, 1C, $C_6H_2(\text{CH}_3)_3$), 141.10 (C, 1C, C_6H_5), 140.86 (C, 1C, $C_6H_4(\text{CH}_3)$), 140.74 (C, 1C, $C_6H_2(\text{CH}_3)_3$), 140.49 (C, 1C, $C_6H_4(\text{CH}_3)$), 140.33 (C, 1C, $C_6H_4(\text{CH}_3)$), 137.18 (C, br, 1C, B-C $C_6H_2(\text{CH}_3)_3$), 137.14 (C, 1C, C_6H_5), 136.94 (C, 1C, $C_6H_4(\text{CH}_3)$), 136.46 (C, 1C, $C_6H_2(\text{CH}_3)_3$), 133.49 (CH, 1C, C_6H_5), 132.66 (CH, 1C, C_6H_5), 131.76 (CH, 1C, C_6H_5), 131.64 (CH, 1C, C_6H_5), 131.29 (CH, 2C, $C_6H_4(\text{CH}_3)$), 131.20 (C, 1C, C_6H_5), 130.86 (CH, 1C, C_6H_5), 130.78 (CH, 2C, C_6H_5), 130.45 (CH, 1C, C_6H_5), 129.23 (CH, 2C, $C_6H_4(\text{CH}_3)$), 128.95 (CH, 2C, $C_6H_4(\text{CH}_3)$), 128.76 (CH, 2C, $C_6H_4(\text{CH}_3)$), 127.34 (CH, 1C, C_6H_5), 127.27 (CH, 1C, C_6H_5), 127.02 (CH, 1C, C_6H_5), 126.99 (CH, 1C, C_6H_5), 126.95 (CH, 1C, C_6H_5), 126.72 (CH, 1C, C_6H_5), 126.71 (CH, 1C, C_6H_5), 126.64 (CH, 1C, C_6H_5), 126.44 (CH, 3C, C_6H_5 , $C_6H_2(\text{CH}_3)_3$), 125.98 (C, 1C, NBC_4), 125.45 (CH, 1C, C_6H_5), 125.43 (CH, 1C, C_6H_5), 124.27 (CH, 1C, C_6H_5), 22.86 (CH_3 , 1C, $C_6H_2(\text{CH}_3)_3$), 21.54 (CH_3 , 1C, $C_6H_4(\text{CH}_3)$), 21.37 (CH_3 , 1C, $C_6H_4(\text{CH}_3)$), 21.23 (CH_3 , 1C, $C_6H_2(\text{CH}_3)_3$), 21.19 (CH_3 , 1C, $C_6H_2(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 33.5$ (br) ppm.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 311 nm (17381 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

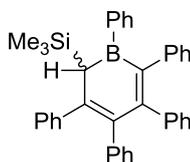
CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$): $E_{\text{pa}} = +0.90$ V.

EI-MS: $m/z = 708.4$ [M^+].

Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{52}\text{H}_{45}\text{BN}_2$: C 88.12, H 6.40, N 3.95; gef.: C 88.25, H 6.44, N 3.81.

Synthese von Boracyclohexa-3,5-dienen

SYNTHESE VON 114



Bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird (Diazomethyl)trimethylsilan (**113**) (2M in Et_2O , $230.0\ \mu\text{L}$, $51.4\ \text{mg}$, $450.0\ \mu\text{mol}$) zu einer Lösung von 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol (**3**) ($200.0\ \text{mg}$, $450.0\ \mu\text{mol}$) in Toluol (8 mL) getropft. Bei Zugabe ist sowohl ein Farbumschlag von blau nach gelb als auch eine Gasbildung zu beobachten. Die Reaktionsmischung innerhalb von 3 h auf RT gebracht und alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Der gelbe Feststoff wird in Pentan (2 mL) gelöst und bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ über Nacht ausgefällt. Die überstehende Lösung wird bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ entfernt und der Rückstand mit kaltem Pentan (1 mL) in der Kälte gewaschen. Der Feststoff wird im HV getrocknet und **114** kann als gelbes Pulver ($162.0\ \text{mg}$, $305.3\ \mu\text{mol}$, 68%) erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.62\text{--}7.59$ (m, 2H, B- C_6H_5), $7.27\text{--}7.23$ (m, 2H, C_6H_5), $7.18\text{--}7.17$ (m, 1H, C_6H_5), $7.12\text{--}7.03$ (m, 3H, C_6H_5), $7.02\text{--}6.94$ (m, 6H, C_6H_5), $6.92\text{--}6.83$ (m, 4H, C_6H_5), $6.83\text{--}6.76$ (m, 2H, C_6H_5), $6.76\text{--}6.69$ (m, 2H, C_6H_5), $6.67\text{--}6.57$ (m, 3H, C_6H_5), 5.06 (s, 1H, BC_5H), -0.04 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 161.17$ (C, 1C, BC_5), 152.85 (C, 1C, C_6H_5), 147.09 (C, br, 1C, B-C in BC_5), 145.39 (C, 1C, C_6H_5), 144.91 (C, 1C, C_6H_5), 144.17 (C, br, 1C, B-C, C_6H_5), 142.63 (C, 1C, C_6H_5), 141.96 (C, 1C, BC_5), 136.43 (C, 1C, BC_5), 135.51 (CH, 2C, B- C_6H_5), 133.28 (CH, 1C, C_6H_5), 131.68 (CH, 1C, C_6H_5), 130.47 (CH, 2C, C_6H_5), 130.36 (CH, 1C, C_6H_5), 130.25 (CH, 2C, C_6H_5), 129.89 (CH, 1C, C_6H_5), 129.67 (CH, 1C, C_6H_5), 127.70 (CH, 2C, C_6H_5), 127.67 (CH, 5C, C_6H_5), 127.32 (CH, 1C, C_6H_5), 126.98 (CH, 1C, C_6H_5), 126.82 (CH, 1C, C_6H_5), 126.54 (CH, 1C, C_6H_5), 125.70 (CH, 1C, C_6H_5), 125.68 (CH, 1C, C_6H_5), 125.10 (CH, 1C, C_6H_5), 61.57 (CH, br, 1C, B-CH(SiCH_3)), 1.13 (CH_3 , 3C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, C_6D_6): $\delta = 60.3$ (br) ppm.

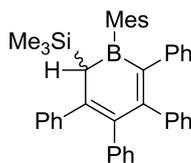
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (79 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.85$ ppm.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = $364\ \text{nm}$ ($12183\ \text{L mol}^{-1}\ \text{cm}^{-1}$).

CV (CH_2Cl_2 , $0.1\ \text{M}$ [Bu_4N][PF_6]): $E_{\text{pa}} = +0.78, +0.95, +1.26\ \text{V}$; $E_{\text{pc}} = -2.54\ \text{V}$.

EI-MS: $m/z = 530.3$ [M^+].

Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{38}\text{H}_3\text{BSi}$: C 86.02, H 6.65; gef.: C 86.18, H 6.83.

SYNTHESE VON 115

Eine Lösung von 1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborol·C₆H₆ (**10**) (200.0 mg, 354.3 μ mol) in Toluol (8 mL) wird auf -70 °C gebracht und (diazomethyl)trimethylsilan (**113**) (2 M in Et₂O, 180.0 μ l, 40.4 mg, 354.3 μ mol) wird unter Rühren zugetropft. Bei Zugabe ist sowohl ein Farbumschlag der Lösung von dunkelgrün nach gelb als auch eine Gasentwicklung zu beobachten. Innerhalb von 3 h wird die Reaktionsmischung auf RT erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Das gelbe Rohprodukt wird in Pentan (2 mL) bei -30 °C über Nacht umkristallisiert. Bei -40 °C wird die überstehende Lösung entfernt und der Feststoff im HV getrocknet. **115** kann als gelber, kristalliner Feststoff (156.1 mg, 272.6 μ mol, 77%) isoliert werden. Einkristalle wurden aus einer gesättigten Lösung von **115** in Pentan/Et₂O/Toluol (1:1:0.01) erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.40–7.36 (m, 1H, C₆H₅), 7.32–7.29 (m, 2H, C₆H₅), 7.29–7.24 (m, 1H, C₆H₅), 7.05–7.00 (m, 1H, C₆H₅), 6.98–6.92 (m, 4H, C₆H₅), 6.92–6.85 (m, 3H, C₆H₅), 6.84–6.79 (m, 2 H, C₆H₅), 6.75–6.57 (m, 6H, C₆H₅, C₆H₂(CH₃)₃), 6.53–6.47 (m, 2H, C₆H₅), 4.88 (s, 1H, BC₅H), 2.64 (s, 3H, C₆H₂(CH₃)₃), 2.18 (s, 3H, C₆H₂(CH₃)₃), 1.84 (s, 3H, C₆H₂(CH₃)₃), 0.07 (s, 9H, Si(CH₃)₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 161.25 (C, 1C, BC₅) 154.17 (C, 1C, C₆H₅), 146.98 (C, br, 1C, B–C in BC₅), 144.91 (C, 1C C₆H₅), 144.47 (C, 1C, C₆H₅), 143.63 (C, br, 1C, B–C, C₆H₂(CH₃)₃), 142.67 (C, 1C, C₆H₅), 141.94 (C, 1C BC₅), 139.72 (C, 1C, C₆H₂(CH₃)₃), 138.03 (C, 1C, C₆H₂(CH₃)₃), 137.50 (C, 1C, BC₅), 137.25 (C, 1C, C₆H₂(CH₃)₃), 133.91 (CH, 1C, C₆H₅), 131.50 (CH, 1C, C₆H₅), 130.83 (CH, 1C, C₆H₅), 130.65 (CH, 2C, C₆H₅), 130.50 (CH, 2C, C₆H₅), 129.75 (CH, 1C, C₆H₅), 128.48 (CH, 1C, C₆H₂(CH₃)₃), 128.04 (CH, 2C, C₆H₅), 127.74 (CH, 1C, C₆H₂(CH₃)₃), 127.43 (CH, 2C, C₆H₅), 126.96 (CH, 1C, C₆H₅), 126.78 (CH, 2C, C₆H₅), 126.43 (CH, 1C, C₆H₅), 126.04 (CH, 1C, C₆H₅), 125.75 (CH, 1C, C₆H₅), 125.70 (CH, 1C, C₆H₅), 124.56 (CH, 1C, C₆H₅), 64.24 (CH, 1C, BC₅H), 24.54 (CH₃, 1C, *o*-CH₃, C₆H₂(CH₃)₃), 24.39 (CH₃, 1C, *p*-CH₃, C₆H₂(CH₃)₃), 21.32 (CH₃, 1C, *o*-CH₃, C₆H₂(CH₃)₃), 0.61 (CH₃, 3C, Si(CH₃)₃) ppm.

¹¹B-NMR (128 MHz, C₆D₆): δ = 69.4 (br) ppm.

²⁹Si{¹H}-NMR (79 MHz, C₆D₆): δ = 5.30 ppm.

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 370 nm (16322 L mol⁻¹ cm⁻¹).

CV (CH₂Cl₂, 0.1 M [Bu₄N][PF₆]): E_{pa} = +0.79, +1.04 V.

EI-MS: m/z = 572.3 [M⁺].

Elementaranalyse: ber. (%) für C₄₁H₄₁BSi: C 85.99, H 7.22; gef.: C 86.49, H 6.90.

Reaktivität von Boracyclohexa-3,5-dienen

UNTERSUCHUNG DER REAKTIVITÄT VON 114 GEBENÜBER BASEN

a) 4-Picolin:

In einem J-Young-NMR-Rohr wurde **114** (8.0 mg, 15.1 μmol) in C_6D_6 (0.6 mL) gelöst und bei RT mit einem Überschuss 4-Picolin (5.0 mg, 53.6.0 μmol) versetzt. Um die Bildung des gewünschten Adduktes zu favorisieren, wurde die Lösung eingefroren. Nach Auftauen auf RT konnte die Bildung des 4-Picolinadduktes von **114** beobachtet werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.5$ ppm.

b) IMe:

Boracyclohexa-3,5-dien **114** (15.0 mg, 28.0 μmol) wurde in Hexan (0.6 mL) gelöst. Bei RT wird IMe (5.1 mg, 53.1.0 μmol) zugegeben worauf sofort ein gelber, voluminöser Feststoff ausfällt. Dieser wird abfiltriert und mit Hexan (2 x 0.3 mL) gewaschen und im HV getrocknet.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, C_6D_6): $\delta = -9.3$ ppm.

DEPROTONIERUNGSVERSUCHE VON 114 UND 115:

a) **114** mit LiH:

In einem J-Young-NMR-Rohr wurden **114** (10.0 mg, 18.8 μmol) und LiH (0.15 mg, 18.8 μmol) in THF (0.6 mL) suspendiert. Der Reaktionsansatz wird für 3 h auf 60 °C erhitzt.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, C_6D_6): $\delta = 33.6$ (br) ppm.

b) **114** mit LiNMe₂:

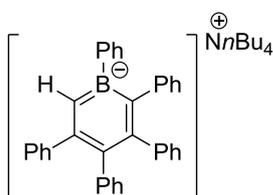
Zu einer Lösung von **114** (25.0 mg, 47.0 μmol) in THF (1.0 mL) wird bei -70 °C eine kalte Lösung von LiNMe₂ (2.53 mg, 47.0 μmol) in THF (1.0 mL) tropfenweise zugegeben. Es ist ein Farbumschlag der Lösung von gelb über blau nach hellgelb zu beobachten. Nach dem Auftauen auf RT und Rühren für 20 min werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, C_6D_6): $\delta = 32.0, -1.12$ ppm.

c) **115 mit LiNMe₂:**

In einem J-Young-NMR-Rohr wurde **115** (10.0 mg, 17.5 μmol) vorgelegt und mit einer Lösung von LiNMe₂ (0.94 mg, 17.5 μmol) in THF (0.6 mL) versetzt. Es war ein Farbumschlag der Lösung von gelb nach orange zu beobachten. Die festen Bestandteile wurden von der Lösung und die flüchtigen Bestandteile anschließend im HV entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan gewaschen und im HV getrocknet.

¹¹B-NMR (128 MHz, C₆D₆): $\delta = 33.9$ (br) ppm.

DESILYLIERUNGSVERSUCHE VON 114 UND 115:a) **114 mit [nBu₄N]Cl:**

Eine Lösung von **114** (15.0 mg, 28.3 μmol) in C₆D₆ (0.6 mL) wurde bei RT zu einer Suspension von [nBu₄N]Cl (7.86 mg, 28.3 μmol) in THF (0.3 mL) gegeben. Es war ein Farbumschlag der Lösung von gelb nach farblos zu beobachten. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und der Rückstand mit Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen im HV wird das Boratabenzolsalz **121** als farbloser Feststoff erhalten. Einkristalle wurden aus einer gesättigten Lösung von **121** in Benzol erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.65$ –7.61 (m, 2H, C₆H₅), 7.40–7.35 (m, 2H, C₆H₅), 7.18 (s, 1H, BC₅H), 7.11–7.05 (m, 4H, C₆H₅), 7.04–6.97 (m, 4H, C₆H₅), 6.95–6.83 (m, 4H, C₆H₅), 6.81–6.74 (m, 5H, C₆H₅), 6.70–6.62 (m, 2H, C₆H₅), 2.63 (t, 8H, nBu), 1.19–1.02 (m, 16H, nBu), 0.80 (t, 12H, nBu) ppm.

¹¹B-NMR (128 MHz, C₆D₆): $\delta = 34.1$ (br) ppm.

b) **115 mit [nBu₄N]Cl:**

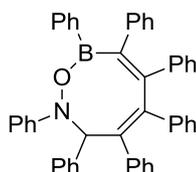
Eine Lösung von **115** (15.0 mg, 26.2 μmol) in C₆D₆ (0.6 mL) wurde bei RT zu einer Suspension von [nBu₄N]Cl (10.3 mg, 37.1 μmol) in THF (0.3 mL) gegeben. Es war ein Farbumschlag der Lösung von gelb nach farblos zu beobachten. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und der Rückstand mit Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen im HV wird das Boratabenzolsalz **122** als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 7.72–7.67 (m, 2H, C₆H₅), 7.55–7.49 (m, 4H, C₆H₅), 7.14–7.09 (m, 2H, C₆H₅), 7.06–7.01 (m, 2H, C₆H₅), 6.99–6.89 (m, 5H, C₆H₅), 6.85–6.75 (m, 5H, C₆H₂(CH₃)₃, C₆H₅), 6.73 (s, 1H, BC₅H), 2.66 (s, 6H, C₆H₂(CH₃)₃), 2.63 (t, 8H, *n*Bu), 2.22 (s, 3H, C₆H₂(CH₃)₃), 1.09–1.01 (m, 16H, *n*Bu), 0.81 (t, 12H, *n*Bu) ppm.

¹¹B-NMR (128 MHz, CD₂Cl₂): δ = 34.0 (br) ppm.

Reaktionen von Borolen mit Nitronen

SYNTHESE VON 124



Bei -70 °C wird eine Lösung von 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol (**3**) (50.0 mg, 113.0 μ mol) in Toluol (1.0 mL) mit einer Lösung von N, α -Diphenylnitron (**123**) (22.2 mg, 113.0 μ mol) tropfenweise versetzt. Bei Zugabe wird ein Farbumschlag der Lösung von dunkelblau nach rot beobachtet und die Rotfärbung verblasst bis -40 °C nach und nach. Der Reaktionsansatz wird innerhalb von 3 h auf RT aufgewärmt und über Nacht gerührt. Von der farblosen Lösung werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und der farblose Rückstand mit Hexan (2 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen im HV kann das Produkt **124** als farbloser Feststoff (43.6 mg, 68.0 μ mol, 60%) erhalten werden. Einkristalle wurden aus einer gesättigten Pentanlösung von **124** erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.28–8.24 (m, 2H, C₆H₅), 7.70–7.67 (m, 2H, C₆H₅), 7.66–7.62 (m, 1H, C₆H₅), 7.59–7.54 (m, 2H, C₆H₅), 7.39–7.32 (m, 3H, C₆H₅), 7.29–7.26 (m, 2H, C₆H₅), 7.16–7.11 (m, 5H, C₆H₅), 7.05–7.01 (m, 5H, C₆H₅), 7.01–6.97 (m, 2H, C₆H₅), 6.97–6.90 (m, 2H, C₆H₅), 6.90–6.85 (m, 2H, C₆H₅), 6.79–6.72 (m, 5H, C₆H₅), 6.46–6.42 (m, 2H, C₆H₅), 5.56 (s, 1H, ONBC₄CH) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ = 151.36 (C, 1C, N-C₆H₅), 149.66 (C, 1C, ONBC₅), 145.12 (C, br, 1C, B-C ONBC₅), 145.04 (C, 1C, C₆H₅), 144.52 (C, 1C, C₆H₅), 144.24 (C, 1C, ONBC₅), 141.57 (C, 1C, C₆H₅), 140.37 (C, 1C, C₆H₅), 139.09 (C, 1C, ONBC₅), 138.98 (C, 1C, C₆H₅), 137.04 (CH, 2C, C₆H₅), 135.90 (C, br, 1C, B-C C₆H₅), 132.76 (CH, 1C, C₆H₅), 131.25 (CH, 2C, C₆H₅), 131.00 (CH, 2C, C₆H₅), 130.83 (CH, 2C, C₆H₅), 130.73 (CH, 2C, C₆H₅), 128.87 (CH, 2C, C₆H₅), 128.85 (CH, 2C, C₆H₅), 128.81 (CH, 2C, C₆H₅), 128.57 (CH, 2C, C₆H₅), 128.43 (CH, 2C, C₆H₅), 128.22 (CH, 2C, C₆H₅), 127.80 (CH, 1C, C₆H₅), 127.78 (CH, 2C, C₆H₅), 127.34 (CH, 2C, C₆H₅), 127.15 (CH, 1C, C₆H₅), 127.06 (CH, 1C, C₆H₅),

126.99 (CH, 1C, C₆H₅), 126.65 (CH, 1C, C₆H₅), 123.25 (CH, 1C, C₆H₅), 117.96 (CH, 2C, C₆H₅), 80.02 (CH, 1C, ONBC₄CH) ppm.

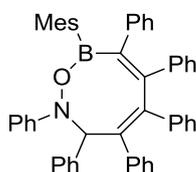
¹¹B-NMR (160 MHz, CD₂Cl₂): δ = 47.4 (br) ppm.

CV (CH₂Cl₂, 0.1 M [Bu₄N][PF₆]): E_{pa} = +0,77 V.

EI-MS: m/z = 641.3 [M⁺].

Elementaranalyse: ber. (%) für C₄₇H₃₆BNO: C 87.98, H 5.66, N 2.18; gef.: C 88.04, H 5.56, N 2.18.

SYNTHESE VON 125



Zu einer Lösung von 1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborol-C₆H₆ (**10**) (20.0 mg, 35.4 μmol) in Toluol (0.5 mL) wird bei -60 °C eine Lösung von N,α-Diphenylnitron (**123**) (6.99 mg, 35.4 μmol) in Toluol (0.5 mL) zugetropft. Bei Zugabe kann bis -45 °C ein Farbumschlag von dunkelgrün über rot nach farblos beobachtet werden. Innerhalb von 3 h wird der Reaktionsansatz auf RT aufgetaut und anschließend über Nacht gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Das Rohprodukt wird mit Hexan (0.5 mL) gewaschen und im HV getrocknet. **125** kann als farbloser Feststoff (21.0 mg, 30.7 μmol, 87%) isoliert werden. Einkristalle wurden aus einer gesättigten Pentanlösung von **125** erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.72–7.69 (m, 2H, C₆H₅), 7.45–7.42 (m, 2H, C₆H₅), 7.41–7.38 (m, 2H, C₆H₅), 7.31–7.27 (m, 2H, C₆H₅), 7.20–7.16 (m, 2H, C₆H₅), 7.15–7.10 (m, 4H, C₆H₅), 7.05–7.00 (m, 1H, C₆H₅), 6.96–6.88 (m, 6H, C₆H₅), 6.87–6.82 (m, 4H, C₆H₅), 6.82–6.77 (m, 3H, C₆H₂(CH₃)₃, C₆H₅), 6.75–6.70 (m, 3H, C₆H₅), 6.30–6.59 (m, 1H, C₆H₅), 5.78 (s, 1H, ONBC₄CH), 2.45 (s, 6H, C₆H₂(CH₃)₃), 2.15 (s, 3H, C₆H₂(CH₃)₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 150.61 (C, 1C, N-C₆H₅), 145.73 (C, br, 1C, B-C ONBC₅), 144.80 (C, 1C, C₆H₅), 144.51 (C, 1C, ONBC₅), 143.45 (C, 1C, C₆H₅), 142.98 (C, 1C, ONBC₅), 142.52 (C, 2C C₆H₂(CH₃)₃), 141.88 (C, 1C, ONBC₅), 141.18 (C, 1C, C₆H₅), 141.00 (C, 1C, C₆H₅), 139.62 (C, 1C, C₆H₅), 139.27 (C, 1C, C₆₂(CH₃)₃), 134.33 (C, br, 1C, B-C C₆₂(CH₃)₃), 132.06 (CH, 2C, C₆H₅), 132.01 (CH, 2C, C₆H₅), 130.89 (CH, 2C, C₆H₅), 130.87 (CH, 2C, C₆H₅), 130.26 (CH, 2C, C₆H₅), 128.64 (CH, 2C, C₆H₅), 128.61 (CH, 4C, C₆H₂(CH₃)₃, C₆H₅), 128.40 (CH, 2C, C₆H₅), 128.35 (CH, 2C, C₆H₅), 128.05 (CH, 2C, C₆H₅), 127.64 (CH, 2C, C₆H₅), 127.16 (CH, 2C, C₆H₅), 126.80 (CH, 1C, C₆H₅), 126.69 (CH, 2C, C₆H₅), 126.32 (CH, 1C, C₆H₅), 125.05 (CH, 2C, C₆H₅), 82.35 (CH, 1C, ONBC₄CH), 24.07 (CH₃, 2C, C₆H₂(CH₃)₃), 21.34 (CH₃, 1C, C₆H₂(CH₃)₃) ppm.

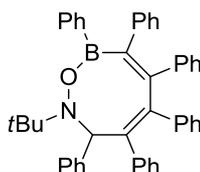
$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, C_6D_6): $\delta = 48.5$ (br) ppm.

CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$): $E_{\text{pa}} = +0.74, +0.91$ V.

EI-MS: $m/z = 683.4$ [M^+].

Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{BNO}$: C 87.84, H 6.19, N 2.05; gef.: C 88.43, H 6.23, N 1.95.

SYNTHESE VON 127



Eine Lösung von 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol (**3**) (50.0 mg, 112.6 μmol) in Toluol (1 mL) wird auf -70 °C gebracht. Eine Lösung von *N-tert*-Butyl- α -phenylnitron (**126**) (19.9 mg, 112.6 μmol) in Toluol (3 mL) wurde unter Rühren tropfenweise zugegeben. Bis die Reaktionslösung -45 °C erreicht hat kann ein Farbumschlag von dunkelblau über rot nach farblos beobachtet werden. Der Reaktionsansatz wird innerhalb von 3 h auf RT gebracht und für weitere 72 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und das Rohprodukt wird in Hexan umkristallisiert. **127** wird als farbloser, kristalliner Feststoff (58.0 mg, 93.3 μmol , 83%) erhalten. Einkristalle von **127** wurden aus einer gesättigten Hexanlösung erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.46$ – 8.45 (m, 2H, C_6H_5), 8.29 – 8.26 (m, 1H, C_6H_5), 7.77 – 7.74 (m, 1H, C_6H_5), 7.61 – 7.58 (m, 2H, C_6H_5), 7.43 – 7.35 (m, 4H, C_6H_5), 7.29 – 7.23 (m, 3H, C_6H_5), 7.23 – 7.19 (m, 1H, C_6H_5), 7.02 – 6.89 (m, 7H, C_6H_5), 6.85 – 6.78 (m, 3H, C_6H_5), 6.75 – 6.71 (m, 1H, C_6H_5), 6.61 – 6.56 (m, 2H, C_6H_5), 6.55 – 6.52 (m, 2H, C_6H_5), 6.48 – 6.44 (m, 1H, C_6H_5), 5.66 (s, 1H, ONBC $_4\text{CH}$), 1.00 (s, 9H, *t*Bu) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 150.43$ (C, 1C, C_6H_5), 147.11 (C, 1C, ONBC $_5$), 145.88 (C, br, 1C, B–C ONBC $_5$), 145.69 (C, 1C, C_6H_5), 145.39 (C, 1C, ONBC $_5$), 145.25 (C, 1C, ONBC $_5$), 140.36 (C, 1C, C_6H_5), 139.44 (C, 1C, C_6H_5), 139.21 (C, 1C, C_6H_5), 137.87 (C, br, 1C, B–C C_6H_5), 136.72 (CH, 2C, C_6H_5), 132.11 (CH, 1C, C_6H_5), 131.42 (CH, 2C, C_6H_5), 131.24 (C, 4C, C_6H_5), 130.87 (CH, 2C, C_6H_5), 130.67 (CH, 1C, C_6H_5), 128.48 (CH, 2C, C_6H_5), 128.35 (CH, 1C, C_6H_5), 128.29 (CH, 2C, C_6H_5), 128.23 (CH, 2C, C_6H_5), 128.20 (CH, 1C, C_6H_5), 127.85 (CH, 2C, C_6H_5), 127.58 (CH, 1C, C_6H_5), 127.41 (CH, 2C, C_6H_5), 127.27 (CH, 1C, C_6H_5), 127.14 (CH, 1C, C_6H_5), 126.83 (CH, 2C, C_6H_5), 126.55 (CH, 1C, C_6H_5), 72.95 (CH, 1C, ONBC $_4\text{CH}$), 61.32 (C, 1C, *t*Bu), 26.15 (CH $_3$, 3C, *t*Bu) ppm.

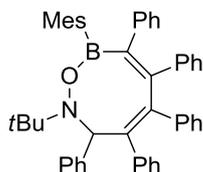
$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, C_6D_6): $\delta = 44.9$ (br) ppm.

CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$): $E_{\text{pa}} = +0.83, +1.12$ V.

EI-MS: $m/z = 621.3$ [$\text{M}^+ - \text{tBu}$].

Elementaranalyse: ber. (%) für C₄₅H₄₀BNO: C 86.95, H 6.49, N 2.25; gef.: C 86.42, H 6.70, N 1.98.

SYNTHESE VON 128



Eine Lösung von *N*-*tert*-Butyl- α -phenylnitron (**126**) (15.7 mg, 88.6 μ mol) in Toluol (3 mL) wird bei RT zu einer grünen Lösung von 1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborol·C₆H₆ (**10**) (50.0 mg, 88.6 μ mol) in Toluol (1 mL) und die Reaktionsmischung wird anschließend für 11 Tage gerührt. Von der farblosen Lösung werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Das Rohprodukt wird in einer Benzol-Hexan-Mischung umkristallisiert und **128** kann als farbloser, kristalliner Feststoff (45.0 mg, 67.8 mmol, 76%) isoliert werden. Einkristalle von **128** wurden aus einer gesättigten Hexanlösung erhalten.

Kommentar: Wenn die Reaktionstemperatur auf 100 °C erhöht wird, kann die Reaktionszeit auf 3 h reduziert werden. Dies führt aber zur Bildung eines unbekanntes Nebenproduktes ($\delta(^{11}\text{B}) = 31.9$ ppm).

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.71\text{--}7.68$ (m, 2H, C₆H₅), 7.43–7.31 (m, 2H, C₆H₅), 7.29–7.25 (m, 2H, C₆H₅), 7.21–7.15 (m, 3H, C₆H₅), 7.04–7.00 (m, 2H, C₆H₅), 6.97–6.93 (m, 3H, C₆H₅), 6.91 (s, 2H, C₆H₂(CH₃)₃), 6.89–6.82 (m, 4H, C₆H₅), 6.79–6.75 (m, 4H, C₆H₅), 6.58–6.54 (m, 2H, C₆H₅), 6.52–6.48 (m, 1H, C₆H₅), 5.71 (s, 1H, ONBC₄CH), 2.90 (s, 6H, C₆H₂(CH₃)₃), 2.16 (s, 3H, C₆H₂(CH₃)₃), 1.01 (s, 9H, *t*Bu) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): $\delta = 148.51$ (C, br, 1C, B–C ONBC₅), 148.02 (C, 1C, ONBC₅), 147.47 (C, 2C, C₆H₂(CH₃)₃), 147.45 (C, 1C, C₆H₅), 145.37 (C, 1C, ONBC₅), 144.59 (C, 1C, C₆H₅), 140.91 (C, 1C, C₆H₂(CH₃)₃), 140.82 (C, 1C, C₆H₅), 139.76 (C, 1C, ONBC₅), 139.74 (C, 1C, C₆H₅), 139.47 (C, 1C, C₆H₅), 131.89 (C, br, 1C, B–C C₆H₂(CH₃)₃), 131.10 (CH, 2C, C₆H₅), 131.01 (CH, 2C, C₆H₅), 130.96 (CH, 2C, C₆H₂(CH₃)₃), 130.86 (CH, 2C, C₆H₅), 130.38 (CH, 2C, C₆H₅), 128.40 (CH, 2C, C₆H₅), 128.35 (CH, 4C, C₆H₅), 128.21 (CH, 2C, C₆H₅), 127.82 (CH, 2C, C₆H₅), 127.29 (CH, 1C, C₆H₅), 127.26 (CH, 2C, C₆H₅), 127.06 (CH, 2C, C₆H₅), 126.64 (CH, 1C, C₆H₅), 126.28 (CH, 1C, C₆H₅), 73.63 (CH, 1C, ONBC₄CH), 61.40 (C, 1C, *t*Bu), 27.17 (CH₃, 3C, *t*Bu), 26.87 (CH₃, 2C, C₆H₂(CH₃)₃), 21.21 (CH₃, 1C, C₆H₂(CH₃)₃) ppm.

¹¹B-NMR (128 MHz, C₆D₆): $\delta = 48.5$ (br) ppm.

CV (CH₂Cl₂, 0.1 M [Bu₄N][PF₆]): $E_{\text{pa}} = +0.75, +0.92, +1.15$ V.

EL-MS: $m/z = 664.4$ [M⁺–*t*Bu].

Elementaranalyse: ber. (%) für C₄₈H₄₆BNO: C 86.86, H 6.99, N 2.11; gef.: C 87.02, H 7.02, N 1.89.

UNTERSUCHUNG DER REAKTIVITÄT VON 127 GEGENÜBER METHYLLITHIUM

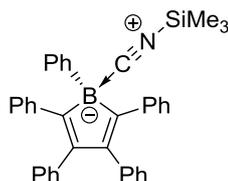
Zu einer Lösung von **127** (10.0 mg, 16.1 μ mol) in C₆D₆ (0.6 mL) wurde Methyllithium (1.0 mg, 45.5 μ mol) und einige Tropfen THF zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde anschließend 15 h auf 60 °C erhitzt, worauf sich die zuvor farblose Lösung rot färbte. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im HV entfernt, der Rückstand mit Pentan (3 x 0.2 mL) gewaschen und im HV getrocknet.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 8.63–8.57 (m, 2H, C₆H₅), 7.61–7.54 (m, 2H, C₆H₅), 7.46–7.40 (m, 4H, C₆H₅), 7.35–7.29 (m, 1H, C₆H₅), 7.23–7.18 (m, 1H, C₆H₅), 7.14–6.88 (m, 10H, C₆H₅), 6.85–6.77 (m, 4H, C₆H₅), 6.66–6.57 (m, 3H, C₆H₅), 6.49–6.42 (m, 1H, C₆H₅), 6.26–6.20 (m, 2H, C₆H₅), 6.85 (s, 1H, ONBC₄CH), 0.89 (s, 9H, *t*Bu), 0.80 (s, 3H, Me) ppm.

¹¹B-NMR (128 MHz, C₆D₆): δ = 2.3 ppm.

Reaktivität von 1,2,3,4,5-Pentaphenyl-borol gegenüber Trimethylsilylnitril

SYNTHESE VON 132



Zu einer Lösung von 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol (**3**) (206.0 mg, 463.6 μ mol) in Toluol (2 mL) wurde bei –60 °C unter Rühren eine Lösung von Trimethylsilylcyanid (53.5 mg, 534.2 μ mol) in Toluol (2 mL) portionsweise zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde für 30 min bei –60 °C gerührt, wobei sich die zuvor dunkelblaue Lösung orange verfärbte. Nach 3 d Lagerung bei –60 °C wurde die gelbe Lösung mit kaltem Pentan (4 mL) überschichtet. Der bei –60 °C ausgefallene, farblose Feststoff wurde von der Lösung getrennt und mit wenig Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen im HV kann das Boroladdukt **132** als hellgelber Feststoff mit einer Ausbeute von 57% (143.0 mg, 263.2 μ mol) isoliert werden.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.84–7.80 (m, 2H, C₆H₅), 7.40–7.34 (m, 6H, C₆H₅), 7.30–7.26 (m, 4H, C₆H₅), 7.18–7.15 (m, 1H, C₆H₅), 7.03–6.94 (m, 8H, C₆H₅), 6.92–6.84 (m, 4H, C₆H₅), –0.42 (s, 9H, SiCH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 155.88 (C, br, 1C, C–B, CNSiMe₃), 155.04 (C, br, 1C, C–B, BC₅), 152.96 (C, 2C, BC₄), 145.63 (C, br, 1C, B–C, C₆H₅), 142.81 (C, 2C, C₆H₅), 140.29 (C, 2C, C₆H₅), 132.91 (C, 2C, C₆H₅), 130.80 (CH, 4C, C₆H₅), 129.59 (CH, 4C, C₆H₅), 128.38 (CH, 2C, C₆H₆), 128.02 (CH, 4C, C₆H₅), 128.97 (CH, 4C, C₆H₅), 126.20 (CH, 2C, C₆H₅), 126.13 (CH, 1C, C₆H₅), 125.16 (CH, 2C, C₆H₅), –1.68 (CH₃, 3C, SiCH₃) ppm.

¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆): δ = –12.2 ppm.

²⁹Si{¹H}-NMR (79 MHz, C₆D₆): δ = 18.08 ppm.

Elementaranalyse: ber. (%) für C₃₈H₃₄BNSi: C 83.96, H 6.30, N 2.58; gef.: C 84.88, H 6.52, N 2.32.

VERSUCHE ZUR ADDUKTBILDUNG VON BORANEN

c) Triphenylboran mit Me₃SiCN:

In einem J-Young-NMR-Rohr wurde BPh₃ (15.0 mg, 62.0 μ mol) in C₆D₆ (0.6 mL) gelöst und bei RT wurde Trimethylsilylnitril (6.15 mg, 62.0 μ mol) zugegeben. Nach 15 h bei RT und 14 h bei 80 °C werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und **133** als farbloser Feststoff erhalten. Bemerkung: Das Trimethylsilylisonitril lässt sich im HV wieder vom Boran entfernen.

¹¹B-NMR (128 MHz, C₆D₆): δ = 67.0 (BPh₃), –10.8 ppm (**133**). (nach 1 h bei RT)

¹¹B-NMR (128 MHz, C₆D₆): δ = –10.8 ppm. (nach 15 h bei RT)

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 7.84–7.77 (m, 3H, C₆H₅), 7.66–7.60 (m, 3H, C₆H₅), 7.40–7.30 (m, 6H, C₆H₅), 7.27–7.18 (m, 3H, C₆H₅), –0.22 (s, 9H, SiCH₃) ppm.

d) Triphenylboran mit MeCN:

In einem NMR-Rohr wurde BPh₃ (10.0 mg, 41.3 μ mol) in C₆D₆ (0.6 mL) gelöst und bei RT mit einem Überschuss Acetonitril (0.1 mL) versetzt. Die Bildung eines Adduktes von BPh₃ mit MeCN kann weder bei RT noch nach Abkühlen auf 0 °C beobachtet werden.

¹¹B-NMR (128 MHz, C₆D₆): δ = 67.0 (BPh₃).

e) Triphenylboran mit *t*BuNC:

In einem NMR-Rohr wurde BPh_3 (10.0 mg, 41.3 μmol) in C_6D_6 (0.6 mL) gelöst und bei RT mit einem Überschuss *tert*-Butylisocyanid (0.1 mL) versetzt. Bei RT bildet sich das Addukt zwischen BPh_3 und *t*BuNC aus.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, C_6D_6): $\delta = -10.8$ ppm.

f) Tris-(pentafluorophenyl)boran mit Me_3SiCN :

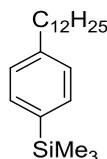
In einem J-Young-NMR-Rohr wurde $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (20.0 mg, 39.1 μmol) in C_6D_6 (0.6 mL) gelöst und bei RT mit Trimethylsilylnitril (3.88 mg, 39.1 μmol) versetzt. Nach bei RT bildet sich überwiegend das Nitriladdukt **134** zwischen $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und Me_3SiCN aus. Der Reaktionsansatz wurde für 1.5 h auf 60 °C erhitzt, worauf nur noch das Isonitriladdukt **135** zu beobachten war. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wird **135** als farbloser Feststoff erhalten. Das Isonitril lässt sich im HV nicht mehr von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ entfernen.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, C_6D_6): $\delta = -10.8, -22.1$ ppm. (nach 3 h bei RT)

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, C_6D_6): $\delta = -22.1$ ppm. (nach 1.5 h bei 60 °C)

Ein lösliches Cycloadditionsprodukt eines Borols mit C_{60}

SYNTHESE VON 139

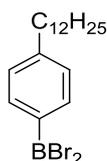


1-Bromo-4-dodecylbenzol (**138**) (3.00g, 9.22 mmol, 1 Äq.) und Trimethylsilylchlorid (2.43 g, 22.3 mmol, 2.4 Äq.) werden in THF (15 mL) vorgelegt und auf -60 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wird innerhalb von 1 h *n*-Buthyllithium (1.6 M in Hexan, 10 mL, 16.6 mmol, 1.8 Äq.) zu getropft. Nach Rühren für 1 h bei -35 °C und 1 h bei RT fällt das Produkt als farbloser Feststoff aus der Lösung von. Es wird eine gesättigte NH_4Cl -Lösung (40 mL) zugegeben und das Silan mit Hexan (3 x 50 mL) extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. (4-Dodecyl-phenyl)trimethylsilan (**139**) kann als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 99% (2.93 g, 9.20 mmol) isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.46\text{--}7.42$ (m, 2H, $(\text{CH}_3\text{Si})\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_{12}\text{H}_{25})$), $7.20\text{--}7.15$ (m, 2H, $(\text{CH}_3\text{Si})\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_{12}\text{H}_{25})$), 2.59 (t, 2H, $(\text{CH}_3\text{Si})\text{Ph-CH}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{23})$), 1.61 (tt, 2H, $(\text{CH}_3\text{Si})\text{Ph-CH}_2\text{CH}_2\text{-(C}_{10}\text{H}_{21})$), $1.39\text{--}1.20$ (m, 18H, $(\text{CH}_3\text{Si})\text{Ph-C}_2\text{H}_4(\text{C}_9\text{H}_{18})\text{-CH}_3$), 0.88 (t, 3H, $(\text{CH}_3\text{Si})\text{Ph-C}_2\text{H}_4(\text{C}_9\text{H}_{18})\text{-CH}_3$), 0.25 (s, 9H, $-\text{SiCH}_3$) ppm.

GC-MS: $m/z = 318$ [M^+].

SYNTHESE VON 140

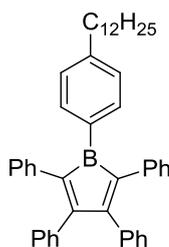


In einem 250 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler wird innerhalb von 30 min zu einer Lösung von (4-Dodecyl-phenyl)trimethylsilan (**139**) (2.93 g, 9.20 mmol, 1 Äq.) in Toluol (20 mL) bei RT eine Lösung von Tribromoboran (3.23 g, 1.2 mL, 12.91 mmol, 1.4 Äq.) in Toluol (10 mL) zu getropft. Die orangene Reaktionslösung wird anschließend 3 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf RT über Nacht werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Der braune Rückstand wird bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aus Toluol (3 mL) umkristallisiert. Das Dibromo(4-dodecylphenyl)boran (**140**) wird als braunes Öl in einer Ausbeute von 55% (2.09 g, 5.06 mmol) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.20\text{--}8.13$ (m, 2H, $(\text{Br}_2\text{B})\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_{12}\text{H}_{25})$), $7.33\text{--}7.27$ (m, 2H, $(\text{Br}_2\text{B})\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_{12}\text{H}_{25})$), 2.67 (t, 2H, $(\text{Br}_2\text{B})\text{Ph-CH}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{23})$), 1.66 (tt, 2H, $(\text{Br}_2\text{B})\text{Ph-CH}_2\text{CH}_2\text{-(C}_{10}\text{H}_{21})$), $1.40\text{--}1.22$ (m, 18H, $(\text{Br}_2\text{B})\text{Ph-C}_2\text{H}_4(\text{C}_9\text{H}_{18})\text{-CH}_3$), 0.90 (t, 3H, $(\text{Br}_2\text{B})\text{Ph-C}_2\text{H}_4(\text{C}_9\text{H}_{18})\text{-CH}_3$) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, CDCl_3): $\delta = 56.6$ (br) ppm.

SYNTHESE VON 141



Zu einer Lösung von 1,1'-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenylstannol (**6**) (611.0 mg, 1.21 mmol) in CH_2Cl_2 (5.0 mL) wird bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung vom Dibromo(4-dodecylphenyl)boran (**140**)

(500.0 mg, 1.21 mmol) in CH_2Cl_2 (8.0 mL) zu getropft, wobei ein Farbumschlag von gelb nach blau-violett zu beobachten ist. Die Lösung wird auf RT gebracht und anschließend 20 h bei RT gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden darauf im HV entfernt. Der violette, hochviskose Rückstand wird in Pentan (10 mL) gelöst und das entstandene Dimethyldichlorstannan wird bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht aus der Lösung ausgefällt. Die Überstehende violette Lösung wird vom farblosen Feststoff abgetrennt. Nach dem Entfernen des Solvens im HV wird das Borol **141** als violetter, lackartiger Feststoff in einer Ausbeute von 67% (498.0 mg, 0.81 mmol) isoliert.

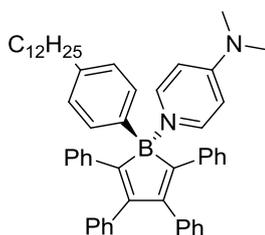
Anmerkung: Aufgrund der langen Alkylkette gelingt es nicht, das Pentan vollständig aus dem lackartigen Feststoff zu entfernen.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.61\text{--}7.55$ (m, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_{12}\text{H}_{25})$), $7.13\text{--}6.99$ (m, 10H, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_{12}\text{H}_{25})$, C_6H_5), $6.95\text{--}6.82$ (m, 12H, C_6H_5), 2.38 (t, 2H, $\text{Ph-CH}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{23})$), 1.42 (tt, 2H, $\text{Ph-CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{21})$), $1.36\text{--}1.14$ (m, 20H, $\text{Ph-C}_2\text{H}_4(\text{C}_9\text{H}_{18})\text{-CH}_3$, C_5H_{12}), 0.92 (t, 4.7H, $\text{Ph-C}_2\text{H}_4(\text{C}_9\text{H}_{18})\text{-CH}_3$, C_5H_{12}) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, CDCl_3): $\delta = 69.6$ (br) ppm.

UV-Vis (Benzol): $\lambda_{\text{max}} = 564.0$ nm.

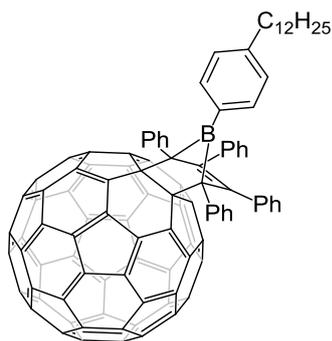
KOMPLEXIERUNG VON 141 MIT DMAP



Zu der violetten Lösung von Borol **141** (20.0 mg, $32.7\ \mu\text{mol}$) wird bei RT DMAP (3.99 mg, $32.7\ \mu\text{mol}$) zugegeben. Dabei verfärbt sich die Lösung orange und es bildet sich das Boroladdukt **142**.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.33\text{--}8.28$ (m, 2H), $7.93\text{--}7.88$ (m, 2H), $7.41\text{--}7.35$ (m, 6H), $7.32\text{--}7.27$ (m, 4H), $7.04\text{--}6.97$ (m, 8H), $6.92\text{--}6.82$ (m, 4H), $5.40\text{--}5.35$ (m, 2H), 2.69 (t, 2H), $1.77\text{--}1.67$ (m, 8H), $1.40\text{--}1.23$ (m, 18H), 0.92 (t, 3H) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.7$ ppm.

SYNTHESE VON 143

Zu einer Suspension von C_{60} (30.0 mg, 41.6 μmol) in Toluol (0.5 mL) wird bei RT eine Lösung von 1-(4-Dodecylphenyl)-2,3,4,5-tetraphenylborol (**141**) (40.0 mg, 65.3 μmol) in Toluol (1.0 mL) zugetropft und über Nacht bei RT gerührt. Dabei wird ein Farbumschlag von violett nach braunrot beobachtet. Zu der Lösung wird Pentan zugegeben, woraufhin ein hellbrauner Feststoff ausfällt. Der Feststoff wird abfiltriert und mit Pentan (2 x 1 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen im HV wird das Produkt **143** als hellbraunes Pulver in einer Ausbeute von 55% (31.0 mg, 23.2 μmol) erhalten.

Bemerkung: Trotz des eingesetzten Überschusses an Borol **141** enthält das Produkt immer noch nicht umgesetztes C_{60} .

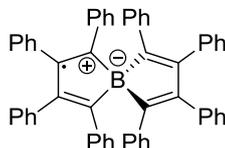
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Tol- d_8): δ = 8.31–8.27 (m, 2H, C_6H_4 -Dodecyl), 7.76–7.71 (m, 3H, C_6H_5), 7.24–7.20 (m, 2H, C_6H_4 -Dodecyl), 7.14–7.05 (m, 3H, C_6H_5), 7.02–6.92 (m, 9H, C_6H_5), 6.89–6.79 (m, 5H, C_6H_5), 2.58 (t, 2H, Ph- $\text{CH}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{23})$), 1.61 (tt, 2H, Ph- $\text{CH}_2\text{CH}_2-(\text{C}_{10}\text{H}_{21})$), 1.39–1.22 (m, 18H, Ph- $\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_9\text{H}_{18})-\text{CH}_3$), 0.92 (t, 3H, Ph- $\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_9\text{H}_{18})-\text{CH}_3$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, Tol- d_8): δ = 156.61 (C, 2C, C_{60}), 155.81 (C, 2C, C_{60}), 147.65 (C, 2C, C_{60}), 147.60 (C, 2C, C_{60}), 146.85 (C, 2C, C_{60}), 144.76 (C, 2C, C_{60}), 146.44 (C, 2C, C_{60}), 146.18 (C, 2C, C_{60}), 146.06 (C, 2C, C_6H_5), 145.98 (C, 2C, C_{60}), 145.95 (C, 2C, C_{60}), 145.94 (C, 2C, C_6H_5), 145.73 (C, 2C, C_{60}), 145.58 (C, 2C, C_{60}), 145.42 (C, 2C, C_{60}), 144.86 (C, 2C, C_{60}), 144.73 (C, 2C, C_{60}), 143.77 (C, 2C, C_6H_5), 143.56 (C, 2C, C=C in BC_4), 143.35 (C, 2C, C_{60}), 143.00 (C, 2C, C_{60}), 142.89 (C, 2C, C_{60}), 142.66 (C, 2C, C_{60}), 142.46 (C, 2C, C_{60}), 142.42 (C, 2C, C_{60}), 142.11 (C, 2C, C_{60}), 141.59 (C, 2C, C_{60}), 139.31 (C, 2C, C_{60}), 139.05 (C, 2C, C_{60}), 138.23 (C, 2C, C_{60}), 137.61 (CH, 2C, C_6H_4 -Dodecyl), 137.01 (C, 2C, C_{60}), 136.41 (C, 2C, C_{60}), 136.29 (C, 2C, C_{60}), 135.69 (C, 2C, C_{60}), 135.52 (CH, 4C, C_6H_5), 131.25 (C, br, 1C, B-C, C_6H_4 -Dodecyl), 128.44 (CH, 2C, C_6H_5), 128.25 (CH, 4C, C_6H_4 -Dodecyl), 128.24 (CH, 4C, C_6H_5), 127.86 (CH, 4C, C_6H_5), 127.79 (CH, 2C, C_6H_6), 127.50 (CH, 2C, C_6H_6), 125.48 (CH, 1C, C_6H_5), 82.97 (C, 2C, C_{60}), 74.69 (C, 2C, Brückenkopf-C in BC_4), 36.45 (CH_2 , 1C, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$), 32.47 (CH, 1C, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$), 32.45 (CH, 1C, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$), 31.55 (CH_2 , 1C, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$), 30.33 (CH_2 , 1C, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$), 30.28 (CH_2 , 1C, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$), 30.25 (CH_2 , 1C, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$), 30.16 (CH_2 , 1C, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$), 30.09 (CH_2 , 1C, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$), 29.99 (CH_2 , 1C, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$), 23.23 (CH_2 , 1C, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$), 14.42 (CH_3 , 1C, $\text{C}_{11}\text{H}_{22}-\text{CH}_3$) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, CDCl_3): δ = -3.28 ppm.

Synthese eines neutralen, zwitterionischen Radikals auf der Basis einer Spiroborol-Verbindung

SYNTHESE VON 145



Zu einer Lösung vom spirocyclischen Boratsalz **144** (30.0 mg, 31.5 μmol) in Benzol (3 mL) wird bei Raumtemperatur $[\text{Fc}][\text{PF}_6]$ (10.4 mg, 31.5 μmol) zugegeben. Die zuvor gelbe Lösung verfärbt sich über braun nach dunkelgrün. Nach 20 h Rühren bei RT lässt man das gebildete Lithiumhexafluorophosphat absetzen und nimmt die überstehende Lösung ab. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV, wurde der Feststoff um gebildetes Ferrocen zu entfernen so lange mit Hexan gewaschen, bis die Lösung klar blieb. Das Rohprodukt wurde anschließend in Benzol unter Diffusion von Hexan bei RT umkristallisiert. Verbindung **145** konnte in Form von roten Kristallen erhalten werden (18.2 mg, 25.3 μmol , 80%). Die auf diese Weise gewonnenen Kristalle wurden ebenfalls für die Röntgenstrukturanalyse verwendet.

NMR: Keine NMR-Signale.

UV-Vis (Benzol): $\lambda_{\text{max}} = 327.5, 357.0, 463.0, 568.0, 603.5, \sim 720.0 \text{ nm}$.

ESR (Benzol, 295 K): $g_{\text{iso}} = 2.0064$.

Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{56}\text{H}_{40}\text{B}$: C 92.94, H 5.57; gef.: C 91.40, H 5.64.

VI. QUANTENCHEMISCHE RECHNUNGEN

DFT-Rechnungen zu den 1,2-Azaborinin-substituierten Azofarbstoffen

Die DFT-Rechnungen bezüglich der 1,2-Azaborinin-substituierten Azofarbstoffe wurden von *Dr. Mehmet Ali Celik* durchgeführt.

UV-VIS-ABSORPTIONSVERHALTEN

Die Geometrieoptimierung der Molekülstruktur wurde mit dem Meta-Hybridfunktional M05-2X^[405] in Verbindung mit dem def2-SVP-Basissatz^[406] unter Berücksichtigung von Lösungsmittelleffekten durch die Verwendung des PCM-Ansatzes^[407] (in Dichlormethan) durchgeführt. Die erhaltenen Strukturen wurden durch Frequenzberechnungen als Minima charakterisiert. Die Rechnungen wurden mit dem Gaussian 09, Revision D.01^[408] Programmpaket durchgeführt.

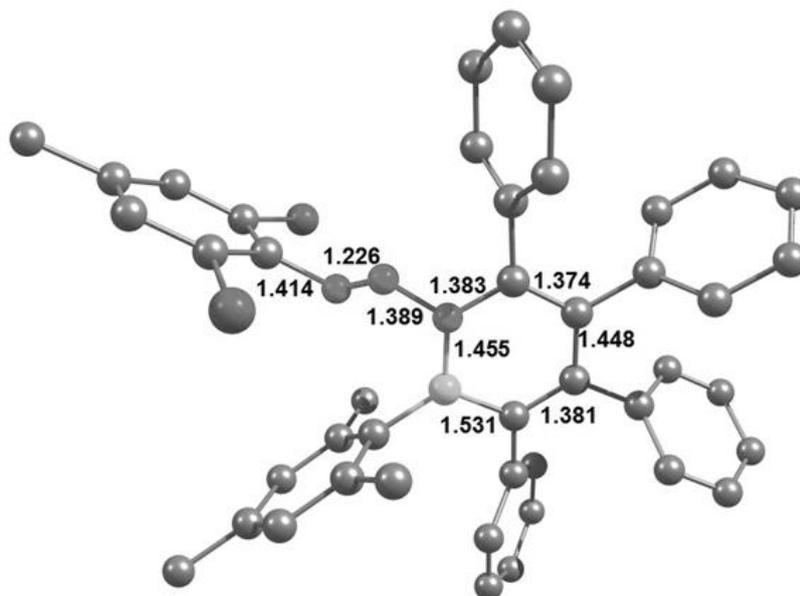


Abbildung 62. Optimierte Struktur von **90** auf PCM-M05-2X/def2-SVP Niveau. Als Lösungsmittel wurde CH_2Cl_2 verwendet.

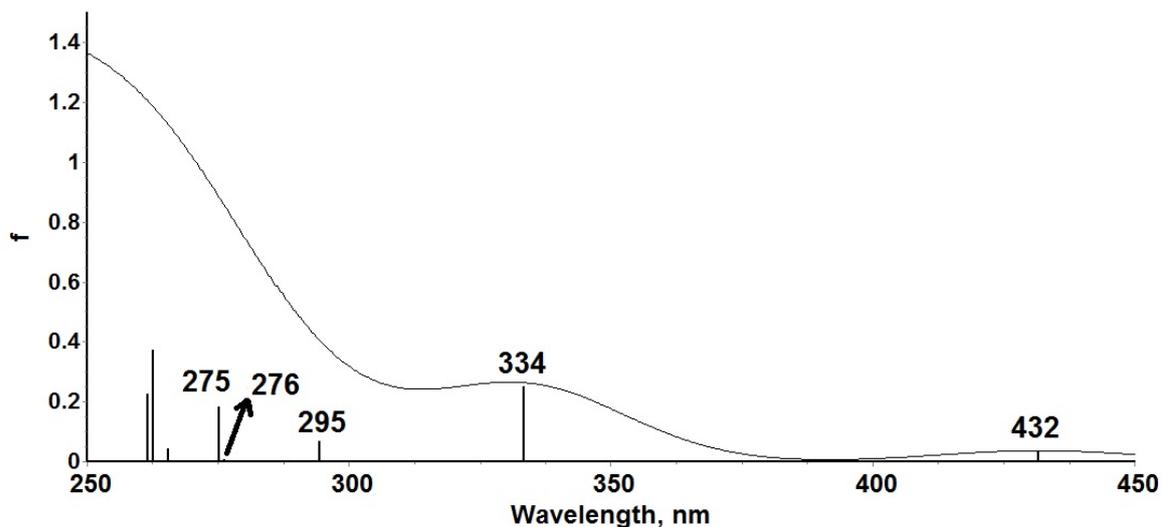


Abbildung 63. Berechnetes UV-Vis-Spektrum von **90** auf PCM-M05-2X/def2-SVP Niveau.

Tabelle 10. Durch TD-DFT-Rechnungen bestimmte Übergänge von **90**. Die Oszillatorstärke wird als f bezeichnet.

$\lambda = 432$	$f = 0.0369$	Anteil	$\lambda = 334$	$f = 0.2505$	Anteil
HOMO-18	LUMO	4.7%	HOMO-11	LUMO	2.4%
HOMO-13	LUMO	11.2%	HOMO-1	LUMO	9.3%
HOMO-11	LUMO	3.3%	HOMO	LUMO	72.4%
HOMO-4	LUMO	20.1%	HOMO	LUMO+1	2.8%
HOMO-2	LUMO	4.8%			
HOMO-1	LUMO	15.2%			
HOMO	LUMO	16.8%			
$\lambda = 295$	$f = 0.0684$	Anteil	$\lambda = 276$	$f = 0.0055$	Anteil
HOMO-4	LUMO	10.3%	HOMO-5	LUMO	2.2%
HOMO-2	LUMO	14.4%	HOMO-3	LUMO	75.9%
HOMO-1	LUMO	61.1%	HOMO-2	LUMO	11.4%
HOMO	LUMO	2.5%			
$\lambda = 275$	$f = 0.1827$	Anteil			
HOMO-4	LUMO	3.1%			
HOMO-3	LUMO	14.9%			
HOMO-2	LUMO	47.7%			
HOMO-2	LUMO+1	10.4%			
HOMO-1	LUMO	4.6%			
HOMO	LUMO+1	3.1%			

QUANTENCHEMISCHE STUDIEN DES MECHANISMUS DER 1,2-AZABORININ-SUBSTITUIERTEN AZOFARBSTOFFE^[266]

Alle Geometrieoptimierungen wurden unter Verwendung des B3LYP-Funktional^[409-411] in Verbindung mit dem def2-SVP-Basissatz^[406] durchgeführt. Die Art der stationären Punkte wurde durch die Berechnung von Schwingungsfrequenzen bestimmt. Die Minima haben nur positive Eigenwerte, wohingegen die Übergangszustände nur negative Eigenwerte besitzen. Um die Konnektivität der bestimmten Minima und Maxima sicherzustellen, wurden Berechnungen der intrinsischen Reaktionskoordinaten (IRC)^[412,413] durchgeführt. Die Rechnungen wurden mit dem Gaussian 09, Revision D.01^[408] Programmpaket durchgeführt.

Mechanistische Studien zur Isomerisierung von Me₃SiCN am Borol 3 durch eine Ringerweiterungsreaktion

Diese DFT-Rechnungen wurden von *Dr. William Ewing* unter Verwendung des Gaussian 09^[408] Softwarepaketes durchgeführt. Alle Berechnungen wurden auf B3LYP/6-311G(d)^[409-411] Niveau vollzogen. Die Geometrie der Grundzustände wurde in der Gasphase bei 298.15 K optimiert und als wirkliche Minima ohne negative Frequenzen durch Frequenzberechnungen identifiziert. Alle elektronischen Energien sind in kcal/mol angegeben und sind bezüglich der Nullpunktsenergie optimiert.

Quantenchemische Untersuchung der elektronischen Struktur von 145

Diese DFT-Rechnungen wurden von *Dr. Alfredo Vargas* durchgeführt. Alle Berechnungen wurden auf B3LYP/6-311G*^[410, 414-419] Niveau vollzogen. Die Geometrie der Grundzustände wurde in der Gasphase bei 298.15 K optimiert.

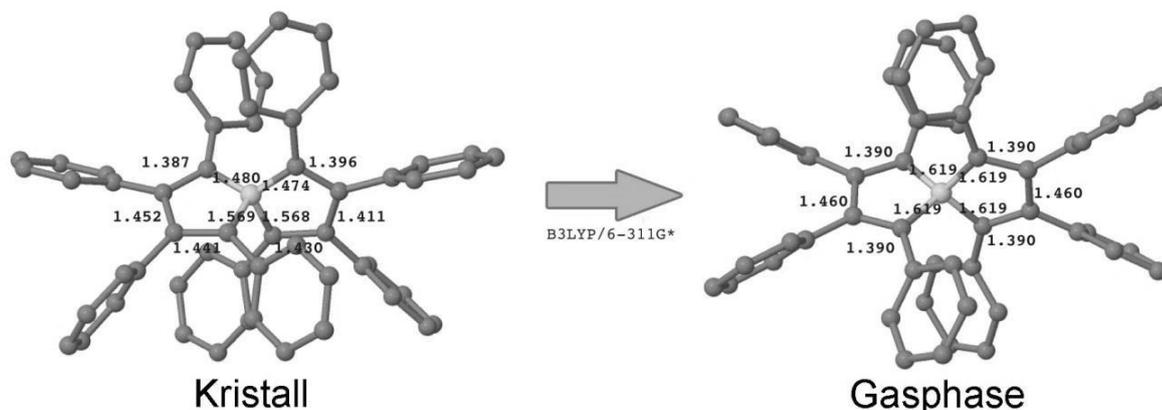


Abbildung 64. Vergleich der geometrischen Parameter der Molekülstrukturen von **145** im Kristall und in der Gasphase.

VII. KRISTALLSTRUKTURANALYSE

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden auf Röntgendiffraktometern der Firma *Bruker* (D8 QUEST bzw. X8-APEX II) mit einem CCD-Flächendetektor und Mehrspiegelmonochromator unter Verwendung von $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung (0.71073 Å) aufgenommen. Die Festkörperstrukturen wurden unter Verwendung von intrinsischen Phasenmethoden (ShelXT) gelöst, mit dem ShelXL-Programmpaket verfeinert und durch Fouriertechniken erweitert.^[420] Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Positionen in die Strukturfaktorberechnung mit einbezogen. Die Daten für Verbindungen mit CCDC-Nummern sind in der Cambridge Datenbank hinterlegt und unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx> abrufbar. Die Abbildungen der Festkörperstrukturen wurden mit dem Programm *Pov-Ray* erstellt.

Verbindung	61	63	64
CCDC-Nummer	-	990403	-
Empirische Formel	$C_{18}H_{16}N_{0.50}S_{0.50}Si_{0.50}$	$C_{40}H_{30}BN$	$C_{43}H_{36}BN$
M [g·mol ⁻¹]	269.39	535.46	577.54
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Orthorhombisch	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pcc2</i>	<i>Pna2₁</i>	<i>Pna21</i>
Zelldimensionen			
<i>a</i> [Å]	41.935(3)	11.173(2)	12.3477(15)
<i>b</i> [Å]	11.4461(7)	22.298(5)	11.563(6)
<i>c</i> [Å]	12.1773(7)	12.728(3)	22.452(14)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	90.00	90.00	90.00
γ [°]	90.00	90.00	90.00
Volumen [Å ³]	5845.0(6)	3171.1(11)	3206(3)
<i>Z</i>	8	4	4
Berechn. Dichte [mg·m ⁻³]	0.612	1.122	1.197
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.089	0.064	0.068
<i>F</i> (000)	1140	1128	1224
Beugungsbereich	2.300 to 26.022°	1.83 to 26.17°	2.413 to 26.371°
Detektierte Reflexe	130548	21405	52194
Unabhängige Reflexe	11383	6211	6517
Min./ Max. Transmission	0.6884/0.7455	0.4829/0.7454	0.7163/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	11383 / 434 / 325	6211 / 379 / 1	6517 / 397 / 1
GOF von <i>F</i> ²	1.060	1.071	1.066
Finale R-Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0907, wR ² = 0.2505	R ₁ = 0.0634, wR ² = 0.1489	R ₁ = 0.0370, wR ² = 0.0965
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0980, wR ² = 0.2589	R ₁ = 0.0985, wR ² = 0.1682	R ₁ = 0.0384, wR ² = 0.0977
Max./ Min. Restelektro- nendichte [e·Å ⁻³]	0.820 / -1.133	0.378 / -0.412	0.250 / -0.338

Verbindung	65	66	67
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₄₇ H ₄₄ BN	C ₄₆ H ₄₂ BN	C ₄₄ H ₃₈ BNO
M [g·mol ⁻¹]	633.64	619.61	607.56
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>
Zelldimensionen			
<i>a</i> [Å]	55.496(6)	24.255(15)	52.423(5)
<i>b</i> [Å]	11.3380(10)	13.194(10)	11.7253(12)
<i>c</i> [Å]	11.7676(11)	25.28(2)	24.860(2)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	97.821(6)	115.670(18)	117.6810(15)
γ [°]	90.00	90.00	90.00
Volumen [Å ³]	7335.4(12)	7292(10)	13532(2)
<i>Z</i>	8	8	16
Berechn. Dichte [mg·m ⁻³]	1.148	1.129	1.193
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.065	0.064	0.070
<i>F</i> (000)	2704	2640	5152
Beugungsbereich	2.223 to 26.371°	2.809 to 26.371°	2.11 to 28.31°
Detektierte Reflexe	50696	38556	77879
Unabhängige Reflexe	7443	7432	16717
Min./ Max. Transmission	0.6686/0.7454	0.6153/0.7456	0.6287/0.7457
Daten / Parameter / Einschränkungen	7443 / 447 / 6	7432 / 456 / 188	16717 / 841 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.201	1.038	1.108
Finale R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.1912, wR ² = 0.4460	R ₁ = 0.0645, wR ² = 0.1496	R ₁ = 0.0945, wR ² = 0.2391
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.2058, wR ² = 0.4517	R ₁ = 0.0882, wR ² = 0.1636	R ₁ = 0.1254, wR ² = 0.2566
Max./ Min. Restelektro- nendichte [e·Å ⁻³]	0.715 / -0.786	0.436 / -0.464	0.692 / -0.583

Verbindung	70	72	74
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₃₄ H ₃₄ Sn	C ₃₉ H ₃₅ B	C ₅₁ H ₅₂ BN
M [g·mol ⁻¹]	561.30	514.48	689.75
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>C2/c</i>	<i>P-1</i>
Zelldimensionen			
<i>a</i> [Å]	17.8886(7)	14.4981(7)	12.5341(9)
<i>b</i> [Å]	11.3655(7)	15.8241(8)	12.5524(10)
<i>c</i> [Å]	26.9701(11)	14.1454(7)	13.4549(11)
α [°]	90.00	90.00	85.045(4)
β [°]	90.00	102.995(2)	86.945(4)
γ [°]	90.00	90.00	76.177(4)
Volumen [Å ³]	5483.4(5)	3162.1(3)	2046.7(3)
<i>Z</i>	8	4	2
Berechn. Dichte [mg·m ⁻³]	1.360	1.081	1.119
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.952	0.060	0.063
<i>F</i> (000)	2304	1096	740
Beugungsbereich	1.89 to 26.37°	2.227 to 26.372°	1.68 to 26.37°
Detektierte Reflexe	28892	9995	21931
Unabhängige Reflexe	5601	3179	8366
Min./ Max. Transmission	0.6911/0.7456	0.6640/0.7454	0.6828/0.7459
Daten / Parameter / Einschränkungen	5601 / 322 / 0	3179 / 199 / 0	8366 / 487 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.042	1.360	0.956
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0280, wR ² = 0.0603	R ₁ = 0.0941, wR ² = 0.3099	R ₁ = 0.0579, wR ² = 0.1312
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0434, wR ² = 0.0675	R ₁ = 0.1194, wR ² = 0.3369	R ₁ = 0.1325, wR ² = 0.1604
Max./ Min. Restelektro- nendichte [e·Å ⁻³]	0.455 / -0.387	1.369 / -0.657	0.343 / -0.255

Verbindung	76	77	79
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₅₅₋₅₀ H ₄₀₋₅₀ B ₁₋₅₀ Cl ₀ N ₁₋₅₀	C ₈₉ H ₆₈₋₅₀ B ₂ Cl ₀ N ₂	C ₈₂ H ₆₄ B ₂ Cl ₈ N ₂
M [g·mol ⁻¹]	744.61	1187.57	1382.57
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Rhomboedrisch	Monoklin	Triklini
Raumgruppe	<i>R-3c:H</i>	<i>P21/n</i>	<i>P-1</i>
Zelldimensionen			
<i>a</i> [Å]	28.030(3)	11.429(3)	9.221(5)
<i>b</i> [Å]	28.030(3)	22.699(6)	11.0731(18)
<i>c</i> [Å]	39.360(5)	24.238(7)	20.039(11)
α [°]	90.00	90.00	93.555(10)
β [°]	90.00	100.276(7)	99.51(2)
γ [°]	120.0	90.00	113.377(20)
Volumen [Å ³]	26780(6)	6187(3)	1833.8(15)
<i>Z</i>	24	4	1
Berechn. Dichte [mg·m ⁻³]	1.108	1.275	1.252
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.063	0.072	0.352
<i>F</i> (000)	9396	2506	716
Beugungsbereich	1.332 to 26.373°	1.238 to 26.803°	2.403 to 26.371°
Detektierte Reflexe	130592	63558	7443
Unabhängige Reflexe	6088	13225	7443
Min./ Max. Transmission	0.6350/0.7454	0.6599/0.7454	0.7056/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	6088 / 350 / 0	13225 / 799 / 336	7443 / 424 / 0
GOF von <i>F</i> ²	3.158	2.274	1.057
Finale R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.2563, wR ² = 0.6180	R ₁ = 0.1691, wR ² = 0.4909	R ₁ = 0.0453, wR ² = 0.1189
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.3034, wR ² = 0.6623	R ₁ = 0.2042, wR ² = 0.5250	R ₁ = 0.0593, wR ² = 0.1270
Max./ Min. Restelektro- nendichte [e·Å ⁻³]	9.761 / -0.714	4.202 / -2.337	0.390 / -0.506

Verbindung	82	85	90
CCDC-Nummer	-	1044900	1044901
Empirische Formel	C ₆₆ H ₆₇ B ₂ N ₃	C ₉₂ H _{84.90} B ₂ N ₆	C ₅₁ H ₄₄ BBr ₂ N ₃
M [g·mol ⁻¹]	923.85	1296.17	869.52
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zelldimensionen			
<i>a</i> [Å]	11.688(4)	12.256(4)	12.4699(5)
<i>b</i> [Å]	13.070(6)	15.205(4)	12.7822(6)
<i>c</i> [Å]	18.990(7)	21.412(8)	26.4628(12)
α [°]	90.49(2)	88.925(16)	90.00
β [°]	90.059(17)	74.969(17)	96.734(2)
γ [°]	116.449(14)	73.600(15)	90.00
Volumen [Å ³]	2597.0(18)	3690(2)	4188.9(3)
<i>Z</i>	2	2	4
Berechn. Dichte [mg·m ⁻³]	1.181	1.167	1.379
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.067	0.067	1.975
<i>F</i> (000)	988	1378	1784
Beugungsbereich	1.07 to 26.37°	2.267 to 26.373°	2.223 to 26.832°
Detektierte Reflexe	48758	98846	41783
Unabhängige Reflexe	10644	15076	8964
Min./ Max. Transmission	0.5787/0.7456	0.6936/0.7456	0.6273/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	10644 / 648 / 0	15076 / 950 / 312	8964 / 519 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.045	1.050	0.988
Finale R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0549, wR ² = 0.1383	R ₁ = 0.0568, wR ² = 0.1286	R ₁ = 0.0297, wR ² = 0.0754
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0690, wR ² = 0.1482	R ₁ = 0.0876, wR ² = 0.1412	R ₁ = 0.0379, wR ² = 0.0804
Max./ Min. Restelektro- nendichte [e·Å ⁻³]	0.944 / -0.529	0.266 / -0.304	1.024 / -0.574

Verbindung	91	92	96
CCDC-Nummer	1044902	1412409	-
Empirische Formel	C ₄₆ H ₄₀ BBr ₂ N ₃	C ₄₁ H ₃₁₋₅₀ BBrN ₁₋₅₀	C ₃₈₋₅₀ H ₂₉₋₅₀ BBrN ₁₋₅₀
M [g·mol ⁻¹]	805.44	635.90	603.86
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1
Zelldimensionen			
<i>a</i> [Å]	12.3289(5)	18.226(4)	12.673(8)
<i>b</i> [Å]	13.0436(6)	13.154(3)	15.028(9)
<i>c</i> [Å]	13.5256(6)	27.306(6)	16.861(11)
α [°]	100.720(2)	90.00	82.61(2)
β [°]	113.7860(10)	101.727(10)	76.51(4)
γ [°]	97.2190(10)	90.00	76.67(2)
Volumen [Å ³]	1906.26(15)	6410(2)	3029(3)
Z	2	8	4
Berechn. Dichte [mg·m ⁻³]	1.403	1.318	1.324
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.163	1.314	1.386
<i>F</i> (000)	824	2624	1244
Beugungsbereich	2.516 to 26.372°	2.283 to 26.372°	1.25 to 26.37°
Detektierte Reflexe	40398	100747	41905
Unabhängige Reflexe	7778	12751	12380
Min./ Max. Transmission	0.6660/0.7454	0.6866/0.7454	0.5355/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	7778 / 474 / 0	12751 / 804 / 0	12380 / 759 / 168
GOF von <i>F</i> ²	1.067	0.983	1.042
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0238, wR ² = 0.0616	R ₁ = 0.0297, wR ² = 0.0762	R ₁ = 0.0377, wR ² = 0.0891
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0270, wR ² = 0.0634	R ₁ = 0.0375, wR ² = 0.0813	R ₁ = 0.0554, wR ² = 0.0949
Max./ Min. Restelektro- nendichte [e·Å ⁻³]	0.666 / -0.338	0.362 / -0.374	0.677 / -0.936

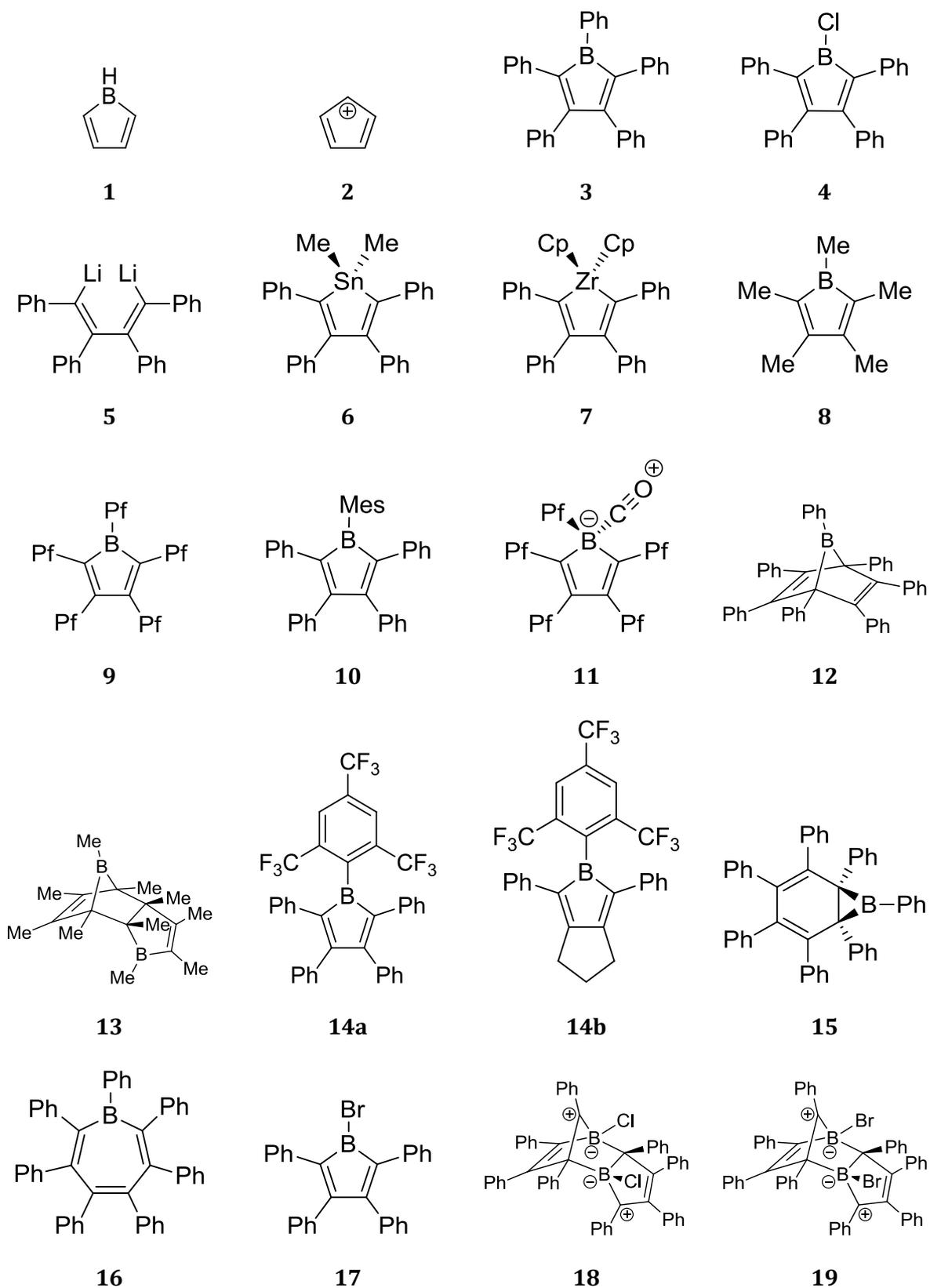
Verbindung	97	108	111
CCDC-Nummer	-	-	1412410
Empirische Formel	C ₂₄ H ₂₃ BBr ₄ N ₄	C ₃₃ H ₂₅ BN ₄	C ₄₉ H ₃₉ BN ₂
M [g·mol ⁻¹]	697.91	488.38	666.63
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 21/ <i>n</i>
Zelldimensionen			
<i>a</i> [Å]	9.5272(6)	10.114(6)	12.859(8)
<i>b</i> [Å]	9.6770(6)	10.362(4)	12.469(7)
<i>c</i> [Å]	15.9046(10)	14.136(4)	23.168(13)
α [°]	89.568(2)	76.61(3)	90.00
β [°]	80.987(2)	78.379(19)	93.88(2)
γ [°]	82.264(2)	64.83(3)	90.00
Volumen [Å ³]	1434.90(16)	1295.4(10)	3706(4)
<i>Z</i>	2	2	4
Berechn. Dichte [mg·m ⁻³]	1.615	1.252	1.195
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	5.628	0.074	0.068
<i>F</i> (000)	680	512	1408
Beugungsbereich	2.184 to 26.371°	2.202 to 26.371°	2.403 to 26.372°
Detektierte Reflexe	?	29691	110940
Unabhängige Reflexe	5861	5283	7566
Min./ Max. Transmission	0.4905/0.7454	0.6760/0.7454	0.6938/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	5861 / 302 / 66	5283 / 343 / 0	7566 / 472 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.037	1.057	1.030
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0244, wR ² = 0.0673	R ₁ = 0.0411, wR ² = 0.0976	R ₁ = 0.0458, wR ² = 0.1108
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0282, wR ² = 0.0690	R ₁ = 0.0547, wR ² = 0.1036	R ₁ = 0.0555, wR ² = 0.1172
Max./ Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.758 / -0.556	0.268 / -0.286	0.330 / -0.382

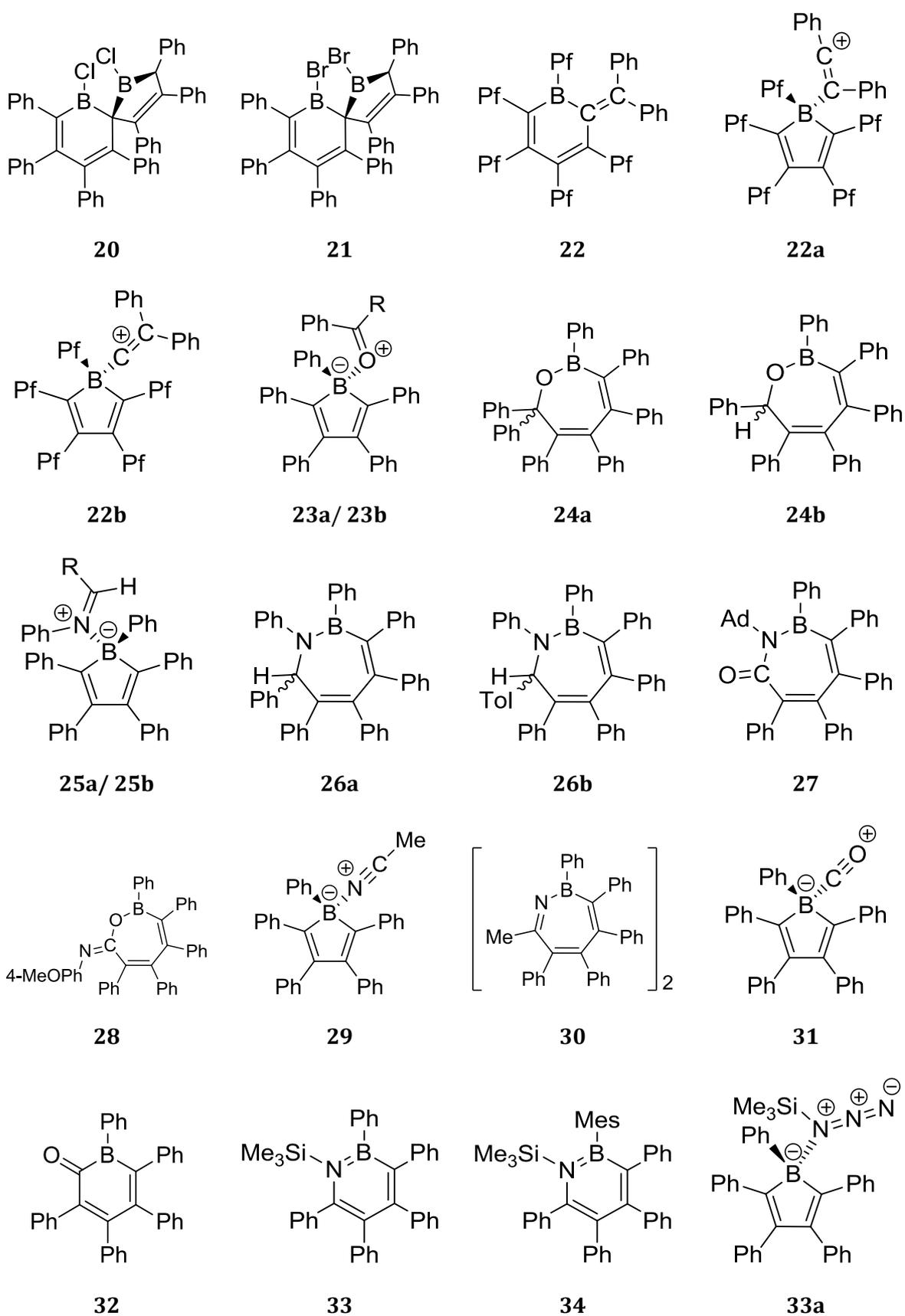
Verbindung	112	115	121
CCDC-Nummer	1412411	1412412	-
Empirische Formel	C ₅₂ H ₄₅ BN ₂	C ₈₉ H ₉₀ B ₂ Si ₂	C ₅₇ H ₆₈ BN
M [g·mol ⁻¹]	708.71	1237.40	777.93
Temperatur [K]	296(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P21/n</i>	<i>P2/c</i>	<i>Aba2</i>
Zelldimensionen			
<i>a</i> [Å]	16.0970(5)	21.304(9)	16.906(7)
<i>b</i> [Å]	12.0024(4)	11.616(3)	24.622(5)
<i>c</i> [Å]	21.1176(6)	14.595(5)	22.749(14)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	101.6880(10)	98.57(2)	90.00
γ [°]	90.00	90.00	90.00
Volumen [Å ³]	3995.4(2)	3571(2)	9470(7)
<i>Z</i>	4	2	8
Berechn. Dichte [mg·m ⁻³]	1.178	1.151	1.091
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.067	0.096	0.061
<i>F</i> (000)	1504	1324	3376
Beugungsbereich	1.457 to 26.766°	2.365 to 26.372°	2.438 to 26.371°
Detektierte Reflexe	17588	39641	35902
Unabhängige Reflexe	8459	7311	9495
Min./ Max. Transmission	0.5416/0.7454	0.6713/0.7454	0.6517/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	8459 / 501 / 0	7311 / 443 / 57	9495 / 628 / 109
GOF von <i>F</i> ²	1.043	1.078	1.045
Finale R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0660, wR ² = 0.1801	R ₁ = 0.0457, wR ² = 0.1125	R ₁ = 0.0525, wR ² = 0.1106
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0921, wR ² = 0.1976	R ₁ = 0.0577, wR ² = 0.1195	R ₁ = 0.0866, wR ² = 0.1254
Max./ Min. Restelektro- nendichte [e·Å ⁻³]	0.577 / -0.350	0.353 / -0.448	0.161 / -0.238

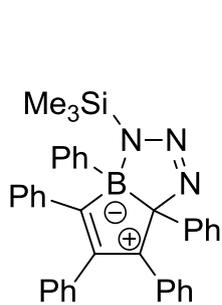
Verbindung	124	125	127
CCDC-Nummer	1408403	1408404	1408405
Empirische Formel	C ₄₇ H ₃₆ BNO	C ₅₀ H ₄₂ BNO	C ₅₁ H ₄₆ BNO
M [g·mol ⁻¹]	641.58	683.65	699.70
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>P-1</i>	<i>P21/n</i>
Zelldimensionen			
<i>a</i> [Å]	19.192(4)	12.592(5)	13.873(6)
<i>b</i> [Å]	10.2930(17)	15.365(6)	17.556(4)
<i>c</i> [Å]	35.255(15)	20.175(3)	16.244(10)
α [°]	90.00	103.700(8)	90.00
β [°]	96.30(3)	92.293(15)	102.03(4)
γ [°]	90.00	94.425(19)	90.00
Volumen [Å ³]	6922(4)	3774(2)	3869(3)
<i>Z</i>	8	4	4
Berechn. Dichte [mg·m ⁻³]	1.231	1.203	1.201
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.072	0.070	0.070
<i>F</i> (000)	2704	1448	1488
Beugungsbereich	2.248 to 26.366°	2.217 to 26.372°	2.459 to 26.372°
Detektierte Reflexe	58621	109369	62903
Unabhängige Reflexe	6962	15432	7856
Min./ Max. Transmission	0.6895/0.7454	0.6921/0.7454	0.6615/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	6962 / 451 / 0	15432 / 961 / 0	7856 / 490 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.075	1.011	1.016
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0431, wR ² = 0.0998	R ₁ = 0.0497, wR ² = 0.1065	R ₁ = 0.0388, wR ² = 0.0914
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0522, wR ² = 0.1062	R ₁ = 0.0819, wR ² = 0.1184	R ₁ = 0.0460, wR ² = 0.0964
Max./ Min. Restelektro- nendichte [e·Å ⁻³]	0.292 / -0.329	0.292 / -0.234	0.362 / -0.212

Verbindung	128	132	145
CCDC-Nummer	1408406	-	-
Empirische Formel	C ₄₈ H ₄₆ BNO	C ₃₈ H ₃₄ BNSi	C ₅₆ H ₄₀ B
M [g·mol ⁻¹]	663.67	543.56	723.69
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P21/c</i>	<i>P2/n</i>	<i>P2₁/c</i>
Zelldimensionen			
<i>a</i> [Å]	10.604(6)	17.769(2)	14.4311(17)
<i>b</i> [Å]	32.490(8)	12.3402(8)	9.800(2)
<i>c</i> [Å]	11.704(5)	32.051(3)	28.661(4)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	114.40(4)	98.155(4)	100.360(4)
γ [°]	90.00	90.00	90.00
Volumen [Å ³]	3672(3)	6956.7(11)	3987.3(11)
Z	4	8	4
Berechn. Dichte [mg·m ⁻³]	1.200	1.038	1.206
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.070	0.091	0.068
<i>F</i> (000)	1416	2304	1524
Beugungsbereich	2.272 to 26.371°	2.165 to 26.372°	2.53 to 26.37°
Detektierte Reflexe	48278	157616	30879
Unabhängige Reflexe	7460	14177	8104
Min./ Max. Transmission	0.6336/0.7454	0.6932/0.7454	0.6463/0.7457
Daten / Parameter / Einschränkungen	7460 / 466 / 0	14177 / 745 / 0	8104 / 514 / 336
GOF von <i>F</i> ²	1.099	1.029	1.131
Finale R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0574, wR ² = 0.1340	R ₁ = 0.0480, wR ² = 0.1112	R ₁ = 0.0949, wR ² = 0.2026
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0685, wR ² = 0.1394	R ₁ = 0.0637, wR ² = 0.1189	R ₁ = 0.1340, wR ² = 0.2225
Max./ Min. Restelektro- nendichte [e·Å ⁻³]	0.339 / -0.289	0.357 / -0.481	0.516 / -0.472

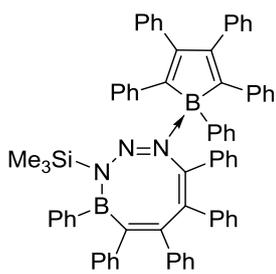
VIII. VERBINDUNGSÜBERSICHT



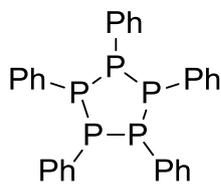




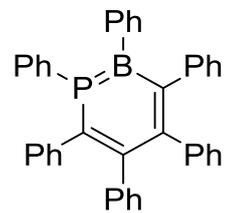
33b



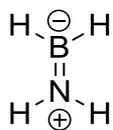
33c



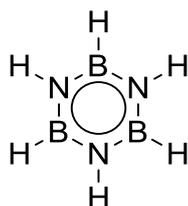
35



36



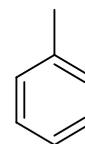
37



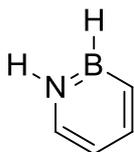
38



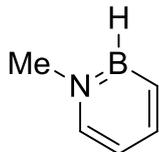
39



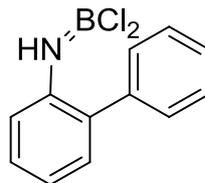
40



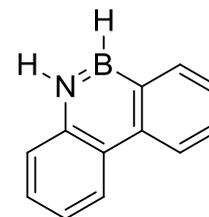
41



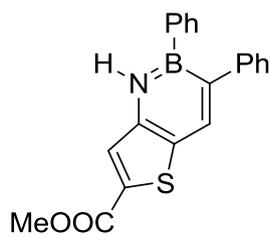
42



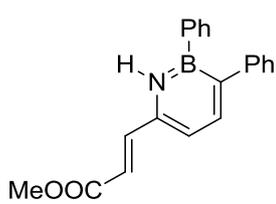
43



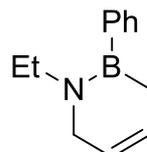
44



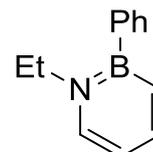
45



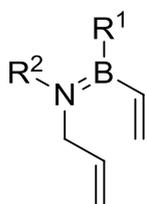
46



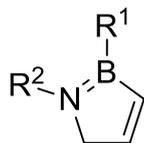
47



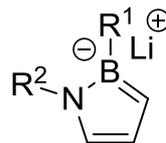
48



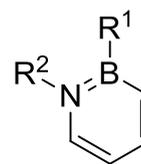
49



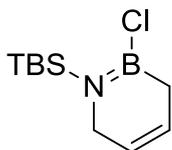
50



51



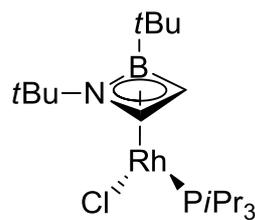
52



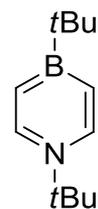
53



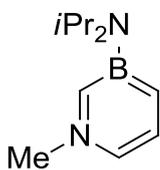
54



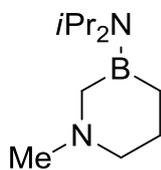
55



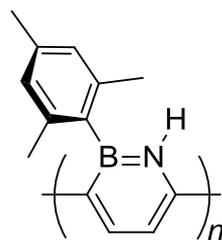
56



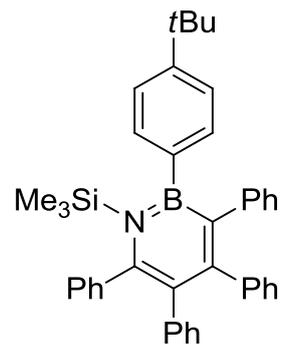
57



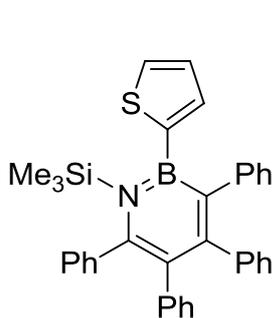
58



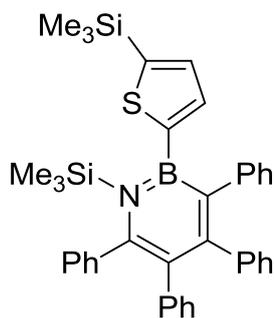
59



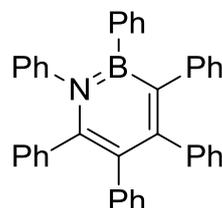
60



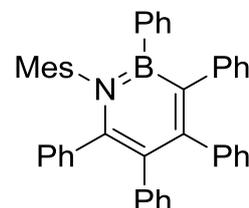
61



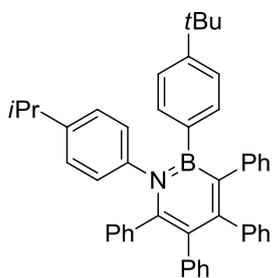
62



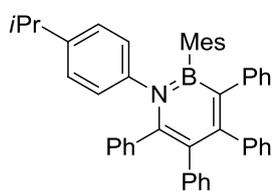
63



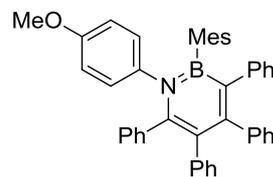
64



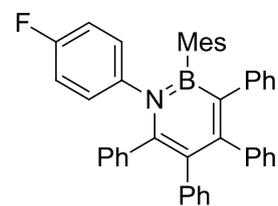
65



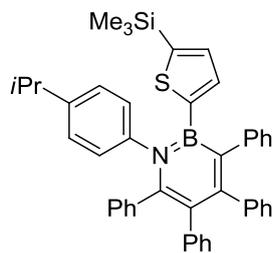
66



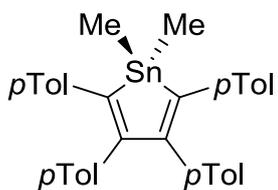
67



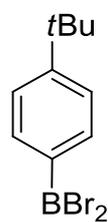
68



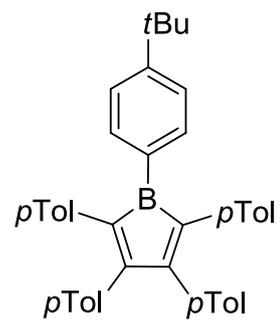
69



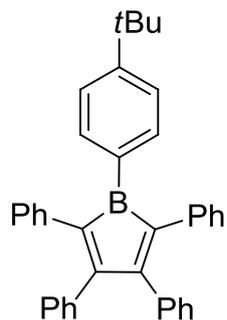
70



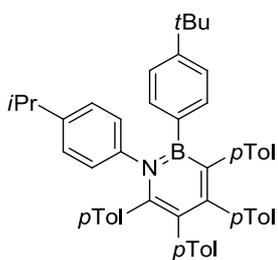
71



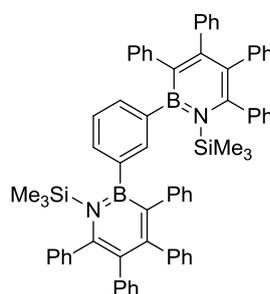
72



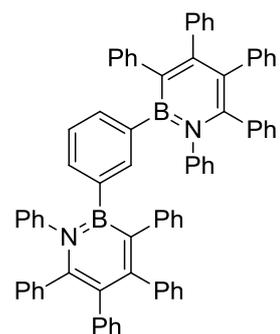
73



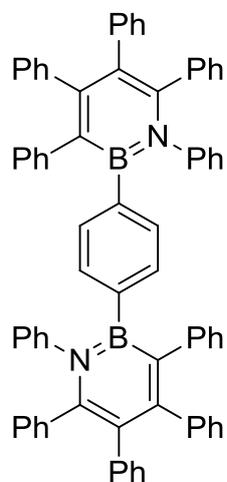
74



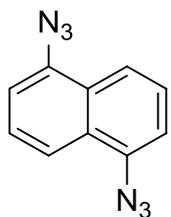
75



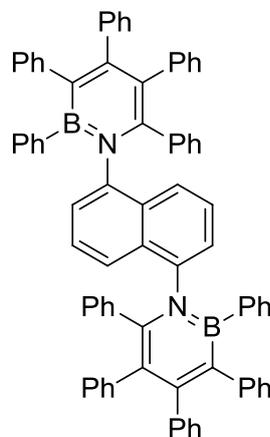
76



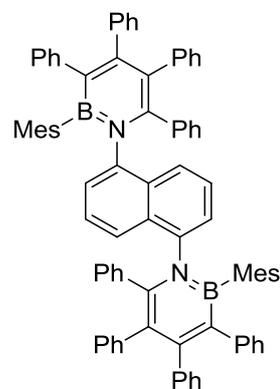
77



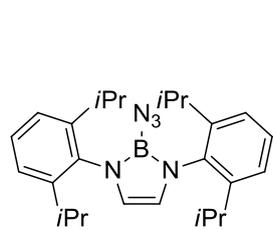
78



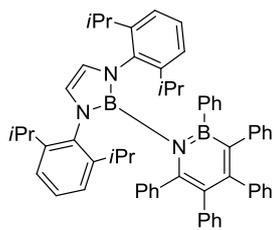
79



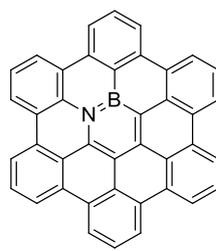
80



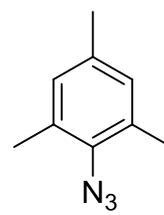
81



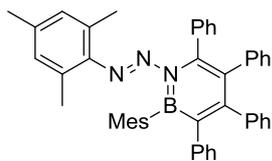
82



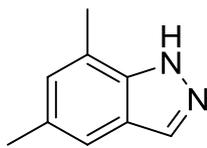
83



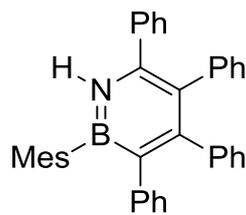
84



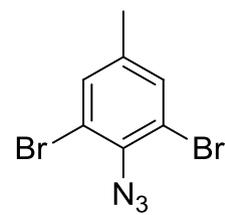
85



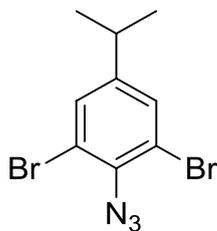
86



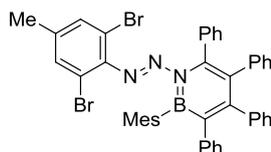
87



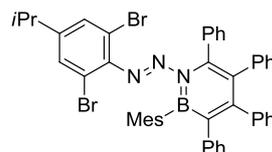
88



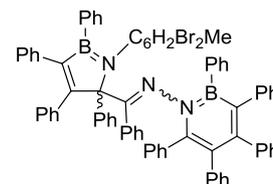
89



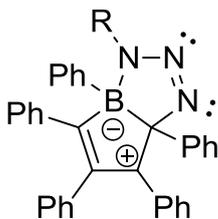
90



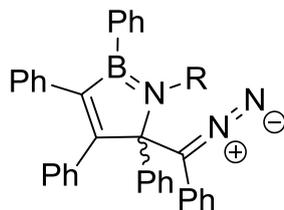
91



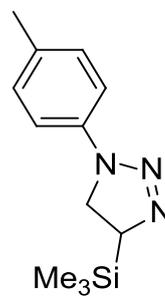
92



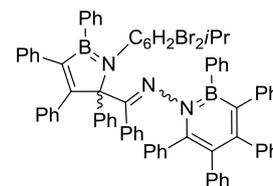
93



94



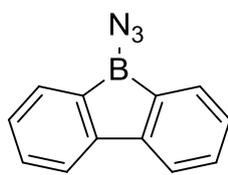
95



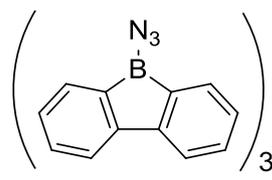
96



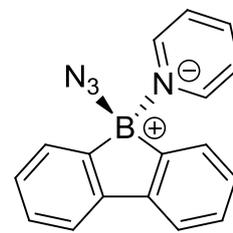
97



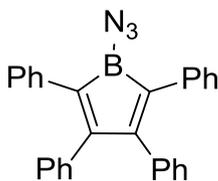
98



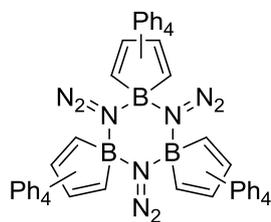
99



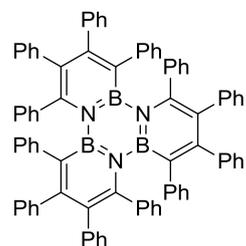
100



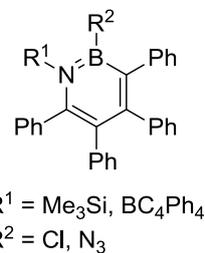
101



102

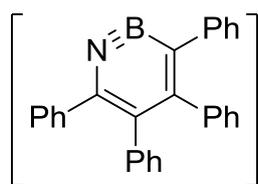


103

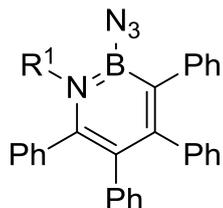


104

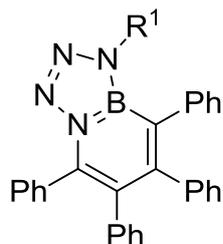
$R^1 = \text{Me}_3\text{Si}, \text{BC}_4\text{Ph}_4$
 $R^2 = \text{Cl}, \text{N}_3$



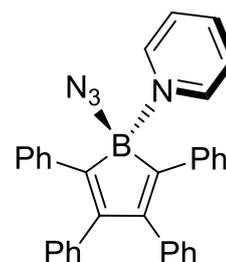
105



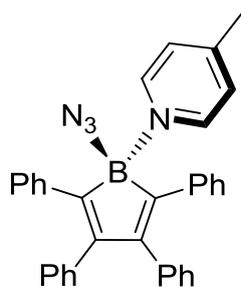
106



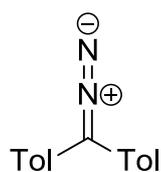
107



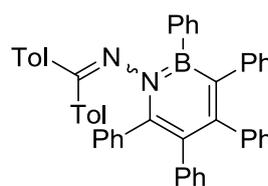
108



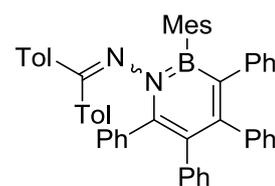
109



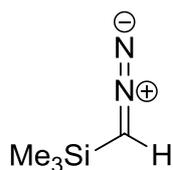
110



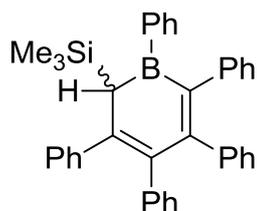
111



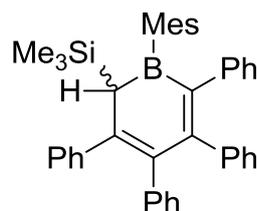
112



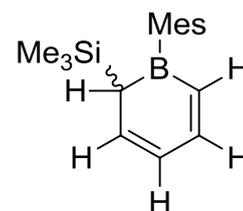
113



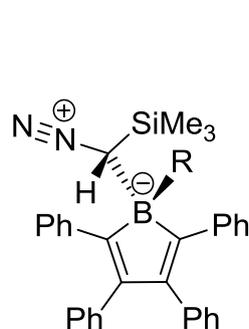
114



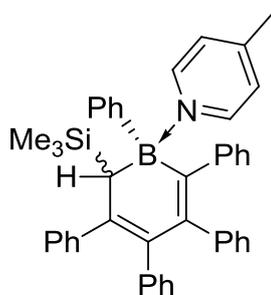
115



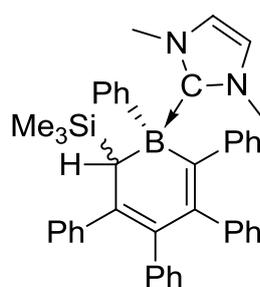
116



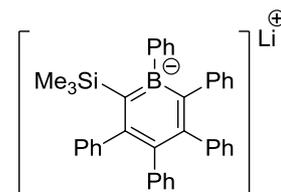
117



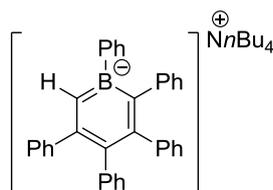
118



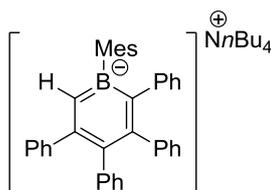
119



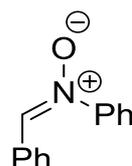
120



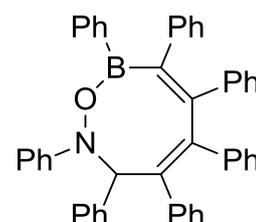
121



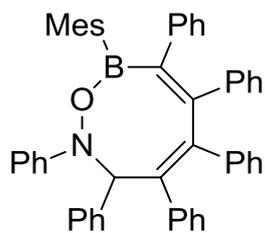
122



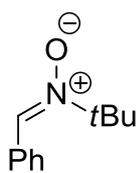
123



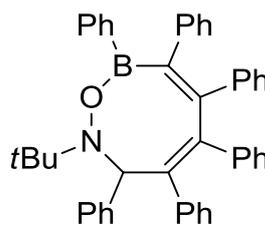
124



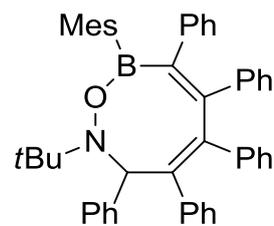
125



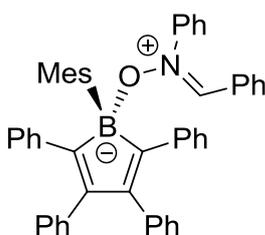
126



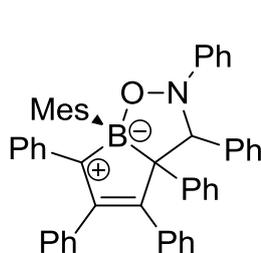
127



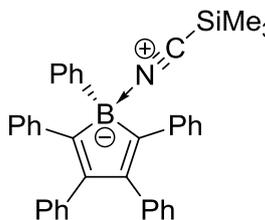
128



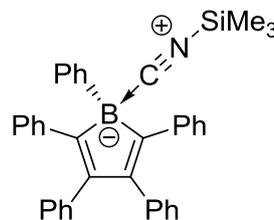
129



130



131



132



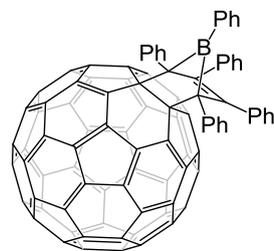
133



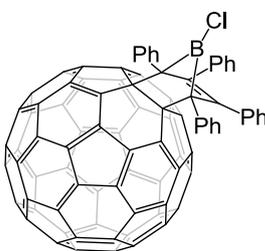
134



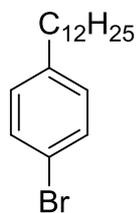
135



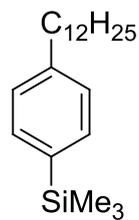
136



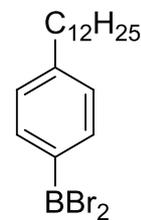
137



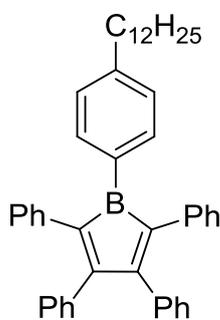
138



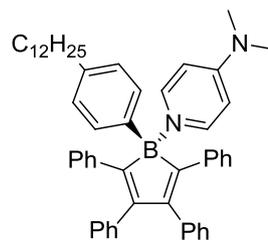
139



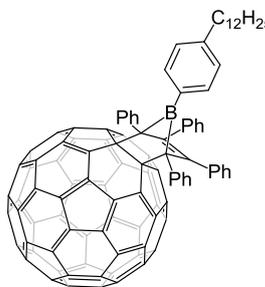
140



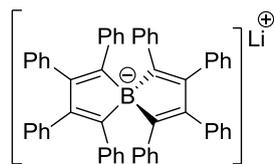
141



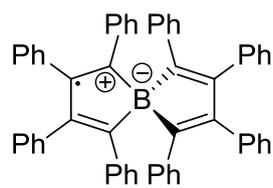
142



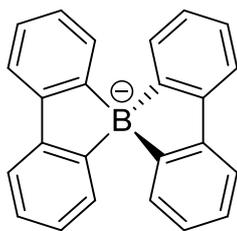
143



144



145



146

IX. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. A. Ali, V. M. Dembitsky, M. Srebnik, in *Studies in Inorganic Chemistry, Vol. 22* (Eds.: V. M. D. Hijazi Abu Ali, S. Morris), Elsevier, **2006**, pp. 1–57.
- [2] H. A. Ali, V. M. Dembitsky, M. Srebnik, in *Studies in Inorganic Chemistry, Vol. 22* (Eds.: V. M. D. Hijazi Abu Ali, S. Morris), Elsevier, **2006**, pp. 59–117.
- [3] A. K. Azab, H. Abu Ali, M. Srebnik, in *Studies in Inorganic Chemistry, Vol. 22* (Eds.: V. M. D. Hijazi Abu Ali, S. Morris), Elsevier, **2006**, pp. 337–366.
- [4] V. M. Dembitsky, Abu, H. Ali, M. Srebnik, in *Studies in Inorganic Chemistry, Vol. 22* (Eds.: V. M. D. Hijazi Abu Ali, S. Morris), Elsevier, **2006**, pp. 119–297.
- [5] V. M. Dembitsky, H. Abu Ali, M. Srebnik, in *Studies in Inorganic Chemistry, Vol. 22* (Eds.: V. M. D. Hijazi Abu Ali, S. Morris), Elsevier, **2006**, pp. 367–389.
- [6] V. M. Dembitsky, H. A. Ali, M. Srebnik, in *Studies in Inorganic Chemistry, Vol. 22* (Eds.: V. M. D. Hijazi Abu Ali, S. Morris), Elsevier, **2006**, pp. 299–336.
- [7] A. Shibli, M. Srebnik, in *Studies in Inorganic Chemistry, Vol. 22* (Eds.: V. M. D. Hijazi Abu Ali, S. Morris), Elsevier, **2006**, pp. 551–598.
- [8] R. Smoum, M. Srebnik, in *Studies in Inorganic Chemistry, Vol. 22* (Eds.: V. M. D. Hijazi Abu Ali, S. Morris), Elsevier, **2006**, pp. 391–494.
- [9] K. Takroui, V. M. Dembitsky, M. Srebnik, in *Studies in Inorganic Chemistry, Vol. 22* (Eds.: V. M. D. Hijazi Abu Ali, S. Morris), Elsevier, **2006**, pp. 495–549.
- [10] G. Berthon-Gelloz, T. Hayashi, in *Boronic Acids*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2011**, pp. 263–313.
- [11] T. G. Elford, D. G. Hall, in *Boronic Acids*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2011**, pp. 393–425.
- [12] E. C. Garnier-Amblard, L. S. Liebeskind, in *Boronic Acids*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2011**, pp. 363–391.
- [13] D. G. Hall, in *Boronic Acids*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2011**, pp. 1–133.
- [14] T. Ishiyama, N. Miyaura, in *Boronic Acids*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2011**, pp. 135–169.
- [15] J. Liu, J. J. Lavigne, in *Boronic Acids*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2011**, pp. 621–676.
- [16] G. A. Molander, L. Jean-Gérard, in *Boronic Acids*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2011**, pp. 507–550.
- [17] N. Ni, B. Wang, in *Boronic Acids*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2011**, pp. 591–620.
- [18] J. N. Payette, H. Yamamoto, in *Boronic Acids*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2011**, pp. 551–590.
- [19] J. X. Qiao, P. Y. S. Lam, in *Boronic Acids*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2011**, pp. 315–361.
- [20] T. R. Ramadhar, R. A. Batey, in *Boronic Acids*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2011**, pp. 427–477.
- [21] M. Sugimoto, T. Ohmura, in *Boronic Acids*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2011**, pp. 171–212.

- [22] C. Valente, M. G. Organ, in *Boronic Acids*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2011**, pp. 213–262.
- [23] M. P. Webster, V. K. Aggarwal, in *Boronic Acids*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2011**, pp. 479–505.
- [24] M. F. Hawthorne, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 950–984.
- [25] A. Suzuki, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 6722–6737.
- [26] R. F. Barth, J. A. Coderre, M. G. H. Vicente, T. E. Blue, *Clinical Cancer Research* **2005**, *11*, 3987–4002.
- [27] M. Kinoshita, N. Fujii, T. Tsuzuki, Y. Shirota, *Synth. Met.* **2001**, *121*, 1571–1572.
- [28] W.-L. Jia, D. Song, S. Wang, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 701–705.
- [29] W.-L. Jia, D.-R. Bai, T. McCormick, Q.-D. Liu, M. Motala, R.-Y. Wang, C. Seward, Y. Tao, S. Wang, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 994–1006.
- [30] W. L. Jia, X. D. Feng, D. R. Bai, Z. H. Lu, S. Wang, G. Vamvounis, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 164–170.
- [31] W. L. Jia, M. J. Moran, Y.-Y. Yuan, Z. H. Lu, S. Wang, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3326–3333.
- [32] I. H. T. Sham, C.-C. Kwok, C.-M. Che, N. Zhu, *Chem. Commun.* **2005**, 3547–3549.
- [33] N. Matsumi, Y. Chujo, *Polym. J.* **2008**, *40*, 77–89.
- [34] S. J. Baker, J. W. Tomsho, S. J. Benkovic, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4279–4285.
- [35] Z. M. Hudson, S. Wang, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7805–7816.
- [36] C. Dou, S. Saito, K. Matsuo, I. Hisaki, S. Yamaguchi, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 12206–12210.
- [37] G. Imamura, C. W. Chang, Y. Nabae, M.-A. Kakimoto, S. Miyata, K. Saiki, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 16305–16310.
- [38] V. M. Hertz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8800–8804.
- [39] C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2927–2931.
- [40] F. Jäkle, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1107–1121.
- [41] S. Yamaguchi, A. Wakamiya, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 1413–1424.
- [42] A. Lorbach, A. Hübner, M. Wagner, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 6048–6063.
- [43] S. Yamaguchi, S. Akiyama, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6335–6336.
- [44] G. Zweifel, G. M. Clark, T. Leung, C. C. Whitney, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *117*, 303–312.
- [45] N. Matsumi, K. Naka, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5112–5113.
- [46] X. Yang, G. Zhou, W.-Y. Wong, *Chem. Soc. Rev.* **2015**.
- [47] S. Yamaguchi, S. Akiyama, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11372–11375.
- [48] H. Li, A. Sundararaman, K. Venkatasubbaiah, F. Jäkle, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5792–5793.
- [49] F. Jäkle, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3985–4022.
- [50] K. Parab, K. Venkatasubbaiah, F. Jäkle, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12879–12885.
- [51] Z. Yuan, N. J. Taylor, R. Ramachandran, T. B. Marder, *Appl. Organomet. Chem.* **1996**, *10*, 305–316.
- [52] C.-H. Zhao, A. Wakamiya, Y. Inukai, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15934–15935.
- [53] Z. Zhang, R. M. Edkins, J. Nitsch, K. Fucke, A. Steffen, L. E. Longobardi, D. W. Stephan, C. Lambert, T. B. Marder, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 308–321.
- [54] A. Sundararaman, K. Venkatasubbaiah, M. Victor, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, F. Jäkle, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16554–16565.
-

- [55] A. Sundararaman, R. Varughese, H. Li, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, F. Jäkle, *Organometallics* **2007**, *26*, 6126–6131.
- [56] M. Elbing, G. C. Bazan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 834–838.
- [57] Y. Shirota, M. Kinoshita, T. Noda, K. Okumoto, T. Ohara, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11021–11022.
- [58] W. E. Piers, M. J. D. Bosdet, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 8–29.
- [59] Z. Liu, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 242–244.
- [60] P. G. Campbell, A. J. V. Marwitz, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6074–6092.
- [61] H. Wang, T. Maiyalagan, X. Wang, *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 781–794.
- [62] A. J. V. Marwitz, M. H. Matus, L. N. Zakharov, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 973–977.
- [63] J. F. Araneda, B. Neue, W. E. Piers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9977–9979.
- [64] C. Hoffend, F. Schoedel, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15394–15405, S15394/15391–S15394/15324.
- [65] Z. Zhou, A. Wakamiya, T. Kushida, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4529–4532.
- [66] E. Hückel, *Z. Phys.* **1930**, *60*, 423–456.
- [67] E. Hückel, *Z. Phys.* **1931**, *70*, 204–286.
- [68] E. Hückel, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1937**, *43*, 752–788, 827–749.
- [69] P. v. R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1115–1117.
- [70] R. Breslow, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 565–570.
- [71] R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 393.
- [72] M. Saunders, R. Berger, A. Jaffe, J. M. McBride, J. O'Neill, R. Breslow, J. M. Hoffmann, Jr., C. Perchonock, E. Wasserman, R. S. Hutton, V. J. Kuck, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3017–3018.
- [73] T. Bally, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6616–6619.
- [74] K. B. Wiberg, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1317–1331.
- [75] R. Breslow, H. W. Chang, R. Hill, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1112–1119.
- [76] H. J. Wörner, F. Merkt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6404–6424.
- [77] H. J. Wörner, F. Merkt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 293–296.
- [78] E. P. F. Lee, T. G. Wright, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 219–225.
- [79] A. D. Allen, T. T. Tidwell, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1333–1348.
- [80] M. Otto, D. Scheschkewitz, T. Kato, M. M. Midland, J. B. Lambert, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2275–2276.
- [81] J. J. Eisch, J. E. Galle, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 379–385.
- [82] G. E. Herberich, U. Englert, M. Hostalek, R. Laven, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 17–23.
- [83] J. J. Eisch, N. K. Hota, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4575–4577.
- [84] H. Braunschweig, I. Fernández, G. Frenking, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1951–1954.
- [85] H. Braunschweig, I. Krummenacher, J. Wahler, *Adv. Organomet. Chem.* **2013**, *61*, 1–53.
- [86] J. J. Eisch, J. E. Galle, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4436–4437.
- [87] J. J. Eisch, J. E. Galle, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *127*, C9–C13.
- [88] P. J. Fagan, E. G. Burns, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2979–2981.
- [89] C. Fan, W. E. Piers, M. Parvez, R. McDonald, *Organometallics* **2010**, *29*, 5132–5139.
- [90] P. J. Fagan, W. A. Nugent, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1880–1889.
- [91] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, J. Wahler, K. Radacki, T. Kupfer, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12229–12233.

- [92] G. E. Herberich, B. Buller, B. Hessner, W. Oschmann, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *195*, 253–259.
- [93] P. v. R. Schleyer, P. K. Freeman, H. Jiao, B. Goldfuss, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 337–340.
- [94] M. K. Cyranski, T. M. Krygowski, A. R. Katritzky, P. v. R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1333–1338.
- [95] E. J. P. Malar, K. Jug, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 417–426.
- [96] V. Gogonea, P. v. R. Schleyer, P. R. Schreiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1945–1948.
- [97] J. Wahler, Borole als Synthesebausteine für neue Organoborverbindungen, Julius-Maximilians Universität Würzburg (Doktorarbeit), **2013**.
- [98] H. Braunschweig, T. Kupfer, *Chem. Commun.* **2008**, 4487–4489.
- [99] A. Iida, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6952–6955.
- [100] A. Y. Houghton, V. A. Karttunen, W. E. Piers, H. M. Tuononen, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1295–1298.
- [101] W. J. Grigsby, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7981–7988.
- [102] P. A. Chase, W. E. Piers, B. O. Patrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12911–12912.
- [103] J. D. Hoefelmeyer, S. Solé, F. P. Gabbaï, *Dalton Trans.* **2004**, 1254–1258.
- [104] P. A. Chase, P. E. Romero, W. E. Piers, M. Parvez, B. O. Patrick, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 2098–2105.
- [105] S. Biswas, I. M. Oppel, H. F. Bettinger, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4499–4506.
- [106] A. Iida, A. Sekioka, S. Yamaguchi, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1461–1466.
- [107] Z. Zhang, R. M. Edkins, M. Haehnel, M. Wehner, A. Eichhorn, L. Mailänder, M. Meier, J. Brand, F. Brede, K. Müller–Buschbaum, H. Braunschweig, T. B. Marder, *Chem. Sci.* **2015**.
- [108] H. Braunschweig, V. Dyakonov, J. O. C. Jimenez–Halla, K. Kraft, I. Krummenacher, K. Radacki, A. Sperlich, J. Wahler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2977–2980.
- [109] W. A. Gustavson, L. M. Principe, W. Z. M. Rhee, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4126–4131.
- [110] F. C. Leavitt, T. A. Manuel, F. Johnson, L. U. Matternas, D. S. Lehman, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5099–5102.
- [111] J. Ferman, J. P. Kakareka, W. T. Klooster, J. L. Mullin, J. Quattrucci, J. S. Ricci, H. J. Tracy, W. J. Vining, S. Wallace, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2464–2472.
- [112] J. Dubac, A. Laporterie, G. Manuel, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 215–263.
- [113] C. Fan, W. E. Piers, M. Parvez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2955–2958.
- [114] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, A. Damme, K. Ferkinghoff, K. Kraft, K. Radacki, J. Wahler, *Organometallics* **2011**, *30*, 3210–3216.
- [115] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, D. Gamon, M. Kaupp, I. Krummenacher, T. Kupfer, R. Müller, K. Radacki, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 11732–11746.
- [116] H. Braunschweig, A. Damme, D. Gamon, H. Kelch, I. Krummenacher, T. Kupfer, K. Radacki, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8430–8436.
- [117] H. Braunschweig, A. Damme, J. O. C. Jimenez–Halla, C. Hörl, I. Krummenacher, T. Kupfer, L. Mailänder, K. Radacki, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20169–20177.
- [118] H. Braunschweig, A. Damme, D. Gamon, T. Kupfer, K. Radacki, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4250–4252.
- [119] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, A. Damme, B. Engels, D. Gamon, C. Hörl, T. Kupfer, I. Krummenacher, K. Radacki, C. Walter, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14292–14304.
-

- [120] T. Araki, A. Fukazawa, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5484–5487.
- [121] M. Saito, T. Akiba, M. Kaneko, T. Kawamura, M. Abe, M. Hada, M. Minoura, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16946–16953.
- [122] A. Sebald, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *307*, 157–165.
- [123] F. Ge, G. Kehr, C. G. Daniliuc, C. Mück-Lichtenfeld, G. Erker, *Organometallics* **2015**.
- [124] A. Feldmann, A. Iida, R. Froehlich, S. Yamaguchi, G. Kehr, G. Erker, *Organometallics* **2012**, *31*, 2445–2451.
- [125] F. Ge, G. Kehr, C. G. Daniliuc, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 68–71.
- [126] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, K. Radacki, P. Brenner, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 916–918.
- [127] H. Braunschweig, F. Breher, C.-W. Chiu, D. Gamon, D. Nied, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8975–8978.
- [128] H. Braunschweig, V. Dyakonov, B. Engels, Z. Falk, C. Hörl, J. H. Klein, T. Kramer, H. Kraus, I. Krummenacher, C. Lambert, C. Walter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12852–12855.
- [129] C.-W. So, D. Watanabe, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Organometallics* **2008**, *27*, 3496–3501.
- [130] G. E. Herberich, B. Hessner, W. Boveleth, H. Lütke, R. Saive, L. Zelenka, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 1024–1025.
- [131] G. E. Herberich, H. Ohst, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4303–4313.
- [132] G. E. Herberich, W. Boveleth, B. Hessner, D. P. J. Köffer, M. Negele, R. Saive, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *308*, 153–166.
- [133] G. E. Herberich, U. Büschges, B. Hessner, H. Lütke, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *312*, 13–25.
- [134] G. E. Herberich, W. Boveleth, B. Hessner, M. Hostalek, D. P. J. Köffer, M. Negele, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *319*, 311–326.
- [135] G. E. Herberich, B. Hessner, M. Negele, J. A. K. Howard, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *336*, 29–43.
- [136] G. E. Herberich, B. Hessner, R. Saive, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *319*, 9–27.
- [137] G. E. Herberich, B. Hessner, H. Ohst, I. A. Raap, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *348*, 305–316.
- [138] G. E. Herberich, M. Negele, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *350*, 81–89.
- [139] G. E. Herberich, M. Hostalek, R. Laven, R. Boese, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 317–318.
- [140] G. E. Herberich, M. Negele, H. Ohst, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 25–29.
- [141] G. E. Herberich, T. Wagner, H.-W. Marx, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *502*, 67–74.
- [142] P. Braunstein, G. E. Herberich, M. Neuschütz, M. U. Schmidt, U. Englert, P. Lecante, A. Mosset, *Organometallics* **1998**, *17*, 2177–2182.
- [143] P. Braunstein, U. Englert, G. E. Herberich, M. Neuschütz, M. U. Schmidt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2807–2812.
- [144] D. V. Muratov, P. V. Petrovskii, Z. A. Starikova, G. E. Herberich, A. R. Kudinov, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3251–3259.
- [145] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, D. Gamon, K. Größ, C. Hörl, T. Kupfer, K. Radacki, J. Wahler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 1525–1530.
- [146] K. Huang, S. A. Couchman, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, C. D. Martin, *Inorg. Chem.* **2015**.
- [147] H. Braunschweig, T. Kupfer, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10903–10914.
- [148] K. Ansorg, H. Braunschweig, C.-W. Chiu, B. Engels, D. Gamon, M. Hügel, T. Kupfer, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2833–2836.
- [149] A. Fukazawa, J. L. Dutton, C. Fan, L. G. Mercier, A. Y. Houghton, Q. Wu, W. E. Piers, M. Parvez, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1814–1818.

- [150] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, K. Radacki, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2041–2044.
- [151] R. Bertermann, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5453–5457.
- [152] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, T. Kupfer, K. Radacki, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4247–4249.
- [153] J. M. Schulman, R. L. Disch, P. v. R. Schleyer, M. Bühl, M. Bremer, W. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7897–7901.
- [154] H. Braunschweig, J. Maier, K. Radacki, J. Wahler, *Organometallics* **2013**, *32*, 6353–6359.
- [155] J. Y. Saillard, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2006–2026.
- [156] R. H. Crabtree, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 789–805.
- [157] A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879–2932.
- [158] N. Schneider, M. Finger, C. Haferkemper, S. Bellemin-Laponnaz, P. Hofmann, L. H. Gade, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1609–1613.
- [159] A. L. Kenward, W. E. Piers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 38–41.
- [160] S. J. Geier, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3476–3477.
- [161] P. P. Power, *Nature* **2010**, *463*, 171–177.
- [162] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46–76.
- [163] H. Braunschweig, A. Damme, C. Hörl, T. Kupfer, J. Wahler, *Organometallics* **2013**, *32*, 6800–6803.
- [164] C. Fan, L. G. Mercier, W. E. Piers, H. M. Tuononen, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9604–9606.
- [165] A. Y. Houghton, V. A. Karttunen, C. Fan, W. E. Piers, H. M. Tuononen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 941–947.
- [166] J. J. Eisch, J. E. Galle, B. Shafii, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1990**, *9*, 2342–2349.
- [167] A. J. Ashe, III, W. Klein, R. Rousseau, *Organometallics* **1993**, *12*, 3225–3231.
- [168] A. J. Ashe, III, J. W. Kampf, W. Klein, R. Rousseau, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1065–1066.
- [169] K. Huang, C. D. Martin, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 1869–1875.
- [170] H. Braunschweig, C. Hörl, L. Mailänder, K. Radacki, J. Wahler, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9858–9861.
- [171] S. A. Couchman, T. K. Thompson, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, C. D. Martin, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11724–11726.
- [172] J. H. Barnard, P. A. Brown, K. L. Shuford, C. D. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12083–12086.
- [173] M. J. S. Dewar, P. A. Marr, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 3782.
- [174] P. Paetzold, C. Stanescu, J. R. Stubenrauch, M. Bienmüller, U. Englert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2632–2640.
- [175] A. J. V. Marwitz, E. R. Abbey, J. T. Jenkins, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4905–4908.
- [176] M. Lepeltier, O. Lukoyanova, A. Jacobson, S. Jeeva, D. F. Perepichka, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7007–7009.
- [177] A. J. V. Marwitz, A. N. Lamm, L. N. Zakharov, M. Vasiliu, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 825–829.
- [178] J.-S. Lu, S.-B. Ko, N. R. Walters, Y. Kang, F. Sauriol, S. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4544–4548.

- [179] X.-Y. Wang, H.-R. Lin, T. Lei, D.-C. Yang, F.-D. Zhuang, J.-Y. Wang, S.-C. Yuan, J. Pei, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 3117–3120.
- [180] R. Kwong, (Universal Display Corporation, USA). Boron-nitrogen polyaromatic compounds and their use in oleds, 2013–13788741 20140027734, **2014**.
- [181] A. D. Rohr, J. W. Kampf, A. J. Ashe, *Organometallics* **2014**.
- [182] H. F. Bettinger, M. Müller, *J. Phys. Org. Chem.* **2015**, *28*, 97–103.
- [183] T. Taniguchi, S. Yamaguchi, *Organometallics* **2010**, *29*, 5732–5735.
- [184] E. R. Abbey, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11508–11511.
- [185] T. Hatakeyama, S. Hashimoto, S. Seki, M. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18614–18617.
- [186] M. Sugie, H. Takeo, C. Matsumura, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *64*, 573–575.
- [187] S. J. Blanksby, G. B. Ellison, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 255–263.
- [188] D. J. Grant, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 12955–12962.
- [189] R. H. Pritchard, C. W. Kern, *J. Amer. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1631–1635.
- [190] J. S. Binkley, L. R. Thorne, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 2932–2940.
- [191] I. G. Green, K. M. Johnson, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1989**, 1963–1972.
- [192] A. Stock, E. Pohland, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. (A and B Series)* **1926**, *59*, 2210–2215.
- [193] B. Anand, H. Nöth, H. Schwenk-Kircher, A. Troll, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 3186–3199.
- [194] C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9424–9434.
- [195] R. Islas, E. Chamorro, J. Robles, T. Heine, J. Santos, G. Merino, *Struct. Chem.* **2007**, *18*, 833–839.
- [196] B. Kiran, A. K. Phukan, E. D. Jemmis, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3615–3618.
- [197] S. T. Massey, R. W. Zoellner, *Int. J. Quantum Chem.* **1991**, *39*, 787–804.
- [198] M. Kranz, T. Clark, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5492–5500.
- [199] R. J. Doerksen, A. J. Thakkar, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 4679–4686.
- [200] D. Ghosh, G. Periyasamy, S. K. Pati, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20627–20636.
- [201] E. R. Abbey, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7250–7252.
- [202] R. J. Burford, B. Li, M. Vasiliu, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7934–7938.
- [203] A. Chrostowska, S. Xu, A. N. Lamm, A. Mazière, C. D. Weber, A. Dargelos, P. Baylère, A. Graciaa, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10279–10285.
- [204] M. J. S. Dewar, V. P. Kubba, R. Pettit, *J. Chem. Soc.* **1958**, 3073–3076.
- [205] M. J. S. Dewar, P. A. Marr, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3782–3782.
- [206] H. Wille, J. Goubeau, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 2156–2168.
- [207] H. Wille, J. Goubeau, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 110–116.
- [208] A. J. Ashe, III, X. Fang, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2089–2091.
- [209] A. J. Ashe, III, X. Fang, X. Fang, J. W. Kampf, *Organometallics* **2001**, *20*, 5413–5418.
- [210] H. Braunschweig, K. Geetharani, J. O. C. Jimenez-Halla, M. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3500–3504.
- [211] M. Kranz, F. Hampel, T. Clark, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1247–1248.
- [212] H. Braunschweig, A. Damme, J. O. C. Jimenez-Halla, B. Pfaffinger, K. Radacki, J. Wolf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10034–10037.
- [213] A. N. Lamm, E. B. Garner, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8157–8160.
- [214] J. Pan, J. W. Kampf, A. J. Ashe, III, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 679–681.

- [215] A. W. Baggett, M. Vasiliu, B. Li, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5536–5541.
- [216] A. N. Brown, B. Li, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**.
- [217] A. W. Baggett, F. Guo, B. Li, S.-Y. Liu, F. Jäkle *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11191–11195.
- [218] A. N. Brown, L. N. Zakharov, T. Mikulas, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3340–3343.
- [219] J. Pan, J. W. Kampf, A. J. Ashe Iii, *Organometallics* **2008**, *27*, 1345–1347.
- [220] J. Pan, J. W. Kampf, A. J. Ashe, *Organometallics* **2004**, *23*, 5626–5629.
- [221] X. Wang, F. Zhang, J. Liu, R. Tang, Y. Fu, D. Wu, Q. Xu, X. Zhuang, G. He, X. Feng, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5714–5717.
- [222] F. Zhang, X. Wang, R. Tang, Y. Fu, X. Zhuang, X. Feng, D. Wu, Merck Patent GmbH, Germany, Azaborinine derivatives, their synthesis and use in organic electronic devices, WO2015043722A1, **2015**.
- [223] D. H. Knack, J. L. Marshall, G. P. Harlow, A. Dudzik, M. Szaleniec, S.-Y. Liu, J. Heider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2599–2601.
- [224] E. Fakioğlu, Y. Yürüm, T. Nejat Veziroğlu, *Int. J. Hydrogen Energy* **2004**, *29*, 1371–1376.
- [225] H. A. Ali, V. M. Dembitsky, M. Srebnik, in *Studies in Inorganic Chemistry, Vol. 22* (Eds.: V. M. D. Hijazi Abu Ali, S. Morris), Elsevier, **2006**, pp. vii–viii.
- [226] T. B. Marder, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 8116–8118.
- [227] C. W. Hamilton, R. T. Baker, A. Staubitz, I. Manners, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 279–293.
- [228] P. G. Campbell, L. N. Zakharov, D. J. Grant, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3289–3291.
- [229] T. Curtius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1883**, *16*, 2230–2231.
- [230] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 742–754.
- [231] R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 565–598.
- [232] R. Huisgen, G. Szeimies, L. Möbius, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 475–490.
- [233] R. Huisgen, G. Szeimies, L. Möbius, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2494–2507.
- [234] L. M. Stanley, M. P. Sibi, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2887–2902.
- [235] J. Totobenazara, A. J. Burke, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 2853–2859.
- [236] K. V. Gothelf, K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 863–910.
- [237] R. Huisgen, in *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry, Vol. 1* (Ed.: A. Padwa), Wiley, New York, **1984**, p. 1.
- [238] A. Padwa, *Vol. 4* (Eds.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon Press, Oxford, **1991**; .
- [239] N. Balasubramanian, *Org. Prep. Proced. Int.* **1985**, *17*, 23–47.
- [240] S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5188–5240.
- [241] M. Müller, V. S. Iyer, C. Kubel, V. Enkelmann, K. Mullen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1607–1610.
- [242] J. Bart, *Acta Crystallographica Section B* **1968**, *24*, 1277–1287.
- [243] T. Renouard, L. Gherghel, M. Wachtler, F. Bonino, B. Scrosati, R. Nuffer, C. Mathis, K. Müllen, *J. Power Sources* **2005**, *139*, 242–249.
- [244] L. Zhai, R. Shukla, S. H. Wadumethrige, R. Rathore, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4748–4760.
- [245] J. Pan, J. W. Kampf, A. J. Ashe, *Organometallics* **2006**, *25*, 197–202.
- [246] M. Grzybowski, K. Skonieczny, H. Butenschon, D. T. Gryko, *Angew Chem Int Ed Engl* **2013**, *52*, 9900–9930.

- [247] V. S. Iyer, M. Wehmeier, J. D. Brand, M. A. Keegstra, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1604–1607.
- [248] E. Clar, C. T. Ironside, *Proc. Chem. Soc., London* **1958**, 150.
- [249] O. F. Aebischer, B. Alameddine, T. A. Jenny, *CHIMIA International Journal for Chemistry* **2008**, *62*, 967–973.
- [250] J. P. Hill, W. Jin, A. Kosaka, T. Fukushima, H. Ichihara, T. Shimomura, K. Ito, T. Hashizume, N. Ishii, T. Aida, *Science* **2004**, *304*, 1481–1483.
- [251] X. Feng, V. Marcon, W. Pisula, M. R. Hansen, J. Kirkpatrick, F. Grozema, D. Andrienko, K. Kremer, K. Mullen, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 421–426.
- [252] J. Wu, W. Pisula, K. Mullen, *Chem Rev* **2007**, *107*, 718–747.
- [253] W. C. Ewing, eigene Mitteilung.
- [254] H. Naka, K. Ito, M. Ueno, K. Kobayashi, Y. Kondo, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1700–1706.
- [255] R. Huisgen, H. Nakaten, *Liebigs Ann. Chem.* **1954**, *586*, 84–109.
- [256] P. Jacobson, L. Huber, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1908**, *41*, 660–671.
- [257] R. Huisgen, K. Bast, *Org. Synth.* **1962**, *42*, 69–72.
- [258] A. Stute, L. Heletta, R. Frohlich, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11739–11741.
- [259] H. Rau, S. Yu-Quan, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1988**, *42*, 321–327.
- [260] M. Julliard, G. Vernin, J. Metzger, *Synthesis* **1980**, 116–117.
- [261] S. Araki, H. Hattori, K. Ogawa, M. Kuzuya, T. Inoue, H. Yamamura, M. Kawai, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 2476–2482.
- [262] M. A. Celik, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [263] P. H. Gore, O. H. Wheeler, *The Journal of Organic Chemistry* **1961**, *26*, 3295–3298.
- [264] J. L. Sadler, A. J. Bard, *J. Amer. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1979–1989.
- [265] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- [266] H. Braunschweig, M. A. Celik, F. Hupp, I. Krummenacher, L. Mailänder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6347–6351.
- [267] A. Bafana, S. S. Devi, T. Chakrabarti, *Environmental Reviews* **2011**, *19*, 350–371.
- [268] F. M. Drumond Chequer, D. Junqueira Dorta, D. Palma de Oliveira, in *Advances in Treating Textile Effluent* (Ed.: P. J. Hauser), InTech, **2011**.
- [269] W. Li, M. Beller, X.-F. Wu, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9513–9516.
- [270] R. Wang, J. R. Falck, *Organic Chemistry Frontiers* **2014**, *1*, 1029–1034.
- [271] N. Jung, B. Stanek, S. Gräßle, M. Nieger, S. Bräse, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1112–1115.
- [272] F. Marchesi, M. Turriziani, G. Tortorelli, G. Avvisati, F. Torino, L. De Vecchis, *Pharmacol. Res.* **2007**, *56*, 275–287.
- [273] M. Hejda, A. Lycka, R. Jambor, A. Ruzicka, L. Dostal, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 12678–12688.
- [274] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1–S19.
- [275] G. Schmid, D. Zaika, J. Lehr, N. Augart, R. Boese, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1873–1880.
- [276] P. Zanirato, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1991**, 2789–2796.
- [277] C.-H. Chang, R. F. Porter, S. H. Bauer, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1677–1683.
- [278] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [279] P. Paetzold, R. Truppat, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1531–1539.
- [280] M. Mueller, C. Maichle-Moessmer, H. F. Bettinger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 9380–9383.

- [281] J. Kiesgen, J. Muenster, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1559–1563.
- [282] P. Paetzold, C. Von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schaefer, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1089–1102.
- [283] H. U. Meier, P. Paetzold, E. Schroeder, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1954–1964.
- [284] B. Kröckert, K.-H. van Bonn, P. Paetzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 866–868.
- [285] E. Wiberg, H. Michaud, *Z. Naturforsch.* **1954**, *9b*, 497–499.
- [286] W. Pieper, D. Schmitz, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3801–3812.
- [287] H. F. Bettinger, M. Filthaus, H. Bornemann, I. M. Oppel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4744–4747.
- [288] W. Fraenk, T. Habereeder, T. M. Klapötke, H. Nöth, K. Polborn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 4283–4286.
- [289] J. Muenster, P. Paetzold, E. Schroeder, H. Schwan, T. von Bennigsen-Mackiewicz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2641–2651.
- [290] R. Koester, Editor, *Houben-Weyl Methods of Organic Chemistry, Pt. 3: Organoboron Compounds. 4th Ed*, Thieme, **1984**.
- [291] P. Paetzold, in *Anorganische Chemie, Vol. 8/3*, Springer Berlin Heidelberg, **1967**, pp. 437–469.
- [292] W. Fraenk, T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, H. Nöth, H. Piotrowski, M. Suter, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *112*, 73–81.
- [293] W. Fraenk, T. M. Klapötke, B. Krumm, H. Nöth, M. Suter, M. Warchhold, *Dalton Trans.* **2000**, 4635–4638.
- [294] A. K. Swarnakar, C. Hering-Junghans, K. Nagata, M. J. Ferguson, R. McDonald, N. Tokitoh, E. Rivard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10666–10669.
- [295] P. Paetzold, C. Von Plotho, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2819–2825.
- [296] S. Biswas, M. Mueller, C. Toenshoff, K. Eichele, C. Maichle-Moessmer, A. Ruff, B. Speiser, H. F. Bettinger, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 4634–4639, S4634/4631–S4634/4622.
- [297] v. Bonn Karl-Heinz, v. Bennigsen-Mackiewicz Theo, J. Kiesgen, v. Plotho Christoph, P. Paetzold, in *Zeitschrift für Naturforschung B, Vol. 43*, **1988**, p. 61.
- [298] M. Regitz, G. Maas, in *Diazo Compounds* (Ed.: M. R. Maas), Academic Press, **1986**, pp. 65–95.
- [299] M. Regitz, G. Maas, in *Diazo Compounds* (Ed.: M. R. Maas), Academic Press, **1986**, pp. 166–198.
- [300] M. Regitz, G. Maas, in *Diazo Compounds* (Ed.: M. R. Maas), Academic Press, **1986**, pp. 96–165.
- [301] J. Goubeau, K. H. Rohwedder, *Liebigs Ann. Chem.* **1957**, *604*, 168–178.
- [302] S. B. Duckett, M.-D. Galvez-Lopez, R. N. Perutz, D. Schott, *Dalton Trans.* **2004**, 2746–2749.
- [303] M. Putala, A. L. Dmitrii, *Russ. Chem. Rev.* **1994**, *63*, 197.
- [304] P. B. Farmer, A. B. Foster, M. Jarman, M. J. Tisdale, *Biochem. J.* **1973**, *135*, 203–213.
- [305] M. Regitz, G. Maas, in *Diazo Compounds* (Ed.: M. R. Maas), Academic Press, **1986**, pp. 534–543.
- [306] M. Regitz, G. Maas, in *Diazo Compounds* (Ed.: M. R. Maas), Academic Press, **1986**, pp. 436–533.
- [307] G. Bertrand, *Carbene Chemistry: From Fleeting Intermediates to Powerful Reagents*, Taylor & Francis, **2002**.
-

- [308] E. R. Abbey, A. N. Lamm, A. W. Baggett, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12908–12913.
- [309] S. Xu, T. C. Mikulas, L. N. Zakharov, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7527–7531.
- [310] G. Wang, C. Chen, T. Du, W. Zhong, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 1747–1752.
- [311] M. A. Brook, Jahangir, *Synth. Commun.* **1988**, *18*, 893–898.
- [312] R. C. Fuson, R. J. Lokken, R. L. Pedrotti, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 6064–6066.
- [313] G. A. Grasa, M. S. Viciu, J. Huang, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7729–7737.
- [314] F. Rajabi, S. Nourian, S. Ghiassian, A. M. Balu, M. R. Saidi, J. C. Serrano-Ruiz, R. Luque, *Green Chem.* **2011**, *13*, 3282–3289.
- [315] J. S. M. Samec, J.-E. Bäckvall, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2955–2961.
- [316] B. S. Takale, S. Tao, X. Yu, X. Feng, T. Jin, M. Bao, Y. Yamamoto, *Tetrahedron* **2015**, *71*, 7154–7158.
- [317] A. Mushtaq, W. Bi, M.-A. Legare, F.-G. Fontaine, *Organometallics* **2014**, *33*, 3173–3181.
- [318] G. E. Herberich, J. Rosenplaenter, B. Schmidt, U. Englert, *Organometallics* **1997**, *16*, 926–931.
- [319] T. Bug, M. Hartnagel, C. Schlierf, H. Mayr, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4068–4076.
- [320] H. Philip, M. K. Lowery, J. Havel, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 5048–5052.
- [321] Z. Zhang, J. Wang, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 6577–6605.
- [322] Y. Zhang, J. Wang, *Chem. Commun.* **2009**, 5350–5361.
- [323] X. Zheng, U. Englert, G. E. Herberich, J. Rosenplänter, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5579–5585.
- [324] B. Y. Lee, S. Wang, M. Putzer, G. P. Bartholomew, X. Bu, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3969–3970.
- [325] G. E. Herberich, B. Schmidt, U. Englert, *Organometallics* **1995**, *14*, 471–480.
- [326] X. Zheng, G. E. Herberich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2175–2182.
- [327] J. Hamer, A. Macaluso, *Chem. Rev.* **1964**, *64*, 473–495.
- [328] F. A. Villamena, J. L. Zweier, *Antioxid. Redox Signaling* **2004**, *6*, 619–629.
- [329] Q. Guo, S. Y. Qian, R. P. Mason, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2003**, *14*, 862–871.
- [330] A. Allouch, V. Roubaud, R. Lauricella, J.-C. Bouteiller, B. Tuccio, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 2458–2462.
- [331] Y. Xu, B. Kalyanaraman, *Free Radical Res.* **2007**, *41*, 1–7.
- [332] F. A. Villamena, A. Das, K. M. Nash, *Future Med. Chem.* **2012**, *4*, 1171–1207.
- [333] L. Du, S. Huang, Q. Zhuang, H. Jia, A. Rockenbauer, Y. Liu, K. J. Liu, Y. Liu, *Nanoscale* **2014**, *6*, 1646–1652.
- [334] L. E. Longobardi, C. Tang, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 15723–15726.
- [335] N. A. Lange, *Lange's Handbook of Chemistry*, 15 ed., McGraw-Hill, New York, **1999**.
- [336] H. Braunschweig, I. Krummenacher, L. Mailänder, F. Rauch, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 14513–14515.
- [337] P. A. Evans, B. Holmes, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 9131–9166.
- [338] A. L. Bluhm, J. Weinstein, *J. Amer. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1444–1445.
- [339] W. G. Hollis, Jr., P. L. Smith, D. K. Hood, S. M. Cook, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3485–3486.
- [340] D. J. Faulkner, *Nat. Prod. Rep.* **1984**, *1*, 251–280.
- [341] T. Rezanka, L. O. Hanus, V. M. Dembitsky, K. Sigler, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 1265–1270.
- [342] G. Rousseau, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 2777–2849.
- [343] G. Mehta, V. Singh, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 881–930.

- [344] N. A. Petasis, M. A. Patane, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5757–5821.
- [345] M. E. Gurskii, A. S. Shashkov, B. M. Mikhailov, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *199*, 171–184.
- [346] F. A. L. Anet, I. Yavari, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4221–4224.
- [347] J. D. Dunitz, *Pure Appl. Chem.* **1971**, *25*, 495–508.
- [348] A. Tsutsui, A. R. Pradipta, E. Saigitbatalova, A. Kurbangalieva, K. Tanaka, *MedChemComm* **2015**, *6*, 431–436.
- [349] E. Vitaku, D. T. Smith, J. T. Njardarson, *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 10257–10274.
- [350] H. S. Kasmai, X. Wang, H.-N. Doan, J. F. Femia, T. M. Yablonsky, M. E. Read, D. T. Dutton, *Helv. Chim. Acta* **2010**, *93*, 1532–1544.
- [351] J. Sicher, *Progr. Stereochem.* **1962**, *3*, 202–263.
- [352] K. C. Majumdar, S. Samanta, B. Chattopadhyay, R. K. Nandi, *Synthesis* **2010**, 863–869.
- [353] W. A. L. Van Otterlo, G. L. Morgans, S. D. Khanye, B. A. A. Aderibigbe, J. P. Michael, D. G. Billing, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 9171–9175.
- [354] R. Mamouni, M. Soukri, S. Lazar, M. Akssira, G. Guillaumet, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 2631–2633.
- [355] M. E. Krafft, Y. Y. Cheung, K. A. Abboud, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7443–7448.
- [356] L. Yet, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2963–3007.
- [357] K. C. Majumdar, P. K. Maji, K. Ray, P. Debnath, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 9124–9127.
- [358] I. Nakamura, Y. Sato, K. Takeda, M. Terada, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 10214–10219.
- [359] R. T. Yu, R. K. Friedman, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13250–13251.
- [360] H. C. Brown, S. Jayaraman, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3997–4000.
- [361] J.-H. Choi, I.-J. Shin, E.-S. Choi, C.-G. Cho, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, *27*, 2091–2092.
- [362] A. Klapars, S. Parris, K. W. Anderson, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3529–3533.
- [363] L. Yet, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 9349–9403.
- [364] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds, Vol. 14*, Springer, Berlin, **1978**.
- [365] J. Wahler, Synthese und Reaktivität von Borol-Dianionen, Diplomarbeit, Julius-Maximilians-Universität, Würzburg **2009**.
- [366] E. Bernhardt, M. Berkei, H. Willner, M. Schürmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 677–685.
- [367] B. Cordero, V. Gomez, A. E. Platero-Prats, M. Reves, J. Echeverria, E. Cremades, F. Barragan, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832–2838.
- [368] H. Jacobsen, H. Berke, S. Döring, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **1999**, *18*, 1724–1735.
- [369] I. C. Vei, S. I. Pascu, M. L. H. Green, J. C. Green, R. E. Schilling, G. D. W. Anderson, L. H. Rees, *Dalton Trans.* **2003**, 2550–2557.
- [370] K. Georgiou, A. C. Legon, *J. Mol. Struct.* **1982**, *78*, 257–263.
- [371] D. E. J. Arnold, S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, J. D. Murdoch, D. W. H. Rankin, D. C. J. Skea, R. K. Harris, B. J. Kimber, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1981**, 1349–1351.
- [372] W. R. Hertler, D. A. Dixon, E. W. Matthews, F. Davidson, F. G. Kitson, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6532–6533.
- [373] J. A. Seckar, J. S. Thayer, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 501–504.

- [374] P. D. Blair, A. J. Blake, R. W. Cockman, S. Craddock, E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, *J. Mol. Struct.* **1989**, *193*, 279–294.
- [375] R. J. Haines, A. L. Du Preez, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *84*, 357–367.
- [376] L. E. Manzer, W. C. Seidel, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1956–1957.
- [377] H. Stolzenberg, B. Weinberger, W. P. Fehlhammer, F. G. Pühlhofer, R. Weiss, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 4263–4271.
- [378] M. Méndez, A. Cedillo, *Comp. Theor. Chem.* **2013**, *1011*, 44–56.
- [379] I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *270–271*, 75–88.
- [380] A. Mishra, P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2020–2067.
- [381] A. Hirsch, M. Brettreich, in *Fullerenes*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2005**, pp. 73–99.
- [382] A. Hirsch, M. Brettreich, in *Fullerenes*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2005**, pp. 185–211.
- [383] A. Hirsch, M. Brettreich, in *Fullerenes*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2005**, pp. 213–230.
- [384] A. Hirsch, M. Brettreich, in *Fullerenes*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2005**, pp. 231–250.
- [385] A. Hirsch, M. Brettreich, in *Fullerenes*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2005**, pp. 251–266.
- [386] A. Hirsch, M. Brettreich, in *Fullerenes*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2005**, pp. 267–288.
- [387] K. E. Geckeler, S. Samal, *Polym. Int.* **1999**, *48*, 743–757.
- [388] A. Hirsch, in *Fullerenes and Related Structures, Vol. 199* (Ed.: A. Hirsch), Springer Berlin Heidelberg, **1999**, pp. 1–65.
- [389] A. Rodríguez-Fortea, S. Irle, J. M. Poblet, *WIRES COMPUT MOL SCI* **2011**, *1*, 350–367.
- [390] A. Hirsch, M. Brettreich, in *Fullerenes*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2005**, pp. 101–183.
- [391] C. Bingel, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1957–1959.
- [392] P. Sista, H. Nguyen, J. W. Murphy, J. Hao, D. K. Dei, K. Palaniappan, J. Servello, R. S. Kularatne, B. E. Gnade, B. Xue, P. C. Dastoor, M. C. Biewer, M. C. Stefan, *Macromolecules* **2010**, *43*, 8063–8070.
- [393] R. S. Ruoff, D. S. Tse, R. Malhotra, D. C. Lorents, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 3379–3383.
- [394] H. Braunschweig, C. Hörl, F. Hupp, K. Radacki, J. Wahler, *Organometallics* **2012**, *31*, 8463–8466.
- [395] J. J. Eisch, R. J. Wilcsek, *J. Organometal. Chem.* **1974**, *71*, C21–C24.
- [396] D. H. Geske, *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 1743–1744.
- [397] J. L. R. Williams, J. C. Doty, P. J. Grisdale, R. Searle, T. H. Regan, G. P. Happ, D. P. Maier, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5153–5157.
- [398] J. L. R. Williams, P. J. Grisdale, J. C. Doty, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4538–4538.
- [399] A. Suzuki, N. Miyaura, S. Abiko, M. Itoh, H. C. Brown, J. A. Sinclair, M. M. Midland, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3080–3081.
- [400] H. W. Spier, *Biochem Z* **1952**, *322*, 467–470.
- [401] A. N. Nesmeyanov, V. A. Sazonova, G. S. Liberman, L. I. Emelyanova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk* **1965**, *48*.

- [402] S. W. Kwok, J. R. Fotsing, R. J. Fraser, V. O. Rodionov, V. V. Fokin, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4217–4219.
- [403] T. Kupfer, Darstellung und Charakterisierung von gespannten [n]Metalloarenophanen und Borolen, Julius-Maximilians Universität Würzburg (Doktorarbeit), **2007**.
- [404] M. C. Haberecht, J. B. Heilmann, A. Haghiri, M. Bolte, J. W. Bats, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 904–913.
- [405] Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 364–382.
- [406] A. Schaefer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [407] M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 43–54.
- [408] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, Revision B.01, Wallingford CT, **2009**.
- [409] A. D. Becke, *Phys. Rev. A Gen. Phys.* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [410] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [411] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1988**, *37*, 785–789.
- [412] K. Fukui, *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 4161–4163.
- [413] K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 363–368.
- [414] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639–5648.
- [415] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.
- [416] A. J. H. Wachters, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1033–1036.
- [417] P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 4377–4384.
- [418] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. v. R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294–301.
- [419] M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265–3269.
- [420] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112–122.