

**JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT**

**WÜRZBURG**



**SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON  
DIBORAN(4)- UND DIBORAN(4)-ADDUKT-  
VERBINDUNGEN**

DISSERTATION

ALEXANDRA TRUMPP

WÜRZBURG 2016



**JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT**

**WÜRZBURG**

**SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON  
DIBORAN(4)- UND DIBORAN(4)-ADDUKT-  
VERBINDUNGEN**

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

Angefertigt am Institut für Anorganische Chemie  
im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Braunschweig

vorgelegt von Alexandra Trumpp

aus Ansbach

Würzburg 2016



Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am \_\_\_\_.\_\_\_\_.2016

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig
2. Gutachter: Prof. Dr. Maik Finze

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig
2. Prüfer: Prof. Dr. Maik Finze
3. Prüfer: Prof. Dr.

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums: \_\_\_\_.\_\_\_\_.2016

Doktorurkunde ausgehändigt am: \_\_\_\_\_



Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Dezember 2012 bis Januar 2016 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. Holger Braunschweig durchgeführt.





Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

**Controlling Regiochemistry in the Syntheses of Boraindanes from Diborane(4) Starting Materials**

N. Arnold, H. Braunschweig, W. C. Ewing, T. Kupfer, K. Radacki, T. Thiess, A. Trumpp  
**2016**, eingereicht.

**New outcomes of Lewis base addition to diboranes(4): electronic effects override strong steric disincentives**

N. Arnold, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, L. Pentecost, K. Radacki, S. Stellwag-Konertz, T. Thiess, A. Trumpp, A. Vargas  
*Chem. Commun.* **2016**, 52, 4898–4901.

**Synthese und Reaktivität neuer unsymmetrischer Diborene**

N. Scheuplein

*Bachelorarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2014**.

**Quaternizing Diboranes(4): Highly Divergent Outcomes and an Inorganic Wagner–Meerwein Rearrangement**

H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kramer, T. Kupfer, K. Radacki, E. Siedler, A. Trumpp, K. Wagner, C. Werner  
*J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 8702–8707.

Mein besonderer Dank gilt:

Meinem Doktorvater *Prof. Dr. Holger Braunschweig*, der es mir ermöglichte, in seinem Arbeitskreis unter perfekten Bedingungen meine Diplom- und Doktorarbeit durchführen zu können. Danke für das interessante Thema, deine Geduld und Unterstützung, die Begeisterung für die Chemie und deine immer offene Tür. Auch möchte ich mich für die Möglichkeit, meine Ergebnisse auf nationalen sowie internationalen Tagungen vorstellen zu dürfen, bedanken. *Danke Holger.*

Meinen Laborkollegen aus dem Labor 207, *Thomas Steffenhagen, Dr. Nicole Arnold, Dr. Rixin Wang* und *Alexander Matler!* Danke für die schöne, manchmal auch etwas turbulente Zeit, die musikalische Umrahmung des Laboralltags, die diversen Kuchenstücke, die zahlreichen Nähvorschriften und die Feierabendradler!

Bei *Dr. Krzysztof Radacki* für seine große Geduld mit meinen Kristallen, das Korrekturlesen dieses Manuskriptes und für alle Tipps und Ratschläge! *Danke Kriz* für einfaches alles!

Bei meinen Praktikanten *Nicolas Scheuplein* und *Torsten Thiess* für das fleißige Arbeiten im Labor und ihr Engagement.

*Dr. Carsten Kollan* und *Dr. Justin Wolf* für hilfreiche Diskussionen zur NMR-Spektroskopie und zahlreiche Ratschläge.

Ein besonderer Dank gilt meinen Korrekturlesern *Dr. Alexander Damme, Dr. Krzysztof Radacki, Dr. Florian Hupp* und *Dr. Rian Dewhurst* für die gründliche Korrektur dieses Manuskripts. Bei *Dr. Rian Dewhurst* und *Dr. William C. Ewing* bedanke ich mich für die große Hilfe bei der Erstellung von Veröffentlichungen.

Mein weiterer Dank gilt all den X-Minions, *Dr. K. Radacki, Dr. N. Arnold, Dr. T. Kupfer, Dr. A. Damme, Dr. F. Hupp,* und *T. Dellermann,* für das Anfertigen der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen. *Dr. Alfredo Vargas, Dr. William C. Ewing, Dr. Krzysztof Radacki* und *Dr. Alexander Damme* danke ich für das Anfertigen und Auswerten der quantenchemischen Rechnungen.

Bei *Marie-Luise Schäfer* und *Dr. Rüdiger Bertermann* möchte ich mich für die Durchführung der zahlreichen Tief- und Hochtemperatur-NMR-Experimente bedanken. Zudem möchte ich *Liselotte Michels* und *Sabine Timmroth* für das Anfertigen zahlreicher Elementaranalysen meinen Dank aussprechen. *Dr. Ivo Kruppenacher* gilt mein Dank für die Anfertigung der CV-

Messungen und *Hauke Kelch* für die Anfertigung der UV/Vis-Spektren. Bei *Christoph Mahler* möchte ich mich für die Anfertigung von Massen-Spektren bedanken.

Bei den Laboranten, Sascha Stellwag-Konertz, Kai Hammond, Christine Werner und Felix Weißenberger für die Synthese von Edukten und für den stetigen Nachschub an Laborbedarf, Glaswaren und Bestellungen.

Bei *Berthold Fertig* für die Anfertigung und Reparatur von diversen Glasapparaturen, bei *Manfred Reinhart* und *Wolfgang Obert* für Reparaturen und Wartungen notwendiger Arbeitsgeräte, bei *Birgit Zepke*, *Sabine Timmroth* und *Cornelia Walter* für die Hilfe bei der Bewältigung bürokratischer Aufgaben und bei *Alfred Schertzer* für die Versorgung mit Argon, flüssigem Stickstoff und Trockeneis.

Darüber hinaus danke ich allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern des *Arbeitskreises Braunschweig* für die Hilfsbereitschaft und die gute Arbeitsatmosphäre. Für gemeinsames Mittagessen, Feierabendradler, Nähabende, Sushi-essen und vieles mehr. *Danke euch!*

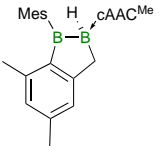
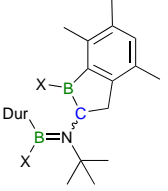
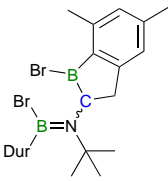
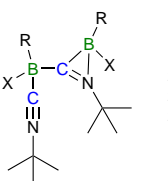
Zuletzt möchte ich mich noch bei allen bedanken, die mich während meines Studiums und der Promotion begleitet oder unterstützt haben. Vor allem bei meiner *Familie* und *Alexander* ohne die das alles nicht möglich gewesen wäre.

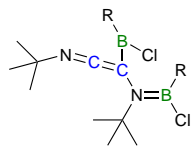
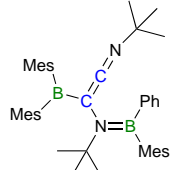
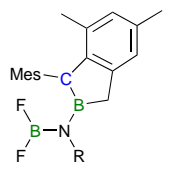
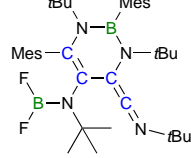
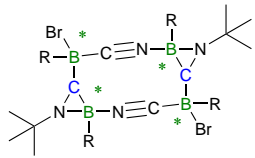
**DANKE!**

## Abkürzungsverzeichnis

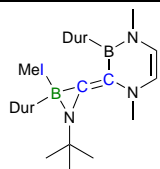
2e2c	=	Zweielektronen-Zweizentren-Bindung	IMes	=	1,3-Di(2,4,6-trimethylphenyl)imidazole-2-yliden
2e3c	=	Zweielektronen-Dreizentren-Bindung	<i>i</i> Pr	=	<i>iso</i> -Propyl
&	=	und	<i>t</i> Bu	=	1,3-Di- <i>tert</i> -butylimidazol-2-yliden
Å	=	Ångström	IR	=	Infrarot
Bn	=	Benzyl	J	=	Joule
Br	=	breit / broad	J	=	Kopplungskonstante
bzw.	=	beziehungsweise	k	=	kilo
ca.	=	circa	K	=	Kelvin
cAAC	=	cyclisches Alkyl-Amino-Carben	L	=	Lewis-Base
Cal	=	Kalorien	$\lambda$	=	Lambda (Wellenlänge)
Cat	=	Catechol	LUMO	=	Lowest Unoccupied Molecular
CCDC	=	Cambridge Crystallographic Data Centre	m	=	Multipllett
CIF	=	Crystallographic Information File	Me	=	Methyl
Cy	=	Cyclohexyl	Mes	=	1,3,5-Trimethylbenzol
D	=	Dublett	MHz	=	Megahertz
$\Delta$	=	chemische Verschiebung	min	=	Minute
$\Delta$	=	Delta, Differenz	mol	=	Mol
$\Delta G$	=	Gibbs-Energie	MOLP	=	Metal Only Lewis Pair
Dap	=	1,2-Dimethylaminobenzol	n	=	Anzahl (z.B. Gerüstelektronen)
Dbab	=	1,2-Di(benzylamino)benzol	<sup>Mes</sup> Nacnac	=	[(MesNCMe) <sub>2</sub> CH], Mes = Mesityl)
Dmab	=	1,2-Di(methylamino)benzol	NHC	=	N-heterocyclisches Carben
DMAP	=	4-(Dimethylamino)-pyridin	NMR	=	Nuclear Magnetic Resonance
DFT	=	Dichtefunktionaltheorie	PDIPA	=	Pinacolato-Diisopropanolaminato-Diboran(4)
Dip	=	2,6-Diisopropylphenyl-	<i>n</i> Pen	=	<i>neo</i> -Pentyl
Dur	=	1,2,4,5-Tetramethylbenzol	Ph	=	Phenyl
El. Anal. (CHN)	=	Elementaranalyse	Pin	=	Pinakol
Eind	=	1,1,3,3,5,5,7,7-Octaethyl- <i>s</i> -hydrindacen-4-yl	pm	=	Pikometer
Et	=	Ethyl	ppm	=	parts per million
ESR	=	Elektronenspinresonanz	PSE	=	Periodensystem der Elemente
<i>et al.</i>	=	„und andere“	q	=	Quartett
eq.	=	Äquivalent	R	=	beliebiger Rest
G	=	Gramm	RT	=	Raumtemperatur
°	=	Grad	s	=	Singulett
h	=	Stunde	SIMes	=	1,3-Di(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-yliden
Hal/X	=	Halogen	SiMe <sub>3</sub>	=	Trimethylsilyl
HMQC	=	Heteronuclear Multiple-Quantum Correlation	<i>t</i> Bu	=	<i>tert</i> -Butyl
HOMO	=	Highest Occupied Molecular Orbital	t	=	Triplett
HV	=	Hochvakuum	vbr	=	sehr breit
Hz	=	Hertz	vgl.	=	vergleiche
i	=	<i>iso</i>	Thiochat	=	Thiocatechol
IDip	=	1,3-Di(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden	VT	=	Variable Temperatur
IME	=	1,3-Dimethylimidazol-2-yliden	vs.	=	versus
			$\Sigma \angle_E$	=	Winkelsumme um Element ( <i>E</i> )
			z.B.	=	zum Beispiel
			~	=	ungefähr

## Verzeichnis Nummerierter Verbindungen

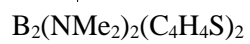
Nr.	Verbindung
1a	$B_2(NMe_2)_2Cl_2$
1b	$B_2(NMe_2)_2Br_2$
1c	$B_2(NMe_2)_2I_2$
2a	$B_2Mes_2Cl_2$
2b	$B_2Mes_2Br_2$
2c	$B_2Mes_2I_2$
3a	$B_2Dur_2Cl_2$
3b	$B_2Dur_2Br_2$
4	$B_2(tBu)_2Cl_2$
5	$F_2BB(Mes)_2$
6a–c	$[B_2(NMe_2)_2(NHC)X][X]$ (NHC = IDip, <b>a</b> = Cl, <b>b</b> = Br, <b>c</b> = I)
7a–c	$[B_2(NMe_2)_2(NHC)X][X]$ (NHC = IMes, <b>a</b> = Cl, <b>b</b> = Br, <b>c</b> = I)
8b	$[B_2(NMe_2)_2(SIMes)Br][Br]$
9b / 10b / 11b	$[B_2(NMe_2)_3(NHC)][Br]$ ( <b>9b</b> : NHC = IDip, <b>10b</b> : NHC = IMes, <b>11b</b> : NHC = SIMes)
12a–c	$[B_2(NMe_2)_2(cAAC^{Me})X][X]$ ( <b>a</b> : X = Cl, <b>b</b> : X = Br, <b>c</b> : X = I)
13	$B_2(NMe_2)_2(tBu)Br$
14	$[B_2(NMe_2)_2(tBu)(IMe)][Br]$
15	$[HBrB(NMe_2)]_2$
16 / [16][K·C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	$Dur_4B_4 / [Dur_4B_4][K·C_6H_6]_2$
17	$B_2(NMe_2)_2(^{Mes}Nacnac)$
18	$Mes_2BBCl_2·cAAC^{Me}$
19	$Dur_2BBCl_2·cAAC^{Me}$
20	$Mes_2BBBr_2·cAAC^{Me}$
21	$Dur_2BBBr_2·cAAC^{Me}$
22	
23	$B_2Dur_2Cl_2·tBuNC$
24	$B_2Dur_2Br_2·tBuNC$
25	$B_2Mes_2Br_2·tBuNC$
26	$B_2(tBu)_2Cl_2·tBuNC$
26a	$(tBu)ClB\{tBuN(H)C\}B(Cl)_2(tBu)$
27 / 28	 <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-left: 10px;"> <p><i>E/Z</i> 1-Boraindan  <b>27</b>: X = Cl  <b>28</b>: X = Br</p> </div>
29	 <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-left: 10px;"> <p><i>E/Z</i> 1-Boraindan</p> </div>
30 / 31 / 32	 <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-left: 10px;"> <p><b>30</b> (R = Mes, X = Br)  <b>31</b> (R = Dur, X = Cl)  <b>32</b> (R = Dur, X = Br)</p> </div>

33 / 34	 <p>33 (R = Dur) 34 (R = Mes)</p>
35	
36 / 37	 <p>2-Boraindan 36 (R = <i>t</i>Bu) 37 (R = Cy)</p>
38	
39	DurBBr <sub>2</sub>
40	PhBBr <sub>2</sub>
41	BI <sub>3</sub>
42	DurBBr <sub>2</sub> · <i>t</i> BuNC
43	PhBBr <sub>2</sub> · <i>t</i> BuNC
44	BI <sub>3</sub> · <i>t</i> BuNC
45	[BDurBrCN] <sub>4</sub>
46 / 47	 <p>46 (R = Mes) 47 (R = Dur)</p>
48	B <sub>2</sub> Mes <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ·(NC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )
49	B <sub>2</sub> Mes <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ·(4-Me-NC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )
50	B <sub>2</sub> Mes <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ·(3,5-Me-NC <sub>5</sub> H <sub>3</sub> )
51	B <sub>2</sub> Dur <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ·(4-Me-NC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )
52	B <sub>2</sub> Dur <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ·(3,5-Me-NC <sub>5</sub> H <sub>3</sub> )
53	B( <i>t</i> Bu)Cl <sub>2</sub> ·(4-Me-NC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )
54	[B <sub>2</sub> Dur <sub>2</sub> (4-Me-NC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ][AlCl <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>
55	[B <sub>2</sub> Dur <sub>2</sub> (3,5-Me-NC <sub>5</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][AlCl <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>
56	B <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>
57	B <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ·(THF) <sub>2</sub>
58	[(Et <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )B <sub>3</sub> Mes <sub>2</sub> I]
59	F <sub>2</sub> BB(Mes) <sub>2</sub> ·PMe <sub>3</sub>
60	F <sub>2</sub> BB(Mes) <sub>2</sub> ·P(OMe) <sub>3</sub>
61	DMAP·(Mes)FBBF(Mes)·DMAP
62	MesBF <sub>2</sub> ·cAAC <sup>Me</sup>
63	MesBF <sub>2</sub> ·Ime
64	[BMesF <sub>3</sub> ][(Ph) <sub>3</sub> PC(H)P(Ph) <sub>3</sub> ]
65	<i>cis</i> -[(Et <sub>3</sub> P)Pt(BMes <sub>2</sub> )(BF <sub>2</sub> )]
66	[{(iPr <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Pt} <sub>2</sub> (μ-BMes <sub>2</sub> )(μ-BF <sub>2</sub> )]

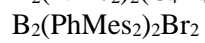
67



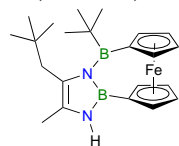
68



69



70



# Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.	<b>Diboran(4)-Verbindungen .....</b>	<b>4</b>
2.	<b>sp<sup>2</sup>-sp<sup>3</sup> Diboran(4)-Verbindungen.....</b>	<b>9</b>
3.	<b>Anwendung und Reaktivität von sp<sup>2</sup>-sp<sup>3</sup> Diboran(4)-Verbindungen.....</b>	<b>14</b>
4.	<b>Reaktivität unsymmetrischer Diboran(4)-Verbindungen .....</b>	<b>17</b>
<b>II</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>23</b>
1.	<b>Darstellung Lewis-Basen-stabilsierter Boreniumkationen .....</b>	<b>23</b>
1.1	Reaktion von B <sub>2</sub> (NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> X <sub>2</sub> mit verschiedenen N-heterocyclischen Carbenen.....	24
1.2	Reaktion von B <sub>2</sub> (NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> X <sub>2</sub> mit dem cyclischen Alkyl-Amino-Carben cAAC <sup>Me</sup> .....	30
1.3	Reaktion von B <sub>2</sub> (NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (tBu)Br mit dem N-heterocyclischen Carben IMe.....	31
2.	<b>Reaktivität von Diboran(4)-Verbindungen gegenüber Hydrierungsreagenzien..</b>	<b>33</b>
3.	<b>Untersuchungen zur Reduktion von Diboran(4)-Verbindungen.....</b>	<b>35</b>
3.1	Darstellung von Aryl-substituierten Tetraedranen.....	36
3.2	Reduktion der Diboran(4)-Verbindungen B <sub>2</sub> (NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> X <sub>2</sub> .....	40
3.3	Elektrochemische Studien an F <sub>2</sub> BB(Mes) <sub>2</sub> .....	43
4.	<b>Synthese und Reaktivität von Diboran(4)-cAAC<sup>Me</sup>-Addukten .....</b>	<b>44</b>
4.1	Synthese von Diboran(4)-cAAC <sup>Me</sup> -Addukten .....	44
4.2	Reduktionschemie der Diboran(4)-cAAC <sup>Me</sup> -Addukte.....	46
5.	<b>Reaktivität von Borverbindungen gegenüber Isonitrilen.....</b>	<b>50</b>
5.1	Reaktivität von Diboran(4)-Verbindungen gegenüber Isonitrilen .....	51
5.2	Darstellung von Isonitril-Monoboran-Addukten .....	66
5.3	Makrocyclische Borverbindungen .....	68
6.	<b>Synthese und Reaktivität von Diboran(4)-Stickstoffbasen-Addukten .....</b>	<b>73</b>
6.1	Synthese von Diboran(4)-Stickstoffbasen-Addukten .....	73
6.2	Reaktivität der Diboran(4)-Stickstoffbasen-Addukte gegenüber AlCl <sub>3</sub> .....	77
7.	<b>Reaktivität von F<sub>2</sub>BB(Mes)<sub>2</sub> gegenüber Lewis-Basen .....</b>	<b>83</b>
8.	<b>Reaktivität von F<sub>2</sub>BB(Mes)<sub>2</sub> gegenüber Platin(0)-Verbindungen.....</b>	<b>93</b>



<b>9.</b>	<b>Weiterführende Reaktionen .....</b>	<b>98</b>
9.1	Versuche zur Darstellung weiterer Diborene .....	98
9.2	Versuche zur Darstellung neuer Diboran(4)-Verbindungen .....	103
9.3	Untersuchungen zur Reaktivität von Borverbindungen gegenüber PF <sub>3</sub> .....	107
<b>III</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>109</b>
<b>IV</b>	<b>Summary .....</b>	<b>115</b>
<b>V</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>121</b>
<b>1.</b>	<b>Allgemeines .....</b>	<b>121</b>
1.1	Arbeitstechnik .....	121
1.2	Analytik .....	121
1.3	Ausgangsverbindungen .....	122
<b>2.</b>	<b>Experimentelle Vorschriften und spektroskopische Daten .....</b>	<b>123</b>
2.1	Basen-stabilisierte Boreniumionen .....	123
2.2	Hydrierungsversuche von Diboran(4)-Verbindungen .....	130
2.3	Reduktionsversuche von Diboran(4)-Verbindungen .....	131
2.4	Reaktionen von Diboran(4)-Verbindungen mit cAAC <sup>Me</sup> .....	132
2.5	Reaktionen von Diboran(4)-Verbindungen mit Isonitrilen .....	136
2.6	Synthese von Monoboran-Isonitril-Addukten .....	145
2.7	Synthese von makrocyclischen Verbindungen .....	147
2.8	Reaktionen von Diboran(4)-Verbindungen mit Pyridinverbindungen .....	148
2.9	Reaktivität von F <sub>2</sub> BB(Mes) <sub>2</sub> gegenüber Lewis-Basen .....	154
2.10	Reaktivität von F <sub>2</sub> BB(Mes) <sub>2</sub> gegenüber Platin(0)Verbindungen .....	156
2.11	Weiterführende Reaktionen .....	158
<b>3.</b>	<b>Quantenchemische Methoden .....</b>	<b>159</b>
3.1	Quantenmechanischer Anhang zu Kapitel II.5 .....	159
3.2	Quantenmechanischer Anhang zu Kapitel II.7 .....	160
<b>4.</b>	<b>Einkristall-Röntgenstrukturanalyse .....</b>	<b>163</b>
4.1	Allgemeine Ausführungen .....	163
4.2	Kristalldaten und Parameter der Molekülstrukturbestimmung .....	164
<b>VI</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>181</b>

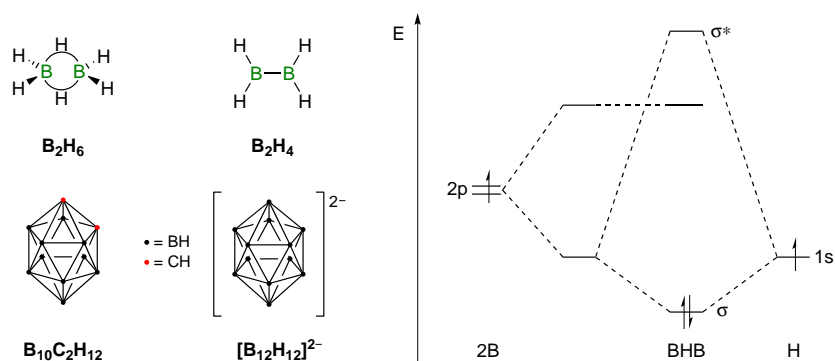


## I Einleitung

Bereits seit dem Mittelalter finden Borverbindungen Verwendung in den unterschiedlichsten Bereichen: „[...] in der Glas- und keramischen Industrie, [...], Seifen, Kosmetika, [...], als Flußmittel bei metallurgischen Prozessen und schließlich auch – trotz der inzwischen nachgewiesenen Toxizität der Borsäure – als Lebensmittel-Konservierungsmittel und Antiseptikum.“<sup>[1]</sup> Hierfür wurden unter anderem Borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ), Borsäure ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) und Boroxid ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), die in der Natur vorkommen oder technisch leicht zugänglich sind, eingesetzt.

Im Jahre 1808 gelang es *Davy* und *Gay-Lussac* elementares Bor nachzuweisen. Doch erst ein Jahrhundert nach seiner Entdeckung konnte es in kristalliner Form isoliert werden.<sup>[1]</sup>

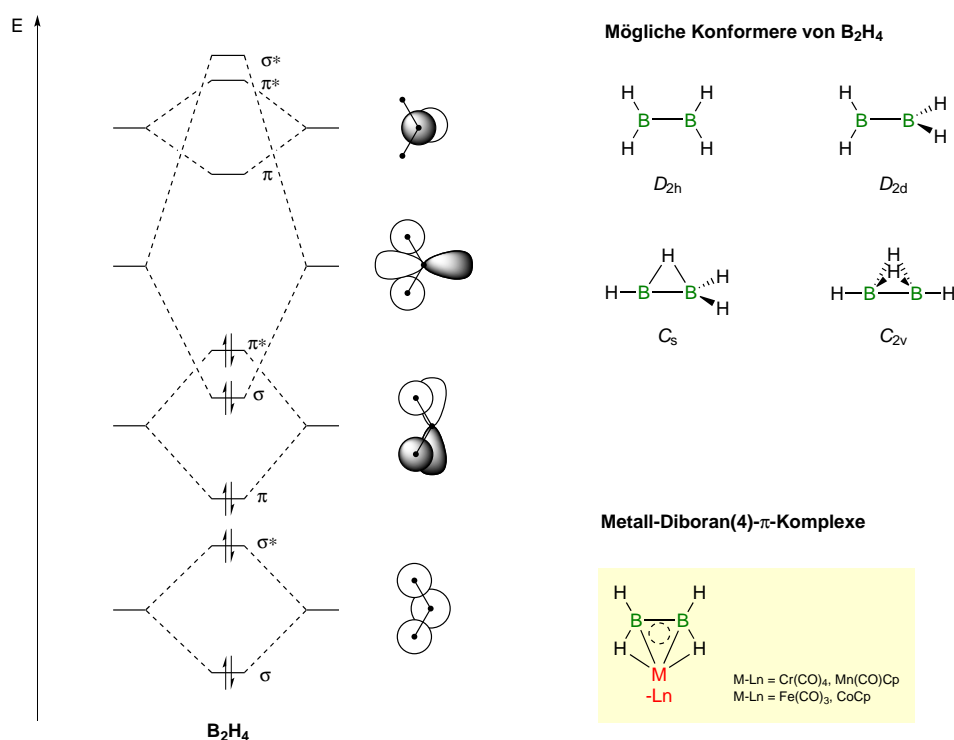
Das Element Bor nimmt als einziges Halbmetall innerhalb der 13. Hauptgruppe und der ersten Achterperiode im Periodensystem der Elemente (PSE) eine Sonderstellung ein, was ihm auch den Namen „*enfant terrible*“ unter den Elementen einbrachte.<sup>[1]</sup> In seinen Eigenschaften weist Bor größere Ähnlichkeit zu dem vierwertigen Silicium (Schrägbeziehung im PSE) und Kohlenstoff auf, als zu seinen schweren Homologen der Gruppe. Bei diesen handelt es sich ausschließlich um Metalle. Bor besitzt ebenso wie Kohlenstoff und Silicium die ausgeprägte Neigung zur Bildung kovalenter Bindungen. Jedoch weist Bor ein Elektronendefizit auf, welches elektronisch bzw. koordinativ kompensiert werden muss.



**Abbildung 1:** Verschiedene Beispiele für Bor-Wasserstoffverbindungen (links). Ausschnitt aus dem MO-Diagramm für eine B–H–B-Dreizentrenbindung (rechts).<sup>[2]</sup>

Betrachtet man das einfachste Hydroboran  $\text{BH}_3$ , so zeigt sich, dass es sich hierbei um eine starke Lewis-Säure handelt, die in monomerer Form auf Grund ihres Elektronensextetts bei Raumtemperatur nicht existenzfähig ist. Die Stabilisierung dieser Verbindung erfolgt durch Dimerisierung zum Diboran(6)  $\text{B}_2\text{H}_6$ , unter Ausbildung von Zweielektronen-Dreizentren-

Bindungen ( $2e3c$ ), wodurch jedes Boratom formal ein Elektronenoktett erreicht (Abbildung 1).<sup>[3]</sup> 1976 wurde *Lipscomb* für seine Studien über die Bindungssituation in Boranen und deren Strukturaufklärung mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.<sup>[4]</sup> Die für das Diboran(6) analoge Kohlenstoff-Verbindung stellt das Ethen-Molekül dar. Das Diboran(4)  $B_2H_4$  entspricht somit dem Ethen-Molekül. Dieses besitzt jedoch im Vergleich zum Kohlenstoff-Analogon zwei Elektronen weniger, was zur Folge hat, dass die  $\pi$ -Orbitale, welche die Ethen-Chemie dominieren, im Falle des Diborans(4) unbesetzt sind (Abbildung 2, links).<sup>[5]</sup> Eine Besetzung dieser würde somit zu einer Erhöhung der Bindungsordnung führen.<sup>[6]</sup> Bislang war eine Isolation von  $B_2H_4$  nicht möglich. Seine Existenz konnte lediglich mit Hilfe von Photoionisation-Massenspektrometrie belegt werden.<sup>[7]</sup>



**Abbildung 2:** MO-Diagramm für das Diboran(4)  $B_2H_4$  (links);<sup>[6]</sup> mögliche Konformere von  $B_2H_4$  (rechts oben);<sup>[8]</sup> Koordination von  $B_2H_4$  an ein Metallfragment (rechts, unten).

Neuere theoretische Arbeiten von der Gruppe um *Jemmis* beschreiben die Stabilisierung von  $B_2H_4$  durch die *side-on* Koordination an ein Metallfragment (Abbildung 2, rechts unten).<sup>[8]</sup> Ausgehend von einer planaren Koordination des Diborans(4) ( $D_{2h}$ ) (Abbildung 2, rechts oben). Die Bindungssituation kann hier nicht mit dem klassischen *Dewar-Chatt-Duncanson* Modell beschrieben werden.<sup>[9]</sup> Das  $B_2H_4$  fungiert hier als Vierelektronendonator. Die  $\sigma$ -Hinbindung zum Metall erfolgt durch zwei, der vier  $BH$ - $\sigma$ -Bindungspaare. Im Gegensatz zu Metall-Olefin- $\pi$ -

Komplexen ist in den  $B_2H_4$ -Komplexen das  $\pi^*$ -Orbital nicht an der  $\pi$ -Rückbindung vom Metall zum Liganden beteiligt. Die Rückbindung erfolgt hier in das unbesetzte  $\pi$ -Orbital. Was zu einer starken, „doppelbindungsähnlichen“ B–B-Bindung führt.<sup>[8]</sup>

Aufgrund seines Elektronenmangels unterscheidet sich Bor von den übrigen Elementen des PSE nicht nur durch die einzigartige strukturelle Vielfalt seiner kristallinen Erscheinungsform ( $\alpha$ - und  $\beta$ -rhomboedrisches Bor,  $\alpha$ - und  $\beta$ -tetragonales Bor) sondern auch durch die große Vielzahl an Strukturmotiven.<sup>[2]</sup>

Eine wichtige Klasse stellen hierbei die höheren Borane ( $[B_nH_{n+2}]$ , *closo*-Struktur), die Carbaborane ( $[B_{n-2}C_2H_n]$ , *closo*-Struktur) und die polyedrischen Boran-Anionen ( $[B_nH_n]^{2-}$ , *closo*-Struktur) dar (Abbildung 1). Die Struktur und somit die Geometrie dieser Verbindungen lässt sich mit Hilfe der *Wade'schen Regeln* ableiten.<sup>[2]</sup>

## 1. *Diboran(4)-Verbindungen*

Diborane(4) besitzen im Gegensatz zu Diboran(6)-Verbindungen statt einer Zweielektronen-Dreizentren-Bindung eine elektronenpräzise Zweielektronen-Zweizentren-Bindung (2e2c). Somit kommt der B–B-Bindungsknüpfung die zentrale Rolle bei der Synthese von Diboran(4)-Verbindungen zu.

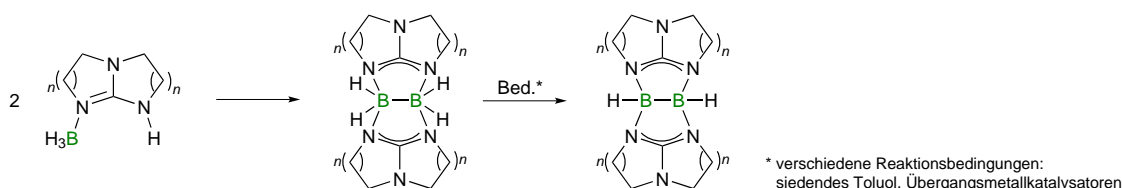
Von der Verbindungsklasse der Diboran(4)-Verbindungen wurde erstmals 1925 von *Stock et al.* berichtet, hierbei handelte es sich um das Tetrachlordiboran(4)  $B_2Cl_4$ .<sup>[10]</sup> Dieses kann durch elektrische Glimmentladung zwischen Zink- bzw. Quecksilberelektroden auf flüssigem Bortrichlorid  $BCl_3$  bzw. durch Bestrahlung mit Mikrowellen sowie durch Cokondensationsreaktion, bei der Kupfermetaldampf und  $BCl_3$  zur Reaktion gebracht werden, erhalten werden.<sup>[10-15]</sup> Erst in den 1950er Jahren gelang *Schlesinger* die Isolation und spektroskopische Charakterisierung der Tetrahalogendiborane(4)  $B_2Br_4$  und  $B_2F_4$ .<sup>[12, 16-17]</sup>

Bereits 1937 konnte, in einer „Wurtz-Fittig“<sup>[18-19]</sup> analogen Reaktion, von *Wiberg* und *Ruschmann* durch Reduktion von Dimethoxyborchlorid  $B(OMe)_2Cl$  mit Natriumamalgam, Tetramethoxydiboran  $B_2(OMe)_4$ , der Methylester der Hypoborsäure, dargestellt werden.<sup>[20]</sup>

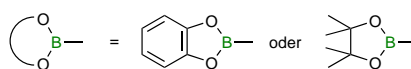
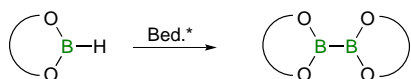
Diese Forschungsergebnisse stellen eine wesentliche Grundlage der Diboran(4)-Chemie dar und finden vielfältig Anwendung.<sup>[21]</sup> 1960 ist es *Brotherton et al.* gelungen, ausgehend von Bis(dimethylamino)halogenboranen  $B(NMe_2)_2X$  ( $X = Cl, Br$ ), in einer reduktiven Kupplungsreaktion das Tetrakis(dimethylamino)diboran(4)  $B_2(NMe_2)_4$  in einer Ausbeute von 81% zu synthetisieren (Abbildung 5).<sup>[22-23]</sup> Dieses stellt eine der stabilsten Diboran(4)-Verbindungen dar. Es wird sowohl durch den sterischen Effekt der  $NMe_2$ -Gruppen abgeschirmt als auch durch den elektronischen Einfluss der  $BN(pp)\pi$ -Wechselwirkung abgesättigt.<sup>[24]</sup> Ohne eine ausreichende sterische bzw. elektronische Stabilisierung neigen Diborane(4) zur Disproportionierung, da diese an den beiden Boratomen durch klassische Bindungen maximal ein Elektronensextett ausbilden können.

Eine weitere Synthesemöglichkeit für B–B-Bindungsknüpfung stellt die Dehydrokupplung von Boranen dar.<sup>[6]</sup> Die Gruppe um *Himmels* konnte zeigen, dass Boran-Addukte ( $BH_3$ ) bicyclischer Guanidine, unter Wasserstoffabspaltung zu einem cyclischen Diborsystem, in welchem zwei  $BH_2$ -Einheiten über zwei Guanidinbasen verbrückt sind, dimerisieren. Sowohl in siedendem Toluol als auch mit katalytischen Mengen eines Übergangsmetallkomplexes kann aus diesen Verbindungen ein zweites Äquivalent Wasserstoff unter Bildung einer B–B-Bindung abgespalten werden (Abbildung 3, oben).<sup>[25-26]</sup>

Himmel 2007–2017



Braunschweig 2011/2012

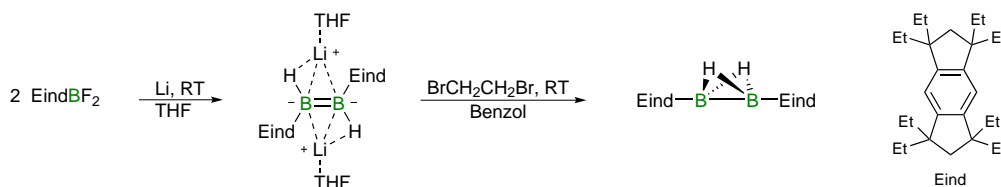


\* verschiedene Reaktionsbedingungen:  
homogene/heterogene Katalyse  
Gruppe 4/9/10 Metalle

**Abbildung 3:** Dehydrokupplungsreaktionen von Boranen.

*Braunschweig et al.* konnten zeigen, dass die Hydroborane Chatechol- und Pinakolboran sowohl mit homogenen als auch mit heterogenen Katalysatoren der Gruppe 4/9/10 Metalle zu den entsprechenden Diboranen gekuppelt werden können (Abbildung 3, unten). Wobei die Umsatzzahlen (turnover numbers, TONs) dieser Reaktionen stark von der Wahl des eingesetzten Katalysators sowie von der Reaktionsdurchführung abhängen.<sup>[27-28]</sup>

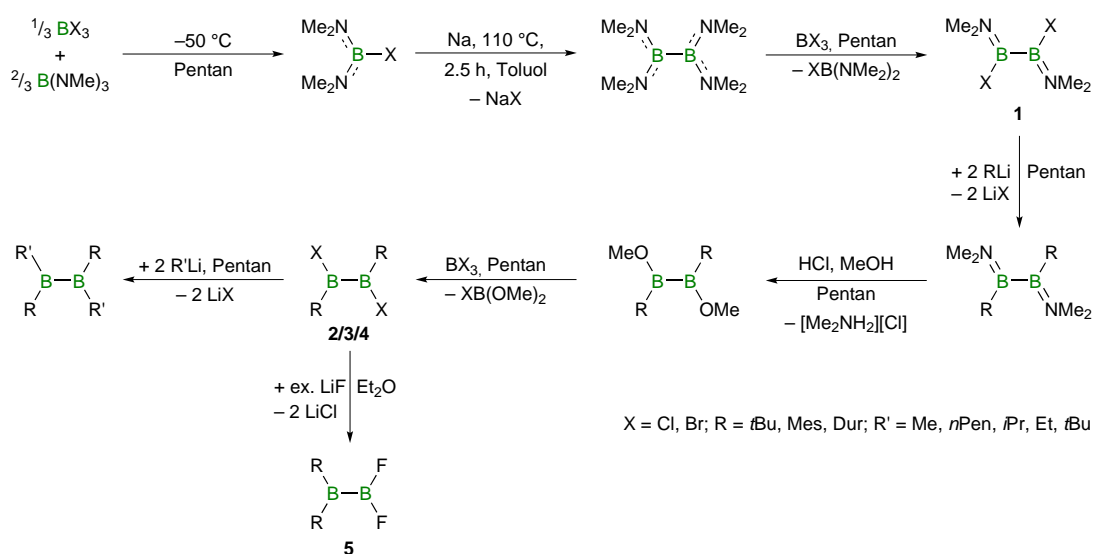
Eine weitere Synthese eines Diborans(4) ist der Gruppe um *Tamao* gelungen. Die Reduktion des Monoborans  $\text{EindBF}_2$  (Eind = 1,1,3,3,5,5,7,7-Octaethyl-*s*-hydrindacen-4-yl) mit Lithiumpulver führt zu dem Wasserstoff-substituierten Diboran(4)-Dianion  $[\text{Li}(\text{THF})]_2[\text{Eind}(\text{H})\text{BB}(\text{H})\text{Eind}]$ . Die Umsetzung dieses Dianions mit 1,2-Dibromethan führt zu dem neutralen zweifach Wasserstoff-verbrückten Diboran(4)  $\text{EindB}(\mu\text{-H})_2\text{BEind}$  (Abbildung 4).<sup>[29]</sup>



**Abbildung 4:** Synthese des Diborans(4) von *Tamao*.

Erst durch den „einfachen“ Zugang zu  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$  begann die intensive Forschung an Diboran(4)-Verbindungen (Abbildung 5). *Nöth et al.* konnten Anfang der 1960er Jahre durch die Umsetzung von  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$  mit Borhalogeniden  $\text{BX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) die entsprechenden Halogen-substituierten Diboran(4)-Verbindungen des Typs  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{X}_2$  **1** (**a**:  $\text{X} = \text{Cl}$ , **b**:

$X = \text{Br}$ ,  $c: X = \text{I}$ ) synthetisieren.<sup>[24, 30]</sup> Diese können in einer Salzmetathese-Reaktion an der Aminofunktion weiter funktionalisiert werden. Auf diese Weise können die Arylgruppen Mesityl (Mes)<sup>[31]</sup> und Duryl (Dur)<sup>[32]</sup> sowie die Alkylgruppe *tert*-Butyl (*t*Bu)<sup>[33]</sup> eingeführt werden. Anschließend können die so erhaltenen Diborane(4)  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{R}_2$  ( $\text{R} = \text{Mes}, \text{Dur}, t\text{Bu}$ ) unter sauren Bedingungen mit Methanol in die *1,2*-Methoxydiborane(4)  $\text{B}_2(\text{OMe})_2\text{R}_2$  überführt werden. Sowohl die Diborane(4)  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{R}_2$  als auch  $\text{B}_2(\text{OMe})_2\text{R}_2$  reagieren mit  $\text{BX}_3$  unter Abspaltung der Amino- bzw. Methoxygruppe zu den entsprechenden *1,2*-Dihalogen-diboranen(4)  $\text{B}_2\text{R}_2\text{X}_2$  (**2**:  $\text{R} = \text{Mes}$ ; **3**:  $\text{R} = \text{Dur}$ ; **4**:  $\text{R} = t\text{Bu}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$ ). Es wird jedoch die Route über die Methoxy-Stufe bevorzugt, da diese Gruppe quantitativ abgespalten wird.<sup>[30-35]</sup>



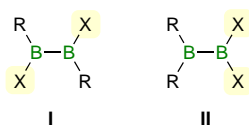
**Abbildung 5:** Synthese von Tetrakis(dimethylamino)diboran(4) und dessen weitere Funktionalisierung.

Im Jahr 1980 wurde von der Gruppe um *Berndt* erstmals über die ersten Tetraalkyldiborane(4)  $\text{B}_2(t\text{Bu})_2(n\text{Pen})_2$  und  $\text{B}_2(t\text{Bu})_3(n\text{Pen})$  ( $n\text{Pen} = \textit{neo}-Pentyl) berichtet.<sup>[36]</sup> Diese werden über den sterischen Effekt der Alkylgruppen stabilisiert. Ein Jahr später gelang es *Nöth et al.*, ebenfalls ausgehend vom „*t*Bu-Grundgerüst“,  $\text{B}_2(t\text{Bu})_2(n\text{Pen})_2$  darzustellen. Auch war es ihnen möglich die Tetraalkyldiborane(4)  $\text{B}_2(\text{Et})_4$  ( $\text{Et} = \text{Ethyl}$ ) sowie  $\text{B}_2(i\text{Pr})_4$  ( $i\text{Pr} = \textit{iso}-Propyl) zu synthetisieren. Hier zeigt sich jedoch, dass aufgrund des kleineren sterischen Anspruchs der Substituenten eine Isolation bzw. Charakterisierung lediglich bei tiefen Temperaturen möglich ist.<sup>[17]</sup>$$

Theoretisch können Diboran(4)-Verbindungen des Typs  $\text{B}_2\text{R}_2\text{X}_2$  in zwei verschiedenen Konstitutionen vorliegen. Bei Konstitution **I** liegt eine *1,2*-Anordnung der Substituenten



bezüglich des Inversionszentrums vor (**I**: X(R)B–B(R)X). Bei Konstitution **II** hingegen eine *1,1*-Anordnung (**II**: R<sub>2</sub>B–BX<sub>2</sub>) (Abbildung 6).



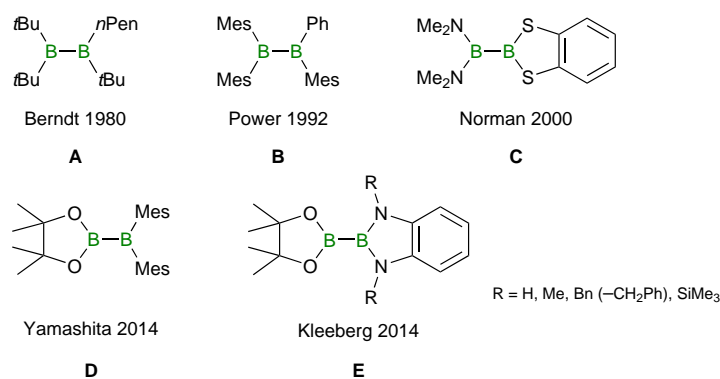
**Abbildung 6:** Theoretisch mögliche Konstitutionen für Diborane(4) des Typs B<sub>2</sub>R<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (X = F, Cl, Br, I; R = NMe<sub>2</sub>, *t*Bu, Mes, Dur).

Mit Ausnahme des Fluor-substituierten Diborans(4) F<sub>2</sub>BBR<sub>2</sub> **5** (R = Mes, Dur) weisen alle aus der Literatur bekannten Diboran(4)-Verbindungen das *1,2*-Substitutionsmuster auf. Das Difluordiboran(4) **5** wurde von *Berndt et al.* ausgehend von B<sub>2</sub>R<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit einem Überschuss an LiF, nach der Methode von *Kaufmann*,<sup>[37]</sup> synthetisiert.<sup>[35, 38]</sup> Die Reaktion führte hier nicht wie eigentlich erwartet zum *1,2*-Difluor-*1,2*-diaryldiboran(4), sondern es wird eine *1,2*-Umlagerung der Verbindung zu dem *1,1*-Difluor-*2,2*-diaryldiboran(4) beobachtet.

DFT-Rechnungen in der Arbeitsgruppe von *Braunschweig* bezüglich des sterischen und elektronischen Einflusses der Substituenten auf die energetische Lage der beiden Konstitutionsisomere von B<sub>2</sub>R<sub>2</sub>X<sub>2</sub> haben gezeigt, dass Diborane(4) mit NMe<sub>2</sub>- und *tert*-Butylgruppen unabhängig vom Halogen das *1,2*-Substitutionsmuster bevorzugen.<sup>[32]</sup> Hierbei kann berechnet werden, dass die energetische Separierung der beiden Konformere in Abhängigkeit der Halogene in der Reihenfolge F < Cl < Br < I zunimmt. Diese Separierung ist auch für die Diborane(4) mit Mesityl- bzw. Durylgruppen zu beobachten. Die Rechnungen zeigen hier jedoch, dass die *1,1*-Anordnung für die Fluor- und Chlor-substituierten Diborane(4) möglich ist. Die erhaltenen theoretischen Ergebnisse sind für das Fluor-Derivat durch die Isolation der beiden Diborane(4) F<sub>2</sub>BB(Mes)<sub>2</sub> und F<sub>2</sub>BB(Dur)<sub>2</sub> bestätigt.<sup>[32]</sup> Die Existenz des *1,1*-substituierten Diborans(4) Cl<sub>2</sub>BB(Mes)<sub>2</sub> konnte bislang nicht bestätigt werden.

Bereits 1980 wurde eines der ersten unsymmetrischen Diborane(4) von *Berndt et al.* synthetisiert. Die Darstellung erfolgt durch Umsetzung von B<sub>2</sub>(OMe)<sub>4</sub> mit drei Äquivalenten *tert*-Butyllithium bei Raumtemperatur zu Tri-*tert*-butylmethoxydiboran(4). Dieses wird anschließend bei einer Reaktionszeit von mehreren Tagen und einer Temperatur von 50 °C mit einem Äquivalent an *neo*-Pentyllithium zu dem entsprechenden unsymmetrischen Diboran(4) (*t*Bu)<sub>2</sub>BB(*t*Bu)(*n*Pen) **A** umgesetzt (Abbildung 7).<sup>[36]</sup> Ausgehend von B<sub>2</sub>(OMe)<sub>4</sub> lassen sich verschiedene Alkyl- und Aryldiborane(4) synthetisieren. *Power et al.* gelang es, ausgehend von

$B_2(OMe)_4$ , das unsymmetrische Diboran(4)  $(Mes)_2BB(Mes)(Ph)$  **B** darzustellen. Das eigentliche Ziel bestand in der Einführung von vier Mesitylgruppen. Es hat sich jedoch gezeigt, dass auf Grund des sterischen Anspruchs von Mesityl, maximal drei Mesitylgruppen am Diboran(4) eingeführt werden können.<sup>[39-40]</sup> *Norman et al.* beobachteten, dass bei der Umsetzung von  $B_2(NMe)_2Cl_2$  mit Thiocatechol (Thiocat), im Gegensatz zur Umsetzung mit Catechol (Cat), das *1,1*-Isomer  $(NMe)_2BB(Thiocat)$  **C** gebildet wird. DFT-Rechnungen bestätigten, dass im Fall des Thiocatechols das *1,1*-Substitutionsmuster im Vergleich zum *1,2*-Substitutionsmuster stabiler ist. Das so erhaltene Diboran(4) kann in saurer Lösung mit Pinakol (Pin) bzw. Catechol weiter zu den unsymmetrischen Diboranen(4)  $(Pin)BB(Thiocat)$  bzw.  $(Cat)BB(Thiocat)$  umgesetzt werden.<sup>[41]</sup>



**Abbildung 7:** Verschiedene unsymmetrische Diboran(4)-Verbindungen (**A** bis **E**).

Des Weiteren konnte im Jahr 2014 die Gruppe von *Yamashita* das unsymmetrische Diboran(4)  $(Pin)BB(Mes)_2$  **D** durch die Umsetzung von Bis(pinakol)diboran(4) mit drei Äquivalenten an Mesityl-Grignard darstellen.<sup>[42]</sup> Ausgehend von Pinakol, *1,2*-Diaminobenzol (Dab) und  $B_2(NMe_2)_4$  gelang es *Kleeberg et al.* das unsymmetrische Diboran(4)  $(Pin)BB(Dab)$  **E** zu synthetisieren. Dieses kann mit geeigneten Elektrophilen an der Aminogruppe weiter funktionalisiert werden.<sup>[43]</sup>

## 2. $sp^2$ - $sp^3$ Diboran(4)-Verbindungen

Aufgrund ihrer vielfältigen Funktionalisierungsmöglichkeiten spielen Borverbindungen eine zentrale Rolle in der organischen Synthesechemie. Eine Schlüsselrolle stellt hierbei die B–C-Bindung dar. Von besonderer Bedeutung ist in diesem Zusammenhang das Einbringen einer Borylgruppe in organische Moleküle. Einen Zugang zu dieser Spezies bieten Kreuzkupplungsreaktionen, wie die *Suzuki-Miyaura*-Kupplung,<sup>[44]</sup> Hydroborierung- und Diborierungsreaktionen.<sup>[45-48]</sup> Bei dem Großteil dieser Reaktionen handelt es sich um Übergangsmetall-katalysierte Prozesse, weshalb sich neuerdings das Forschungsinteresse auf metallfreie katalytische Prozesse fokussiert. Bislang sind jedoch nur wenige Beispiele für derartige Reaktionen bekannt. In den 1950er gelang der Arbeitsgruppe um *Schlesinger* die Addition hochreaktiver Tetrahalogendiborane(4)  $B_2X_4$  (X = Cl, F) an Alkene und Alkine unter Bildung der entsprechenden Bis(boryl)alkane bzw. -alkene (Abbildung 8).<sup>[49-50]</sup>

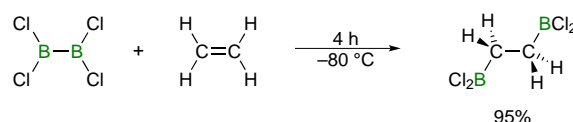


Abbildung 8: Erstes Beispiel einer metallfreien Diborierungsreaktion.

Einen weiteren Synthesebaustein könnte „ $B^-$ “ darstellen. Die Besonderheit des dreifach-koodinierten Boratoms liegt in seiner Reaktivität als Lewis-Säure und Elektrophil. Die Schwierigkeit in der Verwendung von Borverbindungen als Nucleophile in der organischen Synthese stellt die Stabilisierung dieser Bor-zentrierten Nucleophile dar. So sind bislang in der Literatur nur wenige Beispiele bekannt (Abbildung 9).<sup>[51-56]</sup>

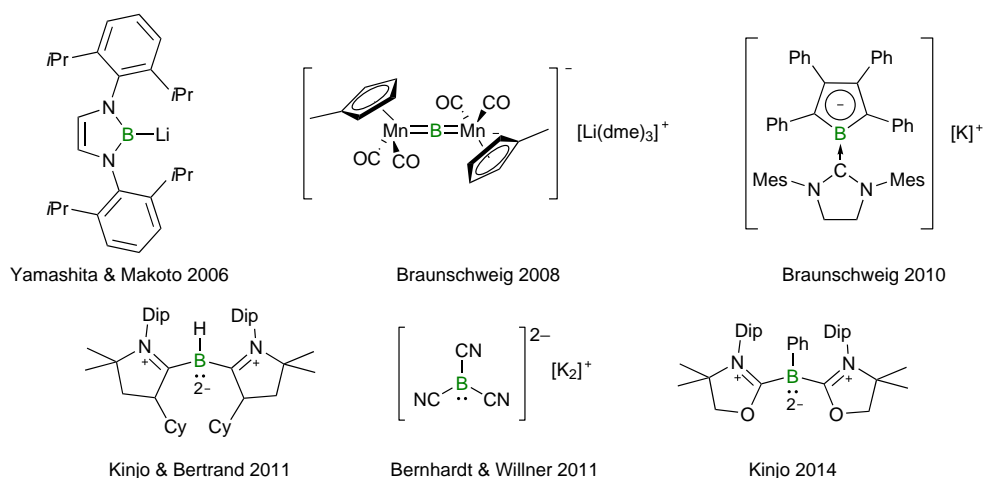
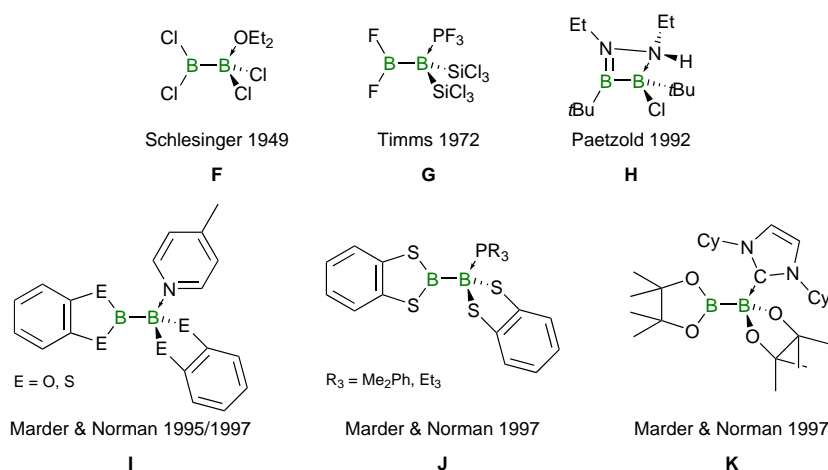


Abbildung 9: Beispiele für isolierte nucleophile Borverbindungen.

Eine alternative Möglichkeit stellt die Verwendung von Diboranen(4) dar. Diese lassen sich durch die Umsetzung mit neutralen oder anionischen Lewis-Basen in  $sp^2-sp^3$  Diborane(4) überführen, welche als aktive Intermediate bei der metallfreien Hydroborierung und Diborierung auftreten.<sup>[57]</sup>  $sp^2-sp^3$  Diborane(4) können sowohl intermolekular (z.B. Abbildung 10: **F**, **G**, **I**, **J**, **K**) als auch intramolekular (z.B. Abbildung 10: **H**) durch eine Lewis-Base stabilisiert werden.<sup>[11, 58-62]</sup> Diese inter- bzw. intramolekulare Aktivierung des Diborans(4) führt zu einer polarisierten B–B-Bindung mit einer nukleophilen Boryleinheit ( $sp^2$ ). Hier hat sich gezeigt, dass der nukleophile Charakter dieser Einheit stark von der Base aber auch von den Substituenten des Diborans(4) abhängt.<sup>[63]</sup> Betrachtet man das  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dieser Verbindungen relativ zum Diboran(4), so beobachtet man für das vierfachkoordinierte Basen-stabilisierte Boratom ein scharfes hochfeldverschobenes Signal und für das zweite Boratom ein breites tieffeldverschobenes Signal.<sup>[64]</sup>

*Schlesinger et al.* berichteten 1949 über das erste *neutrale* mono-Basen-Addukt eines Diborans(4). Es wurde beobachtet, dass  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  ein „flüssiges Monoetherat“ **F** bzw. ein „festes Dietherat“ bildet. Dies findet in Abhängigkeit der eingesetzten Ethermenge ( $\text{Me}_2\text{O}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ) statt (Abbildung 10).<sup>[11]</sup> In den darauf folgenden Jahren wurde eine Vielzahl von mono-Basen-Addukten in der Literatur beschrieben, jedoch war es nicht möglich diese eindeutig zu charakterisieren.<sup>[16, 65]</sup> Erst *Timms* und seiner Gruppe gelang 1972 mittels IR und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie die eindeutige Charakterisierung des Diboran(4)- $\text{PF}_3$ -Adduktes **G**.<sup>[58]</sup>

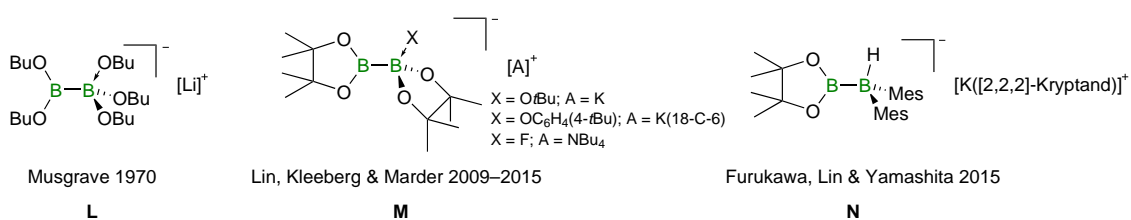


**Abbildung 10:** Verschiedene Beispiele für *neutrale*  $sp^2-sp^3$  Diboran(4)-Verbindungen (**F** bis **K**).

Ungewöhnliche cyclische  $sp^2-sp^3$  Diboran(4)-Addukte, wie z.B. **H** wurden von *Paetzold et al.* durch die Reaktion von  $\text{B}_2(\text{tBu})_2\text{Cl}_2$  mit einem Dialkylhydrazin in Gegenwart einesamins

synthetisiert.<sup>[59]</sup> 1995 und 1997 berichteten *Marder* und *Norman* über die mono-Basen-Addukte **I** und **J** des Bis(catechol)- und des Bis(thiocatechol)diborans(4). So ist es ihnen gelungen, durch Addition eines Pyridinderivates bzw. von Phosphanen die entsprechenden Addukte zu erhalten. Diese stellen die ersten  $sp^2-sp^3$  Diboran(4)-Addukte dar, die durch eine BO/S(pp) $\pi$ -Wechselwirkung des cyclischen Borsäureesters bzw. -thioesters stabilisiert werden. Auch konnten *Marder* und *Norman* die entsprechenden Bis-Addukte synthetisieren.<sup>[60-61]</sup> *Hoveyda et al.* berichteten 2009 über die metallfreie NHC-katalysierte  $\beta$ -Borierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen mit Hilfe eines Diboran(4)-NHC-Adduktes.<sup>[66-67]</sup> Erst zwei Jahre später gelang es der Gruppe um *Marder*, diese katalytisch aktive Spezies **K** vollständig zu charakterisieren.<sup>[62]</sup>

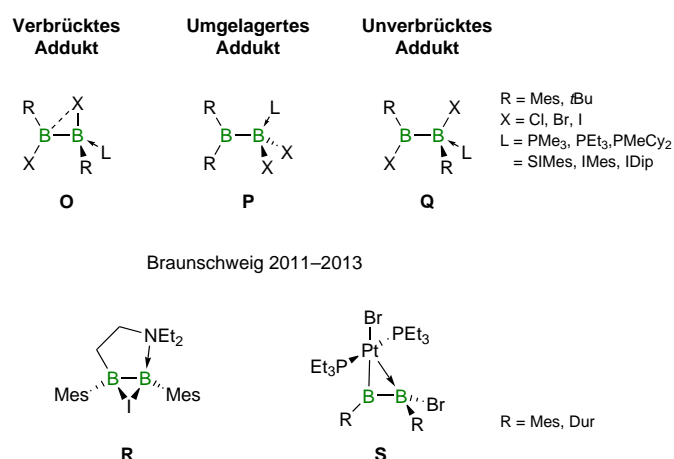
Über das erste *anionische*  $sp^2-sp^3$  mono-Basen-Addukt eines Diborans(4) wurde 1970 von der Gruppe um *Musgrave* berichtet (Abbildung 11). Sie setzten Tetrabutoxydiboran(4) mit Lithiumbutoxid in Butanol um und erhielten sowohl das Pentabutoxydiborat **L** als auch das Hexabutoxydiborat. Die Verbindungen sind jedoch lediglich mit Hilfe von einer Elementaranalyse charakterisiert.<sup>[68]</sup> *Lin, Kleeberg* und *Marder* ist es gelungen, eine Vielzahl an anionischen Diboran(4)-Addukten zu synthetisieren. Es konnte gezeigt werden, dass  $B_2Pin_2$  unter anderem mit Alkoxiden, Aryloxiden und Fluorid zu den entsprechenden Addukten **M** reagiert. Die Bis-Addukte konnten in diesen Fällen nicht beobachtet werden. Anwendung finden diese Verbindungen bereits in der Kupfer-katalysierten Borylierung von Arylhalogeniden.<sup>[69-70]</sup>



**Abbildung 11:** Verschiedene Beispiele für *anionische*  $sp^2-sp^3$  Diboran (4)-Verbindungen (**L** bis **N**).

2014 publizierte die Gruppe von *Furukawa, Lin* und *Yamashita* das unsymmetrische Diboran(4)  $(Pin)BB(Mes)_2$ . Ihnen ist es gelungen,  $(Pin)BB(Mes)_2$  mit einer Na/K-Legierung in Gegenwart eines Kryptanden zum entsprechenden Diboran(4)yl-Radikalanion zu reduzieren. Es hat sich gezeigt, dass dieses bei Raumtemperatur in THF nicht stabil ist. Es kommt hier zu einer Wasserstoffabstraktion und somit zur Bildung des *anionischen*  $sp^2-sp^3$  Diboran(4)-Adduktes **N**.<sup>[42, 71]</sup>

*Braunschweig et al.* konnten zeigen, dass im Falle der Halogen-substituierten Diborane(4) des Typs  $B_2Mes_2X_2$  die Koordination einfacher Phosphane zur Bildung der beiden Konstitutionsisomere **O** und **P** führt (Abbildung 12), wobei deren relatives Verhältnis zueinander von der sterischen Größe der eingesetzten Base abhängt. Die Addition des kleinen Trimethylphosphans ( $PMe_3$ ) liefert ausschließlich das Halogen-verbrückte Addukt **O**. Im Fall von Triethylphosphan ( $PEt_3$ ) werden bereits geringe Spuren des umgelagerten Adduktes **P** erhalten. Bei Verwendung von Dicyclohexylmethylphosphan ( $PMeCy_2$ ) bzw. den sterischen anspruchsvolleren N-heterocyclischen Carbenen wird ausschließlich das durch die Basen-induzierte 1,2-Umlagerung gebildete unsymmetrische  $sp^2$ - $sp^3$  Diboran(4)-Addukt des Typs **P** erhalten.<sup>[64, 72-73]</sup> Eine ähnliche Umlagerung, verknüpft mit einem B-Cl- und einem B-C-Bindungsbruch, wurde bei der Transhalogenierungsreaktion von  $B_2Mes_2Cl_2$  mit LiF zu dem 1,1-substituierten Diboran(4)  $F_2BB(Mes)_2$  beobachtet.<sup>[38]</sup> Für das Diboran(4)  $B_2(tBu)_2Cl_2$  führt die Addition einer Lewis-Base zum „normalen“, nicht verbrückten und nicht umgelagerten Addukt **Q**.<sup>[64]</sup>



**Abbildung 12:** Untypische Beispiele für Diboran(4)-Basen-Addukte (**O** bis **S**).

Ein ebenfalls Halogen-verbrücktes intramolekular basenstabilisiertes Diboran(4) **R** konnte durch die Reaktion von  $B_2Mes_2I_2$  mit zwei Äquivalenten an Triethylamin erhalten werden. In dieser Reaktion kommt es zur Ausbildung einer bicyclischen Struktur *via* HI-Eliminierung und B-C-Bindungsknüpfung.<sup>[74]</sup> Einen Grenzfall stellt der von der Gruppe um *Braunschweig* synthetisierte *trans*-Diboran(4)yl-Komplex **S** dar. Dieser wird durch die Umsetzung des Platinphosphan-Komplexes  $[Pt(PEt)_3]$  mit zwei Äquivalenten an  $B_2R_2Br_2$  unter oxidativer Addition der B-Br-Bindung an das Pt(0)-Zentrum erhalten. Durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sowie durch DFT-Rechnungen konnte hier die ungewöhnliche dative

Pt–B-Wechselwirkung zum zweiten Borzentrum des Diboran(4)yl-Liganden bestätigt werden.<sup>[75]</sup>

### 3. Anwendung und Reaktivität von $sp^2$ - $sp^3$ Diboran(4)-Verbindungen

Santos und seiner Gruppe ist es gelungen, ein sehr mildes Kupfer-katalysiertes Verfahren zur  $\beta$ -Borylierung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Verbindungen zu entwickeln (Abbildung 13, I), welches nicht auf die Anwesenheit von Lewis-Basen angewiesen ist. Hierbei wird das unsymmetrische Pinacolato-Diisopropanolaminato-Diboran(4) (PDIPA) eingesetzt. PDIPA ist in der Lage, selektiv die BPin-Einheit auf die  $\beta$ -Position in  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Estern, Ketonen, Aldehyden, Nitrilen und Amiden bei Raumtemperatur zu übertragen. Dieses Diboran(4) erfährt eine intramolekulare Stabilisierung durch die Aminogruppe, wodurch es zu einer  $sp^2$ - $sp^3$  Hybridisierung kommt, was eine höhere Nucleophilie der BPin-Einheit bedingt. Die BPin-Einheit wird auf das Kupfer(I)-chlorid (CuCl) übertragen und dadurch das eigentliche Borylierungsreagenz Cu-BPin gebildet. Anschließend kommt es zur Addition der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Verbindung. Das entstandene Organocuprat wird unter protischen Bedingungen durch Trifluoressigsäure oder Methanol, unter Bildung des borylierten Produkts, abgespalten.<sup>[76-78]</sup>

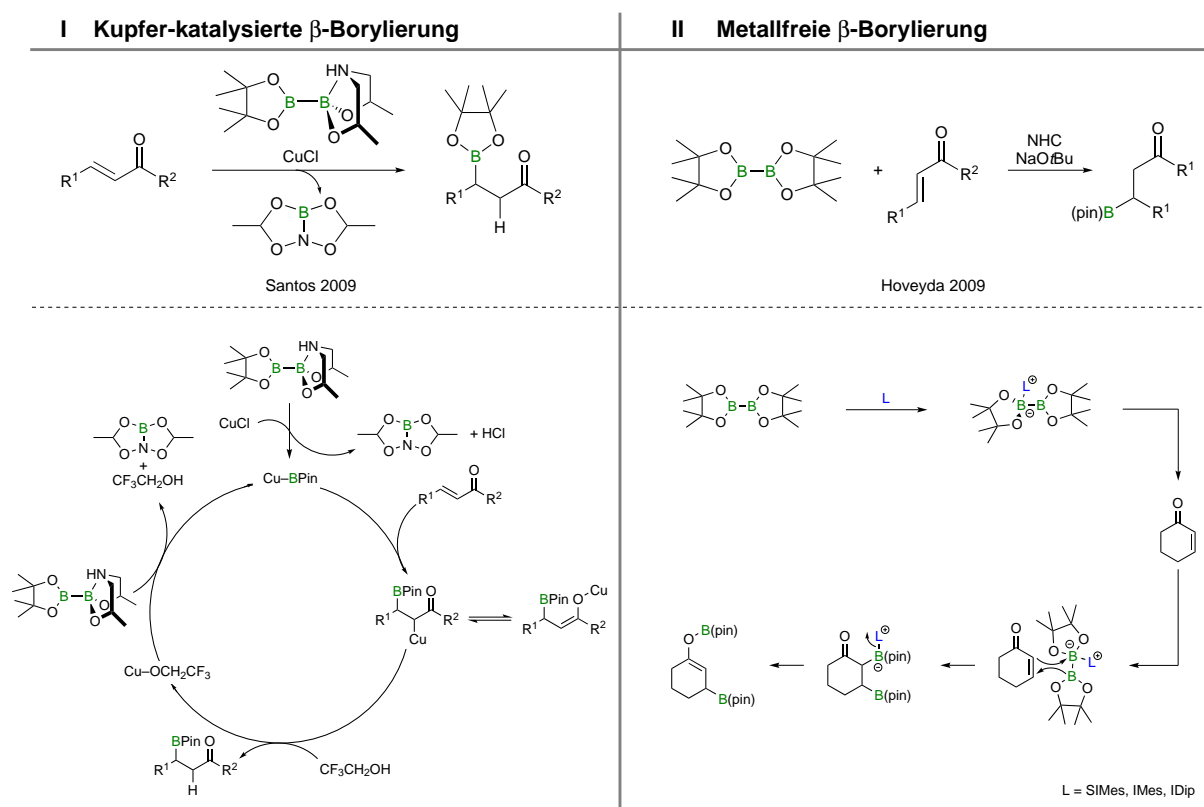
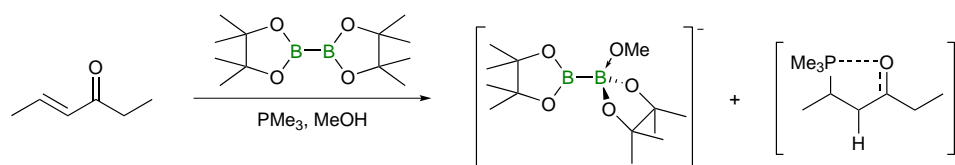


Abbildung 13: Kupfer-katalysierte  $\beta$ -Borylierung (I) vs. metallfreie  $\beta$ -Borylierung (II).



Der Gruppe um *Hoveyda* gelang 2009 eine metallfreie  $\beta$ -Borylierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten cyclischen und acyclischen Ketonen und Estern mit Hilfe eines NHC-stabilisierten Diboran(4)-Adduktes als katalytisch aktive Spezies (Abbildung 13, II).<sup>[66-67]</sup> Der für die Borylierung postulierte Mechanismus konnte erst durch *Marder et al.* durch theoretische und experimentelle Studien sowie durch die Isolation des NHC-Adduktes eindeutig aufgeklärt werden.<sup>[62]</sup>

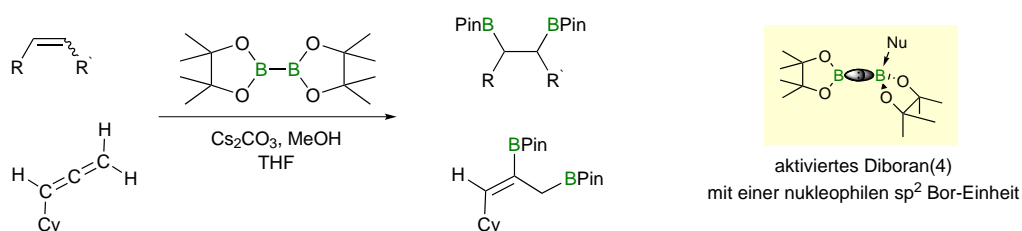
Eine weitere metallfreie  $\beta$ -Borylierung für  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen wurde 2012 von der Gruppe um *Fernández* publiziert. Ihnen ist es gelungen, eine Phosphan-katalysierte Route zu entwickeln (Abbildung 14).



**Abbildung 14:** Zwitterionische Phosphonium-Enolat-Zwischenstufe.

In dieser Reaktion greift das Phosphan das elektrophilste Kohlenstoffatom der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen an. Es kommt zur Ausbildung einer zwitterionischen Phosphonium-Enolat-Spezies. Diese wird durch den Überschuss an Alkohol (MeOH), der als Lösungsmittel fungiert, anschließend protoniert. Die Protonierung wird durch die Anwesenheit des Diborans(4) begünstigt, da dieses mit den Methanolat-Ionen eine *anionische*  $sp^2$ - $sp^3$  Diboran (4)-Verbindung bildet.<sup>[79]</sup>

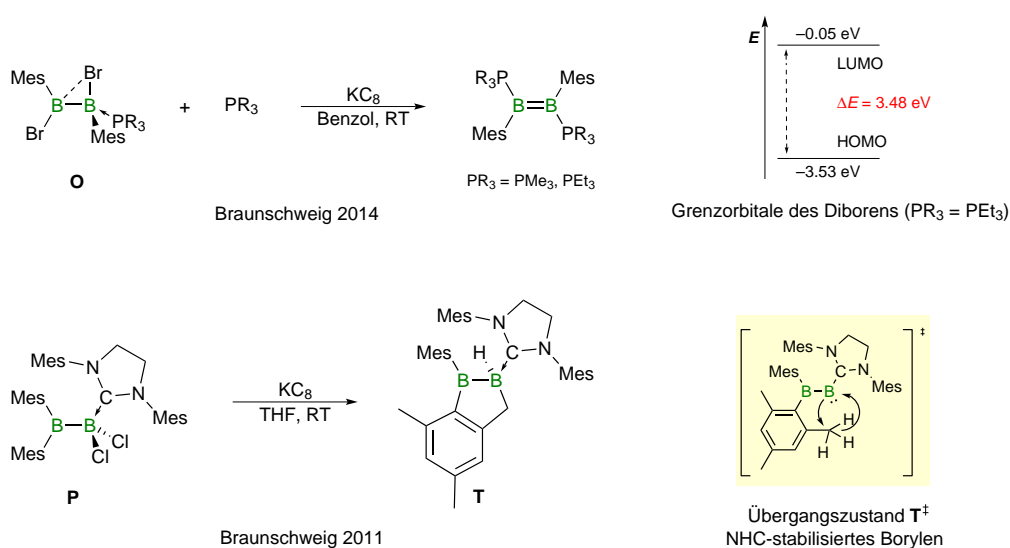
Bereits ein Jahr zuvor berichteten *Fernández et al.* über eine metallfreie Diborierung von Alkenen und Allenen mit Hilfe eines „aktivierten“ Diborans(4) (Abbildung 15).<sup>[80]</sup>



**Abbildung 15:** Metallfreie Diborierung von Alkenen und Allenen.

Zu Beginn der Reaktion kommt es zur Deprotonierung des Alkohols (MeOH) durch eine Base ( $Cs_2CO_3$  oder  $NaOtBu$ ). Die dabei entstehenden Methanolat-Ionen reagieren anschließend mit dem Diboran(4) zum *anionischen*  $sp^2$ - $sp^3$  Addukt, welches die nukleophile Borquelle für die Diborierungsreaktion darstellt.<sup>[80]</sup>

Die Reduktion der von *Braunschweig* und seiner Gruppe synthetisierten Halogen-verbrückten bzw. umgelagerten mono-Basen-Addukte führt zu verschiedenen Reaktionsprodukten (Abbildung 16).<sup>[64, 72-73]</sup> So ist es ihnen gelungen durch Reduktion der Phosphan-Addukte **O** in Gegenwart eines weiteren Äquivalents an Phosphan die entsprechenden Diborene zu erhalten. Dadurch konnte die Klasse der stabilen Diborene um die der Phosphan-stabilisierten erweitert werden. Auch konnte gezeigt werden, dass der Zugang zu Diborenen nicht nur auf die reduktive Kupplung von Monoboran-Addukten beschränkt ist.<sup>[81-83]</sup> Im Jahr 2015 gelang es ihnen, die ersten *cis*-konfigurierten Diborene mit Hilfe von chelatisierenden Phosphan-Liganden darzustellen. Eine Isolation der zugehörigen Addukte gelang jedoch nicht.<sup>[82]</sup>

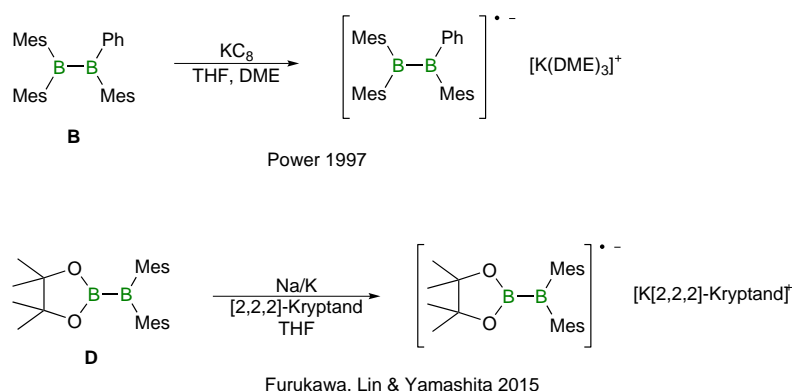


**Abbildung 16:** Reduktion der Phosphan-stabilisierten Addukte zu den entsprechenden Diborenen (oben). Reduktion des NHC-stabilisierten Adduktes zu einer cyclischen Verbindung **T** (unten).

Bei der Reduktion des umgelagerten NHC-stabilisierten Adduktes **P** kommt es durch ein intermediär gebildetes Borylen [ $\text{T}^+$ ] via C–H-Aktivierung zur Bildung der cyclischen Verbindung **T**.<sup>[73]</sup>

#### 4. *Reaktivität unsymmetrischer Diboran(4)-Verbindungen*

1997 ist es *Power et al.* gelungen, eine der ersten stabilen radikal-anionischen Diboran(4)-Verbindungen zu synthetisieren und mittels IR- und ESR-Spektroskopie sowie Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren (Abbildung 17). Im Vergleich zur Ausgangsverbindung, dem Diboran(4) (Mes)<sub>2</sub>BB(Mes)(Ph) **B** kommt es im Radikalanion zu einer B–B-Bindungsverkürzung von 1.715 Å auf 1.642 Å. Dies bestätigt das Vorliegen einer B–B-Ein-Elektronen- $\pi$ -Bindung mit einer  $\pi$ -Bindungsordnung von 0.5.<sup>[39-40]</sup>



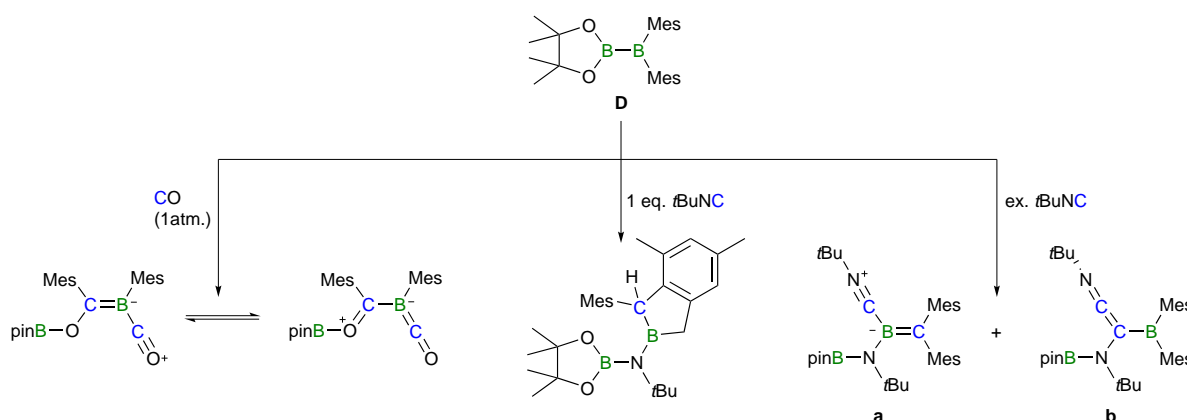
**Abbildung 17:** Synthese eines der ersten stabilen Radikal-anionen (oben). Synthese des Radikal-anions von der Gruppe um *Yamashita* (unten).

Wie bereits im *Kapitel 2 der Einleitung* erwähnt, ist es der Gruppe um *Yamashita* gelungen, ausgehend von dem unsymmetrischen Diboran(4) (Pin)BB(Mes)<sub>2</sub> **D** durch Reduktion mit einer Na/K-Legierung in Gegenwart eines Kryptanden das entsprechende Radikal-anion zu erhalten (Abbildung 17). Mit Hilfe der Cyclovoltammetrie ( $B_2Pin_2 > Mes_3B (-2.70\text{ V}) > (Pin)BB(Mes)_2 (-2.50\text{ V})$ ) sowie DFT-Rechnungen konnten sie die hohe Elektronenaffinität von (Pin)BB(Mes)<sub>2</sub> bestätigen. Hier hat sich gezeigt, dass diese auf die BPin-Gruppe zurückgeführt werden kann, da diese gegenüber dem Redoxpotential einen starken  $\pi$ -Akzeptor darstellt.<sup>[71]</sup>

Die Reaktivität dieses Diborans(4) **D** wurde auch gegenüber den neutralen Lewis-Basen Kohlenmonoxid und *tert*-Butylnitril (*t*BuNC) untersucht (Abbildung 18).

Bei der Umsetzung mit CO kommt es zur Bildung eines CO-stabilisierten Alkoxyboraalkans. Mit einem Äquivalent an *t*BuNC wird die Bildung einer cyclischen Verbindung, 2-Boraindan, beobachtet. Während der Reaktion kommt es zur Spaltung der C $\equiv$ N-Dreifachbindung und zur Aktivierung einer C–H Bindung an einer der *ortho*-Methylgruppen eines Mesitylsubstituenten.

Diese Reaktion stellt das erste Beispiel einer C≡N-Dreifachbindungsspaltung ohne ein Übergangsmetall bzw. einen Katalysator dar.



**Abbildung 18:** Reaktivität des unsymmetrischen Diborans  $(\text{Pin})\text{BB}(\text{Mes})_2$  **D** gegenüber CO und  $t\text{BuNC}$ .

Wird ein Überschuss an  $t\text{BuNC}$  verwendet, erhält man ein Gemisch aus dem  $t\text{BuNC}$ -stabilisierten Boraalken **a** und dem Borylethenylidenamin **b**. Das Verhältnis der beiden Verbindungen zueinander kann über die eingesetzte Menge an Isonitril gesteuert werden. Bei der Verwendung von zwei Äquivalenten an  $t\text{BuNC}$  stellt das Boraalken **a** das Hauptprodukt der Reaktion dar, bei fünf Äquivalenten das Borylethenylidenamin **b**.

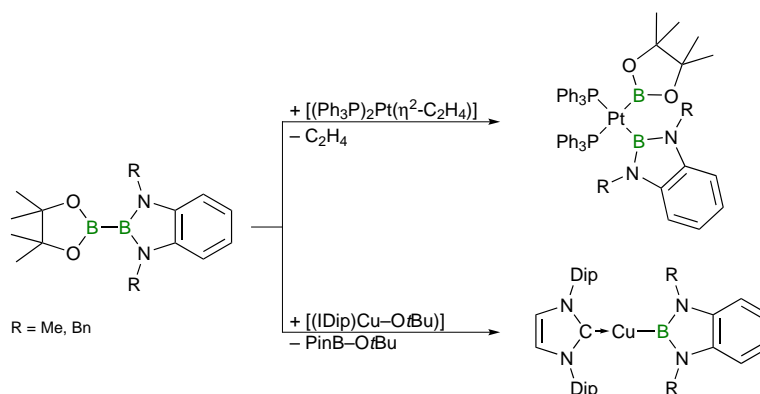
Das Elektronendefizit borhaltiger Verbindungen kann allgemein durch die Koordination an ein Übergangsmetall kompensiert werden. Man unterscheidet hier drei Klassen, die sich in den Bindungsmodi der Bor-zentrierten Liganden unterscheiden. Es handelt sich dabei entweder um Boran-, Boryl- oder terminale Borylen-Komplexe.

Bei Borankomplexen handelt es sich um Lewis-Säure-Base-Addukte, bestehend aus einem Übergangsmetall, welches als Lewis-Base fungiert, und einem Boran, welches die Lewis-Säure darstellt. In diesen Komplexen liegt das Boratom vierfach koordiniert vor. Verbindungen dieser Art werden auch als *Metal-Only Lewis Pair* (MOLP) bezeichnet.<sup>[84-85]</sup>

In Borylkomplexen weist das Boratom die Koordinationszahl von drei auf. Die Synthese dieser Komplexe erfolgt entweder durch eine Salz-Metathese Reaktion oder durch oxidative Addition von B-H-, B-B- oder B-E-Bindungen (E = Element).<sup>[84-86]</sup>

Bei den terminalen Borylen-Komplexen befindet sich am Boratom nur noch ein „organischer“ Substituent. Aufgrund dessen sind Borylen-Liganden sowohl elektronisch als auch koordinativ stark ungesättigt.<sup>[84-85]</sup>

2014 ist der Gruppe um *Kleeberg* gelungen, durch die selektive oxidative Addition der B–B-Bindung der unsymmetrischen Diborane(4) (Pin)BB(Dmab) (Dmab = 1,2-Di(methylamino)benzol) bzw. (Pin)BB(Dbab) (Dbab = 1,2-Di(benzylamino)benzol) (**E**) an die niedervalente Platin-Spezies  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  die unsymmetrischen *cis*-Bis(boryl)-Komplexe  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{BPin})(\text{BDmab})]$  bzw.  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{BPin})(\text{BDbab})]$  darzustellen (Abbildung 19).<sup>[43]</sup>



**Abbildung 19:** Synthese unsymmetrischer Bis(boryl)-Komplexe und der Diamino(boryl)-Komplexe von *Kleeberg et al.*

Bei der Reaktion des Kupfer-Komplexes  $[(\text{IDip})\text{Cu}-\text{OtBu}]$  mit den unsymmetrischen Diboranen(4) (Pin)BB(Dmab) bzw. (Pin)BB(Dbab) (**E**) kommt es zur B–B-Bindungsspaltung und somit zur Bildung der Diamino(boryl)-Komplexe. Dies kann durch die höhere Lewis-Acidität des Bpin-Fragmentes begründet werden, was zur Ausbildung einer B–O-Bindung in PinB–OtBu führt und somit die Bildung der Diamino(boryl)-Komplexe begünstigt.<sup>[43]</sup>

Im Jahr 1991 gelang es *Berndt et al.* durch die Umsetzung des unsymmetrischen Diborans(4)  $\text{F}_2\text{BB}(\text{Dur})_2$  **5b** mit Dilithiumverbindungen die ersten Methylenborane mit einem Akzeptorsubstituenten am zweifach-koordinierten Boratom darzustellen (Abbildung 20). Durch die Addition von Chlorwasserstoff (HCl) und die Bildung des entsprechenden Adduktes konnte dies auch bestätigt werden. Es hat sich gezeigt, dass diese Methylenborane in Lösung bei Raumtemperatur nicht stabil sind.



---

## Motivation dieser Arbeit

Ziel dieser Arbeit stellt die systematische Untersuchung von symmetrisch konfigurierten *1,2*-Dihalogendiboranen(4) des Typs  $B_2R_2X_2$  ( $R = \text{Mes}, \text{Dur}, t\text{Bu}; X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) und des unsymmetrischen *1,1*-substituierten Diborans(4)  $F_2BB(\text{Mes})_2$  dar. Dabei sollen die symmetrischen Diborane(4) sowie das unsymmetrische Diboran(4) auf ihrer Reaktivität gegenüber verschiedenen Lewis-Basen hin untersucht werden. Des Weiteren sollen die Eigenschaften und die Reaktivität der erhaltenen  $sp^2$ - $sp^3$  Diboran(4)-Verbindungen aufgeklärt werden.

Zudem soll das unsymmetrische Diboran(4) auf seine Fähigkeit zur oxidativen Addition der B-F- bzw. B-B-Bindung untersucht werden.

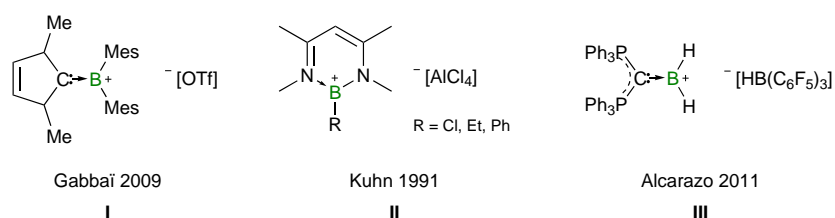




## II Ergebnisse und Diskussion

### 1. Darstellung Lewis-Basen-stabilsierter Boreniumkationen

Boreniumionen sind Borverbindungen mit einer positiven Nettoladung und einem trigonalplanar koordiniertem Boratom. Diese stellen eine neuartige Klasse von Lewis-Säuren dar. Aufgrund der positiven Ladung besitzen Lewis-Basen-stabilisierte Boreniumionen im Vergleich zu neutralen Boranen eine höhere Lewis-Acidität. Folglich stellen diese potentielle Lewis-Supersäuren dar.<sup>[87-88]</sup> Verbindungen dieser Art können auf drei verschiedene Arten realisiert werden. 2009 gelang es *Gabbai et al.* das NHC-Boreniumion **I** mittels einer Enthalogenerungsreaktion zu synthetisieren. **I** verdankt seine Stabilität zum einen dem starken  $\sigma$ -Donor (IMes) zum anderen sterisch anspruchsvollen aromatischen Substituenten.<sup>[89]</sup> Bei der zweiten Darstellungsmöglichkeit wird das Boratom in einen heterocyclischen Ring mit einem zweizähligen  $\sigma$ -Donor Liganden eingebettet. Der Gruppe von *Kuhn* ist es auf diese Weise gelungen eine ganze Reihe an verschiedenen 1,3,2-Diazaboreniumionen (**II**) darzustellen. Diese erfahren ihre Stabilisierung auf Grund der formalen Hückel-Aromatizität.<sup>[90]</sup> *Alcarazo et al.* war es erstmals möglich ein Dihydridoboreniumkation (**III**) darzustellen. Dieses wird durch das  $\sigma$ - und  $\pi$ -donierende Carbodiphosphoran stabilisiert (Abbildung 21).<sup>[91]</sup>



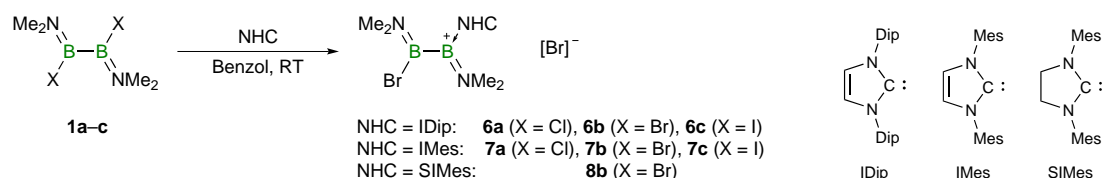
**Abbildung 21:** **I:** NHC-stabilisiertes Boreniumion; **II:** 1,3,2-Diazaboreniumion; **III:** Dihydridoboreniumion.

1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dihalogenidborane(4) (**1**) gehören zu den stabilsten Diboran(4)-Verbindungen. Diese werden sowohl durch den sterischen Effekt der NMe<sub>2</sub>-Gruppe als auch durch die BN(pp) $\pi$ -Wechselwirkung stabilisiert. Aufgrund der  $\pi$ -Donation der Aminogruppen kommt es bei der Reaktion von B<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>X<sub>2</sub> mit einem Äquivalent an N-heterocyclischen Carben (NHC) bzw. cyclischen Alkyl-Amino-Carben (cAAC<sup>Me</sup>) nicht zur Ausbildung eines Adduktes, wie es bereits für andere Diborane(4) beschrieben ist,<sup>[73]</sup> sondern zu einer Substitution eines Halogens gegen die entsprechende Lewis-Base und somit zur Bildung eines Lewis-Basen-stabilisierten Boreniumions.

Die im Folgenden beschriebenen Verbindungen stellen die ersten Vertreter von Lewis-Basen-stabilisierten Boreniumionen basierend auf einem Diboran(4)-Rückgrat dar.<sup>[64]</sup>

### 1.1 Reaktion von $B_2(NMe_2)_2X_2$ mit verschiedenen *N*-heterocyclischen Carbenen

Die Reaktion eines Äquivalentes an 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden (IDip), 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazole-2-yliden (IMes) und 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-yliden (SIMes) mit  $B_2(NMe_2)_2X_2$  (**1**) (X = Cl (**a**), Br (**b**), I (**c**)) führt in einer Substitutionsreaktion zu den entsprechenden NHC-stabilisierten Boreniumionen (Schema 1). Die Umsetzungen verlaufen in Benzol bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gelagert. Nach Aufarbeitung können die Verbindungen  $[B_2(NMe_2)_2(NHC)X][X]$  (NHC = IDip: **6a**: X = Cl, **6b**: X = Br, **6c**: X = I; NHC = IMes: **7a**: X = Cl, **7b**: X = Br, **7c**: X = I; NHC = SIMes: **8b**: X = Br) als braune Öle bzw. beigefarbene Feststoffe in Ausbeuten von 50% bis 81% erhalten werden. Bei der Umsetzung von **1a** und **1c** mit dem NHC SIMes konnte keine Reaktion beobachtet werden. **6a–c**, **7a–c** und **8b** wurden mittels  $^1H$ -,  $^{11}B\{^1H\}$ - und  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie, sowie **6a/b**, **7a/b** und **8b** zusätzlich durch eine Elementaranalyse charakterisiert.<sup>[92-93]</sup> Ähnlich wie **1c** sind die Boreniumionen **6c** und **7c** lichtempfindlich.



**Schema 1:** Synthese der NHC-stabilisierten Boreniumionen **6a–c**, **7a–c** und **8b**.

Durch die Substitution eines der Borsubstituenten durch ein *N*-heterocyclisches Carben kommt es in den Verbindungen  $[B_2(NMe_2)_2(NHC)X][X]$  im Vergleich zu den Edukten **1a–c** zu einer Symmetrierniedrigung und es werden zunächst zwei verschiedene  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Signale erwartet. Dies liegt darin begründet, dass die beiden Boratome durch die Symmetrierniedrigung chemisch nicht mehr äquivalent sind. Experimentell wurde jedoch im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum jeweils nur eine Resonanz für die verschiedenen NHC-stabilisierten Boreniumionen detektiert. In Zusammenarbeit mit *Dr. K. Radacki* wurden quantenmechanische Rechnungen zur Bestimmung der  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Resonanzen durchgeführt (Tabelle 1).

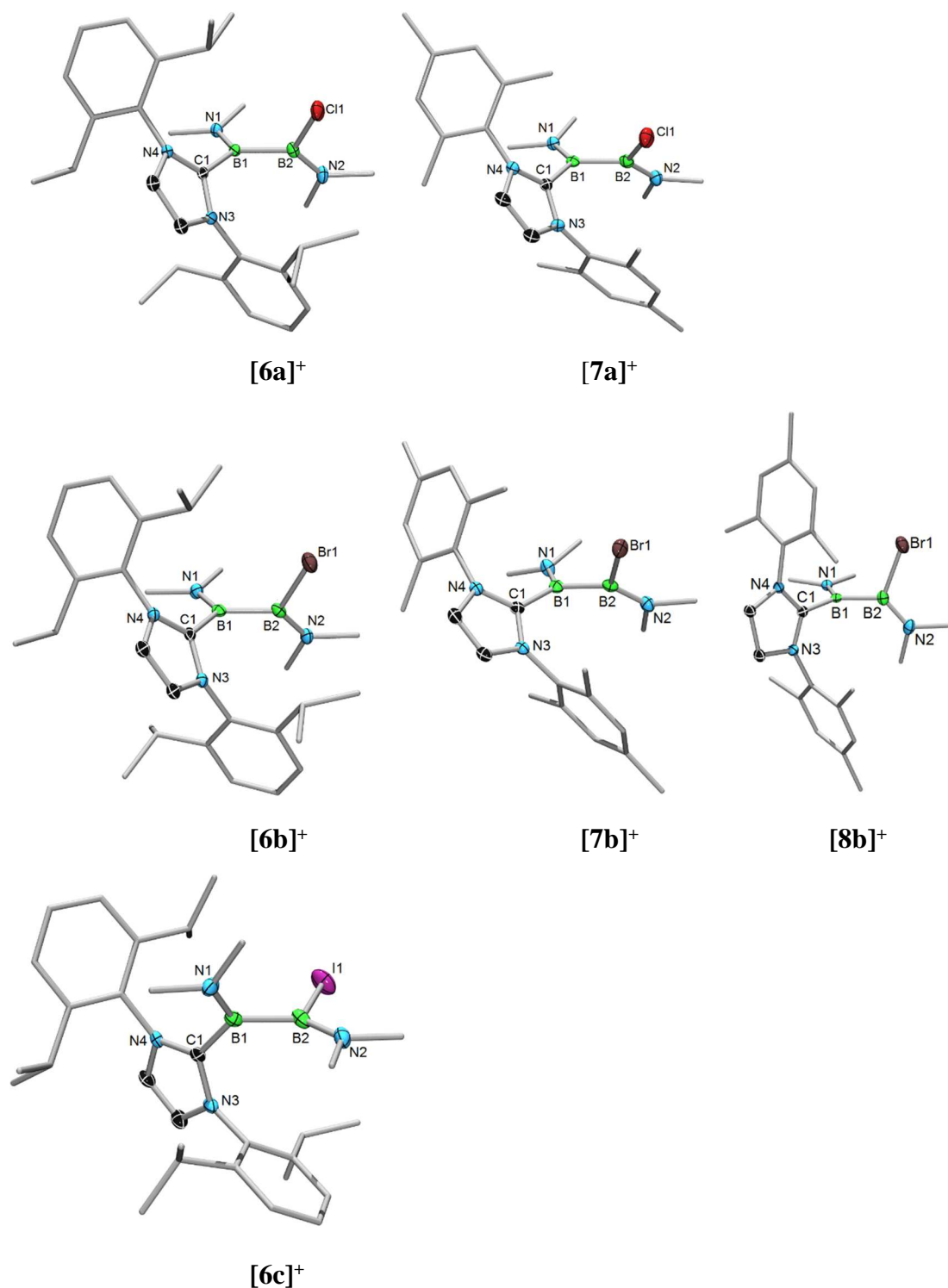
**Tabelle 1:** Berechnete und experimentell erhaltene  $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen für  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{X}_2$  (**1a–c**) und  $[\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{NHC})\text{X}][\text{X}]$  (**6a–c**, **7a–c**, **8b**). Die berechneten isotropen Werte wurden mit Hilfe der Referenz  $\text{B}_2\text{H}_6$  ( $\delta_{\text{ber.}}(^{11}\text{B}) = 95.4$  ppm,  $\delta_{\text{exp.}}(^{11}\text{B}) = 16.6$  ppm) in die entsprechenden chemischen Verschiebungen  $\delta(^{11}\text{B})$  umgerechnet.

Verbindungen	Experimentell: $\delta(^{11}\text{B})$ / ppm [ $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ]	Berechnet: $\delta(^{11}\text{B})$ / ppm [ $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ]	
		B–X	B–NHC
<b>1a</b>	37.6 [ $\text{C}_6\text{D}_6$ ]	–	–
<b>6a</b>	36.9	35.3	33.2
<b>7a</b>	37.5	35.2	33.0
<b>1b</b>	37.7 [ $\text{C}_6\text{D}_6$ ]	–	–
<b>6b</b>	37.7	39.2	32.9
<b>7b</b>	37.5	39.1	32.7
<b>8b</b>	37.6	–	–
<b>1c</b>	36.3 [ $\text{C}_6\text{D}_6$ ]	–	–
<b>6c</b>	37.0	44.3	32.5
<b>7c</b>	37.2	44.3	32.2

Bereits in meiner Diplomarbeit wurde für  $[\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{IDip})\text{Br}][\text{Br}]$  **6b** eine Hochtemperatur- und eine Tieftemperatur-NMR Messreihe angefertigt. Ziel war es, ein fluktuierendes Verhalten der als Lewis-Base fungierenden NHCs zwischen den beiden Boratomen auszuschließen. Bei diesen NMR-Experimenten konnte jedoch keine Aufspaltung der  $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen beobachtet werden.<sup>[92]</sup>

Das Vorliegen nur eines  $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ -NMR-Signales kann zum einen auf eine zufällige Überlagerung der beiden zu erwartenden Signale, zum anderen auf das extrem breite Borenumkernsignal, bedingt durch die Bor–Bor-Quadrupol Kopplung, zurückgeführt werden.

Von den NHC-stabilisierten Borenumionen des Typs  $[\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{NHC})\text{X}][\text{X}]$  (NHC = IDip, IMes, SIMes; X = Cl, Br, I) konnten zudem Einkristall-Röntgenstrukturanalysen durchgeführt werden. Einkristalle der Verbindungen **6a**, **7a**, **7b** und **8b** konnten bei Raumtemperatur aus einer gesättigten  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösung, für **6b** und **6c** bei  $-35$  °C aus einer gesättigten DCM-Lösung erhalten werden. Verbindung **6a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ , Verbindung **7a** in der triklinen Raumgruppe  $P-1$ . **6b** und **8b** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  bzw.  $P2_1/c$ . **7b** in der triklinen Raumgruppe  $P-1$ . Das Borenumion **6c** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (Abbildung 22). Alle Verbindungen konnten in Form farbloser Kristalle erhalten werden.



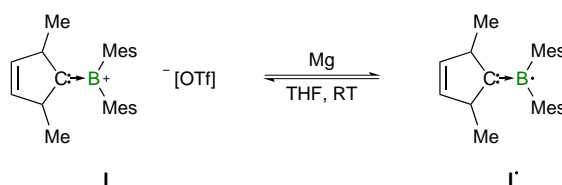
**Abbildung 22:** Molekülstruktur von **[6a]<sup>+</sup>**, **[7a]<sup>+</sup>**, **[6b]<sup>+</sup>**, **[7b]<sup>+</sup>**, **[8b]<sup>+</sup>** und **[6c]<sup>+</sup>** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. **6a** enthält zudem ein Molekül Benzol, **7a** ein Molekül Toluol, **6b** ein Molekül CDCl<sub>3</sub>, **8b** ein Molekül Dichlormethan und **6c** mehrere Molekül CDCl<sub>3</sub> in der asymmetrischen Einheit. Die Lösungsmittelmoleküle sowie die Gegenionen, ebenso die Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **6a**, **7a**, **6b**, **7b** und **8b** sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die Bindungslängen und –winkel für Verbindung **6c** werden aufgrund der unzureichenden Qualität des Kristalls nicht diskutiert werden.

Im Vergleich zu anderen NHC-koodinierten Diboran(4)-Verbindungen ( $B_2Mes_2Cl_2 \cdot SIMes$ : 1.653(2) Å,  $B_2Mes_2Cl_2 \cdot IDip$ : 1.639(2) Å) weisen die NHC-stabilisierten Boreniumionen eine signifikant kürzere B–C<sub>Carben</sub>-Bindung (**6a**: 1.597(2) Å, **7a**: 1.600(2) Å, **6b**: 1.609(3) Å, **7b**: 1.592(3) Å, **8b**: 1.617(3) Å) auf.<sup>[64, 73]</sup> Dies ist im Fall der Boreniumionen auf die dreifach Koordination der Boratome, im Gegensatz zur vierfach Koordination bei den Diboran(4)-Addukten zurückzuführen. Auch besitzen die Verbindungen des Typs  $[B_2(NMe_2)_2(NHC)X][X]$  erheblich kürzere B–B-Bindungen (**6a**: 1.717(2) Å, **7a**: 1.715(2) Å, **6b**: 1.705(3) Å, **7b**: 1.707(3) Å, **8b**: 1.710(3) Å) im Vergleich zu den Addukten ( $B_2Mes_2Cl_2 \cdot SIMes$ : 1.774(3) Å,  $B_2Mes_2Cl_2 \cdot IDip$ : 1.758(2) Å).

**Tabelle 2:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für  $B_2(NMe_2)_2X_2$  (**1a–c**) und  $[B_2(NMe_2)_2(NHC)X][X]$  (**6a/b**, **7a/b**, **8b**). Für die Diborane(4) wurden teilweise gemittelte Bindungslängen bzw. –winkel angegeben. (\* Von  $B_2(NMe_2)_2Cl_2$  **1a** ist bislang keine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bekannt, da **1a** bei Raumtemperatur als Flüssigkeit vorliegt.)

d / a [Å / °]	B–N	B1–B2	B2–X1	B1–C <sub>Carben</sub>	C <sub>Carben</sub> –B1–N1	X1–B2–N2
<b>1a</b> <sup>[*]</sup>	–	–	–	–	–	–
<b>6a</b>	1.375(2)	1.717(2)	1.8155(19)	1.597(2)	121.14(12)	117.77(11)
<b>7a</b>	1.380(2)	1.715(2)	1.8135(18)	1.600(2)	120.10(13)	116.54(12)
<b>1b</b> <sup>[31]</sup>	1.360(13)	1.682(16)	1.979(12)	–	–	118.6(8)
<b>6b</b>	1.379(3)	1.705(3)	1.984(2)	1.609(3)	121.20(19)	118.18(17)
<b>7b</b>	1.371(3)	1.707(3)	1.976(2)	1.592(3)	121.37(18)	117.48(15)
<b>8b</b>	1.372(3)	1.710(3)	1.996(3)	1.617(3)	117.33(18)	116.47(17)
<b>1c</b> <sup>[94]</sup>	1.374(4)	1.684(6)	2.194(3)	–	–	120.2(2)
<b>6c</b>	–	–	–	–	–	–

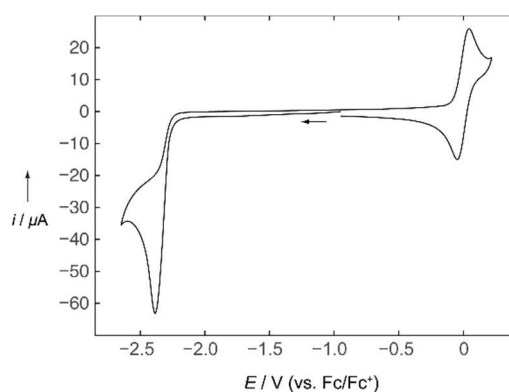
Gabbai *et al.* gelang es, das von ihnen synthetisierte NHC-Boreniumion **I** bei Raumtemperatur reversibel zum entsprechenden Boryl-Radikal zu reduzieren ( $E^0_{1/2} = -1.81$  V vs. Fc/Fc<sup>+</sup>). Welches mittels ESR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte (Abbildung 23).<sup>[89]</sup>



**Abbildung 23:** Reduktion des NHC-Boreniumions von Gabbai.

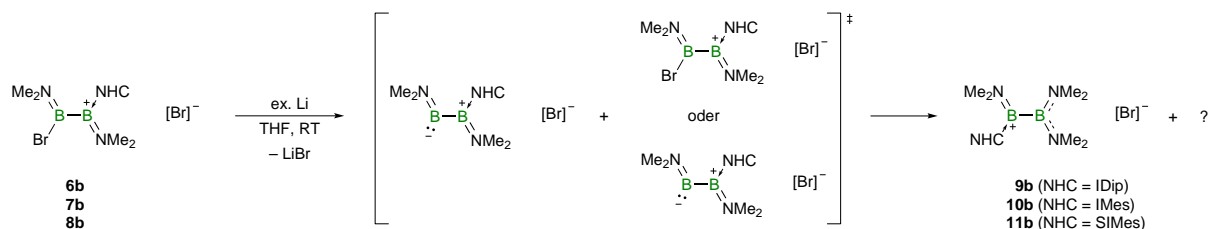
Aufgrund dessen wurden Reduktionsversuche an den NHC-stabilisierten Boreniumionen durchgeführt. Ziel hierbei war es, die korrespondierenden Borylanionen zu erhalten.

Für Verbindung **6b** wurde in Dichlormethan ein Cyclovoltammogramm aufgenommen. Die cyclovoltametrischen Daten zeigen eine irreversible Reduktion bei  $E_{pc} = -2.38$  V auf (Abbildung 24). Daher wurde gezielt Lithium als Reduktionsmittel ausgewählt. Lithium besitzt ein Reduktionspotential von  $E = -2.64$  V (in  $\text{NH}_3$  als Solvens).<sup>[95]</sup>



**Abbildung 24:** Cyclovoltammogramm von **6b** in DCM/0.1 mol/L  $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  mit einer Scanrate von  $250 \text{ mVs}^{-1}$ . Die Potentiale wurden gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  als internem Standard kalibriert.

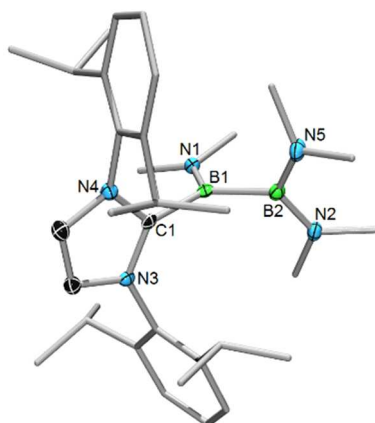
Die Reduktion der NHC-stabilisierten Boreniumionen **6b**, **7b** und **8b** mit einem Überschuss an Lithiumsand führt nicht wie erhofft zu den korrespondierenden Borylanionen (Schema 2). Diese werden lediglich als reaktive Zwischenstufe vermutet. Die erhaltenen  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale im Bereich von ca.  $\delta = 50.0$  und  $\delta = 33.0$  ppm deuten auf die Bildung einer Verbindung des Typs  $[\text{B}_2(\text{NMe}_2)_3(\text{NHC})][\text{Br}]$  (**9b** (NHC = IDip), **10b** (NHC = IMes), **11b** (NHC = SIMes)) hin. Die Reaktionen verlaufen in THF innerhalb von zehn Minuten. Es kommt hierbei zu einer intensiven Rot- bzw. Orangefärbung der Reaktionslösung. Eine vollständige Charakterisierung der Verbindungen bzw. die Aufklärung des Reaktionsmechanismus ist bislang nicht gelungen. **9b**, **10b** und **11b** konnten bislang nur mittels  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -Spektroskopie charakterisiert werden.



**Schema 2:** Möglicher Reaktionsverlauf für Reduktion der NHC-stabilisierten Boreniumionen **6b**, **7b** und **8b**.

Im Vergleich zu den Edukten kommt es hier zu einer Aufspaltung der  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen. Für das Boratom mit den beiden Aminogruppen beobachtet man ein tieffeldverschobenes Signal (**9b**:  $\delta(^{11}\text{B}) = 48.5$  ppm, **10b**:  $\delta(^{11}\text{B}) = 49.6$  ppm, **11b**:  $\delta(^{11}\text{B}) = 48.4$  ppm), wo hingegen für das NHC-gebundene Boratom, ein im Vergleich zu den experimentell erhaltenen Eduktsignalen, hochfeldverschobenes Signal detektiert wird (**9b**:  $\delta(^{11}\text{B}) = 33.6$  ppm, **10b**:  $\delta(^{11}\text{B}) = 35.0$  ppm, **11b**:  $\delta(^{11}\text{B}) = 32.8$  ppm). Vergleicht man diese Resonanzen mit den berechneten Resonanzen der Edukte **6b** und **7b** so liegen diese in einem ähnlichen Bereich.

Für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Kristallisation aus einer DCM/Pentan-Lösung (2:1) bei  $-35$  °C erhalten werden. **9b** kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe  $P\bar{3}c1$  in Form farbloser Kristalle (Abbildung 25).



**[9b]<sup>+</sup>**

**Abbildung 25:** Molekülstruktur von **[9b]<sup>+</sup>** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. **9b** enthält zudem ein Gegenion in der asymmetrischen Einheit. Die Gegenionen, ebenso die Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **9b** sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **9b** ergibt B–N-Bindungslängen von 1.388(5) Å (B1–N1), 1.414(5) Å (B2–N2) und 1.430(5) Å (B2–N5), sowie einen B1–B2-Abstand von 1.737(5) Å. Der B1–C<sub>Carben</sub>-Abstand beträgt 1.622(5) Å. Der C<sub>Carben</sub>–B1–N1-Bindungswinkel beträgt 113.8(3)°. Vergleicht man dies mit dem Edukt **6b** und weiteren Diboran(4)-Verbindungen (Tabelle 3), so zeigt sich, dass der B1–N1-Bindungsabstand in der Größenordnung des Eduktes liegt. Die B2–N2- und der B2–N5-Abstand sind jedoch signifikant länger wie der des Eduktes, ebenso wie die B–B-Bindung.





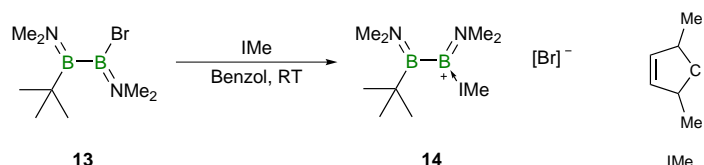
Auch hier kommt es durch die Substitution eines der Borsubstituenten durch das Alkyl-Amino-Carben  $cAAC^{Me}$  in den Verbindungen  $[B_2(NMe_2)_2(cAAC^{Me})X][X]$  im Vergleich zu den Edukten **1a–c** zu einer Symmetrierniedrigung, auf Grund derer man für diese im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zwei verschiedene Signale erwarten würde. Experimentell wurde für das Boreniumion **12a** nur eine Resonanz für die Boreniumionen **12b** und **12c** hingegen zwei Resonanzen detektiert (Tabelle 4).

**Tabelle 4:**  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Verschiebungen der Verbindungen des Typs  $[B_2(NMe_2)_2(cAAC^{Me})X][X]$  **12a–c**.

Verbindungen	$\delta(^{11}B)$ / ppm	
	B–X	B– $cAAC^{Me}$
<b>12a</b>	39.0	
<b>12b</b>	39.5	31.8
<b>12c</b>	39.4	35.6

### 1.3 Reaktion von $B_2(NMe_2)_2(tBu)Br$ mit dem *N*-heterocyclischen Carben *IMe*

Die Reaktion eines Äquivalentes an *1,3*-Dimethylimidazol-2-yliden (*IMe*) mit  $B_2(NMe_2)_2(tBu)Br$  **13** führt auch in diesem Fall in einer Substitutionsreaktion zu dem entsprechenden *IMe*-stabilisierten Boreniumion (Schema 4). Die Umsetzung verläuft in Benzol bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gelagert. Nach Aufarbeitung kann die Verbindung  $[B_2(NMe_2)_2(tBu)(IMe)][Br]$  **14** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 43% erhalten werden. **14** wurden mittels  $^1H$ -,  $^{11}B\{^1H\}$ - und  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie, sowie durch eine Elementaranalyse charakterisiert.

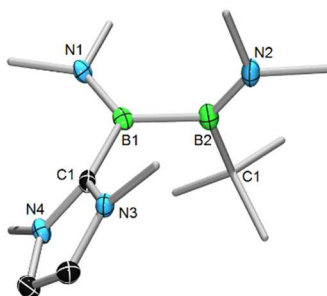


**Schema 4:** Synthese des *IMe*-stabilisierten Boreniumions **14**.

Im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum werden zwei Signale detektiert, eines für das Carben-gebundene Boratom bei  $\delta = 42.4$  ppm (*BIMe*) und eines für das *tBu*-substituierte Boratom bei

$\delta = 50.2$  ppm (*BtBu*). Diese beiden Signale liegen im Bereich der des Eduktes ( $\delta(^{11}\text{B}) = 42.3$  (*BBr*),  $49.4$  (*BtBu*)).<sup>[97]</sup>

Zudem konnte von dem IMe-stabilisierten Boreniumionen **14** eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Geeignete Kristalle konnten durch Kristallisation aus einer gesättigten DCM-Lösung bei  $-35$  °C erhalten werden. Verbindung **14** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  in Form farbloser Kristalle (Abbildung 26). Die Röntgenstrukturanalyse ergibt gemittelte B–N-Bindungsängen von  $1.386(2)$  Å, sowie einen B1–B2-Abstand von  $1.743(7)$  Å. Der B1–C<sub>Carben</sub>-Abstand beträgt  $1.604(6)$  Å. Der C<sub>Carben</sub>–B1–N1-Bindungswinkel beträgt  $118.2(4)^\circ$ . Der B2–C1-Abstand ist  $1.616(8)$  Å und der zugehörige C1–B2–N2-Bindungswinkel  $124.9(4)^\circ$ . Die erhaltenen Bindungsängen und –winkel sind mit denen für die NHC-stabilisierten Boreniumionen des Typs  $[\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{NHC})\text{X}][\text{X}]$  vergleichbar. Lediglich der B–B-Abstand ist mit  $1.743(7)$  Å signifikant länger.



**[14]<sup>+</sup>**

**Abbildung 26:** Molekülstruktur von **[14]<sup>+</sup>** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. **14** enthält zudem ein Molekül Dichlormethan in der asymmetrischen Einheit. Das Lösungsmittelmolekül sowie das Gegenionen, ebenso die Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungsängen [Å] und –winkel [°] für **14**: B–N  $1.386(2)$ , B1–B2  $1.743(7)$ , B1–C<sub>Carben</sub>  $1.604(6)$ , B2–C1  $1.616(8)$ , C<sub>Carben</sub>–B1–N1  $118.2(4)$ , C1–B2–N2  $124.9(4)$ .

Auch wurde die Reaktivität von **13** gegenüber dem sterisch anspruchsvolleren N-heterocyclischen Carben IDip und dem Phosphan  $\text{PEt}_3$  untersucht. Hier konnte jedoch keine Reaktion zu den entsprechenden Basen-stabilisierten Boreniumionen beobachtet werden.

## 2. *Reaktivität von Diboran(4)-Verbindungen gegenüber Hydrierungsreagenzien*

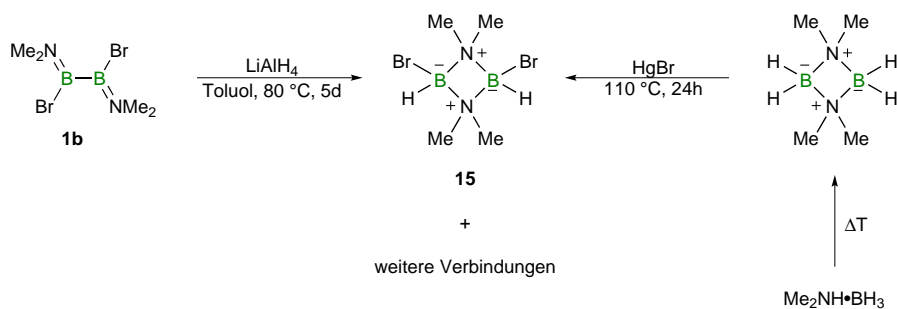
In der Literatur sind bislang keine stabilen Borhydride des Typs  $B_2R_2H_2$  von Diboran(4)-Verbindungen bekannt, lediglich Derivate des Typs  $(Alkyl)_2B_2H_4$  und  $(Aryl)_2B_2(\mu-H)_2$ .<sup>[29, 98-99]</sup> Daher wurde ausgehend von  $B_2(NMe_2)_2Br_2$  **1b** versucht  $B_2(NMe_2)_2H_2$  darzustellen, um dieses anschließend weiter zu funktionalisieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Hydrierungsexperimente durchgeführt. Hierfür wurde **1b** in dem entsprechenden Lösungsmittel vorgelegt und bei verschiedenen Temperaturen mit Lösungen von äquimolaren Mengen oder einem Überschuss der unterschiedlichen Hydrierungsreagenzien umgesetzt (Schema 5). Als Hydridendonoren wurden Triethylsilan ( $Et_3SiH$ ), Natrium-, Lithiumhydrid ( $NaH/LiH$ ), Natriumborhydrid ( $NaBH_4$ ) und das Superhydrid Lithiumtriethylborhydrid ( $LiEt_3BH$ ) verwendet. Es konnte jedoch keine Reaktion beobachtet werden.



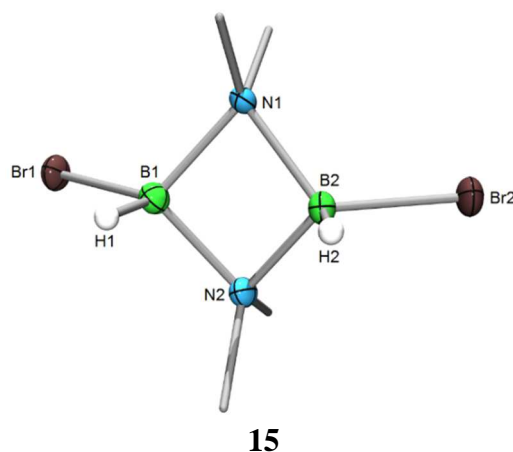
**Schema 5:** Hydrierungsversuche von  $B_2(NMe_2)_2Br_2$  **1b** mit verschiedenen Hydridendonoren.

Bei der Umsetzung  $B_2(NMe_2)_2Br_2$  **1b** mit  $LiAlH_4$  bei Raumtemperatur konnte ebenfalls keine Reaktion beobachtet werden. Erwärmen der Reaktionsmischung auf 80 °C für fünf Tage führte zu einem Gemisch verschiedener Verbindungen. Hierbei ist es gelungen, das cyclische Aminoboran  $[HBrB(NMe_2)]_2$  (**15**) in Form von farblosen Kristallen, geeignet für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, zu isolieren. Eine literaturbekannte Synthesemethode für diese Verbindung ist in Schema 6 dargestellt.<sup>[100-101]</sup>



**Schema 6:** Darstellung von **15** ausgehend von **1b** (links). Literaturbekannte Synthese für **15** (rechts).<sup>[100-101]</sup>

[HBrB(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> **15** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* (Abbildung 27).



**Abbildung 27:** Molekülstruktur von [HBrB(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> **15** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ein Teil der Wasserstoffatome und der Ellipsoide der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **15** sind in Tabelle 5 aufgeführt.

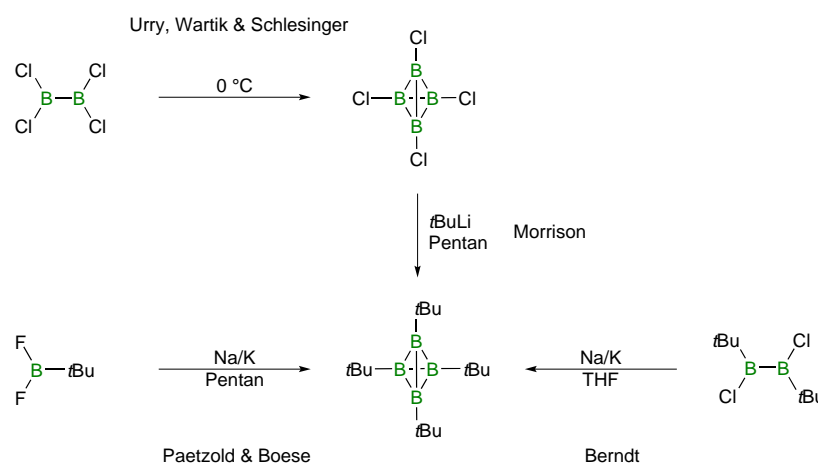
Das Grundgerüst von **15** besteht aus einem beinahe planarem B–N–B–N-Vierring. Die N–B–N- bzw. die B–N–B-Bindungswinkel betragen 92.47(18)° bzw. 83.44(18)°. Jedes Boratom dieses cyclischen Aminoborans ist mit zwei Aminogruppen sowie einem Brom- und einem H-Atom verknüpft. Bei der Reaktion von **1b** mit LiAlH<sub>4</sub> kommt es zu einem Bindungsbruch der B–B-Bindung, der höchstwahrscheinlich zu einem Monoboran des Typs (H)B(NMe<sub>2</sub>)Br führt. Dieses dimerisiert aufgrund der polarisierten B=N-Bindung in einer „Kopf-zu-Schwanz-Reaktion“ zu Verbindung **15**. Die erhaltenen Bindungslängen und –winkel liegen im erwarteten Bereich für cyclische Aminoborane (Tabelle 5).

**Tabelle 5:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für [HBrB(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> **15** und [Br<sub>2</sub>B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

d / a [Å / °]	<b>15</b>	[Br <sub>2</sub> B(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> <sup>[102]</sup>	d / a [Å / °]	<b>15</b>	[Br <sub>2</sub> B(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> <sup>[102]</sup>
<b>B1–Br1</b>	2.002(3)	1.995(5)	<b>B1–N2–B2</b>	83.40(18)	87.7(3)
<b>B1–H1</b>	1.804(3)	–	<b>N1–B2–N2</b>	92.51(18)	92.3(3)
<b>B1–N1</b>	1.592(4)	1.606(4)	<b>N1–B1–Br1</b>	116.59(18)	114.2(2)
<b>B1–N2</b>	1.592(3)	1.606(4)	<b>N1–B1–H1</b>	110.9(13)	–
<b>N1–C1</b>	1.475(3)	1.499(4)			

### 3. Untersuchungen zur Reduktion von Diboran(4)-Verbindungen

Aus der Literatur sind bislang nur wenige Beispiele für vollständig charakterisierte Tetrahedrane bekannt. Erstmals berichteten *Urry, Wartik* und *Schlesinger* 1952 über das Tetrachlortetraborahedran  $B_4Cl_4$ . Sie beobachteten dessen Bildung bei der spontanen Zersetzung von  $B_2Cl_4$  bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  und konnten es in Form gelber Kristalle isolieren (Abbildung 28).<sup>[103]</sup> Der Gruppe um *Lipscomb* ist es im selben Jahr gelungen, von  $B_4Cl_4$  eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse anzufertigen.<sup>[104]</sup> Ausgehend von  $B_4Cl_4$  konnten *Morrison et al.* das erste vierfach alkylierte Tetrahedran  $tBu_4B_4$  darstellen, mit einem extrem entschirmten Boratom ( $\delta(^{11}\text{B}) = 135.1\text{ ppm}$ ).<sup>[105]</sup> Die tetraedrische Struktur dieser Verbindung konnte jedoch erst eindeutig durch *Paetzold* und *Boese* bestätigt werden. Ihnen ist es, durch die Reduktion des Monoborans  $tBuBF_2$  mit einer Natrium/Kalium-Legierung ebenfalls gelungen,  $tBu_4B_4$  zu synthetisieren.<sup>[106]</sup> Eine weitere Darstellungsmethode für das Tetrahedran  $tBu_4B_4$  wurde von der Gruppe um *Berndt* publiziert. Diese waren in der Lage, durch die Reduktion des Diborans(4)  $B_2(tBu)_2Cl_2$ , ebenfalls mit einer Natrium/Kalium-Legierung,  $tBu_4B_4$  zu erhalten.<sup>[107]</sup>



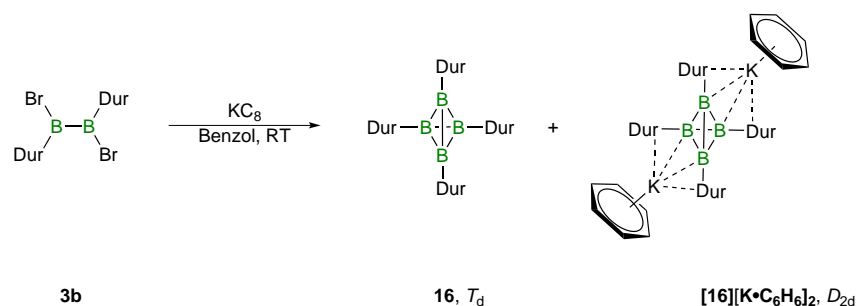
**Abbildung 28:** Verschiedene Darstellungsmethoden für das erste alkylierte Tetrahedran  $tBu_4B_4$ .<sup>[103-107]</sup>

Ausgehend von dem unsymmetrischen Diboran(4)  $Cl(tBu)BB(CH_2tBu)Cl$  gelang *Paetzold et al.*, in einer Reduktionsreaktion mit Lithium, die Synthese des Tetrahedrans  $tBu_2B_4(CH_2tBu)_2$ .<sup>[108]</sup>

Die im Folgenden beschriebenen Verbindungen stellen die ersten Aryl-substituierten Tetrahedrane dar.

### 3.1 Darstellung von Aryl-substituierten Tetrahedranen

Die Reduktion des Diborans(4)  $B_2Dur_2Br_2$  (**3b**) mit einem Überschuss an Kaliumgraphit in Benzol bei Raumtemperatur führt zu den *hypercloso*- $Dur_4B_4$  (**16**) und *closo*- $[Dur_4B_4][K \cdot C_6H_6]_2$  (**[16][K·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sub>2</sub>**) Tetrahedranen (Schema 7), wobei Verbindung **16** das Hauptprodukt der Reaktion darstellt. Nach Aufarbeitung konnte bislang nur das Tetrahedran **16** als orangefarbener Feststoff in einer Ausbeute von 10% erhalten werden. **16** wurde mittels  $^1H$ -,  $^{11}B\{^1H\}$ - und  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie, sowie durch eine Elementaranalyse und UV-Vis-Spektroskopie charakterisiert.



**Schema 7:** Synthese der ersten Aryl-substituierten Tetrahedrane **16** und **[16][K·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sub>2</sub>**.

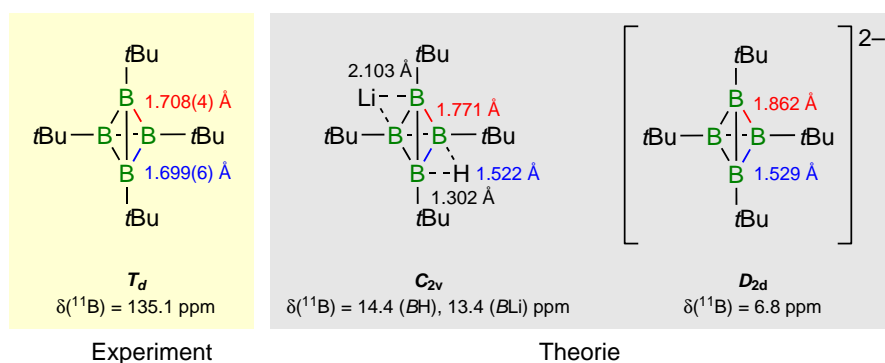
Über eine ähnliche Reaktion wurde bereits 1996 von *Neu* berichtet. Die Reduktion des Monoborans  $nPenBCl_2$  mit einer Natrium/Kalium-Legierung führt ebenfalls zu einem *hypercloso*- $nPen_4B_4$  und einem *closo*- $nPen_4B_4H_2$  Tetrahedran, mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta(^{11}B) = 135.1$  ppm bzw.  $\delta(^{11}B) = 9.0$  ppm.<sup>[109]</sup> Auch konnte die Gruppe um *Paetzold*, ausgehend von dem Monoboran  $tBuBBr_2$  durch Reduktion mit einer Natrium/Kalium-Legierung, das *closo*- $tBu_4B_4H_2$  Tetrahedran darstellen. Setzt man dieses mit Lithium in Tetrahydropyran um, so wird ein Wasserstoffbrückenatom gegen ein Lithiumatom ersetzt.<sup>[108, 110]</sup>

Das  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von **16** zeigt ein Signal bei  $\delta = 123.9$  ppm, welches in dem zu erwartenden Bereich für Tetrahedrane des Typs  $B_4R_4$  ( $tBu_4B_4$ :  $\delta(^{11}B) = 135.1$  ppm) liegt.<sup>[105]</sup> Im  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum werden je zwei Singulets für die Methylgruppen der Durylsubstituenten ( $\delta(^{13}C) = 20.02, 20.00$  ppm) sowie eines für das *para*-Kohlenstoffatom ( $\delta(^{13}C) = 134.8$  ppm) und zwei für die beiden quartären Kohlenstoffatome ( $\delta(^{13}C) = 136.6, 133.8$  ppm) detektiert. In Übereinstimmung hiermit werden im  $^1H$ -NMR-Spektrum von **16** zwei

Signale für die Methylprotonen der Durylsubstituenten ( $\delta^1\text{H}$ ) = 2.46, 2.08 ppm) und ein Signal im aromatischen Bereich für die Arylprotonen ( $\delta^1\text{H}$ ) = 6.97 ppm) erhalten.

Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung wird neben dem Eduktsignal und dem Signal für **16** eine Resonanz bei  $\delta = 28.0$  ppm erhalten. Diese kann dem dianionischen Tetrahedran **[16][K·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sub>2</sub>** zugeordnet werden. Für die Verbindungen **16** und **[16][K·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sub>2</sub>** wurde die chemische Verschiebung mittels DFT/GIAO NMR Rechnungen (**16**:  $\delta^{11}\text{B}$ ) = 121.3 ppm, **[16][K·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sub>2</sub>**:  $\delta^{11}\text{B}$ ) = 31.0 ppm) von *Dr. K. Radacki* bestätigt.

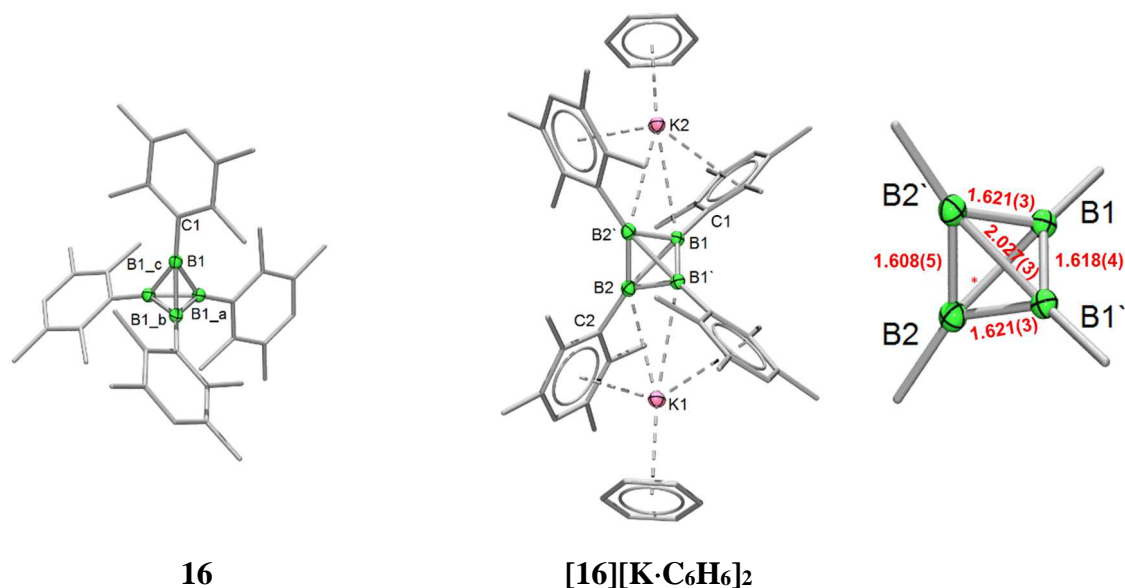
Experimentelle sowie geometrieoptimierte Strukturparameter sind für ausgewählte Tetrahedrane in Abbildung 29 dargestellt.



**Abbildung 29:** Experimentell erhaltenen Daten für das  $t\text{Bu}_4\text{B}_4$  sowie geometrieoptimierte Daten für  $t\text{Bu}_4\text{B}_4\text{HLi}$  und  $[t\text{Bu}_4\text{B}_4]^{2-}$ . Die geometrieoptimierten Daten für  $t\text{Bu}_4\text{B}_4\text{HLi}$  stimmen mit den experimentell erhaltenen Daten überein.<sup>[106, 110]</sup>

Von dem Tetrahedran **16** konnte zudem eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (Abbildung 30). Geeignete Kristalle konnten durch Abdampfen einer Benzol-Lösung bei Raumtemperatur in einer Glovebox erhalten werden. Verbindung **16** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $P\bar{4}2_1c$  in Form gelber Kristalle. Die Geometrie von **16** weicht von der idealen  $T_d$ -Symmetrie nur geringfügig ab. Die B–B-Bindungslängen sind 1.673(6) Å und 1.712(5) Å). Die Winkel in den Cluster-Dreiecken betragen  $58.5(2)^\circ$  und  $60.74(19)^\circ$ , die Winkel zwischen den Polyederkanten und den B–C-Bindungen  $142.00(15)^\circ$ ,  $144.6(3)^\circ$  und  $147.6(3)^\circ$ . Die B1–C1-Bindungslänge beträgt 1.554(4) Å. Die erhaltenen Bindungslängen und –winkel liegen somit im erwarteten Bereich für Tetrahedrane des Typs  $\text{R}_4\text{B}_4$ .<sup>[104, 106]</sup>

Des Weiteren konnten Kristalle des Tetrahedrans **[16][K·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sub>2</sub>**, geeignet für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, durch Abdampfen der Reaktionslösung bei Raumtemperatur in einer Glovebox erhalten werden. **[16][K·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sub>2</sub>** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Fdd2$  in Form gelber Kristalle (Abbildung 30).



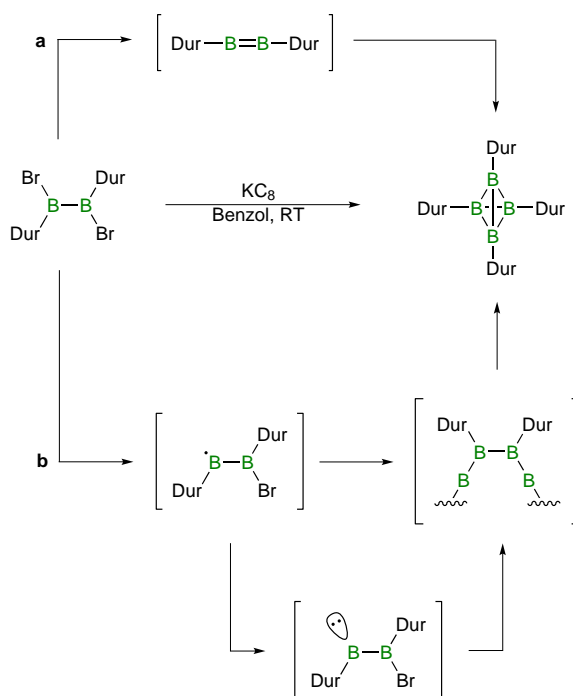
**Abbildung 30:** Molekülstruktur von **16** und  $[16][K \cdot C_6H_6]_2$  im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die asymmetrische Einheit von  $[16][K \cdot C_6H_6]_2$  beinhaltet zwei unabhängige Moleküle, die sich nur marginal unterscheiden. Die Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Symmetrieäquivalente Positionen (**16**:  $-x+1, -y+1, z; y, -x+1, -z+2; -y+1, x, -z+2$   $[16][K \cdot C_6H_6]_2$ :  $-x+3/2, -y+1/2, z$ ) sind mit „\_a, \_b, \_c“ bzw. „\_“ gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **16**: B1–B1\_a 1.673(6), B1–B1\_b 1.712(5), B1–C1 1.554(4), B1\_c–B1–B1\_a 58.5(2), B1\_b–B1–B1\_c 60.74(10), B1\_b–B1–C1 142.00(15), B1\_c–B1–C1 144.6(3), B1\_c–B1–C1 147.6(3). Für  $[16][K \cdot C_6H_6]_2$ : B1–B1' 1.618(4), B2–B2' 1.608(5), B1–B2 2.027(3), B1'–B2' 2.027(3), B1–B2' 1.621(3), B2–B1' 1.621(3), B1–C1 1.570(3), B2–C2 1.574(3), B1–K2 3.292(2), B2–K1 3.319(2), B2–B1–B1' 51.32(10), B2–B1–B2' 50.81(16), B1'–B1–B2' 77.50(12), B2–B2'–B1 77.79(13), B1–B2–B1' 51.18(15), B1–B2–B2' 51.40(10), B1'–B1–C1 143.43(11), B2–B1–C1 152.30(18), B2'–B1–C1 137.39(19), B1–B2–C2 152.78(18), B1'–B2–C2 134.69(19), B2'–B2–C2 145.42(12).

In diesem Tetraedran liegen zwei verschiedene B–B-Abstände vor. Die Werte für die Bindungslängen befinden sich in einem Bereich von 1.608(4)–1.621(3) Å und 2.027(3) Å. Der große Unterschied in den B–B-Bindungslängen kann auf die „Kaliumionen-Brücken“ zurückgeführt werden. Die B–B-Bindungslängen in  $[16][K \cdot C_6H_6]_2$  unterscheiden sich erheblich von denen der Tetrahedrane  $tBu_4B_4$  (1.699(6)–1.714(4) Å)<sup>[106]</sup> und  $Cl_4B_4$  (1.69(4) Å, 1.71(4) Å), welche im Bereich von B–B-Einfachbindungen liegen.<sup>[104]</sup> Die relativ kleinen B–B-Abstände in  $[16][K \cdot C_6H_6]_2$  (B2'–B1 = B1'–B2: 1.621(3) Å, B1–B1': 1.618(4) Å, B2'–B2: 1.608(5) Å) deuten auf einen beträchtlichen Mehrfachbindungscharakter, bedingt durch die zwei zusätzlichen Elektronen, hin. Die Winkel in den Cluster-Dreiecken betragen 50.81(16)–51.40(10)° sowie 77.50(12)–77.79(13)°, die zwischen den Polyederkanten und den B–C-Bindungen 137.39(19)–152.78(18)°. Auch hier ist ein deutlicher Unterschied zu den Tetrahedranen  $tBu_4B_4$  (59.58(2)–60.4(2)°, 143.5(2)–146.8(1)°)<sup>[106]</sup> und  $Cl_4B_4$  (60°, 144.6°



(B–B–Cl)) ersichtlich.<sup>[104]</sup> Die erheblichen Abweichungen in den Bindungslängen und –winkeln von **[16][K·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sub>2</sub>** im Vergleich zu *t*Bu<sub>4</sub>B<sub>4</sub> und Cl<sub>4</sub>B<sub>4</sub> können auf die zusätzlichen Elektronen, sowie die Koordination der Kalium-Kationen zurückgeführt werden.

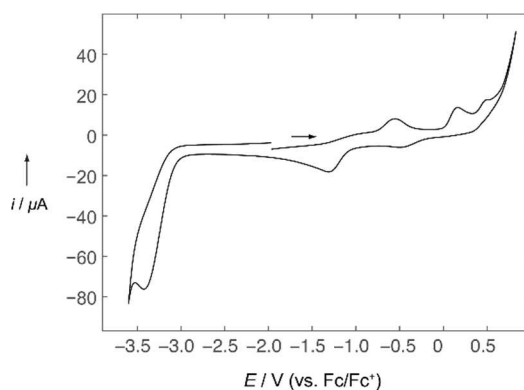
Die Bildung des Tetrahedrans **16** verläuft entweder über ein Diboren (DurB=BDur) (**a**) oder über einen radikalischen Mechanismus mit einer längerkettigen Verbindung des Typs Br–(B<sub>2</sub>Dur<sub>2</sub>)<sub>n</sub>–Br als Zwischenstufe (**b**) (Abbildung 31).<sup>[106]</sup> Einen Hinweis für die Diboren-Zwischenstufe liefert die Reduktion des Monoborans ((TMS)<sub>3</sub>C)BCl<sub>2</sub> mit einer Natrium/Kalium-Legierung. Hier kommt es auf Grund des sperrigen Substituenten am Boratom nicht zur Ausbildung des Tetrahedrans, sondern zu einer doppelten C–H-Insertion in die B–B-Doppelbindung der Diboren-Zwischenstufe.<sup>[111]</sup>



**Abbildung 31:** Mögliche Reaktionsverläufe für die Bildung des Tetrahedrans Dur<sub>4</sub>B<sub>4 **16**.</sub>

### 3.2 Reduktion der Diboran(4)-Verbindungen $B_2(NMe_2)_2X_2$

Bereits in meiner Diplomarbeit wurden Reduktionsversuche an  $B_2(NMe_2)_2Br_2$  **1b** durchgeführt. Cyclovoltammetrische Befunde an **1b** lassen zwei irreversible Oxidationswellen sowie zwei irreversible Reduktionswellen bei  $E_{pc} = -1.3$  V und  $E_{pc} = -3.4$  V erkennen (Abbildung 32), wobei die Reduktionswelle bei  $E_{1/2}^0 = -1.3$  V auf eine Verunreinigung zurückzuführen ist.

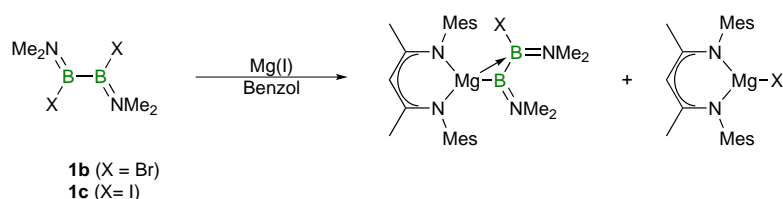


**Abbildung 32:** Cyclovoltammogramm von **1b** in DCM/0.1 mol/L  $[nBu_4N][PF_6]$  mit einer Scanrate von  $250$   $mVs^{-1}$ . Die Potentiale wurden gegen  $Fc/Fc^+$  als internem Standard kalibriert.

Als Reduktionsmittel wurden Kaliumgraphit ( $KC_8$ ), Lithiumsand, Natriumnaphthalid ( $Na[C_{10}H_8]$ ) sowie das dimere Mg(I) ( $[(^{Mes}Nacnac)Mg(I)]_2$ ;  $R = ^{Mes}Nacnac = [(MesNCMe)_2CH]$ , Mes = Mesityl) verwendet.<sup>[92]</sup> Als am vielversprechendsten erwies sich hier die Reduktion mit Mg(I), welches ein Zweielektronen-Reduktionsmittel ist und daher in äquimolaren Mengen eingesetzt werden kann. Aus diesem Grund wurde die Reduktion mit Mg(I) im Folgenden sowohl für **1b** als auch für  $B_2(NMe_2)_2Cl_2$  **1c** näher untersucht.

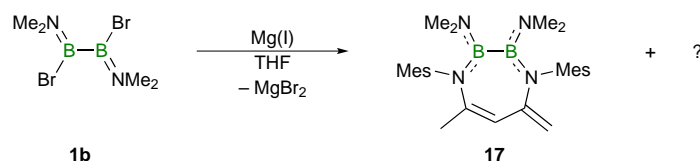
Die Reduktion von **1b** bzw. **1c** verläuft in Benzol bei Raumtemperatur vollständig. Es ist eine Farbänderung von farblos nach rot bzw. orangefarben sowie die Bildung eines farblosen Niederschlages ( $[Mg(II)XR]$ ,  $X = Br, I$ ) zu beobachten. Beide Reaktionslösungen zeigen im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zwei Hauptsignale. Für die Reduktion von **1b** werden diese bei  $\delta = 63.8$  und  $\delta = 40.8$  ppm, für **1c** bei  $\delta = 62.2$  und  $\delta = 40.3$  ppm detektiert. Die beobachteten  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Signale könnten auf eine Grignard-artige Verbindung hindeuten (Abbildung 33). Eine Isolation dieser Verbindungen ist bislang jedoch nicht gelungen. Im Fall der Reduktion von **1b** konnten aus einer Pentan/THF-Lösung Kristalle für die Verbindung  $[(^{Mes}Nacnac)Mg(Br)(THF)]$  erhalten werden. Dies untermauert den postulierten Reaktionsverlauf. Bei der Reduktion von **1c** konnten gelbe ( $(^{Mes}Nacnac)Mg_2(\mu^2-I)_2$ ), farblose

und rote Kristalle isoliert werden. Aufgrund der unzureichenden Qualität waren diese für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse nicht geeignet.



**Abbildung 33:** Möglicher Reaktionsverlauf für die Reduktion von **1b** und **1c** in Benzol mit Mg(I).

Wird die Reduktion von **1b** mit Mg(I) in THF durchgeführt, findet eine Kreuzkupplungsreaktion statt und es wird eine dem 1,2-Diazadiborinin ähnliche Verbindung **17** mit einem <sup>Mes</sup>Nacnac-Liganden als Rückgrat erhalten (Schema 8).<sup>[112-114]</sup> Verbindungen dieser Art sind bereits für Monoborane bekannt. Der Gruppe um Cui gelang es 2010 durch die Umsetzung von <sup>Mes</sup>NacnacLi mit dem Boran-Addukt HCl<sub>2</sub>B·SMe<sub>2</sub> bei 0 °C die Verbindung (<sup>Mes</sup>Nacnac)BHCl darzustellen. Setzt man diese mit 1,3-Di-*tert*-butylimidazol-2-yliden (ItBu) um, so bildet sich in einer Enthalogenerungsreaktion das entsprechende Boran (<sup>Mes</sup>Nacnac)BH.<sup>[115]</sup> Bei dieser Reaktion, ebenso wie bei der mit Mg(I) beschriebenen Reaktion, kommt es zur Deprotonierung einer  $\beta$ -Methylgruppe im Rückgrat des  $\beta$ -Diketiminato-Liganden.

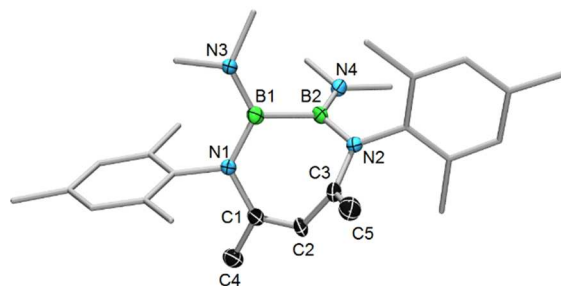


**Schema 8:** Reduktion von **1b** in THF mit Mg(I).

Im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum werden zwei Resonanzen bei  $\delta = 35.6$  und  $\delta = 51.0$  ppm detektiert. Das Signal bei  $\delta = 35.6$  ppm kann Verbindung **17** zugeordnet werden. Die in der Literatur beschriebenen 1,2-Diazadiborinine, sowie Verbindungen des Typs RB(NRR')<sub>2</sub> weisen ähnliche chemische Verschiebungen auf.<sup>[113, 115-116]</sup> Die Identifikation der zweiten Verbindung ist bislang nicht gelungen.

Von Verbindung **17** konnte zudem eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Geeignete Kristalle konnten durch Kristallisation aus einer Pentan-Lösung bei -35 °C

erhalten werden. Verbindung **17** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $I2/a$  in Form farbloser Kristalle (Abbildung 34).



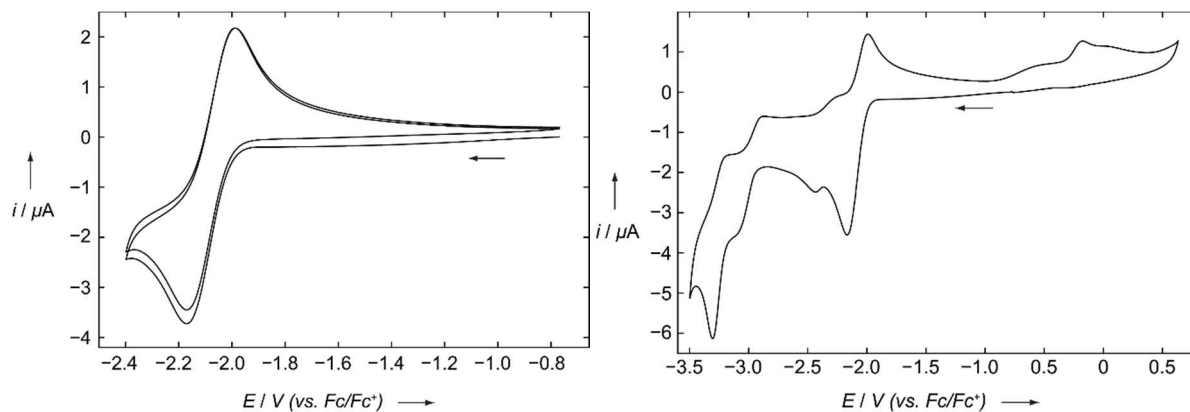
**17**

**Abbildung 34:** Molekülstruktur von  $[B_2(NMe_2)_2(Mes)Nacnac]$  (**17**) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **17**: B1–B2 1.738(4), B1–N3 1.417(4), B2–N4 1.401(4), B1–N1 1.459(4), B2–N2 1.471(4), N1–C1 1.422(3), C1–C2 1.340(4), C2–C3 1.483(4), C1–C4 1.502(4), C3–C5 1.334(4), N2–C3 1.425(3), N1–B1–N3 120.8(2), N2–B2–N4 121.4(2), N3–B1–B2 121.2(2), N4–B2–B1 122.3(2), N1–B1–B2, C1–C2–C3 130.8(2), N1–C1–C2–C3  $-1.8$ , N2–C3–C2–C1  $-66.01$ .

Die B–B-Bindungslänge ist mit 1.738(4) Å signifikant kürzer als die B–B-Bindungslänge in dem Diborane(4)  $B_2(NMe_2)_4$  (1.762(11) Å).<sup>[96]</sup> Die exocyclischen B–N-Bindungslängen (B1–N3 1.417(4) Å, B2–N4 1.401(4) Å) liegen im Bereich für B=N-Doppelbindungen, die endocyclischen hingegen (B1–N1 1.459(4) Å, B1–N2 1.471(4) Å) sind formal als B–N-Einfachbindungen anzusehen. Der C1–C2-Abstand beträgt 1.340(4) Å, was einer C=C-Doppelbindung entspricht, ebenso der C3–C5-Abstand (1.334(4) Å).<sup>[21]</sup> Die N1–B1–N3- und N2–B2–N4-Einheit stehen orthogonal zueinander. Der N1–B1–N3-Winkel beträgt 120.8(2)° und der N2–B2–N4-Winkel 121.4(2)°. Die erhaltenen Bindungslängen und –winkel liegen im erwarteten Bereich für Borverbindungen mit einem  $\beta$ -Diketiminato-Liganden als Rückgrat.<sup>[116]</sup> Im Gegensatz zu den 1,2-Diazadiborininen, die eine Sechsring-Struktur aufweisen, welche in den meisten Fällen annähernd planar ist, besitzt **17** eine Siebenring-Struktur. Die Torsionswinkel betragen  $-1.86^\circ$  (N1–C1–C2–C3) und  $-66.01^\circ$  (N2–C3–C2–C1). Die Geometrie von **17** weicht somit von der Planarität ab.

### 3.3 Elektrochemische Studien an $F_2BB(Mes)_2$

Um eine Aussage über das Redoxpotential des unsymmetrischen Diborans(4)  $F_2BB(Mes)_2$  (**5**) treffen zu können, wurde dieses cyclovoltammetrisch untersucht. Die Messung erfolgte in DCM mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Elektrolyt (Abbildungen 35).



**Abbildung 35:** Cyclovoltammogramm von  $F_2BB(Mes)_2$  in DCM/0.1 mol/L  $[nBu_4N][PF_6]$  mit einer Scanrate von  $250 \text{ mVs}^{-1}$ . Die Potentiale wurden gegen  $Fc/Fc^+$  als internem Standard kalibriert (links bis  $E_{1/2}$ , rechts bis  $E_{pc}$ ).

$F_2BB(Mes)_2$  weist eine quasi-reversibel Redoxwelle bei  $E_{1/2} = -2.17$  V auf, sowie eine irreversible Redoxwelle bei  $E_{pc} = -3.30$  V.

## 4. Synthese und Reaktivität von Diboran(4)-cAAC<sup>Me</sup>-Addukten

### 4.1 Synthese von Diboran(4)-cAAC<sup>Me</sup>-Addukten

Braunschweig *et al.* haben gezeigt, dass die Umsetzung von 1,2-Dihalogendiboranen(4) (**2a–c**) mit Lewis-Basen in Abhängigkeit des sterischen Anspruchs der Lewis-Base zur Bildung der verbrückten mono-Basen-Addukte des **Typs a** bzw. der 1,2-umgelagerten Addukte des **Typs b** führt (Abbildung 36).<sup>[64]</sup> Bei der Verwendung der kleinen Lewis-Base PMe<sub>3</sub> wird ausschließlich das Halogen-verbrückte Addukt (**Typ a**) erhalten, bei der Verwendung von N-heterocyclischen Carbenen hingegen ausschließlich das 1,2-umgelagerte Addukt (**Typ b**). Die Basen-induzierte 1,2-Umlagerung ist mit einer *Wagner-Meerwein*-Umlagerung vergleichbar. Bei dieser wird das gebildete Carbokation durch eine 1,2-sigmatrope Wanderung eines der Reste stabilisiert.<sup>[117-118]</sup> Bei beiden Umlagerungen wandert ein Substituent von einem sp<sup>3</sup>-hybridisierten Atom zu einem Atom mit leerem p-Orbital. Im Fall des Diborans(4) findet diese Substituentenwanderung zweimal statt, um das entsprechende Produkt zu erhalten.<sup>[64]</sup>

Lewis-Basen-induzierte Diboran(4)-Umlagerung

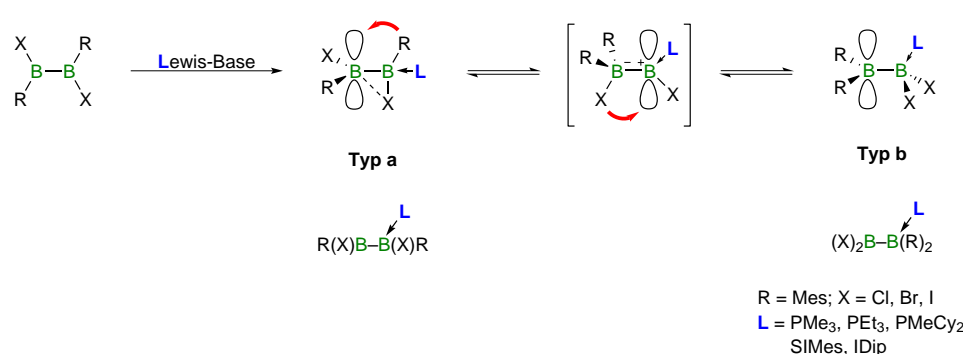


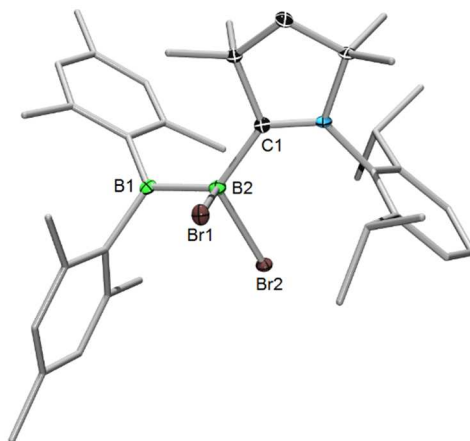
Abbildung 36: *Wagner-Meerwein*-artige-Umlagerung am Diboran(4).

In Anlehnung an die Synthese der Diboran(4)-NHC-Addukte wurde im Folgenden die Reaktivität der Diboran(4)-Verbindungen **2** und **3** gegenüber dem cyclischen Alkyl-Amino-Carben (cAAC<sup>Me</sup>) untersucht.

Die Reaktion eines Äquivalentes an cAAC<sup>Me</sup> mit B<sub>2</sub>R<sub>2</sub>X<sub>2</sub> **2** und **3** (**2a**: R = Mes, X = Cl; **2b**: R = Dur, X = Cl; **3a**: R = Mes, X = Br; **3b**: R = Dur, X = Br) führt zu den entsprechenden mono-Basen-Addukten (Schema 9). Die Umsetzungen verlaufen in Benzol bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden. Nach Aufarbeitung können die Verbindungen Mes<sub>2</sub>B–BCl<sub>2</sub>·cAAC<sup>Me</sup> **18**, Dur<sub>2</sub>B–BCl<sub>2</sub>·cAAC<sup>Me</sup> **19**, Mes<sub>2</sub>B–BBR<sub>2</sub>·cAAC<sup>Me</sup> **20** und



ideale trigonal-planare Geometrie auf. Im Gegensatz dazu liegt das vierfachkoordinierte Boratom B2 in einer deutlich verzerrten tetraedischen Umgebung vor (B1–B2–Br1 103.98(19)°, B1–B2–Br2 109.42(18)°).

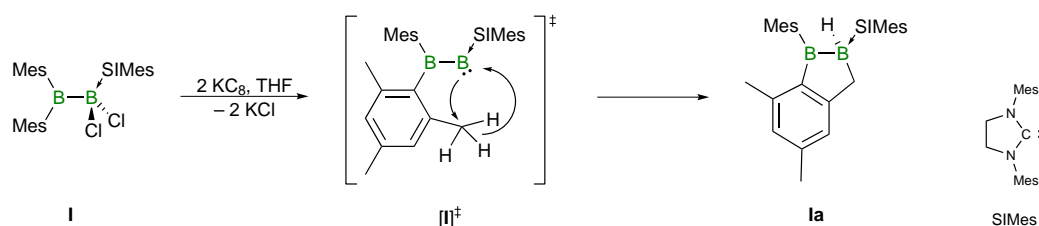


20

**Abbildung 37:** Molekülstruktur des cAAC<sup>Me</sup>-Adduktes **20** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. **20** enthält zudem zwei Moleküle Dichlormethan in der asymmetrischen Einheit. Die Lösungsmittelmoleküle sowie die Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **20**: B1–B2 1.772(5), B2–C1 1.637(4), B2–Br1 2.070(3), B2–Br2 2.075(3),  $\Sigma\angle_{B1}$  359.7, B1–B2–Br1 103.98(19), B1–B2–Br2 109.42(18), B1–B2–C1 127.7(2).

## 4.2 Reduktionschemie der Diboran(4)-cAAC<sup>Me</sup>-Addukte

Die Reduktionschemie der entsprechenden Diboran(4)-NHC-Addukte wurde bereits von *Braunschweig* 2011 untersucht. Hier hat sich gezeigt, dass die Reduktion von Mes<sub>2</sub>B–BCl<sub>2</sub>·SIMes (**I**) mit zwei Äquivalenten an KC<sub>8</sub> zu einer bicyclischen Verbindung (**Ia**) führt. Als Intermediat wird hier eine borylenartige Verbindung postuliert. Das NHC-stabilisierte Borylen insertiert hierbei in eine der C–H-Bindungen einer Methylgruppe eines der Mesitylsubstituenten (Abbildung 38).<sup>[73]</sup>

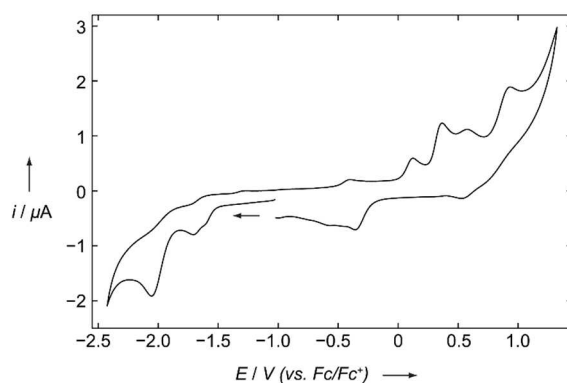


**Abbildung 38:** Synthese der bicyclischen Verbindung **Ia** über einen borylenartigen Übergangszustand **[I]‡**.



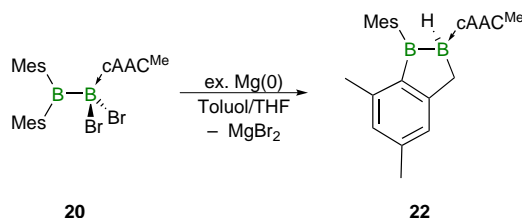
Aufgrund der besseren  $\sigma$ -Donoreigenschaft und des größeren sterischen Anspruchs von cAACs gegenüber NHCs wurden Reduktionsversuche an dem cAAC<sup>Me</sup>-Addukt **20** in Hinblick auf eine Isolation des borylenartigen Intermediates durchgeführt.

Für das cAAC<sup>Me</sup>-Addukt **20** erhält man ein sehr komplexes Cyclovoltammogramm mit mehreren Reduktions- und Oxidationswellen (Abbildung 39). Ein erster Reduktionsbereich ist bei  $-1.65$  V, ein zweiter bei  $-2.10$  V zu beobachten, daneben findet man zahlreiche Oxidationswellen ( $E_{pa} = +0.12, 0.37, 0.58, \text{ und } 0.94$  V; vs. Fc/Fc<sup>+</sup>).



**Abbildung 39:** Cyclovoltammogramm von **20** in DCM/0.1 mol/L [nBu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>] mit einer Scanrate von 250 mVs<sup>-1</sup>. Die Potentiale wurden gegen Fc/Fc<sup>+</sup> als internem Standard kalibriert.

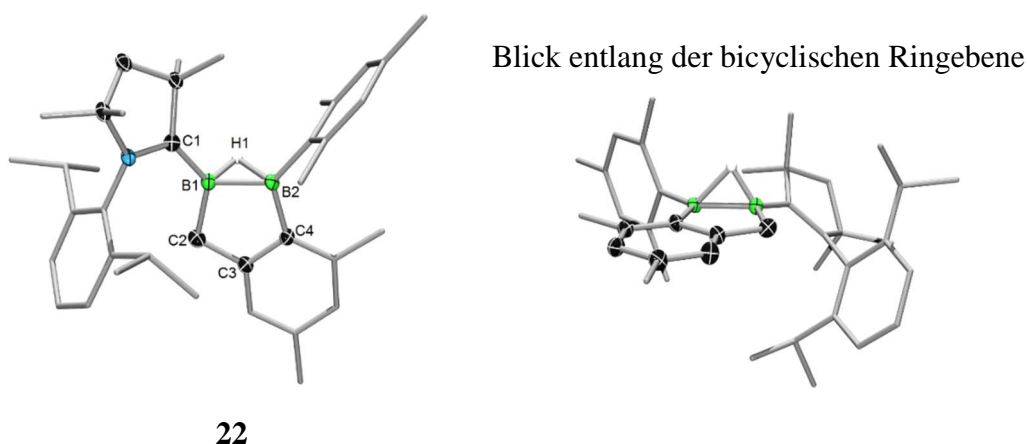
Die Reduktion von **20** mit einem Überschuss an Magnesium verläuft in einem Toluol/THF-Gemisch (2:1) bei Raumtemperatur innerhalb von drei Stunden vollständig. Es ist eine Farbänderung von farblos nach gelb zu beobachten. Nach Aufarbeitung kann die bicyclische Verbindung **22** als gelber, kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 85% isoliert werden (Schema 10). Verbindung **22** wurden mittels <sup>1</sup>H-, <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}- und <sup>11</sup>B,<sup>1</sup>H-HMQC-NMR-Spektroskopie, sowie zusätzlich durch Massen- und UV-Vis-Spektroskopie charakterisiert.



**Schema 10:** Synthese der bicyclischen Verbindung **22**.

Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum detektiert man für das  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$ -stabilisierte Boratom ein scharfes, hochfeldverschobenes Signal bei  $\delta = 9.9$  ppm und für das zweite Boratom erhält man ein tieffeldverschobenes Signal bei  $\delta = 50.2$  ppm. Diese liegen in einem ähnlichen Bereich wie die der NHC-stabilisierten bicyclischen Verbindung (**1a**:  $\delta(^{11}\text{B}) = 57.5, 0.81$  ppm).<sup>[64]</sup> Im  $^{11}\text{B}$ -entkoppelten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wird für das Bor-gebundene Wasserstoffatom ein breites Signal bei  $\delta = 1.08$  ppm detektiert. Für die Protonen der Bor-gebundenen  $\text{CH}_2$ -Gruppe erhält man zwei Dubletts bei  $\delta = 2.09$  und  $\delta = 1.92$  ppm ( $^2J_{\text{H-H}} = 12.63$  Hz). Für die  $\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{-CH}_2$ -Gruppe erhält man ebenfalls zwei Dubletts bei  $\delta = 1.86$  und  $\delta = 0.89$  ppm ( $^2J_{\text{H-H}} = 20.10$  Hz). Mit Hilfe eines  $^{11}\text{B}, ^1\text{H}$ -HMQC-NMR-Experiments konnte durch Auswertung des Kreuzsignal-Profiles die B–H-Kopplungskonstante bestimmt werden ( $^1J_{\text{B-H}} = 145$  Hz). Des Weiteren wurde nur für das  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$ -stabilisierte Boratom ein Kreuzsignal im NMR-Korrelationsspektrum erhalten. Dies ist ein Beleg dafür, dass das Wasserstoffatom in Lösung terminal gebunden vorliegt. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann das Signal bei  $\delta = 160.0$  ppm dem quartären Kohlenstoffatom, welches an die  $\text{CH}_2$ -Gruppe am Bor gebunden ist, zugeordnet werden. Für die Bor-gebundenen quartären Kohlenstoffatome der aromatischen Ringe werden Resonanzen bei  $\delta = 147.5$  und  $\delta = 147.1$  ppm ( $\text{B}2\text{C}_4 / \text{B}2\text{C}_{\text{Ar}}$ ) erhalten.

Von der bicyclischen Verbindung **22** konnte zudem eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Geeignete Kristalle konnten durch Kristallisation aus einer gesättigten Hexan-Lösung bei  $-35$  °C erhalten werden. Verbindung **22** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pbca$  in Form farbloser Kristalle (Abbildung 40).



**Abbildung 40:** Molekülstruktur der bicyclischen Verbindung **22** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und –winkel [ $^\circ$ ] für **22**: B1–B2 1.706(2), B1–C1 1.532(9), B2–H1 1.444(5), B1–H1 1.231(4),  $\Sigma\angle_{\text{B}2}$  359.9,  $\Sigma\angle_{\text{B}1}$  357.5, B1–B2–H1 45.9(7), B2–B1–H1 56.1(5), B2–B1–C1 125.0(6).

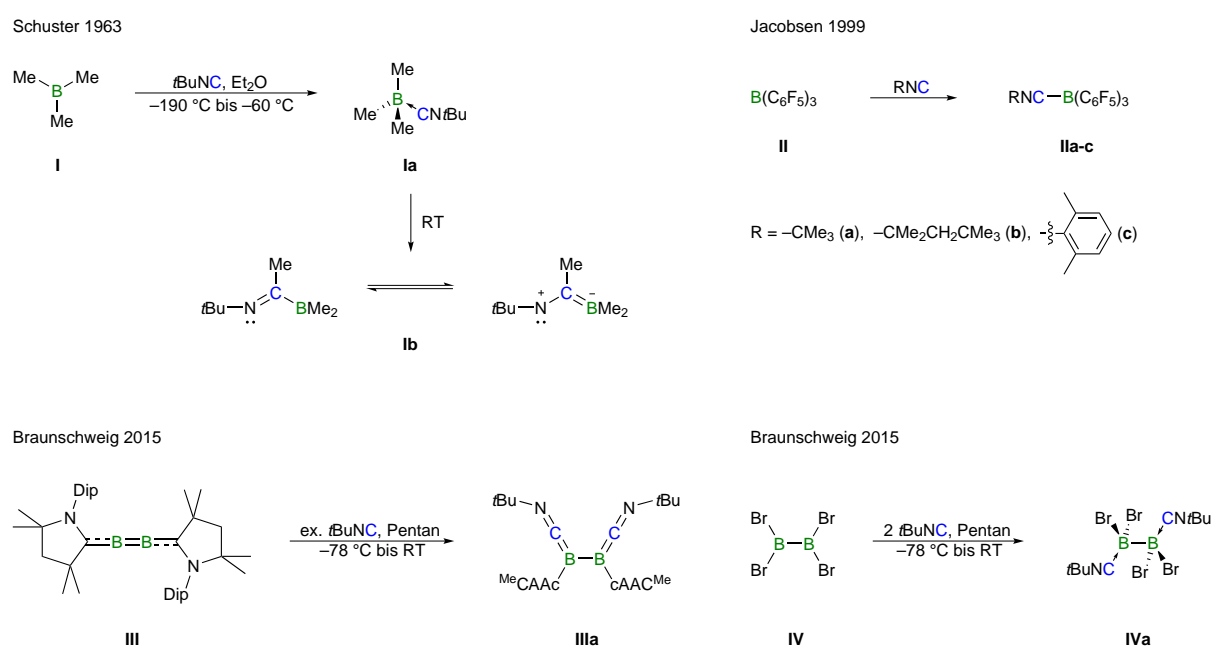
Im Vergleich zum Edukt  $\text{Mes}_2\text{B}-\text{BBr}_2\cdot\text{cAAC}^{\text{Me}}$  **20** (B2–C1 1.637(4) Å, B1–B2 1.772(5) Å) verkürzt sich die B–B-Bindungslänge durch die Reduktion um ca. 24 ppm. Der B1–B2-Abstand beträgt in **22** dementsprechend nur noch 1.706(2) Å. Dieser Befund spiegelt sich ebenfalls im B1–C1-Abstand wider, dieser ist 1.532(9) Å. Wie bereits die NHC-stabilisierte Verbindung **Ia**, weist auch Verbindung **22** ein Bor-gebundenes Wasserstoffatom auf, welches zwischen den beiden Boratomen lokalisiert ist (B1–H1 1.231(4) Å, B2–H1 1.444(5) Å). Das B2 Boratom ist trigonal-planar koordiniert ( $\Sigma\angle_{\text{B2}} = 359.9^\circ$ ), ebenso befindet sich das B1-Atom, wenn man den Wasserstoffsubstituenten außer Acht lässt, in einer planaren Umgebung ( $\Sigma\angle_{\text{B1}} = 357.5^\circ$ ). Das Wasserstoffatom sitzt über der Ebene, die durch die bicyclischen Ringe aufgespannt wird und bildet mit den beiden Boratomen ein Dreieck (H–B–B) mit spitzen Winkeln von  $45.9(7)^\circ$  (B1–B2–H1) und  $56.1(5)^\circ$  (B2–B1–H1). Zudem ist der B2–B1–C1–Winkel mit  $125.0(6)^\circ$  kleiner als im Edukt **20** (B1–B2–C1  $127.7(2)^\circ$ ). Höchstwahrscheinlich ist dies auf die sterische Wechselwirkung der benachbarten B–Mes und Dip-Einheit des cAACs zurückzuführen. In der NHC-stabilisierten Verbindung **Ia** verhält es sich jedoch genau andersherum (B2–B1–C1: **I**:  $124.4(2)^\circ$ , **Ia**:  $128.1(2)^\circ$ ).<sup>[73]</sup>

Es ist davon auszugehen, dass der Reaktionsmechanismus dem von **I** zu **Ia** entspricht und bei der Reaktion von **20** zu **22** ebenfalls ein Intermediat analog zu **[I]**<sup>†</sup> auftritt. Eine Isolation des borylenartigen Intermediates ist nicht gelungen.

## 5. *Reaktivität von Borverbindungen gegenüber Isonitrilen*

In der Literatur sind bislang nur wenige Beispiele für Monoboran- und Diboran(4)-Isonitril-Reaktionen bekannt.

1963 berichtete *Schuster* über das erste Monoboran-Isonitril-Addukt. Trimethylboran reagiert mit *tert*-Butylisonitril bei tiefen Temperaturen zum entsprechenden Addukt (**Ia**), mit einer C≡N-Streckschwingungsfrequenz von 2247 cm<sup>-1</sup> (freies *t*BuNC: 2140 cm<sup>-1</sup>).<sup>[119]</sup> Wird Verbindung **Ia** für längere Zeit bei Raumtemperatur gelagert, so kommt es zu einer Isomerisierung. Das *t*BuNC insertiert hierbei in eine der Bor–Kohlenstoffbindungen einer der Methylgruppen. Das IR-Spektrum von **Ib** zeigt eine Schwingungsfrequenz bei 1548 cm<sup>-1</sup>, was einer C=N-Doppelbindung entspricht (Abbildung 41).<sup>[120]</sup> Die Gruppe um *Jacobsen* konnte drei weitere Isonitril-Addukte durch die Umsetzung der Lewis-Base (RNC) mit einem Überschuss an Tris(pentafluorphenyl)boran darstellen (**Ila-c**). *Jacobsen et al.* konnten experimentell aber auch durch DFT-Rechnungen zeigen, dass die Koordination eines Isonitrils an die Lewis-Säure (Monoboran) zu einer wesentlichen Erhöhung der C≡N-Bindungsstärke führt. Dies macht sich zum einen in einer Zunahme der C≡N-Schwingungsfrequenz (**Ila**: 2310 cm<sup>-1</sup>, **Ilb**: 2301 cm<sup>-1</sup>, **Ilc**: 2275 cm<sup>-1</sup>, vgl. freies *t*BuNC: 2140 cm<sup>-1</sup>) und zum anderen durch die signifikante Abnahme der C≡N-Bindungslänge (**Ila**: 1.133(3) Å, **Ilb**: 1.136(3) Å, vgl. unkoordinierte aliphatische Isonitrile: 1.145(5) Å) bemerkbar (Abbildung 41).<sup>[121-122]</sup>

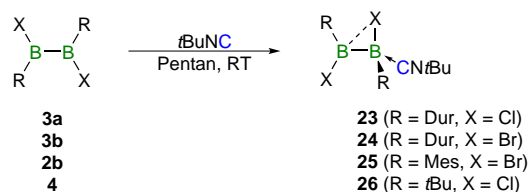


**Abbildung 41:** Reaktivität verschiedener Borverbindungen gegenüber Isonitrilen.

*Braunschweig et al.* publizierten 2015 die Reaktion des Diboracumulens (**III**) mit einem Überschuss an *t*BuNC, hierbei kommt es zur Koordination des Isonitrils an die beiden Borzentren und somit zur Bildung des entsprechenden Bis-Isonitril-Adduktes **IIIa**. Auch das Tetrahalogenboran B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> (**IV**) reagiert mit *t*BuNC zum Bis-Isonitril-Addukt **IVa** (Abbildung 41). Die C≡N-Bindungslängen in **IIIa** betragen 1.200(3) Å und 1.199(3) Å. Diese sind somit deutlich länger als in den Monoboran-Isonitril-Addukten, aber auch im Vergleich zu den C≡N-Bindungslängen von B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>·(*t*BuNC)<sub>2</sub> (**IVa**) (1.135(4) Å, 1.141(4) Å). Die Verlängerung der CN-Bindungslänge kann auf eine Verringerung der Bindungsordnung, was durch eine Besetzung der π\*(C≡N)-Orbitale durch eine B→C≡N-Rückbindung bedingt ist, zurückgeführt werden. Ein weiterer Beleg hierfür ist die deutlich kleinere Streckschwingungsfrequenz von 1932 cm<sup>-1</sup> im Vergleich zu freiem *t*BuNC und den Monoboran-Isonitril-Addukten.<sup>[123]</sup> Eine weitere Diboran(4)-Isonitril-Reaktion stellt die Umsetzung des unsymmetrischen Diborans(4) (Pin)BB(Mes)<sub>2</sub> **D** mit *t*BuNC dar. Diese wurde bereits in *Kapitel 4 der Einleitung* (S. 17f) näher beschrieben.<sup>[42]</sup>

### 5.1 Reaktivität von Diboran(4)-Verbindungen gegenüber Isonitrilen

Die Reaktion eines Äquivalentes an *t*BuNC mit B<sub>2</sub>R<sub>2</sub>X<sub>2</sub> **2/3/4** (R = Mes, Dur, *t*Bu; X = Cl, Br) führt zu den entsprechenden mono-Basen-Addukten. Die Umsetzungen verlaufen in Pentan bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gelagert. Nach Aufarbeitung können die Verbindungen B<sub>2</sub>Dur<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·*t*BuNC **23** und B<sub>2</sub>Dur<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>·*t*BuNC **24** als farblose Feststoffe, B<sub>2</sub>(*t*Bu)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·*t*BuNC **26** als beigefarbener Feststoff in einer Ausbeute von 75%, 74% bzw. 21% isoliert werden. Im Fall von B<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (**2**) (X = Cl, Br) konnte die Adduktbildung (**25**) lediglich für das Brom-substituierte Diboran(4) (**2b**) NMR-spektroskopisch beobachtet werden (Schema 11). Die Addukte **23**, **24** und **26** wurden mittels <sup>1</sup>H-, <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie, sowie **23** und **24** zusätzlich durch eine Elementaranalyse charakterisiert.



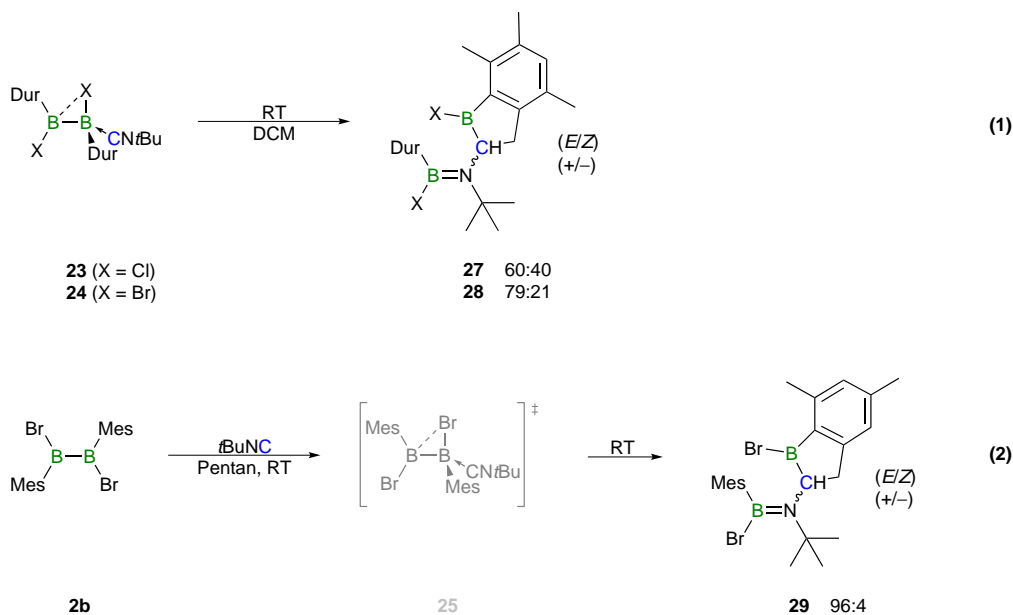
**Schema 11:** Synthese der Diboran(4)-*t*BuNC-Addukte **23–26**.

Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet man für das Basen-stabilisierte, vierfachkoordinierte Boratom ein scharfes, hochfeldverschobenes Signal bei  $\delta = -4.2$  ppm (**23**),  $\delta = -6.3$  ppm (**24**),  $\delta = -6.4$  ppm (**25**) und für **26** bei  $\delta = 6.96$  ppm. Für das zweite Boratom erhält man ein tieffeldverschobenes Signal bei  $\delta = 67.3$  ppm (**23**),  $\delta = 68.6$  ppm (**24**),  $\delta = 64.9$  ppm (**25**) und für **26** bei  $\delta = 70.6$  ppm. Für die Verbindungen **23** und **24** wurden die chemische Verschiebung mittels DFT/GIAO NMR Rechnungen (**23**:  $\delta(^{11}\text{B}) = 70.9$  ppm, **24**:  $\delta(^{11}\text{B}) = 72.2$  ppm) von Dr. W. C. Ewing bestätigt.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen der Isonitril-Addukte konnten nicht angefertigt werden, da diese Verbindungen in Lösung sowie über einer Temperatur von  $-35$  °C für längere Zeit nicht stabil sind. DFT Rechnungen für die Verbindungen **23** und **24** bestätigen jedoch, dass es sich hier um Halogen-verbrückte Addukte, mit einem  $\text{B}_{\text{sp}2}\text{-B}_{\text{sp}3}\text{-X}$  Winkel von  $88.1^\circ$  (**23**) bzw.  $85.6^\circ$  (**24**), handelt.

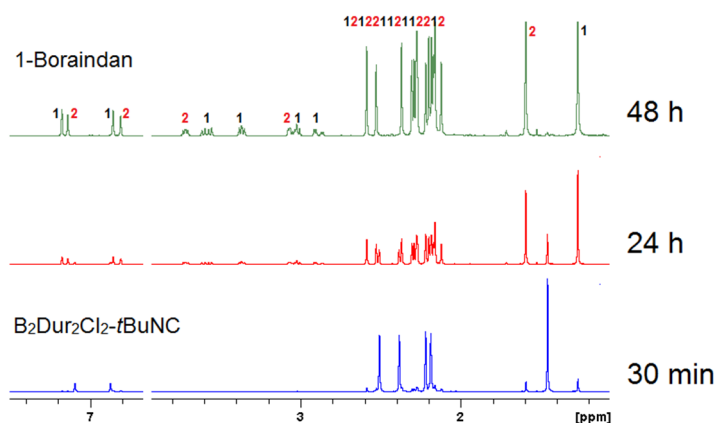
Löst man die Isonitril-Addukte **23** und **24** in Dichlormethan so wird die Bildung einer cyclischen Verbindung, *I*-Boraindan, beobachtet (Schema 12, Gl. 1). Die Reaktion beinhaltet die Spaltung der B–B-Bindung und die Aktivierung einer C–H-Bindung, einer der *ortho*-Methylgruppen eines Durylsubstituenten. Die Reaktionsdauer bei Raumtemperatur beträgt für **23** zwei Tage und für **24** zwei Wochen. Es handelt sich hierbei um eine quantitative Reaktion, gemäß der NMR-Reaktionskontrolle. Beide Verbindungen können nach Aufarbeitung als farblos (**27**) bzw. hellrot (**28**) Feststoff erhalten werden. Bei einer Temperatur von  $40$  °C verkürzt sich die Reaktionsdauer bei beiden Reaktionen auf wenige Stunden. Jedoch werden nun zusätzlich Zersetzungsprodukte, welche nicht näher bestimmt werden konnten, beobachtet. Ausgehend von  $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Br}_2$  (**2b**) konnte ebenfalls das entsprechende *I*-Boraindan **29** synthetisiert werden, wobei bei dieser Reaktion das Isonitril-Addukt lediglich NMR-spektroskopisch beobachtet werden konnte (Schema 12, Gl. 2). Die Reaktionsdauer beträgt hier ebenfalls zwei Wochen. Die Verbindung **29** kann in Form farbloser Kristalle, geeignet für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, in einer Ausbeute von 42% erhalten werden. Die *I*-Boraindane **27–29** wurden mittels  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie, sowie durch eine Elementaranalyse charakterisiert.

Über die Verbindungsklasse der Boraindane wurde erstmals 1959 von Köster und Reinert berichtet. Diese beobachteten, dass sich Aryl(alkyl)borane und Aryl(cycloalkyl)borane beim Erhitzen in Bor-Heterocyclen, wie *I*-Boraindane und *I*-Boratetraline, umwandeln.<sup>[124-126]</sup>



**Schema 12:** Synthese der *I*-Boraindane **27**–**29**.

Eine genaue Analyse der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektroskopischen Parameter bestätigt für diese Verbindungen das Vorliegen von *E/Z* Isomeren. Im  $^1\text{H}$ -NMR werden für die  $\text{CH}_2$ -Gruppe in 3-Position des *I*-Boraindans vier Multipletts und für die chirale  $\text{CH}$ -Gruppe zwei Multipletts detektiert. Die erhaltenen  $^1\text{H}$ -NMR-Signale können eindeutig den verschiedenen Isomeren zugeordnet werden (Abbildung 42). Das relative Verhältnis der *E/Z* Isomere wurde durch Integration der Methylprotonen der *tert*-Butylgruppe bestimmt (**27**: 60:40, **28**: 79:21, **29**: 96:4).



**Abbildung 42:** Zeitabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der intramolekularen Cyclisierungsreaktion von  $\text{B}_2\text{Dur}_2\text{Cl}_2\text{-}t\text{BuNC}$  **24** zu dem *E/Z* Isomerengemisch des *I*-Boraindans **27**. Die Signale der beiden Isomere sind mit **1** bzw. **2** gekennzeichnet.

Um das Vorliegen der beiden Isomere zu bestätigen, wurde für Verbindung **27** zum einen eine Hochtemperatur-Messreihe (RT bis  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ) durchgeführt. Ziel hierbei war die Umwandlung der beiden Isomere ineinander, unter Trennung der  $\text{B}=\text{N}$ -Doppelbindung. Die Umwandlung

konnte jedoch auch bei 100 °C nicht beobachtet werden. Zum anderen wurde ein  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY-NMR-Korrelationsspektrum der Verbindung angefertigt. Hier wird für eines der Isomere eine Kopplung zwischen den Methylprotonen der *tert*-Butylgruppe und den *ortho*-Methylprotonen des Durylsubstituenten detektiert (Abbildung 43).

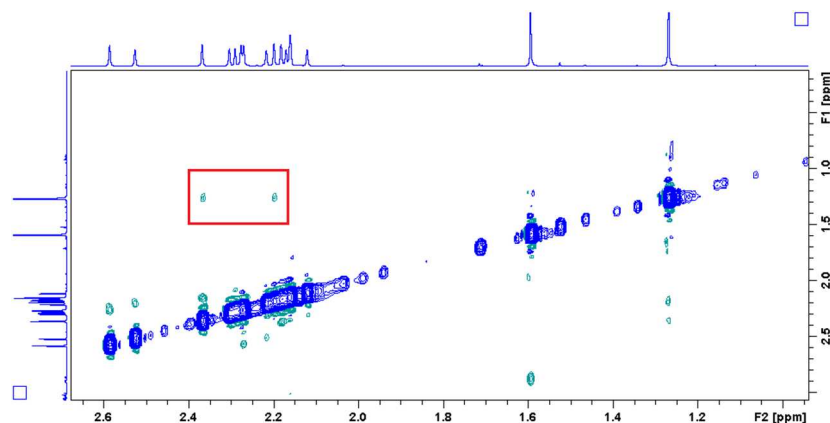
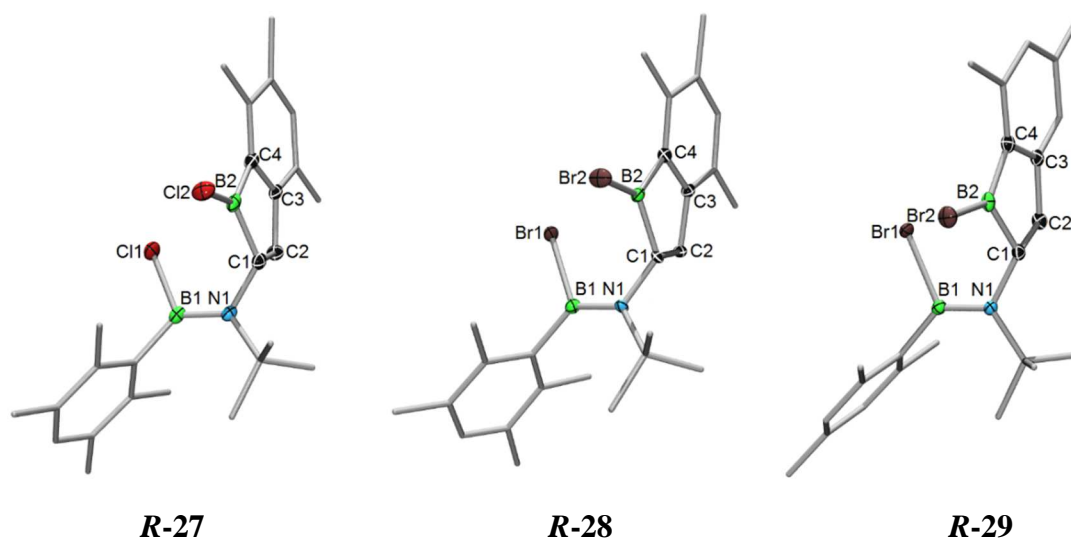


Abbildung 43:  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY-NMR-Korrelationsspektrum von **27**.

Das  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt für **27** ein breites Signal bei  $\delta = 65.0$  ppm (*BNtBu*) und ein scharfes Singulett bei  $\delta = 38.8$  ppm (*BCH*) für das Duryl- und CH-gebundene Boratom (**28**:  $\delta(^{11}\text{B}) = 65.2, 55.9$  (*BNtBu*),  $38.0$  (*BCH*) ppm; **29**:  $\delta(^{11}\text{B}) = 56.0.0$  (*BNtBu*),  $37.3$  (*BCH*) ppm).

Die bicyclische Natur der *I*-Boraindane wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen bestätigt. Geeignete Kristalle von **R-27** und **R-28** konnten durch Kristallisation bei  $-35$  °C aus einer gesättigten  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -Lösung erhalten werden. Das Isomer **R-27** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Isomere **R-28** und **R-29** in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  (Abbildung 44, Tabelle 6). Das charakteristische Merkmal dieser Molekülstrukturen ist die B=N-Doppelbindung, welche sich auch im Auftreten der *E/Z* Isomerie widerspiegelt. Die Kristallstrukturanalyse von **R-27**, **R-28** und **R-29** ergibt B1–N1-Bindungslängen von  $1.389(4)$  Å,  $1.382(4)$  Å bzw.  $1.382(3)$  Å.<sup>[127]</sup> Die B2–C1- bzw. B2–C4-Abstände liegen mit  $1.585(4)$  Å bzw.  $1.542(2)$  Å für **R-27**, mit  $1.570(5)$  Å bzw.  $1.547(5)$  Å für **R-28** und mit  $1.578(3)$  Å bzw.  $1.530(3)$  Å für **R-29** in dem zu erwartendem Bereich für *I*-Boraindane (B2–C1  $1.583(3)$  Å, B2–C4  $1.546(3)$  Å).<sup>[128]</sup>



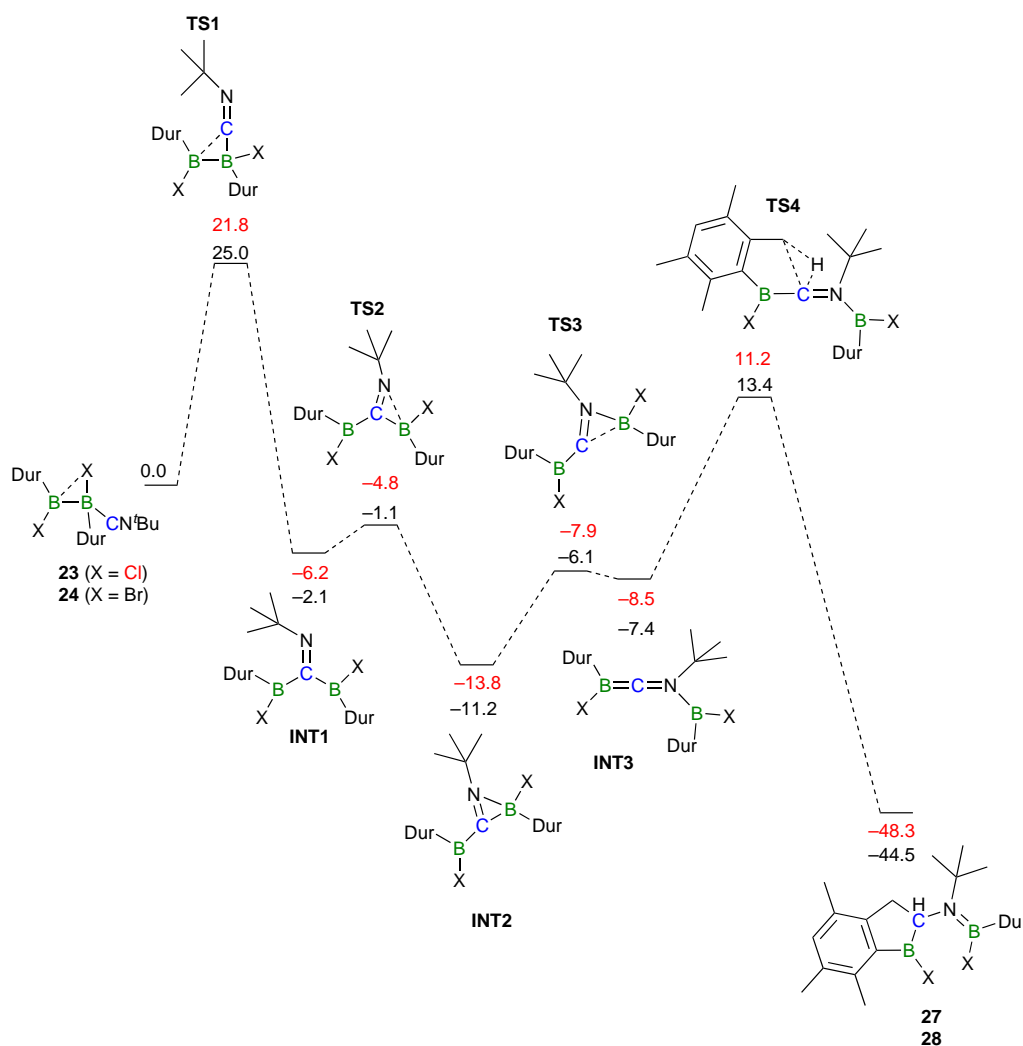


**Abbildung 44:** Molekülstruktur der *I*-Boraindane **R-27** (links), **R-28** (Mitte) und **R-29** (rechts) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. **R-28** enthält zudem ein Molekül Dichlormethan in der asymmetrischen Einheit. Das Lösungsmittelmolekül sowie die Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] sind in Tabelle 6 angegeben.

**Tabelle 6:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für die *I*-Boraindane **R-27**, **R-28** und **R-29**.

d [Å]	<b>R-27</b>	<b>R-28</b>	<b>R-29</b>	a [°]	<b>R-27</b>	<b>R-28</b>	<b>R-29</b>
<b>B1–N1</b>	1.389(4)	1.382(4)	1.382(3)	<b>B1–N1–C1</b>	118.7(2)	119.8(3)	119.81(14)
<b>N1–C1</b>	1.486(3)	1.490(4)	1.486(2)	<b>C4–B2–C1</b>	107.5(2)	107.5(3)	107.88(15)
<b>B2–C1</b>	1.585(4)	1.570(5)	1.578(3)	<b>C4–B2–Cl2/Br2</b>	129.7(2)	130.9(3)	128.57(14)
<b>B2–C4</b>	1.542(4)	1.547(5)	1.530(3)	<b>C4–C3–C2</b>	113.8(2)	114.1(3)	113.64(15)
<b>C4–C3</b>	1.412(3)	1.411(5)	1.412(3)	<b>C2–C1–B2</b>	103.7(2)	104.2(3)	103.41(14)
<b>C1–C2</b>	1.545(4)	1.548(4)	1.551(2)	<b>C3–C2–C1</b>	105.3(2)	104.9(3)	105.47(14)
<b>C3–C2</b>	1.515(3)	1.513(4)	1.510(2)	<b>C3–C4–B2</b>	106.4(2)	106.1(3)	106.58(15)

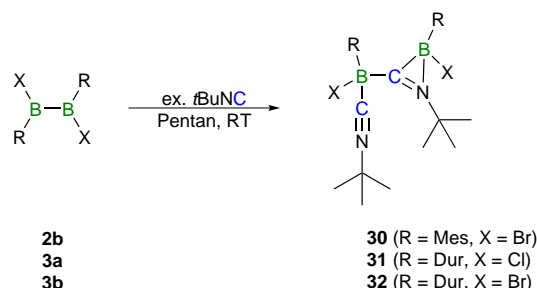
Yamashita *et al.* berichteten kürzlich über die Reaktion des unsymmetrischen Diborans(4) (Pin)BB(Mes)<sub>2</sub> (**D**) in mit einem Äquivalent an *t*BuNC. In diesem Fall kommt es nicht zur Bildung des *I*-Boraindans sondern zur Bildung des 2-Boraindans. Die Reaktion von **D** mit einem Äquivalent an Isonitril führt hier sowohl zur B–B-, als auch zur C≡N-Bindungsspaltung.<sup>[42]</sup> Aufgrund des unterschiedlichen Reaktionsverhaltens von symmetrischen vs. unsymmetrischen Diboranen(4) wurden in Zusammenarbeit mit *Dr. C. W. Ewing* DFT Rechnungen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus durchgeführt (Abbildung 45).



**Abbildung 45:** Reaktionsverlauf der Cyclisierungsreaktion von  $\text{B}_2\text{Dur}_2\text{Cl}_2\cdot t\text{BuNC}$  **23** bzw.  $\text{B}_2\text{Dur}_2\text{Br}_2\cdot t\text{BuNC}$  **24** zu den *I*-Boraindanen **27** bzw. **28**. Die Geometrieoptimierung wurde mit dem B3LYP/6-322G(d) Funktional durchgeführt. Dargestellte Energiedifferenzen ( $\Delta G$ -Energien in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  bei 298.15 K) sind relativ zu **23** und **24** für die chlorierten bzw. bromierten Produkte angegeben.

Im ersten Schritt kommt es zur Isonitril-Addukt Bildung (**23**, **24**). Anschließend insertiert das Isonitril in die B–B-Bindung des Diborans(4). Es bildet sich ein Bis(boryl)imin (INT1). An dieser Stelle führt die Nähe des Lewis-basischen Stickstoffs des Isonitrils zu den Lewis-aciden Boratom zur Bildung eines dreigliedrigen Rings (INT2) am lokalen Energieminimum (X = Cl:  $-13.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , X = Br:  $-11.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Anschließend kommt es zur Ringöffnung und eine lineare Verbindung (INT3) mit einem sehr reaktiven Kohlenstoffatom bildet sich. Im letzten Schritt kommt es *via* C–H-Aktivierung einer Methylgruppe des Durylsubstituenten zur Bildung des *I*-Boraindans.

Dieser Reaktionsverlauf wird experimentell durch die Isolation zweier Intermediate unterstützt. Die Additionsreaktion mit mehr als einem Äquivalent an Isonitril führt nicht zum Bis-Basen-Addukt sondern zum Abfang des dreigliedrigen Ringes (INT2, **31**) am lokalen Minimum (Schema 13).

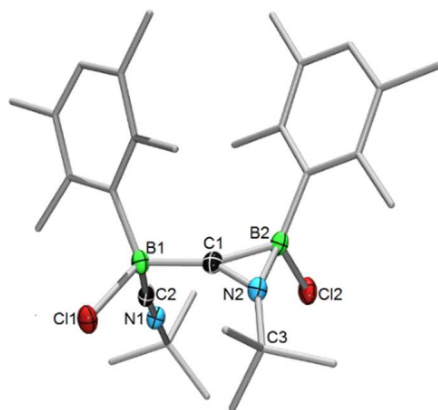


**Schema 13:** Synthese von **30–32**.

Die Reaktion von B<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (**2b**), B<sub>2</sub>Dur<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**3a**) und B<sub>2</sub>Dur<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (**3b**) mit einem Überschuss an *t*BuNC verläuft in Pentan bei Raumtemperatur innerhalb von fünf Stunden, wobei Verbindung **30** und **31** als farblose Feststoffe, **32** als hellroter Feststoff in einer Ausbeute von 18%, 26% und 37% erhalten werden. Die Umsetzung resultiert in der Bildung der Diastereomere *R,R*-**30** und *S,S*-**30** (*R,R*-**31**, *S,S*-**31**; *R,R*-**32**, *S,S*-**32**). Diese liegen für **31** im relativen Verhältnis 1:1 vor (**30**: 2.25:1; **32**: 5:1). Die Verbindungen **30** und **32** wurde mittels <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie und einer Elementaranalyse, **30** zusätzlich durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie, charakterisiert. **31** wurde mittels <sup>1</sup>H-, <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie, sowie einer Elementaranalyse charakterisiert.

Im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum werden für die Verbindungen **30** und **32** jeweils zwei Signale erhalten. Die Resonanz des Ring-gebundenen Boratoms wird bei δ = -10.4 ppm für **30** bzw. bei δ = -10.1 ppm für **32** detektiert. Für das zweite Boratom (*Bt*BuNC) wird eine Resonanz bei δ = -14.1 ppm (**30**) bzw. δ = -13.6 ppm (**32**) beobachtet. Im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum für Verbindung **31** wird lediglich ein breites Singulett bei δ = -9.1 ppm detektiert (DFT/GIAO NMR Berechnungen von Dr. W. C. Ewing: δ(<sup>11</sup>B) = -9.2 (B2), -11.2 (B1) ppm). Dies kann auf eine zufällige Überlagerung der beiden zu erwartenden Signale zurückgeführt werden.

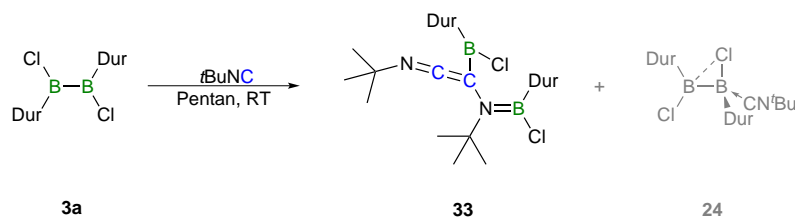
Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten nur für **31** durch Kristallisation bei -35 °C aus einer Pentan-Lösung erhalten werden. **31** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c* in Form farbloser Kristalle (Abbildung 46).

***R,R*-31**

**Abbildung 46:** Molekülstruktur von ***R,R*-31** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für ***R,R*-31**: B1–C1 1.611(2), B2–C1 1.580(2), N2–C1 1.283(2), B2–N2 1.548(2), B1–C11 1.614(3), B2–Cl2 1.8972(19), B1–C2 1.624(3), B1–C2–N1 173.32(17), B1–C1–B2 149.28(15), B2–C1–N2 64.52(12), C1–N2–B2 67.07(12), N2–B2–C1 48.40(10), C1–N2–C3 133.92(14).

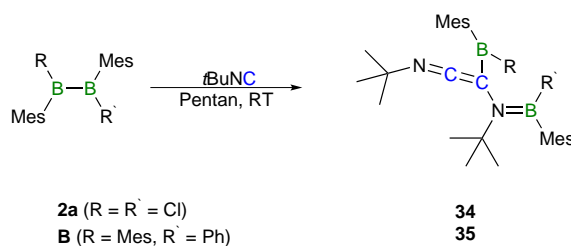
Der C1–N2-Abstand im Dreiring liegt mit 1.283(2) Å im erwartenden Bereich für C=N-Doppelbindungen und es kommt zur Aufhebung der linearen Ausrichtung der *tert*-Butylgruppe mit einem Winkel von 133.92(14)° (C1–N2–C3).<sup>[127]</sup> Die B–C-Bindungen liegen mit 1.611(2) Å (B1–C1) und 1.580(2) Å (B2–C1) im Bereich für B–C-Einfachbindungen von Verbindungen mit einer ähnlichen Ligandenumgebung.<sup>[129-130]</sup> Die B2–N2-Bindungslänge beträgt 1.548(2) Å und liegt damit im erwarteten Bereich (R<sub>3</sub>B–NR<sub>3</sub>: 1.542–1.754 Å).<sup>[131-132]</sup> Obwohl eine Isolation dieses Intermediates (**31**) möglich war, beobachtet man bei Raumtemperatur innerhalb von drei Tagen die Weiterreaktion zum entsprechenden *I*-Boraindan (**27**), unter Abspaltung der am B1-Atom gebundenen *t*BuNC-Gruppe, aufgrund der geringen Bindungsstärke der dativen B1–C2-Bindung. Bestätigt wird dies durch die berechnete Bindungsbildungsenergie von lediglich –5.3 kJ·mol<sup>–1</sup> (*Dr. W. C. Ewing*).

Auch war es möglich die „lineare“ Spezies (INT3) durch Abfangen mit einem weiteren Äquivalent an Isonitril zu isolieren. Durch die Koordination des zweiten Moleküls *t*BuNC kommt es zur Aufhebung der Linearität. Verbindung **33** kann selektiv bereits bei der Synthese des mono-Isonitril-Adduktes als Nebenprodukt in Form farbloser Kristalle, geeignet für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, in einer Ausbeute von 25%, erhalten werden (Schema 14). **33** wurde mittels <sup>1</sup>H-, <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie, sowie durch eine Elementaranalyse charakterisiert.



**Schema 14:** Synthese des zweiten Intermediates **33** durch Abfang mit einem zweiten Äquivalent an *t*BuNC.

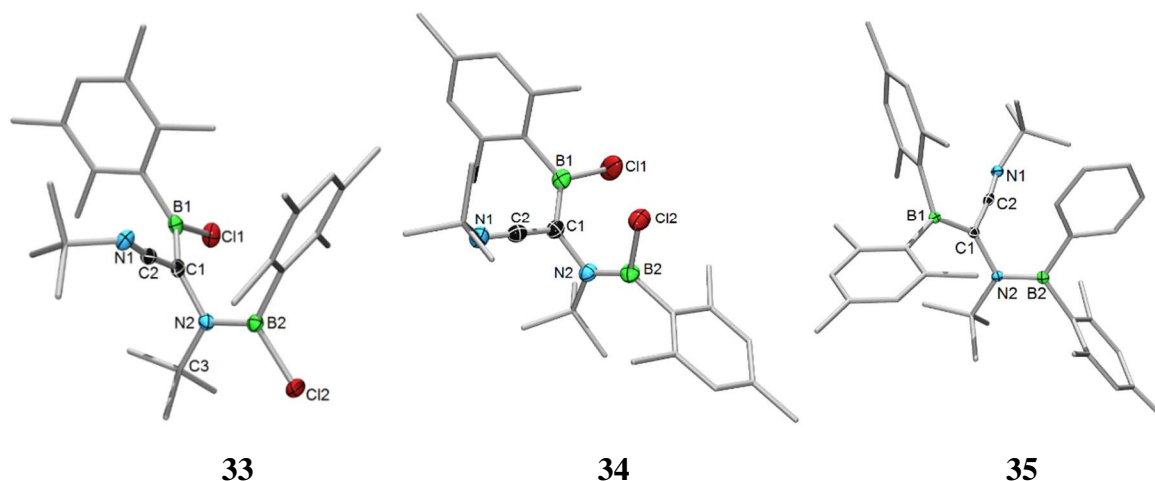
Auch das Diboran(4) **2a** sowie das unsymmetrische Diboran(4) **B** wurden mit *t*BuNC umgesetzt. Bei beiden Reaktionen konnten weder die entsprechenden Isonitril-Addukte noch die Boraindane erhalten werden. Die Reaktionen bleiben auf der Stufe des zweiten „Intermediates“ stehen. Die Verbindungen **34** und **35** können in Form farbloser Kristalle, geeignet für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, in einer Ausbeute von 40% bzw. 18% erhalten werden (Schema 15). **34** und **35** wurden mittels  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie, sowie **34** durch eine Elementaranalyse und **35** durch Massenspektroskopie charakterisiert.



**Schema 15:** Synthese von **34** und **35**.

Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird für die Verbindung **33** ein breites Singulett bei  $\delta = 60.5$  ppm (BN) und ein scharfes Singulett bei  $\delta = 40.7$  ppm (BC) detektiert (**34**:  $\delta(^{11}\text{B}) = 61.4$  (BC), 40.8 (BN) ppm; **35**:  $\delta(^{11}\text{B}) = 44.4$  (BC), 29.0 (BN) ppm).

**33**, **34** und **35** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Abbildung 47, Tabelle 7). Der C1–N2-Abstand für **33** liegt mit 1.463(2) Å (**34**: 1.465(2) Å, **35**: 1.4763(19) Å) im Bereich für C–N-Einfachbindungen und es kommt ebenso wie bei Verbindung **31** zur Aufhebung der linearen Ausrichtung der *tert*-Butylgruppe des Isonitrils mit einem C1–N2–C3-Winkel von 117.01(12)° für **33** (**34**: 113.23(14)°, **35**: 115.18(11)°).<sup>[127]</sup> Die B1–C1-Abstand in **33** ist 1.504(3) Å (**34**: 1.503(3) Å, **35**: 1.525(2) Å). Die B2–N2-Bindung beträgt 1.397(2) Å (**33**) und liegt damit im Bereich einer B=N-Doppelbindung (**34**: 1.394(3) Å, **35**: 1.418(2) Å).<sup>[31]</sup>



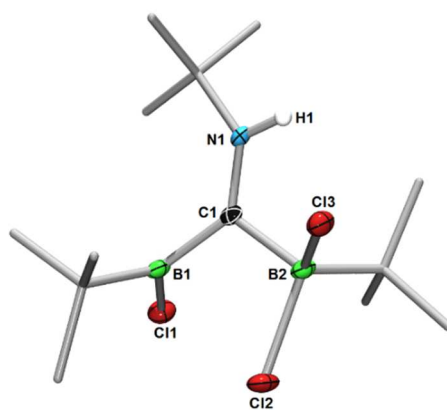
**Abbildung 47:** Molekülstruktur von **33–35** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die asymmetrische Einheit von **33** beinhaltet zwei unabhängige Moleküle, die sich nur marginal unterscheiden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **33–35** sind in Tabelle 7 angegeben.

Die C1–C2-Bindung liegt mit 1.352(2) Å für **33** (**34**: 1.345(3) Å, **35**: 1.359(2) Å) im Bereich für C=C-Doppelbindungen. Die C2–N1-Bindung in **33** liegt mit 1.188(2) Å (**34**: 1.191(3) Å, **35**: 1.187(2) Å) im Bereich zwischen einer C=N-Doppel- bzw. C≡N-Dreifachbindung.<sup>[127]</sup> Auch hier wird die lineare Ausrichtung der *tert*-Butylgruppe aufgehoben (C2–N1–C4: **33**: 132.06(14)°, **34**: 132.0(2)°, **35**: 137.34(14)°). Der C1–C2–N1-Winkel beträgt annähernd 180° (**33**: 172.98(17)°, **34**: 173.16(19)°, **35**: 172.35(16)°).

**Tabelle 7:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **33**, **34** und **35**.

d [Å]	<b>33</b>	<b>34</b>	<b>35</b>	a [°]	<b>33</b>	<b>34</b>	<b>35</b>
<b>B1–C1</b>	1.504(3)	1.503(3)	1.525(2)	<b>B1–C1–C2</b>	114.13(14)	114.39(16)	113.24(13)
<b>C1–C2</b>	1.352(2)	1.345(3)	1.359(2)	<b>C1–C2–N1</b>	172.98(17)	173.16(19)	172.35(16)
<b>C2–N1</b>	1.188(2)	1.191(3)	1.187(2)	<b>C1–N2–B2</b>	115.51(13)	118.90(15)	119.87(12)
<b>C1–N2</b>	1.463(2)	1.465(2)	1.4763(19)	<b>C1–N2–C3</b>	117.01(12)	113.23(14)	115.18(11)
<b>N2–B2</b>	1.397(2)	1.394(3)	1.4.18(2)	<b>C2–N1–C4</b>	132.06(15)	132.0(2)	137.34(14)

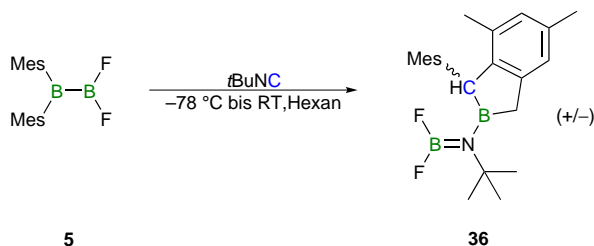
Bei Kristallisationsversuchen des Adduktes  $B_2(tBu)_2Cl_2 \cdot tBuNC$  **26** konnten Kristalle des Bis(boryl)imins  $[Cl tBuB(tBuCNH)B tBuCl_2]$  (**26a**) erhalten werden, welches ebenfalls ein Intermediat (INT1) bei der Cyclisierung zum *I*-Boraindan darstellt. Allerdings kam es hier während der Kristallisation in der Glovebox bei einer Temperatur von  $-35$  °C zu Addition von HCl. **26a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  (Abbildung 48).



**26a**

**Abbildung 48:** Molekülstruktur von **26a** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **26a**: B1–C1 1.590(2), B2–C2 1.645(2), B2–Cl3 1.584(2), B2–Cl3 1.8975(19), B1–Cl1 1.6547(18), C1–N1 1.2878(19), N1–H1 0.8800, B1–C1–B2 114.25(12), Cl2–B2–Cl3 107.40(9), C1–N1–H1 113.2.

Die Reaktion eines Äquivalentes an *t*BuNC mit dem *1,1*-substituierten Diboran(4) F<sub>2</sub>BB(Mes)<sub>2</sub> (**5**) führt in einer intramolekularen Cyclisierungsreaktion zu dem 2-Boraindan **36**. Die Umsetzung verläuft in Hexan bei –78 °C. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung kann **36** als hellroter Feststoff in einer Ausbeute von 36% isoliert werden (Schema 16). Das Boraindan **36** wurde mittels <sup>1</sup>H-, <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-, <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie, sowie durch eine Elementaranalyse charakterisiert. Aufgrund der sehr schnellen intramolekularen Cyclisierungsreaktion war eine Isolierung des mono-Basen-Adduktes bzw. der Intermediate nicht möglich.

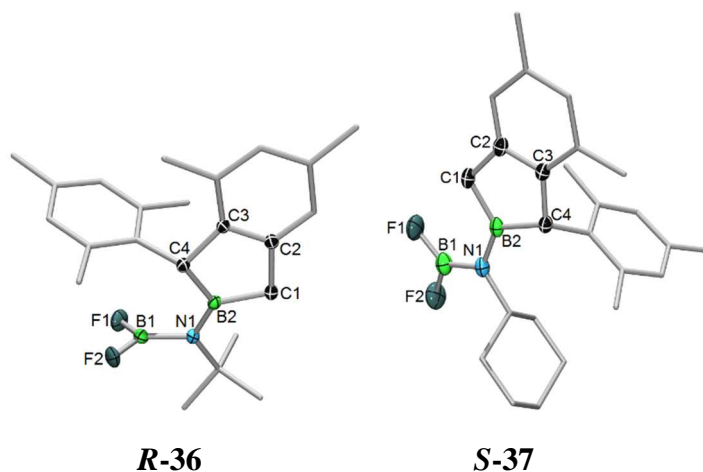


**Schema 16:** Synthese des 2-Boraindans **36** ausgehend von F<sub>2</sub>BB(Mes)<sub>2</sub> (**5**).

Im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum wird ein Signal bei  $\delta = 58.5$  ppm für das CH<sub>2</sub>- und CH-gebundene Boratom und eines bei  $\delta = 18.2$  ppm für das Fluor-substituierte Boratom detektiert. Das

$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **36** ist im Vergleich zu den Spektren der *l*-Boraindane aufgrund der fehlenden *E/Z*-Isomerie deutlich einfacher. Für die diastereotopen Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe in 3-Position des 2-Boraindans werden zwei Dubletts bei  $\delta = 2.73$  und  $\delta = 2.58$  ppm beobachtet. Um den Verlauf der Reaktion und somit die Bildung des 2-Boraindans im Fall des unsymmetrischen Diborans(4) zu bestätigen wurde **5** auch mit einem Äquivalent Cyclohexylisonitril (CyNC) umgesetzt. Auch hier kommt es zur Bildung eines 2-Boraindans (**37**). Dieses wurde lediglich mittels  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert, da eine Isolation bislang nicht gelungen ist. Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden zwei Signale bei  $\delta = 65.3$  ppm (*BC*) und bei  $\delta = 19.1$  ppm (*BF*) detektiert.

Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können von **36** und **37** durch Abdampfen einer Pentan-Lösung bei Raumtemperatur in einer Glovebox erhalten werden. **36** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ , **37** in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  in Form farbloser Kristalle (Abbildung 49, Tabelle 8).



**Abbildung 49:** Molekülstruktur von **R-36** und **S-37** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoiden der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **R-36** und **S-37** sind in Tabelle 8 angegeben.

Im Gegensatz zu den *l*-Boraindanen liegt bei den 2-Boraindanen **R-36** und **S-37** keine B=N-Doppelbindung vor. Die Kristallstrukturanalyse der 2-Boraindane ergibt B1–N1-Bindungslängen von 1.441(4) Å (**R-36**) bzw. 1.420(2) Å (**S-37**). Diese liegen somit im Bereich zwischen B–N-Einfachbindung und B=N-Doppelbindungen. Die B2–C1- bzw. B2–C4-Abstände liegen mit 1.607(4) Å bzw. 1.587(4) Å für **R-36** und mit 1.615(23) Å bzw. 1.581(3) Å



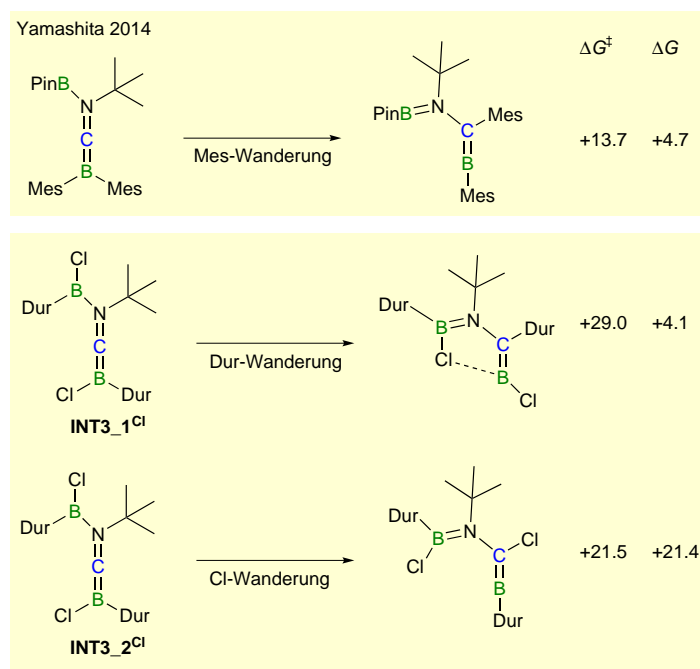
für **S-37** in dem zu erwartendem Bereich für 2-Boraindane (B2–C1 1.626(4) Å, B2–C4 1.591(4) Å).

**Tabelle 8:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **R-36** und **S-37**.

d [Å]	<b>R-36</b>	<b>S-37</b>	a [°]	<b>R-36</b>	<b>S-37</b>
<b>B1–N1</b>	1.441(4)	1.420(2)	<b>B2–N1–B1</b>	117.7 (2)	122.0 (2)
<b>B2–N1</b>	1.409(3)	1.425(2)	<b>C1–B2–C4</b>	107.5(2)	108.5 (1)
<b>B1–F1</b>	1.322(3)	1.323(3)	<b>C2–C3–C4</b>	112.4(2)	113.1(1)
<b>B2–C4</b>	1.607(4)	1.615(23)	<b>C2–C1–B2</b>	103.2(2)	103.5(1)
<b>B2–C1</b>	1.587(4)	1.581(3)	<b>C3–C2–C1</b>	113.0(2)	113.1(2)
<b>C4–C3</b>	1.534(3)	1.534(2)	<b>C3–C4–B2</b>	102.0(2)	101.7(1)
<b>C1–C2</b>	1.510(3)	1.510(2)			
<b>C3–C2</b>	1.399(3)	1.400(2)			

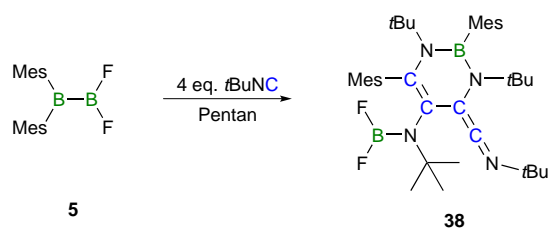
Bei der Umsetzung des *1,1*-substituierten Diborans(4) **5** mit Isonitril kommt es, wie es bereits von *Yamashita et al.* für das Diboran(4) (Pin)BB(Mes)<sub>2</sub> **D** berichtet wurde, sowohl zur B–B- als auch zur C≡N-Bindungsspaltung und somit zur Bildung eines 2-Boraindans.<sup>[42]</sup> Die Isonitrileinheit bleibt hier, im Gegensatz zu den *1*-Boraindanen, nicht erhalten. Der Unterschied im Reaktionsmechanismus des *1,2*-substituierten Diborans(4) gegenüber dem *1,1*-substituierten Diboran(4) zeigt sich in der Weiterreaktion des linearen, carbenartigen Intermediates INT3 (Abbildung 50). Im Fall des symmetrischen Diborans(4) kommt es durch das sp-hybridisierte Kohlenstoffatom *via* C–H-Aktivierung einer Methylgruppe des Durylsubstituenten zur Bildung des *1*-Boraindans. Im Gegensatz hierzu kommt es für das unsymmetrische Diboran(4) **D** zu einer Wanderung eines Mesitylsubstituenten und somit zur Bildung des 2-Boraindans. Dieser Mechanismus wurde durch DFT-Rechnungen der Gruppe um *Yamashita* bestätigt. Rechnungen von *Dr. W. C. Ewing* haben gezeigt, dass im Fall des symmetrischen Diborans B<sub>2</sub>Dur<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**3a**) die Wanderung des Durylsubstituenten auf das sp-hybridisierte Kohlenstoffatom eine Aktivierungsenergie von 29.0 kcal·mol<sup>-1</sup> benötigt (Abbildung 50, Mitte). Diese liegt somit um 8.2 kcal·mol<sup>-1</sup> höher als die Aktivierungsenergie der C–H-Aktivierung (Abbildung 45). Die Aktivierungsenergie für die Wanderung eines Chloratoms ist mit 21.5 kcal·mol<sup>-1</sup> niedriger (Abbildung 50, unten), jedoch besitzt das daraus resultierende Zwischenprodukt eine deutlich höhere Energie als INT3\_1<sup>Cl</sup> (21.4 kcal·mol<sup>-1</sup>)

und eine minimal geringere Energie als INT3\_2<sup>Cl</sup>, was eine Gleichgewichtsreaktion in INT3 bedingen würde. Im Gegensatz dazu kommt es bei der Reaktion der symmetrischen Diborane(4) zu einem exergonen, irreversiblen Reaktionsschritt, der in der Bildung der *l*-Boraindane endet (Abbildung 45). Hieraus ergibt sich, dass im Fall des symmetrischen Diborans(4) eine Wanderung einer Arylgruppe bzw. eines Halogens nicht begünstigt ist.



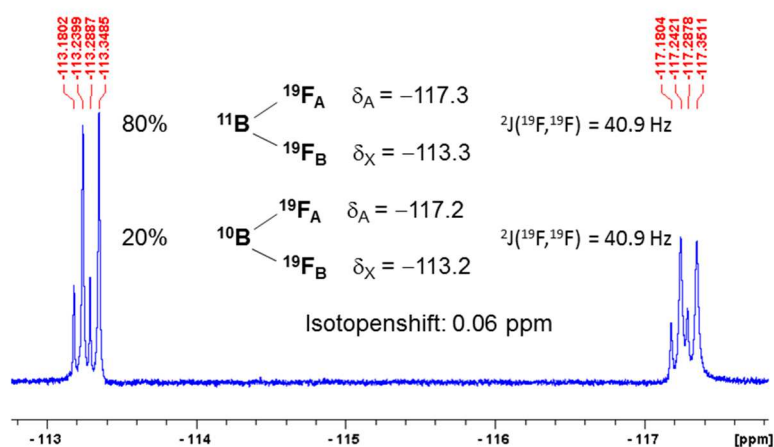
**Abbildung 50:** Energetische Erklärung der mechanistischen Unterschiede der Cyclisierungsreaktion von (Pin)BB(Mes)<sub>2</sub> (**D**) und B<sub>2</sub>Dur<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**3a**) ( $\Delta G^\ddagger$  und  $\Delta G$  in kJ·mol<sup>-1</sup>).

Die Additionsreaktion mit vier Äquivalenten an *t*BuNC führt zur Bildung der cyclischen Verbindung **38**. Die Reaktion verläuft in Pentan bei -35 °C. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung kann **38** in Form hellgelber Kristalle, geeignet für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, in einer Ausbeute von 12% isoliert werden (Schema 17). Die cyclische Verbindung **36** wurde mittels <sup>1</sup>H-, <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-, <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie, sowie durch eine Elementaranalyse charakterisiert.



**Schema 17:** Synthese der cyclischen Verbindung **38**.

Das  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt für Verbindung **38** ein breites Signal bei  $\delta = 33.2$  ppm (BN) und ein scharfes Signal bei  $\delta = 18.8$  ppm (BF). Im  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden für die Verbindung zwei Dubletts bei  $\delta = -113.29$  ppm und  $\delta = -117.18$  ppm mit einer Kopplungskonstanten von 40.9 Hz detektiert. Das Interessant hier ist, dass ebenfalls die  $^{10}\text{B}$ -Spezies beobachtet wird. Auch für diese werden zwei Dubletts bei  $\delta = -113.13$  ppm und  $\delta = -117.13$  ppm mit einer Kopplungskonstante von 40.9 Hz erhalten. Der Isotopenshift beträgt 0.06 ppm (Abbildung 51).

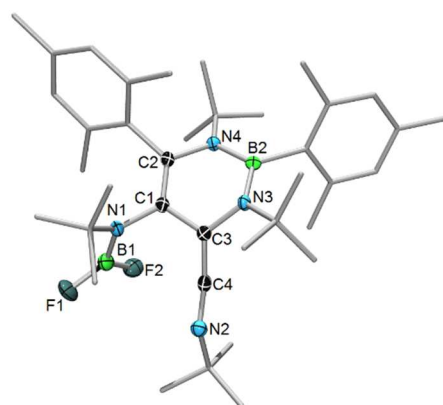


**Abbildung 51:**  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR der cyclischen Verbindung **38**.

Die cyclische Verbindung **38** ist aus vier einzelnen Isonitrilen, welche „Kopf-zu-Kopf“ an den jeweiligen Kohlenstoffatomen miteinander verbunden sind, aufgebaut. Die Bor-Mesityl-Einheit trägt einen chelatisierenden „Nacnac“-Liganden. Ähnliche Verbindungen mit einem  $\beta$ -Diketiminato-Liganden wurden bereits in *Kapitel 3.2 der Ergebnisse und Diskussion* (S. 41f) beschrieben.

**38** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  (Abbildung 52). Die Kristallstrukturanalyse ergibt eine B1–N1-Bindungslänge von 1.389(3) Å, welche im Bereich für B=N-Doppelbindungen liegt. Die C1–C2- sowie die C3–C4-Bindungslänge liegen mit

1.345(3) Å und 1.333(3) Å im Bereich für C=C-Doppelbindungen. Die C3–C1-Bindungslänge ist 1.458(3) Å.<sup>[127]</sup> Die C–C-Bindungslängen liegen im erwartenden Bereich für einen chelatisierenden Liganden.<sup>[116]</sup> Die B1–N3- bzw. B1–N4-Abstände sind mit 1.447(3) Å und 1.443(3) Å im erwartenden Bereich für B–N-Einfachbindungen. Der N4–B2–N3-Bindungswinkel ist 116.90(17)°. Die (R)NB(Mes)N(R)-Einheit befindet sich in einer planaren Anordnung. Die erhaltenen Bindungslängen und –winkel liegen alle im zu erwartenden Bereich für Borverbindungen mit einem „Nacnac“-Liganden als Rückgrat.<sup>[115-116]</sup>

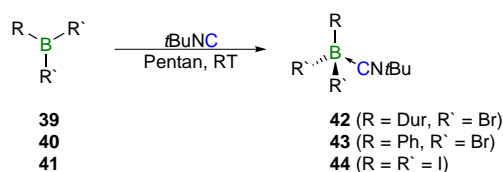


38

**Abbildung 52:** Molekülstruktur von **38** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoiden der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **38**: B1–N1 1.389(3), N1–C1 1.447(2), C1–C2 1.345(3), C2–N4 1.453(2), N4–B2 1.447(3), B2–N3 1.443(3), N3–C3 1.427(2), C3–C1 1.458(3), C3–C4 1.333(3), C4–N2 1.224(2), C3–C1–C2 119.12(17), N4–B2–N3 116.90(17), C3–C4–N2 163.50(19).

## 5.2 Darstellung von Isonitril-Monoboran-Addukten

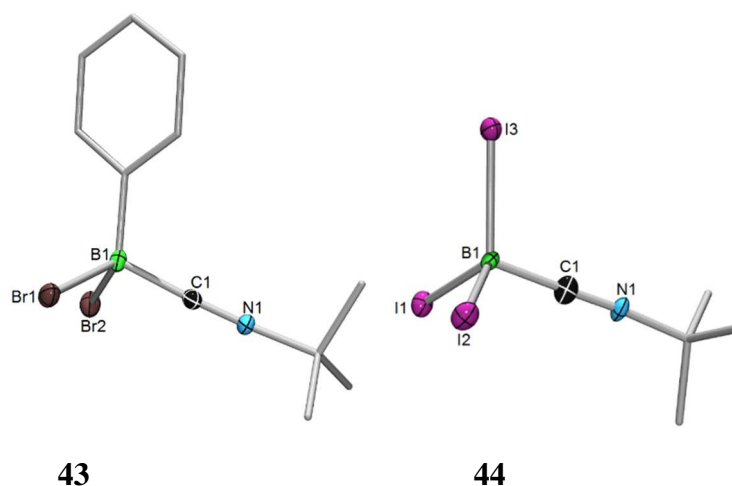
Die Reaktion eines Äquivalentes an *t*BuNC mit RBBR<sub>2</sub> (**39**: R = Dur, **40**: R = Ph) und BI<sub>3</sub> (**41**) führt zu den entsprechenden mono-Basen-Addukten. Die Umsetzungen verlaufen in Pentan bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden. Nach Aufarbeitung können die Verbindungen DurBBR<sub>2</sub>·*t*BuNC **42** und PhBBR<sub>2</sub>·*t*BuNC **43** als farblose Feststoffe, BI<sub>3</sub>·*t*BuNC **44** als beigefarbener Feststoff in einer Ausbeute von 78%, 60% bzw. 78% isoliert werden (Schema 18). Die Addukte **42**, **43** und **44** wurden mittels <sup>1</sup>H-, <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR- und IR-Spektroskopie, sowie zusätzlich durch eine Elementaranalyse charakterisiert. Ähnlich wie das Boran BI<sub>3</sub> ist das Addukt **44** lichtempfindlich.



**Schema 18:** Synthese der Monoboran-*t*BuNC-Addukte **42–44**.

Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet man für das Basen-stabilisierte, vierfachkoordinierte Boratom ein scharfes, hochfeldverschobenes Signal bei  $\delta = -14.4$  ppm (**42**),  $\delta = -13.3$  ppm (**43**) und für **44** bei  $\delta = -91.7$  ppm. Das IR-Spektrum von **42** zeigt eine  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Bande bei  $2289\text{ cm}^{-1}$  (**43**:  $2296\text{ cm}^{-1}$ , **44**:  $2279\text{ cm}^{-1}$ ). Im Vergleich zum freien Isonitril ( $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2140\text{ cm}^{-1}$ ) ist diese zu höheren Wellenzahlen verschoben und liegt damit im erwarteten Bereich für Isonitril-Monoboran-Addukte ( $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot t\text{BuNC}$ :  $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2310\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[121]</sup> Für **42**, **43** und **44** hat sich gezeigt, dass diese, ebenso wie die Diboran(4)-Isonitril-Addukte, in Lösung sowie über einer Temperatur von  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  für längere Zeit nicht stabil sind.

Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse konnte von **43** und **44** angefertigt werden. Geeignete Kristalle von **43** und **44** konnten durch Kristallisation bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  aus einer gesättigten DCM-Lösung erhalten werden. Das Monoboran-Isonitril-Addukt **43** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$ , **44** in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  in Form farbloser Kristalle (Abbildung 53).

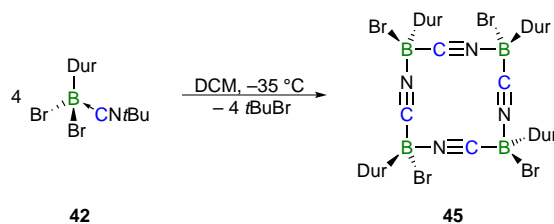


**Abbildung 53:** Molekülstruktur von **43** und **44** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoiden der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] für **43**: B1–C1 1.606(4), B1–Br1 2.031(3), B1–Br2 2.044(3), C1–N1 1.134(3), Br1–B1–C1 105.47(17), B1–C1–N1 177.1(3). Für **44**: B1–C1 1.574(9), B1–I1 2.163(8), B1–I2 2.290(7), B1–I3 2.227(7), C1–N1 1.132(8), I1–B1–C1 104.8(4), B1–C1–N1 178.7(7).

Das Boratom nimmt in **43** und **44** eine verzerrt tetraedische Geometrie ein. Der B1–C1-Abstand für **43** liegt mit 1.606(4) Å (**44**: 1.574(9) Å) im Bereich für B–C-Einfachbindungen. Jedoch ist er im Vergleich zu den B–C-Abständen in den Addukten  $B(C_6F_5)_3 \cdot tBuNC$  (1.624(4) Å) und  $PhBBR_2 \cdot NHC$  (1.622(4) Å) kürzer.<sup>[121, 133]</sup> Die B–X-Bindungslängen (**43**: B1–Br1 2.031(3) Å, B1–Br2 2.044(3) Å, **44**: B1–I1 2.163(8) Å, B1–I2 2.290(7) Å, B1–I3 2.227(7) Å) sind im zu erwartenden Bereich ( $PhBBR_2 \cdot NHC$ : 2.077(2) Å,  $BI_3 \cdot PMe_3$ : 2.237(9)–2.272(16) Å).<sup>[133-134]</sup> Im Gegensatz zu den  $sp^2$ -hybridisierten Monoboranen  $PhBBR_2$  und  $BI_3$  kommt es durch die Koordination der Lewis-Base in dem Addukt **43** und **44** zur Aufweitung der Bor–Halogen-Bindungen ( $PhBBR_2$ : 1.919(7) Å,  $BI_3$ : 2.1251(3) Å).<sup>[135-136]</sup> Die Isonitril-Bor-Einheit ist mit einem B1–C1–N1-Winkel von 177.1(3)° (**43**) bzw. 178.7(7)° (**44**) annähernd linear und liegt im erwarteten Bereich.<sup>[121]</sup> Die C1–N1-Bindungslänge beträgt 1.134(3) Å (**43**) und 1.132(8) Å (**44**) und entspricht einer  $C \equiv N$ -Dreifachbindung, ist aber im Vergleich zu unkoordinierten aliphatischen Isonitrilen kürzer.<sup>[122, 127]</sup>

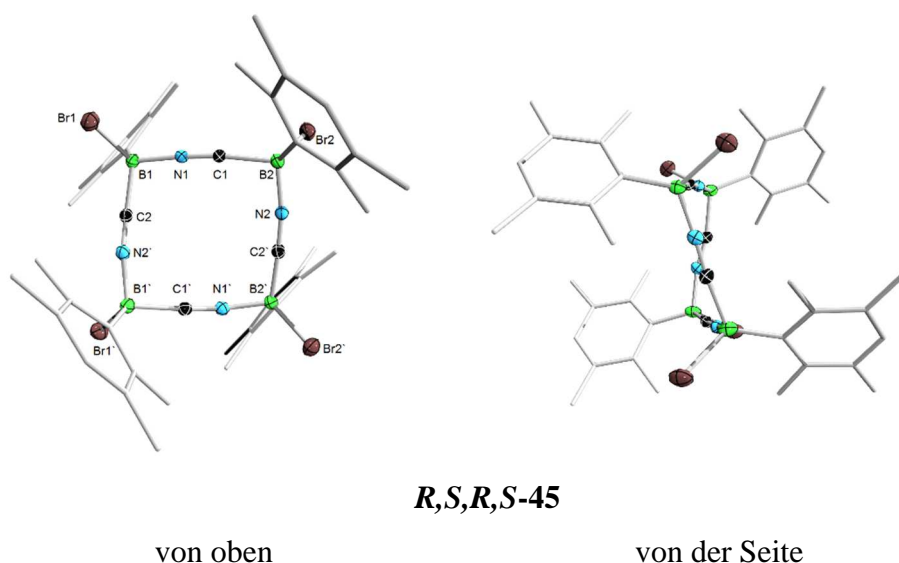
### 5.3 Makrocyclische Borverbindungen

Löst man das Isonitril-Addukt **42** in Dichlormethan, so wird die Bildung des Tetramers  $[BDurBrCN]_4$  (**45**), in welchem die Boratome über Cyanogruppen verbrückt sind, beobachtet (Schema 19). In dieser Reaktion reagieren vier Moleküle  $DurBBR_2 \cdot tBuNC$  unter Abspaltung von formal vier *tert*-Butylbromid-Molekülen zu dem makrocyclischen Cyanoboran **45**. Die Reaktionsdauer bei –35 °C beträgt mehrere Wochen. Bei einer Temperatur von 40 °C verkürzt sich die Reaktionszeit auf wenige Stunden. Bei dieser Arte der Reaktionsführung werden Nebenprodukte, welche nicht näher bestimmt werden konnten, beobachtet. Die Verbindung kann nach Aufarbeitung als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 13% isoliert werden. **45** wurde mittels  $^1H$ -,  $^{11}B\{^1H\}$ - und  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie, sowie durch eine Elementaranalyse charakterisiert.



**Schema 19:** Synthese der makrocyclischen Verbindung **45** ausgehend von dem Monoboran-Addukt **42**.

Das  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **45** zeigt ein breites Singulett bei  $\delta = -21.8$  ppm. Es kommt hier, im Vergleich zum Addukt **42**, zu einer Hochfeld-Verschiebung des Signals. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum werden für die Methylprotonen vier breite Singulets bei  $\delta = 2.48, 2.42, 2.20$  und  $2.18$  ppm und zwei breite Singulets im aromatischen Bereich ( $\delta(^1\text{H}) = 6.96, 6.94$  ppm) für die C–H-Einheit der Durylsubstituenten erhalten. Des Weiteren werden im Protonen-NMR-Spektrum Signale bei  $\delta = 6.87, 2.45$  und  $2.17$  ppm detektiert. Diese sind von der chemischen Verschiebung den Edukt-Signalen (**42**) sehr ähnlich. Jedoch konnte das Signal für die *tert*-Butylgruppe des Isonitrils nicht beobachtet werden. Dies lässt vermuten, dass die Signale der Verbindung des Typs  $\text{DurBBr}_2\cdot\text{CN}$  zugeordnet werden können, welche ein Intermediat bei der Bildung des makrocyclischen Aminoborans darstellt. Die makrocyclische Natur der Tetramers **45** wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Geeignete Kristalle konnten durch Kristallisation bei  $-35$  °C aus einer gesättigten DCM-Lösung erhalten werden (Abbildung 54). **45** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$ . Aufgrund von Fehlordnung innerhalb des Rings können die Bindungslängen und –winkel nicht diskutiert werden.



**Abbildung 54:** Molekülstruktur des Tetramers ***R,S,R,S*-45** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. ***R,S,R,S*-45** enthält zudem zwei Moleküle Dichlormethan in der asymmetrischen Einheit. Die Lösungsmittelmoleküle sowie die Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Symmetrieäquivalenten Positionen ( $-X, Y, 1/2-Z$ ) sind mit „‘“ gekennzeichnet. Aufgrund von Fehlordnung können die Bindungslängen und –winkel im Tetramer nicht diskutiert werden.

Die analogen Reaktionen von **43** und **44** in Dichlormethan gestalten sich unübersichtlicher. Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von **43** werden nach zwei Tagen neben dem Eduktsignal

( $\delta(^{11}\text{B}) = -13.3$  ppm) zwei Signale bei  $\delta = 29.6$  ppm und  $\delta = -21.2$  ppm detektiert. Die Resonanz bei  $\delta = -21.2$  ppm würde wieder für die Bildung eines Tetramers sprechen. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beobachtet man im Vergleich zum Edukt eine Tieffeld-Verschiebung der Resonanz für die Methylprotonen der *tert*-Butylgruppe von  $\delta = 1.66$  ppm nach  $\delta = 1.77$  ppm, was für freies *t*BuBr sprechen könnte. Eine Isolierung ist bislang nicht gelungen. Löst man das Addukt  $\text{BI}_3 \cdot t\text{BuNC}$  **44** so kann bereits nach wenigen Stunden neben dem Eduktsignal ( $\delta(^{11}\text{B}) = -91.7$  ppm) ein neues Signal bei  $\delta = -56.3$  ppm im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erhalten werden. Auch hier kommt es im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum im Vergleich zum Edukt zu einer Tieffeld-Verschiebung der Methylprotonen der *tert*-Butylgruppe von  $\delta = 1.67$  ppm nach  $\delta = 1.93$  ppm. Eine Isolierung ist auch hier bislang nicht gelungen.

Die ersten makrocyclischen Aminoborane wurden bereits 1972 von *Spielvogel et al.* beschrieben. Die Reaktion von Natriumcyanotrihydroborat ( $\text{NaBH}_3\text{CN}$ ) mit  $\text{HCl}$  ergibt ein Gemisch verschiedener polymerer Cyanoborane. Mit Hilfe der Massenspektrometrie wurde die Zusammensetzung wie folgt bestimmt: 3%  $(\text{BH}_2\text{CN})_4$ , 87%  $(\text{BH}_2\text{CN})_5$ , 8%  $(\text{BH}_2\text{CN})_6$ , 1%  $(\text{BH}_2\text{CN})_7$ , sowie Spuren von  $(\text{BH}_2\text{CN})_8$ ,  $(\text{BH}_2\text{CN})_9$  und  $(\text{BH}_2\text{CN})_{10}$ . Bislang ist jedoch nur die vollständige Charakterisierung des Pentamers  $(\text{BH}_2\text{CN})_5$  gelungen.<sup>[137]</sup> *Ab initio* Studien der Gruppe um *Gregušová* bestätigen die experimentell erhaltenen Befunde von *Spielvogel*. Die optimierten cyclischen Verbindungen  $(\text{BH}_2\text{CN})_n$  ( $n = 3-5$ ) weisen eine planare Anordnung des BCN-Rings auf, mit jeweils einem Wasserstoffatom über und unter der Ringebene. Das  $\text{sp}^3$ -hybridisierte Boratom sollte sich idealer Weise in einer tetraedrischen Umgebung mit einem Winkel von  $109.5^\circ$  befinden. Bedingt durch die  $\text{sp}$ -hybridisierten Stickstoff- und Kohlenstoffatome kommt es zu einer linearen BNCB-Einheit. Ab einer Ringgröße von  $n > 5$  bzw.  $n < 3$  kommt es zur Deformation und somit zum Verlust der Planarität (Tabelle 9).<sup>[138]</sup>

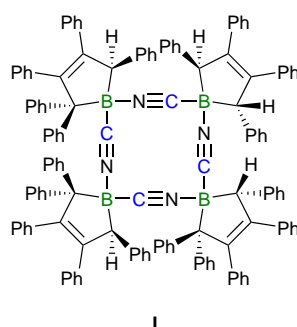
**Tabelle 9:** Berechnete Bindungswinkel für  $(\text{BH}_2\text{CN})_n$  ( $n = 2-6$ ).

a [°]	$(\text{BH}_2\text{CN})_2$	$(\text{BH}_2\text{CN})_3$	$(\text{BH}_2\text{CN})_4$	$(\text{BH}_2\text{CN})_5$	$(\text{BH}_2\text{CN})_6$
<b>C–B–N</b>	92.5	96.4	102.8	106.8	107.8–108.2
<b>B–C–N</b>	147.5	162.9	174.0	179.1–179.4	177.3–177.8
<b>C–N–B</b>	119.9	160.6	173.2	179.5–179.6	177.6–180.0

2015 ist es *Martin et al.* gelungen ein Tetramer (**I**) bestehend aus Bor-Fünfringen verbrückt über Cyanogruppen mittels  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie sowie durch eine Einkristall-

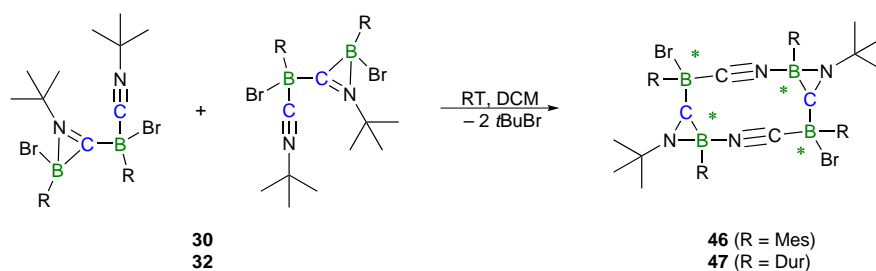


Röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren (Abbildung 55). Die Verbindung weist eine  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebung von  $\delta = -13.0$  ppm auf. Der C–B–N-Winkel beträgt hier  $99.68(14)^\circ$ .<sup>[139]</sup>



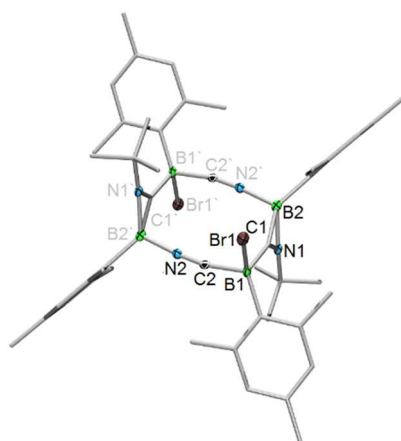
**Abbildung 55:** Tetramer (**I**) bestehend aus Bor-Fünfringen verbrückt über Cyanogruppen.

Löst man die Isonitril-Verbindungen **30** und **32** in Dichlormethan so kann auch hier die Bildung eines Tetramers (**46**, **47**), in welchem zwei Cyanobrücken vorliegen, beobachtet werden (Schema 20). In dieser Reaktion reagieren zwei Moleküle an **30** bzw. **32** unter Abspaltung von formal zwei *tert*-Butylbromid-Molekülen zu den makrocyclischen Verbindung **46** bzw. **47**. Die Verbindungen können durch Abdampfen der Reaktionslösungen bei Raumtemperatur in einer Glovebox, in Form farbloser Kristalle, geeignet für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, erhalten werden. Die Umsetzung resultiert in der Bildung von Diastereomeren ( $2^n = 16$  Stereoisomere mit  $n = 4$ ), was eine spektroskopische Charakterisierung sehr schwierig gestaltet.



**Schema 20:** Synthese der makrocyclischen Verbindungen **46** und **47**.

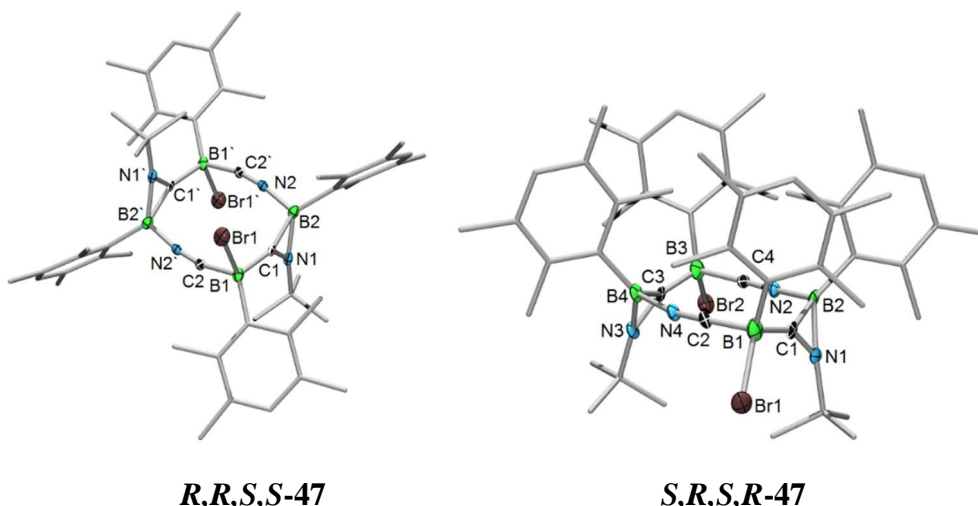
**R,R,S,S-46** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P-1$  (Abbildung 56). Der C1–N1-Abstand im Dreiring ist  $1.279(5)$  Å, der N1–B2-Abstand  $1.529(4)$  Å und der C1–B2-Abstand  $1.590(5)$  Å. Diese liegen im erwartenden Bereich und entsprechen den Bindungslängen von **31**. Der C2–B1–C1-Winkel beträgt  $96.3(3)^\circ$  der C1–B2–N2`  $48.32(17)^\circ$ .



***R,R,S,S-46***

**Abbildung 56:** Molekülstruktur der makrocyclischen Verbindungen *R,R,S,S-46* im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieäquivalente Positionen  $(-x+1, -y+1, -z+1)$  in *R,R,S,S-46* sind mit „‘“ gekennzeichnet. Die Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für *R,R,S,S-46*: C1–N1 1.279(5), N1–B2 1.529(4), C1–B2 1.590(5), B1–C2 1.592(5), C2–N2 1.144(4), B1–C1–B2 155.5(3), C1–N1–B1 68.3(2), B2–C1–N1 63.4(2), C2–B1–C1 96.3(3), B1–C2–N2 169.0(3), B2–N2–C1 150.0(2), C1–B2–N2` 48.32(17).

Auch von Verbindung **47** konnten Kristalle von zwei der Diastereomere erhalten werden. Eine Diskussion der Bindungslängen und –winkel von *R,R,S,S-47* ist aufgrund der unzureichenden Qualität des Kristalls, von *S,R,S,R-47* aufgrund von Fehlordnung im Ring nicht möglich. *R,R,S,S-47* und *S,R,S,R-47* kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P-1$  (Abbildung 57).



***R,R,S,S-47***

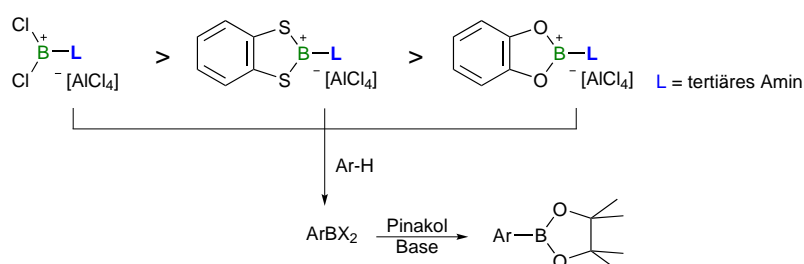
***S,R,S,R-47***

**Abbildung 57:** Molekülstruktur der makrocyclischen Verbindungen *R,R,S,S-47* und *S,R,S,R-47* im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die asymmetrische Einheit von *R,R,S,S-47* beinhaltet vier unabhängige Moleküle, die sich nur marginal unterscheiden. Symmetrieäquivalente Positionen  $(-x+2, -y+1, -z)$  in *R,R,S,S-47* sind mit „‘“ gekennzeichnet. Die Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Bindungslängen und –winkel von *R,R,S,S-47* können aufgrund der unzureichenden Qualität des Kristalls, die von *S,R,S,R-47* aufgrund von Fehlordnung im Ring nicht diskutiert werden.

## 6. *Synthese und Reaktivität von Diboran(4)-Stickstoffbasen-Addukten*

Über die Verbindungsklasse der Boreniumkationen wurde bereits 1933 erstmals von *Wiberg* und *Schuster* berichtet.<sup>[140]</sup> Doch erst 40 Jahre später gelang der Gruppe um *Ryschkewitsch* die Isolierung und Charakterisierung des ersten Boreniumsalzes.<sup>[141]</sup> Seit diesem Zeitpunkt wird diese Verbindungsklasse mit großem Interesse erforscht. Boreniumkationen finden heute vielseitige Anwendungen, wie beispielsweise in der enantioselektiven Katalyse, bei *Diels-Alder* Reaktionen oder auch Borylierungsreaktionen.<sup>[142]</sup> Führend auf dem Gebiet der Borylierung von Arenen ist die Gruppe um *Ingleson*. Diese konnten durch die Umsetzung von Monoboran-Amin-Addukten mit  $\text{AlCl}_3$  die korrespondierenden Boreniumionen erhalten und zeigen, dass diese in der Lage sind sowohl elektronenreiche als auch heteroaromatische Substrate zu borylieren (Abbildung 58).<sup>[143-146]</sup>

Abnehmende Reaktivität der Boreniumkationen in Arenborylierungsreaktionen



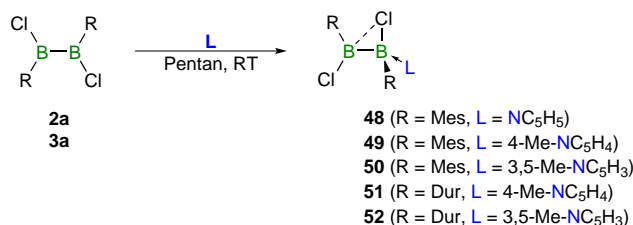
**Abbildung 58:** Die von der Gruppe um *Ingleson* dargestellten Boreniumkationen und deren Reaktivität in elektrophilen Borylierungen von Arenen.

In Anlehnung an die Arbeiten von *Ingleson et al.* wird im Folgenden die Reaktivität von Diboran(4)-Verbindungen gegenüber verschiedenen Stickstoffbasen, sowie die Halogenabstraktion mit  $\text{AlCl}_3$  an Diboran(4)-Addukten untersucht.

### 6.1 *Synthese von Diboran(4)-Stickstoffbasen-Addukten*

Die Reaktion eines Äquivalentes an Pyridin ( $\text{NC}_5\text{H}_5$ ), 4-Picolin ( $4\text{-Me-NC}_5\text{H}_4$ ) bzw. 3,5-Lutidin ( $3,5\text{-Me-NC}_5\text{H}_3$ ) mit  $\text{B}_2\text{R}_2\text{X}_2$  (**2a**:  $\text{R} = \text{Mes}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$ ; **3a**:  $\text{R} = \text{Dur}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$ ) führt zu den entsprechenden Halogen-verbrückten mono-Basen-Addukten (Schema 21). Die Umsetzungen verlaufen in Pentan bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gelagert. Nach Aufarbeitung können die Verbindungen  $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Cl}_2 \cdot (\text{NC}_5\text{H}_5)$  **48**,  $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Cl}_2 \cdot (4\text{-Me-NC}_5\text{H}_4)$  **49**,  $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Cl}_2 \cdot (3,5\text{-Me-NC}_5\text{H}_3)$  **50**,  $\text{B}_2\text{Dur}_2\text{Cl}_2 \cdot (4\text{-Me-NC}_5\text{H}_4)$  **51**

und  $B_2Dur_2Cl_2 \cdot (3,5-Me-NC_5H_3)$  **52** als farblose Feststoffe in einer Ausbeute von 85%, 62%, 73%, 56% bzw. 58% isoliert werden. Die Addukte **48–52** wurden mittels  $^1H$ -,  $^{11}B\{^1H\}$ - und  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie, sowie durch eine Elementaranalyse charakterisiert.

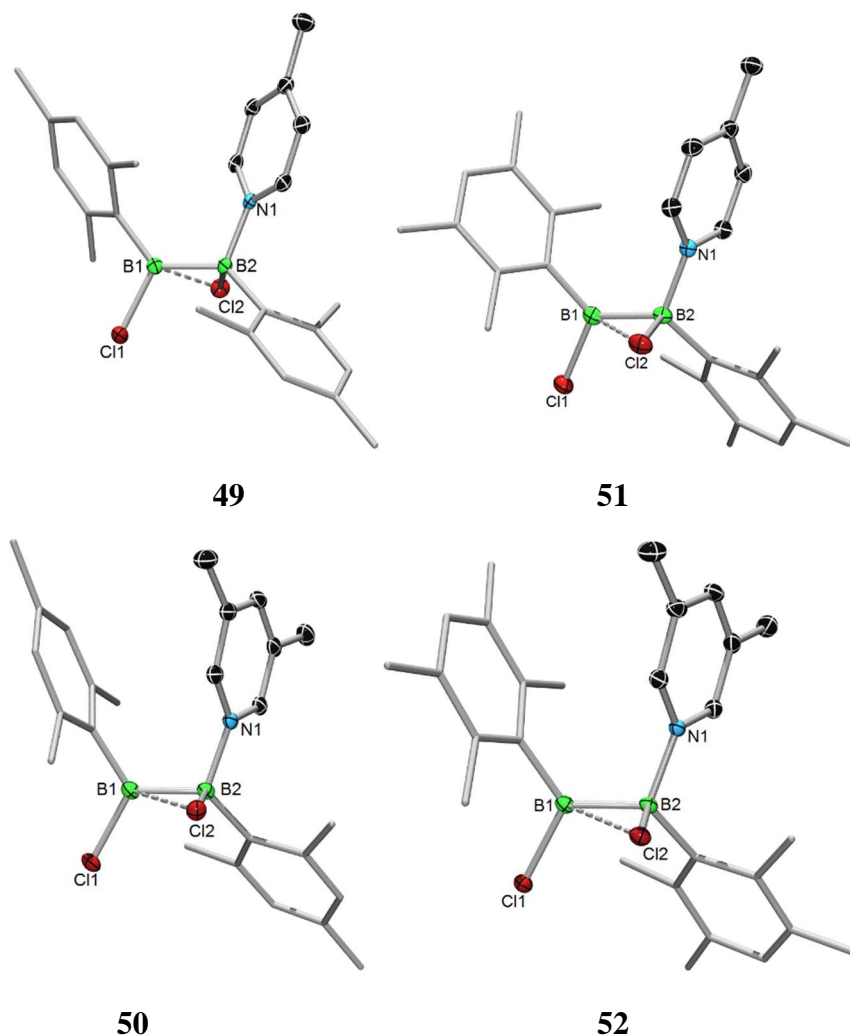


**Schema 21:** Synthese der Halogen-verbrückten Addukte **48–52**.

Im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum beobachtet man bei Raumtemperatur für das Basen-stabilisierte vierfachkoordinierte Boratom ein scharfes, hochfeldverschobenes Signal bei  $\delta = 7.3$  (**48**),  $\delta = 8.0$  (**49**),  $\delta = 7.6$  (**50**),  $\delta = 8.5$  (**51**) und für **52** bei  $\delta = 7.7$  ppm. Für das zweite Boratom erhält man ein tieffeldverschobenes Signal bei  $\delta = 69.0$  ppm (**48**),  $\delta = 71.1$  ppm (**49**),  $\delta = 68.5$  ppm (**50**),  $\delta = 72.9$  (**51**) und für **52** bei  $\delta = 67.8$  ppm. Aufgrund der Drehbarkeit der Lewis-Base erscheinen im  $^1H$ -NMR-Spektrum die meisten Signale als breite Singulets und auch im  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR werden sehr breite Signale erhalten, was eine eindeutige Zuordnung schwierig gestaltet. Daher wurden von den Addukten zusätzlich Tieftemperatur-NMR-Experimente bei einer Temperatur von  $-60$  °C durchgeführt.

Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **49**, **50** und **51** konnten durch Abdampfen einer gesättigten Toluol-Lösung und für **52** aus einer DCM/Toluol-Lösung (2:1) bei Raumtemperatur in einer Glovebox erhalten werden. **49** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ , **50** in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pbca$  und **51** und **52** in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Abbildung 59, Tabelle 10). Das charakteristische Merkmal der Halogen-verbrückten Diboran(4)-Addukte ist die schwache, dative  $Cl_2 \rightarrow B_1$ -Bindung mit Bindungslängen von 2.5043(19) Å (**49**), 2.481(2) Å (**50**), 2.4884(19) Å (**51**) und 2.5207(15) Å (**52**), sowie der  $B_1-B_2-Cl_2$ -Winkel in einem Bereich von 85.29(9)–85.73(8)°. Im Gegensatz hierzu besitzen die umgelagerten Addukte stumpfe  $B_1-B_2-Cl_2$ -Winkel (107.7(2)–112.24(10)°).<sup>[64, 73]</sup> Auch kommt es durch die zusätzliche dative Wechselwirkung des Halogens  $Cl_2$  mit dem Boratom  $B_1$  zu einer Aufweitung der  $B_2-Cl_2$ -Bindung (**49**: 1.9680(18) Å, **50**: 1.964(2) Å, **51**: 1.9519(19) Å, **52**: 1.9744(15) Å). Die  $B_1-B_2$ -Bindungslängen sind mit 1.719(2) Å (**49**), 1.720(3) Å (**50**), 1.710(3) Å (**51**) und 1.721(2) Å (**52**)

alle in einem sehr ähnlichen Bereich, jedoch signifikant kürzer als in den umgelagerten Addukten.<sup>[64, 73]</sup> Die B2–N1-Bindungslängen (**49**: 1.609(2) Å, **50**: 1.610(2) Å, **51**: 1.599(2) Å, **52**: 1.6095(18) Å) sind im Vergleich zu den B–P-Bindungslängen der Phosphane-Addukte (B–P 1.970(2)–1.9753(18) Å) aber auch im Vergleich zu den B–N-Bindungslängen des Adduktes  $B_2(\text{Cat})_2 \cdot (4\text{-Me-NC}_5\text{H}_4)$  (B–N 1.644(2) Å) von *Marder* deutlich kürzer.<sup>[60, 64]</sup>



**Abbildung 59:** Molekülstruktur von **49–52** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. **49** enthält zudem ein Molekül Toluol und **51** vier unabhängige Moleküle, die sich nur marginal unterscheiden, sowie drei Moleküle Toluol in der asymmetrischen Einheit. Die Lösungsmittelmoleküle sowie die Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoiden der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **49–52** sind in Tabelle 10 angegeben.

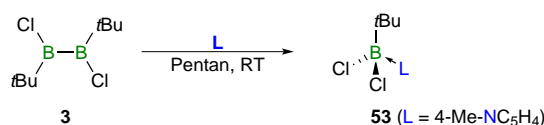
Anhand der erhaltenen strukturellen Parameter kann eine Aussage über die Stärke des Verbrückungsgrades getroffen werden. So zeigt sich, dass der B1–B2–Cl1-Winkel kleiner ist, wenn die Base groß ist. Hierfür findet man experimentell folgende Reihenfolge:  $\text{PEt}_3 > 4\text{-Me-NC}_5\text{H}_4 \sim 3,5\text{-Me-NC}_5\text{H}_3 > \text{PMe}_3$  (siehe Tabelle 10). In früheren Arbeiten konnte auch

gezeigt werden, dass dieser ebenso von den Halogensubstituenten ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) abhängt. Je ausgeprägter der dative Bindungscharakter der  $X_2 \rightarrow \text{B1}$ -Bindung, desto kleiner der  $\text{B1-B2-X1}$ -Winkel.<sup>[64]</sup> Ein weiteres Maß ist der  $\Delta_{\text{BX}}$  Parameter. Dieser ist bei einer großen Base ebenfalls kleiner (größerer Verbrückungsgrad).

**Tabelle 10:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **49–52**, sowie für die Diboran(4)-Phosphan-Addukte  $\text{B}_2(\text{Mes})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{PMe}_3$  und  $\text{B}_2(\text{Mes})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{PEt}_3$ .<sup>[73]</sup> ( $\Delta_{\text{BX}} = d(\text{B1-X2}) / d(\text{B1-X1})$ )

d / a [Å / °]	<b>49</b>	<b>50</b>	<b>51</b>	<b>52</b>	$\text{B}_2(\text{Mes})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{PMe}_3$ <sup>[73]</sup>	$\text{B}_2(\text{Mes})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{PEt}_3$ <sup>[73]</sup>
<b>B1–B2</b>	1.719(2)	1.720(3)	1.710(3)	1.721(2)	1.721(3)	1.715(3)
<b>Cl2→B1</b>	2.5043(19)	2.481(2)	2.4884(19)	2.5207(15)	2.555(2)	2.4439(18)
<b>B1–Cl1</b>	1.8103(17)	1.802(2)	1.8102(19)	1.8050(15)	1.812(2)	1.8177(18)
<b>B2–Cl2</b>	1.9680(18)	1.964(2)	1.9519(19)	1.9744(15)	1.955(2)	1.9754(18)
<b>B2–N1/P1</b>	1.609(2)	1.610(2)	1.599(2)	1.6095(18)	1.970(2)	1.9896(18)
<b>B1–C1</b>	1.585(2)	1.579(3)	1.583(2)	1.587(2)	1.580(3)	1.588(2)
<b>B2–C2</b>	1.618(2)	1.614(3)	1.621(2)	1.620(2)	1.626(3)	1.625(2)
$\Delta_{\text{BX}}$	1.38	1.38	1.37	1.40	1.41	1.34
<b>B1–Cl2–B2</b>	43.15(6)	43.63(8)	43.24(7)	42.90(6)	42.30(8)	44.09(7)
<b>B1–B2–Cl2</b>	85.29(9)	84.39(10)	85.33(10)	85.73(8)	87.85(12)	82.62(9)
<b>B2–B1–Cl2</b>	51.55(7)	51.98(8)	51.43(8)	51.36(6)	49.85(9)	53.29(8)
<b>B1–B2–N1</b>	112.75(11)	110.02(14)	114.34(13)	111.14(11)	120.0(1)	118.8(1)

Die Reaktion eines Äquivalentes an 4-Picolin mit dem Diboran(4)  $\text{B}_2(t\text{Bu})_2\text{Cl}_2$  (**3**) führt unter Spaltung der B–B-Bindung zu dem Monoboran-Addukt **53** (Schema 22). Die Umsetzung verläuft in Pentan bei  $-35^\circ\text{C}$ . Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionslösung über Nacht bei  $0^\circ\text{C}$  gelagert. Nach Aufarbeitung kann die Verbindung  $t\text{BuBCl}_2 \cdot (4\text{-Me-NC}_5\text{H}_4)$  **53** in Form von farblosen Kristallen, geeignet für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, in einer Ausbeute von 53% isoliert werden. Das Addukt **53** wurde mittels  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie, sowie durch eine Elementaranalyse charakterisiert.

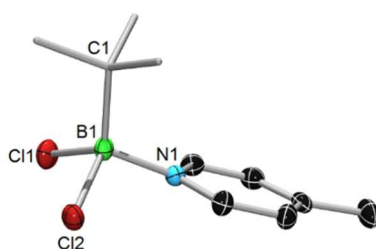


**Schema 22:** Synthese des Monoboran-4-Me-NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Adduktes **53**.

Die Spaltung der B–B-Bindung wurde bereits bei der Reaktion des Diborans(4) **3** mit dem N-heterocyclischen Carben *IrBu* beobachtet. Hier kommt es zusätzlich zu einer intramolekularen C–H-Aktivierung, so dass eine cyclische Verbindung erhalten wird.<sup>[64]</sup>

Die Verbindung **53** zeigt eine charakteristische Singulett-Resonanz im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, deren chemische Verschiebung ( $\delta(^{11}\text{B}) = 13.6$  ppm) die Gegenwart eines vierfachkoordinierten Boratoms bestätigt.

**53** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P21/c$  (Abbildung 60). Das Borzentrum in **53** ist verzerrt tetraedisch umgeben und die B1–Cl1- (1.8685(19) Å), B1–Cl2- (1.8772(18) Å) sowie die B1–C1-Bindungslängen (1.622(2) Å) liegen im erwartenden Bereich für Monoboran-Addukte.<sup>[81]</sup> Die B1–N1-Bindungslänge (1.606(2) Å) liegt im Bereich der B–N-Bindungslänge der Diboran(4)-Addukte **49–52** (vgl. Tabelle 10), ist aber im Vergleich zu den B–C-Bindungslängen der NHC-Addukte aber auch im Vergleich zu den B–N-Bindungslängen des Adduktes  $\text{B}_2(\text{Cat})_2 \cdot (4\text{-Me-NC}_5\text{H}_4)$  von *Marder* deutlich kürzer.<sup>[60, 64]</sup>



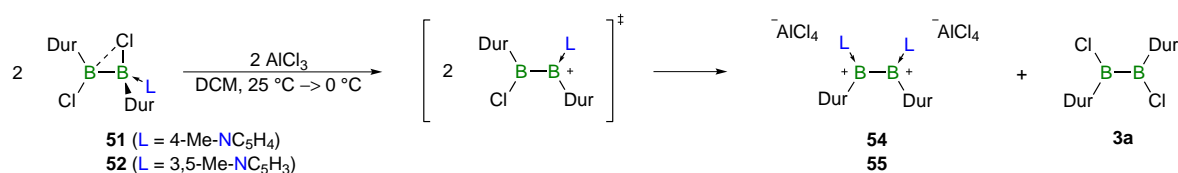
**53**

**Abbildung 60:** Molekülstruktur von **53** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoiden der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **53**: B1–N1 1.606(2), B1–C1 1.622(2), B1–Cl1 1.8685(19), B1–Cl2 1.8772(18), Cl1–B1–Cl2 107.20(9).

## 6.2 Reaktivität der Diboran(4)-Stickstoffbasen-Addukte gegenüber $\text{AlCl}_3$

Auf Grundlage der von *Ingleston et al.* erhaltenen Ergebnisse wurden die Stickstoffbasen-stabilisierten Addukte mit  $\text{AlCl}_3$  umgesetzt. Die Umsetzung führt hierbei in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen zu unterschiedlichen Produkten.<sup>[143-146]</sup>

Die Reaktion eines Äquivalentes an  $\text{AlCl}_3$  mit den Addukten  $\text{B}_2\text{Dur}_2\text{Cl}_2\cdot(4\text{-Me-NC}_5\text{H}_4)$  **51** und  $\text{B}_2\text{Dur}_2\text{Cl}_2\cdot(3,5\text{-Me-NC}_5\text{H}_3)$  **52** führt nicht wie erwartet zu den Stickstoffbasen-stabilisierten Borylboreniumkationen, sondern zu den Borylboreniumdikationen des Typs  $[\text{B}_2\text{Dur}_2(4\text{-Me-NC}_5\text{H}_4)_2][\text{AlCl}_4]_2$  **54** bzw.  $[\text{B}_2\text{Dur}_2(3,5\text{-Me-NC}_5\text{H}_3)_2][\text{AlCl}_4]_2$  **55** (Schema 23) und dem Diboran(4) **3a**, welches NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Als Intermediat wird das Borylboreniumkation vermutet, welches jedoch einer B–B-Bindungsspaltung unterliegt. Durch Rekombination der Bor-Einheiten kommt es letztendlich zur Bildung des Diakations und des Diborans(4), im relativen Verhältnis von 1:1. Die Umsetzung verläuft in DCM bei 20 °C innerhalb von 30 Minuten und ist mit einer Farbänderung der DCM-Lösung von farblos über orangefarben nach rot begleitet. Nach Aufarbeitung kann die Verbindung **54** in Form orangefarbener Kristalle, geeignet für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, in einer Ausbeute von 28% isoliert werden. Das Addukte **54** wurde mittels  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie, sowie durch eine Elementaranalyse charakterisiert. Im Fall von  $[\text{B}_2\text{Dur}_2(3,5\text{-Me-NC}_5\text{H}_3)_2][\text{AlCl}_4]_2$  **55** konnte die Bildung des Diakations lediglich NMR-spektroskopisch beobachtet werden.



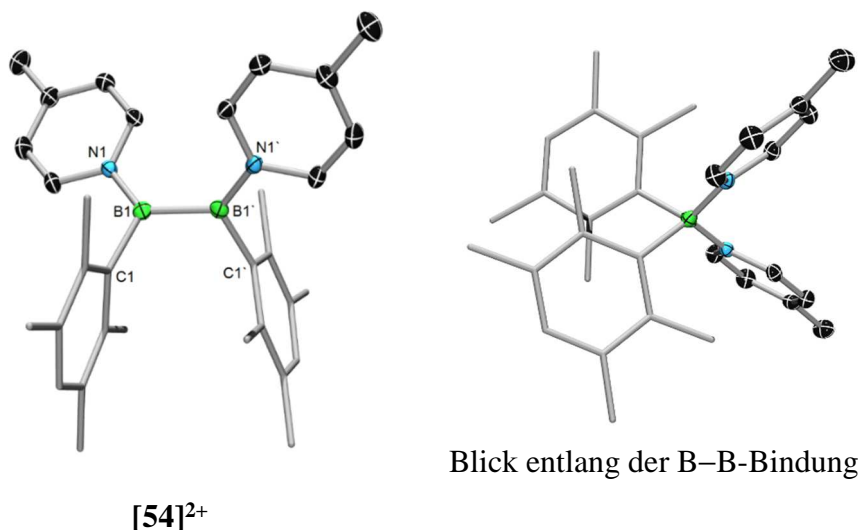
**Schema 23:** Synthese der Diaktionen **54** und **55**.

Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet man für die Stickstoffbasen-stabilisierten Borylboreniumdikationen jeweils ein breites Signal bei  $\delta = 25.1$  ppm (**54**) und für **55** bei  $\delta = 26.0$  ppm. Die erhaltenen chemischen Verschiebungen sind vergleichbar mit literaturbekannten Boreniumkationen aus der Gruppe von *Ingleston* ( $[\text{CatB}(\text{NEt}_3)]^+$ :  $\delta(^{11}\text{B}) = 27.9$  ppm,  $[\text{CatB}(\text{ToINMe}_2)]^+$ :  $\delta(^{11}\text{B}) = 28.1$  ppm).<sup>[144]</sup> Trotz der B–B-Bindung findet man die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale von **54** und **55** im Bereich der einfachen Boreniumionen. In dem  $^{27}\text{Al}$ -NMR Spektrum von **54** wird eine scharfe Resonanz bei  $\delta = 103.8$  ppm beobachtet, welche die Bildung von  $[\text{AlCl}_4]^-$  bestätigt.<sup>[144]</sup>

**54** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  (Abbildung 61). Die beiden Borzentren in **54** befinden sich in einer trigonal-planaren Umgebung ( $\Sigma\angle_{\text{B}} 359.5^\circ$ ). Die B–B-Bindungslänge beträgt  $1.711(4)$  Å und liegt damit im Bereich der B–B-Bindung des Eduktes



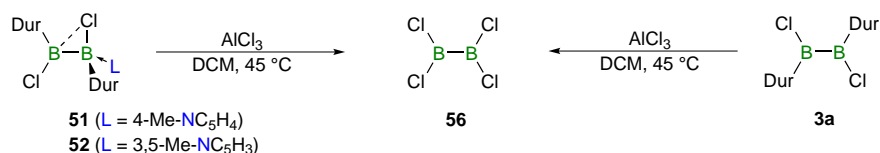
**51** (1.710(3) Å). Aufgrund der kationischen Borzentren in **54** sind alle Bindungen um die Borzentren kürzer als im Edukt **51**. Für die B–N-Bindungen werden signifikant kürzere Bindungslängen (B1–N1 1.496(2) Å) als in **51** (1.599(2) Å) erhalten. Eine Ursache hierfür, könnte auf eine verstärkte BN(pp) $\pi$ -Wechselwirkung zurückgeführt werden. Diese Abnahme in der B–N-Bindungslänge wurde auch für das Boreniumkation [Mes<sub>2</sub>B(DAMP)]<sup>+</sup> von der Gruppe um *Gabbai* sowie für die Boreniumkationen von *Ingleston* beobachtet.<sup>[144, 147]</sup>



**Abbildung 61:** Molekülstruktur von **[54]<sup>2+</sup>** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. **54** enthält zudem ein Gegenion in der asymmetrischen Einheit. Das Gegenion sowie die Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Symmetrieäquivalenten Positionen ( $-x+1, y, -z+3/2$ ) sind mit „‘“ gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **54**: B1–B2 1.711(4), B1–N1 1.496(2), B1–C1 1.568(3), N1–B1–C1 119.67(16), N1–B1–B1' 126.28(15), C1–B1–B1' 113.54(13), N1–B1–B1'–N1' 84.8(2), C1–B1–B1'–C1' 68.2(2), N1–B1–B1'–C1' –103.5(2).

Auch die B–C-Bindungen (B1–C1 1.568(3) Å) sind im Vergleich zu **51** (B1–C1 1.583(2) Å, B2–C2 1.621(2) Å) kürzer, liegen aber in einer ähnlichen Größenordnung wie die des Diborans(4) **3a** (B1–C1 1.561(4) Å, B2–C2 1.564(3) Å).<sup>[32]</sup> Auch bei dem Boreniumkation von *Gabbai* werden im Vergleich zum Edukt dem Boran PhBMes<sub>2</sub> (B–C 1.579(2) Å) kürzere B–C-Bindungen erhalten (B1–C1 1.560(3) Å, B1–C2 1.570(3) Å).<sup>[147]</sup> Betrachtet man das Molekül entlang der B–B-Bindung sieht man, dass die Duryl-Substituenten (Torsionswinkel: C1–B1–B1'–C1' 68.2(2)°) ebenso wie die beiden Basen-Moleküle (Torsionswinkel: N1–B1–B1'–N1' 84.8(2)°) in einer gestaffelten Anordnung vorliegen.

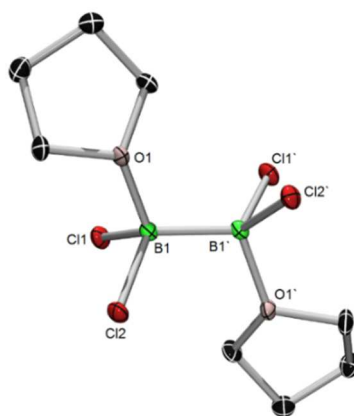
Wird die Reaktion zu Verbindung **54** (siehe Schema 23) bei einer Temperatur von über 20 °C durchgeführt, detektiert man ein zusätzliches Signal im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum, bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 62.1$  ppm. Die Intensität dieses Signals nimmt mit steigender Reaktionsdauer sowie Temperatur zu. Aus diesem Grund wurde die Umsetzung bei einer Temperatur von 45 °C durchgeführt. Hier gelangt man selektiv zu dem Diboran(4)  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  **56** (Schema 24, links). Aufgrund dieses Befundes wurde das Diboran(4)  $\text{B}_2\text{Dur}_2\text{Cl}_2$  **3a** ohne die Anwesenheit einer Base ebenfalls bei einer Temperatur von 45 °C mit  $\text{AlCl}_3$  umgesetzt. Auch hier wird die selektive Bildung von  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  beobachtet (Schema 24, rechts). Somit kann angenommen werden, dass die Base für die Bildung des Diborans(4) keine Rolle spielt. Eine Schwierigkeit bei dieser Synthese, stellt das Lösungsmittel DCM dar. Da diese nicht für jede Art von Folgechemie geeignet ist. Bedingt durch die Flüchtigkeit von  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  war es bislang nicht möglich, das Diboran(4) in reiner Form zu isolieren.



**Schema 24:** Synthese von  $\text{B}_2\text{Cl}_4$ .

Die Bildung von **56** wurde an Hand der chemischen Verschiebung im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\delta(^{11}\text{B})_{\text{exp.}} = 61.9$  ppm,  $\delta(^{11}\text{B})_{\text{Lit.}} = 62.5$  ppm) sowie durch eine Folgereaktion bestätigt.<sup>[148]</sup> Hierfür wurde bei einer Temperatur von -35 °C in eine Lösung von  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  in DCM langsam eine Lösung von THF hineindiffundiert. Dadurch war es möglich, dass Bis-THF-Addukt  $\text{B}_2\text{Cl}_4 \cdot (\text{THF})_2$  **57** zu erhalten (Abbildung 62). Das Bis-Addukt **57** wurde mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet man für die Basen-stabilisierten, vierfachkoordinierten Boratome ein scharfes, hochfeldverschobenes Signal bei  $\delta = 12.3$  ppm. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum für **57** zeigt ein Triplett bei  $\delta = 2.1$  ppm und ein breites Signal bei  $\delta = 4.6$  ppm, welche im Vergleich zu den Resonanzen des freien THF tieffeldverschoben sind. Eine vollständige Charakterisierung ist bislang aufgrund der Instabilität der Verbindung nicht gelungen.

Von dem Bis-THF-Addukt **57** konnte zudem eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (Abbildung 62). Geeignete Kristalle konnten durch Kristallisation aus einer DCM/THF-Lösung (5:1) bei -35 °C erhalten werden. **57** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  in Form farbloser Kristalle.



57

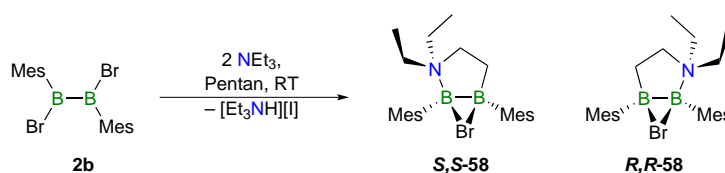
**Abbildung 62:** Molekülstruktur von **57** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoiden der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Symmetrieäquivalenten Positionen  $(-x+1, y, -z+3/2)$  sind mit  $\bar{\phantom{x}}$  gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **56**: B1–B2 1.728(3), B1–Cl1 1.8800(16), B1–Cl2 1.8681(16), B1–O1 1.5538(18), Cl1–B1–Cl2 108.79(8), Cl1–B1–O1 104.34(9), Cl2–B1–O1 105.34(9), O1–B1–B1 $\bar{\phantom{x}}$  111.14(14), O1–B1–B1 $\bar{\phantom{x}}$ –O1 $\bar{\phantom{x}}$  161.4(1).

Die THF-Liganden nehmen im Festkörper eine antiperiplanare Konformation zueinander ein, mit einem Torsionswinkel von  $161.4(1)^\circ$ . Der Winkel zwischen Base und Diboranylachse weicht bedingt durch den Raumbedarf des THFs mit  $111.14(14)^\circ$  vom idealen Tetraederwinkel ab. Die Winkel zwischen dem THF-Liganden, dem Boratom und den Halogenen werden verkleinert ( $\text{Cl1–B1–O1 } 104.34(9)^\circ$ ,  $\text{Cl2–B1–O1 } 105.34(9)^\circ$ ). Die B–B-Bindungslänge beträgt  $1.728(3) \text{ \AA}$  und ist im Vergleich zum Edukt um 7.2 ppm kürzer. Auch kommt es durch die Koordination der Lewis-Base in dem Bis-Addukt **57** zur Aufweitung der Bor–Halogen-Bindungen ( $\text{B1–Cl1 } 1.8800(16) \text{ \AA}$ ,  $\text{B1–Cl2 } 1.8681(16) \text{ \AA}$ ).<sup>[149]</sup>

Auch das Monoboran-Addukt **53** wurde mit  $\text{AlCl}_3$  in DCM umgesetzt. Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum konnte hier lediglich die chemische Verschiebung des Monoborans  $t\text{BuBCl}_2$  beobachtet werden ( $\delta(^{11}\text{B}) = 64.0 \text{ ppm}$ ).<sup>[150]</sup>

Des Weiteren wurden die Diborane(4)  $\text{B}_2\text{R}_2\text{X}_2$  **2a/b** (R = Mes, X = Cl, Br) und **3a/b** (R = Dur, X = Cl, Br) in DCM bei Raumtemperatur *in situ* mit  $\text{NEt}_3$  und  $\text{AlCl}_3$  umgesetzt. Die Bildung eines Boreniumkations konnte bei keiner der Reaktionen beobachtet werden. Bei der Reaktion von **2b** konnte, wie es bereits für das Diboran(4) **2c** (R = Mes, X = I) beschrieben ist,<sup>[151]</sup> die bicyclische Verbindung **58**, in Form der Isomere *S,S*-**58** und *R,R*-**58** erhalten werden (Schema 25). Führt man die Reaktion in Pentan unter Verwendung von zwei Äquivalenten an  $\text{NEt}_3$  durch, so kann das Racemat **58** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 10% erhalten

werden. **58** wurde mittels  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie, sowie durch eine Elementaranalyse charakterisiert.



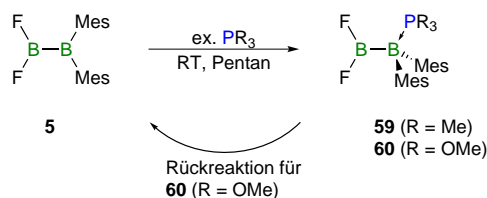
Schema 25: Synthese des Racemats **58**.

Bei Verbindung **58** handelt es sich um ein Brom-verbrücktes Addukt, welches intramolekular durch die Lewis-Base  $\text{NEt}_3$  stabilisiert wird. Die chirale Umgebung der beiden Borzentren zeigt sich in den NMR-Spektren der Verbindung. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wird für jedes der Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppen ein Multipllett detektiert ( $\delta^{11\text{B}}$ ) = 3.65–3.58, 3.51–3.41, 3.23–3.18, 3.11–3.02, 2.98–2.89, 1.85–1.76 ppm). Die Bor-gebundene  $\text{CH}_2$ -Gruppe wird im Vergleich zu den Ethylgruppen bei höheren Feld beobachtet. Auch werden sowohl für die  $\text{CH}$ -Gruppen ( $\delta^{11\text{B}}$ ) = 6.81, 6.72 (2 H), 6.71 ppm) als auch die  $\text{CH}_3$ -Gruppen ( $\delta^{11\text{B}}$ ) = 2.75, 2.26, 2.19, 2.10) der beiden Mesityl-Substituenten separierte Signale erhalten. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum werden für Verbindung **58** zwei Signale beobachtet. Eines für das Stickstoff-gebundene Boratom bei  $\delta^{11\text{B}}$ ) = 17.8 ppm und eines für das Kohlenstoff-verbrückte Boratom bei  $\delta^{11\text{B}}$ ) = 57.8 ppm. Vergleicht man diese Signale mit denen der literaturbekannten Verbindung ( $\delta^{11\text{B}}$ ) = 30.7, 41.5 ppm) so erfährt die Resonanz für das Stickstoff-gebundene Boratom in **58** eine Hochfeldverschiebung und die Resonanz für das Kohlenstoff-verbrückte Boratom eine Tieffeldverschiebung. Dies kann auf die unterschiedliche Halogenbrücke in den Verbindungen zurückgeführt werden.<sup>[151]</sup>

## 7. *Reaktivität von F<sub>2</sub>BB(Mes)<sub>2</sub> gegenüber Lewis-Basen*

Die Dihalogendiborane(4) stellen eine außergewöhnliche Klasse an Diboran(4)-Verbindungen dar. Bei dieser Klasse können die Substituenten spontan oder in Gegenwart einer Base wandern, wie bereits in *Kapitel 4* berichtet.<sup>[38, 64]</sup> Dieser Wanderungsprozess kann als eine *Wagner-Meerwein*-artige Reaktion angesehen werden. Erstmals berichtet die Gruppe um *Berndt* 1991 über ein derartiges Verhalten. Bei der Reaktion des 1,2-Dichlor-1,2-diaryldiborans(4) (Aryl = Mes, Dur) mit LiF kommt es neben der Substitution der Chloride zu einer Umlagerung des Diborans(4) zum unsymmetrischen 1,1-Difluor-2,2-diaryldiboran(4).<sup>[38]</sup> Die Präferenz der beiden sperrigen Arylgruppen an dasselbe Boratom zu binden, ist sehr überraschend. Nachfolgend wird die Reaktivität des unsymmetrischen Diborans(4) **5** gegenüber verschiedenen Lewis-Basen untersucht.

Die Reaktion von 5.8 Äquivalenten PMe<sub>3</sub> mit F<sub>2</sub>BB(Mes)<sub>2</sub> **5** führt zu dem mono-Basen-Addukt F<sub>2</sub>BB(Mes)<sub>2</sub>·PMe<sub>3</sub> (**59**) (Schema 26). Die Umsetzung verläuft in Pentan bei Raumtemperatur innerhalb von zehn Minuten. Nach Aufarbeitung kann die Verbindung **59** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 16%, bedingt durch die hohe Löslichkeit in Pentan, isoliert werden. Das Addukt **59** wurde mittels <sup>1</sup>H-, <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-, <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie, sowie durch eine Elementaranalyse charakterisiert.



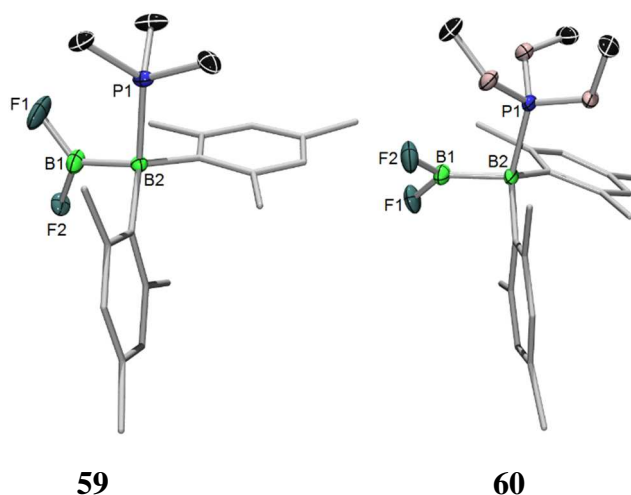
**Schema 26:** Synthese der Diboran(4)-PR<sub>3</sub>-Addukte **59** und **60**.

Im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **59** beobachtet man für das Basen-stabilisierte, vierfachkoordinierte Boratom ein scharfes, hochfeldverschobenes Signal bei  $\delta = -12.7$  ppm und für das zweite Boratom ein tieffeldverschobenes Signal bei  $\delta = 35.9$  ppm. Die Resonanz bei  $\delta = 35.9$  ppm unterscheidet sich nur geringfügig von der entsprechenden Eduktresonanz bei  $\delta = 28.0$  ppm (BF<sub>2</sub>), während die zweite Resonanz bei  $\delta = -12.7$  ppm im Vergleich zum Edukt eine enorme Hochfeldverschiebung erfährt ( $\Delta\delta^{11}\text{B}$ ) = 84.0 (BMes<sub>2</sub>) ppm).<sup>[35, 38]</sup> Dies deutet darauf hin, dass bei dieser Reaktion die Lewis-Base PMe<sub>3</sub> nicht an das Boratom, welches die beiden Fluorsubstituenten trägt, sondern an die sterische gehinderte BMes<sub>2</sub>-Einheit koordiniert.

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist das  $\text{PMe}_3$ -Signal für **59** ( $\delta(^{31}\text{P}) = -16.4$  ppm) im Vergleich zum freien Phosphan ( $\delta(^{31}\text{P}) = -62$  ppm) um 45 ppm zu tieferem Feld verschoben. Das  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum für **59** zeigt ein Signal bei  $\delta = -45.1$  ppm ( $\text{BF}_2$ ), welches im Vergleich zu dem von **5** tieffeldverschoben ist ( $\delta(^{19}\text{F}) = -57.5$  ppm). Anhand der erhaltenen spektroskopischen Parameter kann eine Umlagerung der Verbindung ausgeschlossen werden.

Die Reaktion von 2.5 Äquivalenten an  $\text{P}(\text{OMe})_3$  mit  $\text{F}_2\text{BB}(\text{Mes})_2$  **5** führt zu dem entsprechenden mono-Basen-Addukt  $\text{F}_2\text{BB}(\text{Mes})_2\cdot\text{P}(\text{OMe})_3$  (**60**) (Schema 26). Die Umsetzung verläuft in Pentan bei Raumtemperatur. Nach Aufarbeitung kann die Verbindung **60** in Form farbloser Kristalle, geeignet für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, in einer Ausbeute von 16%, bedingt durch die hohe Löslichkeit in Pentan, isoliert werden. Das Addukt **60** konnte lediglich mittels einer Elementaranalyse charakterisiert werden. Eine spektroskopische Charakterisierung der Verbindung ist nicht gelungen, da diese sich in Lösung in die Edukte in einem relativen Verhältnis von 1:1 zersetzt.

Die Koordination der Lewis-Base ( $\text{PMe}_3$ ,  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ) an die  $\text{BMes}_2$ -Einheit in **59** und **60** wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen bestätigt (Abbildung 63). Geeignete Kristalle von **59** konnten durch Abdampfen einer Benzol-Lösung bei Raumtemperatur in einer Glovebox erhalten werden. **59** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pbca$  und **60** in der monoklinen Raumgruppe  $P21/c$ .



**Abbildung 63:** Molekülstruktur von **59** und **60** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoiden der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] für **59**: B1–B2 1.704(3), B1–F1 1.359(5), B1–F2 1.24(3), P1–B2 2.050(2), B2–C1 1.642(2), B1–B2–P1 103.9(1), F1–B1–F2 104.9(14), B1–B2–C1 99.2(1), B1–B2–C2 120.8(1),  $\Sigma\angle_{\text{B2}}$  334.01. Für **60**: B1–B2 1.711(4), B1–F1 1.336(2), B1–F2 1.338(2), P1–B2 1.959(2), B2–C1 1.646(3), B1–B2–P1 102.3(2), F1–B1–F2 110.0(2), B1–B2–C1 95.5(2), B1–B2–C2 124.0(2),  $\Sigma\angle_{\text{B2}}$  331.98.

In beiden Strukturen kommt es bedingt durch die Fehlordnung der Fluoratome zu einer unterschiedlichen Orientierung der planaren BF<sub>2</sub>-Einheit. Die B–B-Bindungen der beiden Addukte sind innerhalb der experimentellen Messungenauigkeit identisch (**59**: 1.704(3) Å, **60**: 1.711(4) Å). Auch liegen diese im Bereich des basenfreien Eduktes (F<sub>2</sub>BB(Dur)<sub>2</sub>: 1.699(3) Å).<sup>[32]</sup> Der B–P-Abstand von **60** (1.959(2) Å) ist ca. 5% kürzer als in **59** (2.050(2) Å). Ähnlich kleine B–P-Abstände sind in der Literatur für Borane-Phosphan-Addukte beschrieben. So beträgt die B–P-Bindung in B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>·P(OMe)<sub>3</sub> 2.021(1) Å und ist somit um 2% kürzer als in B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>·PMe<sub>3</sub> (2.061(4)).<sup>[152-153]</sup> Die sp<sup>3</sup>-hybridisierten Boratome (B2) in **59** und **60** nehmen eine verzerrt tetraedische Geometrie mit einer Winkelsumme von Σ∠<sub>B2</sub> 334.01° für **59** und Σ∠<sub>B2</sub> 331.98° für **60**. Die Winkel sind somit größer als in einem idealen Tetraeder (Σ∠ 328.5°). Die erhaltenen Winkelsummen sprechen für C–B–C- und B–B–C-Einheiten mit stumpfen Winkeln, während sich die weitere Verzerrung am B2-Atom auch in den beiden unterschiedlichen B–B–C-Winkeln bemerkbar macht (**59**: B1–B2–C1 99.2(1)°, B1–B2–C2 120.8(1)°; **60**: B1–B2–C1 95.5(2)°, B1–B2–C2 124.0(2)°). Die Geometrieverzerrung ist bei dem Addukt **60** stärker ausgeprägt als bei **59**. Dies kann eventuell auf die kürzere B2–P1-Bindung zurückgeführt werden und könnte auch eine Ursache für die Instabilität der Verbindung sein. Weitere ausgewählte Bindungslängen und –winkel für vergleichbare Diboran(4)- Phosphan- bzw. Monoboran-Phosphan-Addukte sind in Tabelle 11 aufgeführt.

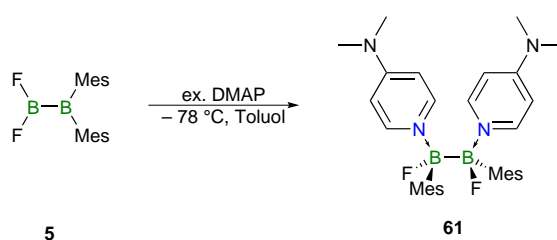
**Tabelle 11:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **59** und **60** im Vergleich zu weiteren Diboran(4)-Phosphan- und Monoboran-Phosphan-Addukten.

d / a [Å / °]		B1–B2	B1–X1	B2–P1	X1–B1–X2	B1(C)–B2–P1
<b>59</b>	F <sub>2</sub> BB(Mes) <sub>2</sub> ·PMe <sub>3</sub>	1.704(3)	1.359(5)	2.050(2)	104.9(14)	103.9(1)
<b>60</b>	F <sub>2</sub> BB(Mes) <sub>2</sub> ·P(OMe) <sub>3</sub>	1.711(4)	1.336(2)	1.959(2)	110.0(2)	102.3(2)
<b>I</b> <sup>[32]</sup>	F <sub>2</sub> BB(Dur) <sub>2</sub>	1.699(3)	1.332(3)	–	113.15(16)	–
<b>II</b> <sup>[64]</sup>	B <sub>2</sub> Mes <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ·PMe <sub>3</sub>	1.721(3)	1.812(2)	1.970(2)	–	120.0(1)
<b>III</b> <sup>[64]</sup>	B <sub>2</sub> Mes <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ·PMeCy <sub>2</sub>	1.755(5)	1.886(4)	1.975(4)	105.8(2)	116.6(2)
<b>IV</b> <sup>[153]</sup>	B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ·PMe <sub>3</sub>	–	–	2.061(4)	–	106.41(14)
<b>V</b> <sup>[152]</sup>	B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ·P(OMe) <sub>3</sub>	–	–	2.021(1)	–	105.23(6)

Die kristallographischen Parameter für **59** und **60** suggerieren das Vorliegen einer großen Spannung am sp<sup>3</sup>-hybridisierten Boratom. Dies führt zu dem Schluss, dass die Addukt-Bildung

in diesem Fall elektronisch kontrolliert ist, denn die Koordination der Lewis-Base an die BMes<sub>2</sub>-Einheit ist aus sterischen Gründen nicht begünstigt.

Die Reaktion von 0.9 Äquivalenten 4-(Dimethylamino)-pyridin (DMAP) mit F<sub>2</sub>BB(Mes)<sub>2</sub> **5** bei –78 °C führt zu einem Gemisch mehrerer Verbindungen, wobei bislang nur die Isolierung und Charakterisierung des Bis-Basen-Adduktes DMAP·(Mes)FBBF(Mes)·DMAP **61** gelungen ist. Durch die Umsetzung von **5** mit zwei Äquivalenten an DMAP kann die Ausbeute auf 27% gesteigert werden (Schema 27). Das Bis-Basen-Addukt **61** wurde mittels <sup>1</sup>H-, <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-, <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie, sowie durch eine Elementaranalyse charakterisiert.

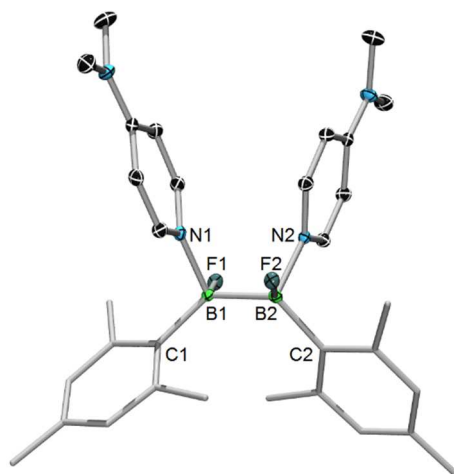


**Schema 27:** Synthese des Bis-Basen-Adduktes **61**.

Die symmetrische Natur des Bis-Basen-Adduktes **61** wird durch die erhaltenen spektroskopischen Parameter bestätigt. Im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **61** beobachtet man für die Basen-stabilisierten, vierfachkoordinierten Boratome ein scharfes, hochfeldverschobenes Signal bei  $\delta = 6.8$  ppm. Das <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zeigt eine Resonanz bei  $\delta = -139.8$  ppm.

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen belegt die Koordination zweier DMAP-Moleküle an das Diboran(4) (Abbildung 64). Geeignete Kristalle von **61** konnten durch langsames Abdampfen einer DCM/Pentan-Lösung (2:1) bei –35 °C erhalten werden. **61** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Betrachtet man **61** entlang der B–B-Bindung, so stellt man fest, dass eine gestaffelte Anordnung der Substituenten vorliegt. Wobei sich die Fluorsubstituenten in *anti*-Position (Torsionswinkel: ca. 152°), die Mesitylgruppen (Torsionswinkel: ca. 63°), ebenso wie die beiden Basen-Moleküle (Torsionswinkel: ca. 64°) in *syn*-Position befinden. Die B–B-Bindung ist mit 1.794(4) Å signifikant länger im Vergleich zu den B–B-Bindungen von Diboran(4)-Bis-Basen-Addukten mit 4-Picolin (ca. 1.71 Å) von *Marder*. Die B–N-Bindungslängen von **61** (B1–N1 1.649(3), B2–N2 1.652(3)) sind jedoch denen der 4-Picolin-Bis-Basen-Addukte sehr ähnlich (ca. 1.64–1.66 Å).<sup>[60-61]</sup>





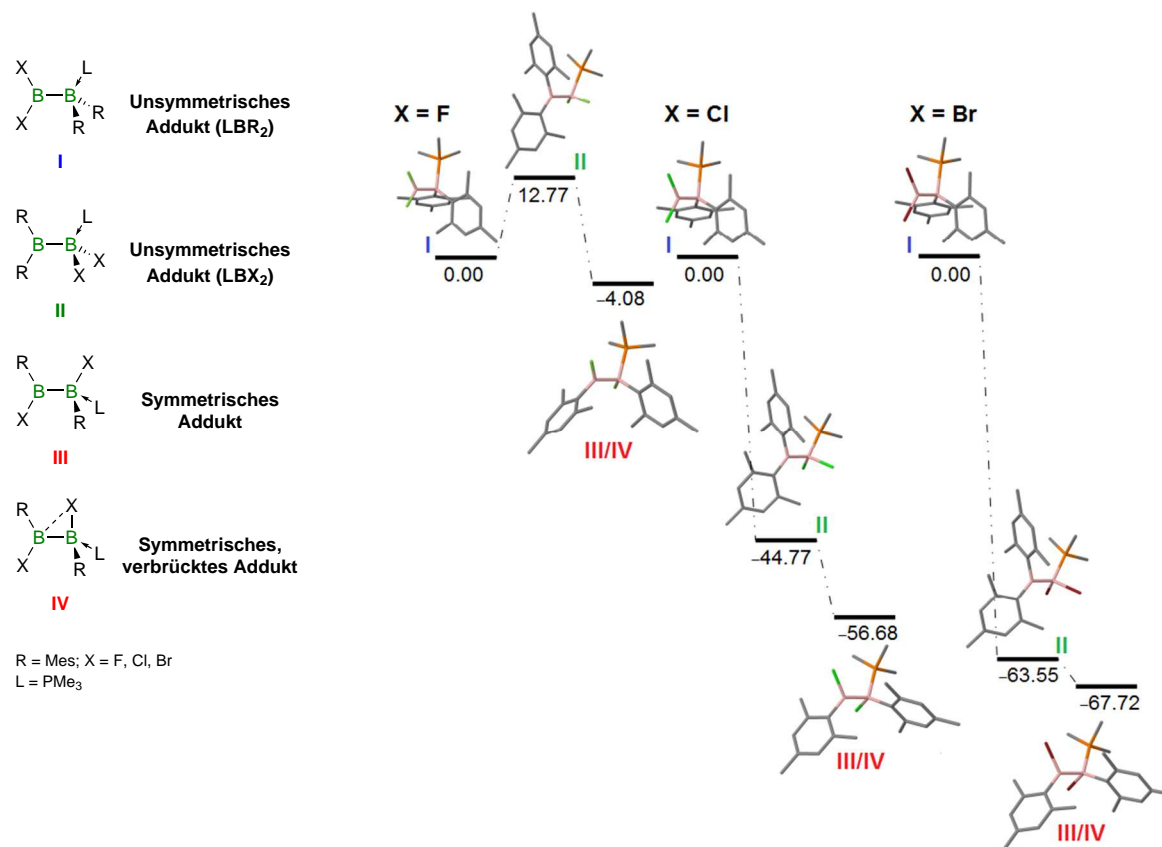
61

**Abbildung 64:** Molekülstruktur von **61** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoiden der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **61**: B1–B2 1.794(4), B1–F1 1.444(3), B2–F2 1.424(3), B1–N1 1.649(3), B2–N2 1.652(3), B1–B2–N2 101.8(2), B1–B2–F2 110.2(2), B2–B1–N1 103.2(2), B2–B1–F1 109.1(2), N1–B1–B2–N2 64.22, F1–B1–B2–F2 152.45, C1–B1–B2–C2 63.52.

In der Literatur sind bereits einige Bis-Basen-Addukte von Diboran(4)-Verbindungen bekannt. So wie ein Beispiel für ein Bis-Basen-Addukt eines Dihalogen(diorganyl)diborans(4).<sup>[154]</sup> Das Bis-Basen-Addukt **61** unterscheidet sich jedoch von diesen Addukten, da das unsymmetrische Edukt während der Reaktion eine Umlagerung zu der symmetrischen Verbindung **61** durchläuft.

Für ein besseres Verständnis der Isomerelektivität bei Diboran(4)-Verbindungen wurden von *Dr. A. Vargas* DFT-Rechnungen durchgeführt. Abbildung 65 zeigt die berechneten relativen Gesamtelektronenenergien der verschiedenen Isomeren-Addukte ( $B_2Mes_2X_2 \cdot PMe_3$  mit  $X = F, Cl, Br$ ) des Typs **I** und **II**. Das dritte minimierte Isomer befindet sich zwischen dem symmetrischen, nicht-verbrückten (**III**) ( $B-B-X > 90^\circ$ ) und dem symmetrischen, verbrückten Addukt (**IV**) ( $B-B-X < 90^\circ$ ). Für das Fluor-substituierte Addukt hat sich gezeigt, dass der Typ **I** um ca.  $13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  stabiler ist als der Typ **II**, was auch experimentell bestätigt wurde. Auch das „gemischte“ Isomer des Typs **III/IV** ist nur geringfügig stabiler als **II** (ca.  $4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Bei den Chlor- bzw. Brom-substituierten Addukten ist der Typ **II** deutlich stabiler als **I** ( $45$  bzw.  $64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), während das „gemischte“ Isomer des Typs **III/IV** stabiler ist als **II** ( $12$  bzw.  $4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Die berechneten Ergebnisse für die Chlor- und Brom-substituierten Diboran(4)-Verbindungen stehen mit den experimentell erhaltenen Ergebnissen im Einklang. Im Festkörper wird für diese das symmetrische verbrückte Addukt erhalten.<sup>[64]</sup> Auch wenn für  $X = \text{Fluor}$  das

„gemischte“ Isomer energetisch am günstigsten wäre, konnte dieses experimentell nicht nachgewiesen werden. Ein möglicher Grund hierfür könnte eine kinetische Hinderung sein, denn sowohl ein Mesityl- als auch ein Fluorsubstituent müssten im unsymmetrischen Diboran(4) wandern.



**Abbildung 65:** Berechnete relative, totale elektronische Energien der Moleküle des Typs  $\text{B}_2\text{R}_2\text{X}_2\text{-L}$  (I, II und III/IV) mit  $R = \text{Mes}$ ,  $X = \text{F, Cl, Br}$  und  $L = \text{PMe}_3$  in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Der Typ I Spezies wurde jeweils als Nullpunkt definiert.

Auch konnten mit Hilfe von Rechnungen plausible Begründungen für das ungewöhnliche Zusammenspiel der hohen Selektivität und der großen Strukturvielfalt bei diesen Diboran(4)-Addukten gefunden werden. Bor besitzt die einzigartige Fähigkeit der „Förderung“ des Ladungsflusses, welche für eine Vielzahl an Eigenschaften von Borverbindungen verantwortlich ist.<sup>[155-156]</sup> Die Ergebnisse der Rechnungen deuten darauf hin, dass die gesamte elektronische Energie der Diboran(4)-Addukte eine Funktion des Ladungstrennungszustandes der B–B-Einheit darstellt. Die natürlichen Ladungen, welche in den Tabellen 21–24 (Quantenchemischer Anhang S.176ff) aufgeführt sind, zeigen, dass das  $\text{sp}^2$ -hybridisierte Boratom eine positive Partiaalladung, das Basen-gebundene Boratom in der Regel eine negative Partiaalladung trägt. Auch hat sich gezeigt, dass Partiaalladung am Bor von der Natur der benachbarten Atome bzw. funktionelle Gruppen abhängt. Die beiden Fluoratome der  $\text{BF}_2$ -

Einheit ziehen aufgrund ihrer Elektronegativität ( $EN = 3.98$ )<sup>[157]</sup> die Elektronendichte vom Boratom ab. Während die BMes<sub>2</sub>-Einheit, in welcher das Boratom nur leicht kationisch ist, eine elektronische Stabilisierung durch den mesomeren und induktiven Effekt erfährt. Dies zeigt sich in einer starken  $\sigma$ - und  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem Boratom und dem C1-Atom der co-planaren Mesitylgruppe. Die Wechselwirkung des Basen-gebundenen Boratoms mit der Base wird vermutlich durch den elektronenziehenden Effekt am Boratom mit den beiden Fluorsubstituenten beeinflusst. Daher bestimmt die Natur des Halogens und des Aryl-Restes an welcher sauren Seite des Diborans(4) die Base koordiniert, mit dem Ziel eine maximale Ladungsseparierung an den beiden Boratomen zu erzielen, um somit eine optimale Säure-Base-Wechselwirkung zu ermöglichen.<sup>[63, 80, 158-159]</sup> Dies macht sich unter anderem auch in der B–L-Bindungslänge ( $L = \text{Base}$ ) bemerkbar. Die erhaltenen Ergebnisse können in folgender Gleichung zusammengefasst werden:

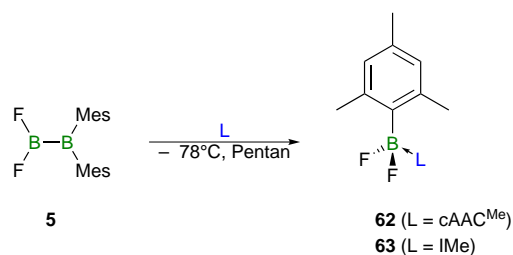
$$E_{tot} \propto \kappa \text{ mit } \kappa = q_{B(X)} \times q_{B(R)} \times q(b) \times d(BB)$$

mit  $q$  = Partialladung ( $B(X)$ ,  $B(R)$ : Boratome;  $b$ : Base);  $d$  = B–B-Bindungslänge;  $\kappa$  = Stabilität.

Die Energie und damit die Stabilität der Addukte hängt somit zum einen von der Partialladung ( $q$ ) der beiden Boratome und der Base ab und zum anderen von der B–B-Bindungslänge ( $d$ ). Diese berücksichtigt Effekte wie die  $\pi(BB)$ -Wechselwirkung und die negative Hyperkonjugation zwischen den Borsubstituenten. Der Hybridisierungsgrad scheint jedoch keinen großen Einfluss zu haben. Dieser Ansatz wurde für ein Model-System mit  $R = \text{Methyl}$  und  $\text{Phenyl}$  getestet. Die erhaltenen Werte für  $\kappa$  liegen im erwarteten Bereich und folgen den Trends in der Energie. Dies wird besonders deutlich für  $X = F$  im Typ **II**. Die Lewis-Base wandert normalerweise zur Diaryl-Seite. Dies bestätigt, dass die Methylsubstituenten nicht in der Lage sind das kationische Bor-Zentrum  $B^+$  zu stabilisieren. In Fall von  $R = \text{Ph}$  liegen die erhaltenen Werte zwischen denen für Mesityl und Methyl. Bei der Verwendung von DMAP als Base stimmen die vorhergesagten Ergebnisse mit den erhaltenen überein und sind analog zu denen für  $\text{PMe}_3$ . Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Angriff der Lewis-Base am sterisch gehinderten Boratom des unsymmetrischen Diborans(4) durch elektronische Effekte erklärt werden kann. Das System strebt danach, ein Addukt zu bilden, in welchem es zu einer maximalen Donor-Akzeptor-Wechselwirkung kommt. Diese resultiert in einer Ladungsseparierung in der B–B-Einheit, in welcher die kationische Seite durch  $\sigma$ - und/oder  $\pi$ -Wechselwirkungen, oder durch elektronegative Elemente, welche in der Lage sind ihren elektronenziehenden Effekt auch auf das Boratom in  $\beta$ -Position auszuüben, stabilisiert wird.

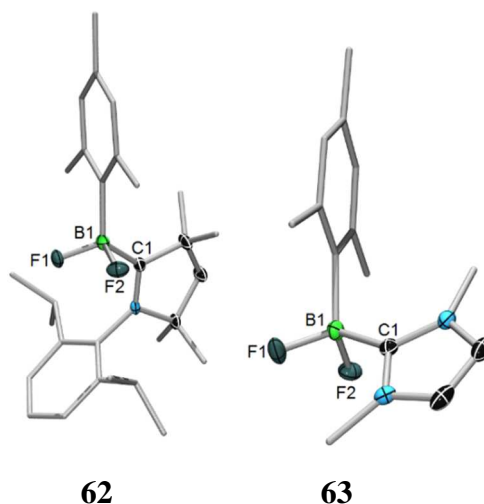
Die Reaktivität des unsymmetrischen Diborans(4) wurde auch gegenüber verschiedenen Carbenen untersucht.

Die Reaktion von einem Äquivalent an  $cAAC^{Me}$  bzw.  $IMe$  mit  $F_2BB(Mes)_2$  führt zu den entsprechenden Monoboran-Carben-Addukten  $(Mes)BF_2 \cdot cAAC^{Me}$  (**62**) bzw.  $(Mes)BF_2 \cdot cAAC^{Me}$  (**63**) (Schema 28). Eine Reindarstellung der Addukte ist bislang nicht gelungen.



**Schema 28:** Synthese der Monoboran-Carben-Addukte **62** und **63**.

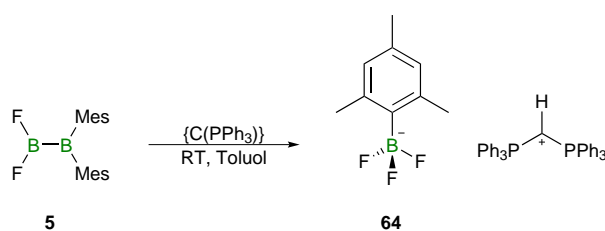
Jedoch konnten für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle durch Abdampfen der Reaktionslösung (Pentan/Hexan) bei Raumtemperatur in einer Glovebox erhalten werden (Abbildung 66). Verbindung **62** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ , Verbindung **63** in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  in Form farbloser Kristalle.



**Abbildung 66:** Molekülstruktur von **62** und **63** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoiden der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **62**: B1–C1 1.685(2), B1–F1 1.410(17), B1–F2 1.408(18), F1–B1–C1 107.25(11). Für **63**: B1–C1 1.670(3), B1–F1 1.418(3), B1–F2 1.414(3), F1–B1–C1 107.3(2).

Das Borzentrum befindet sich bei den Addukten **62** und **63** in einer beinahe idealen tetraedischen Umgebung. Die B–F-Bindungslängen sind mit 1.410(17) Å (B1–F1) und 1.408(18) Å (B1–F2) für **62** und 1.418(3) Å (B1–F1) und 1.414(3) Å (B1–F2) für **63** sehr ähnlich. Jedoch im Vergleich zu BF<sub>3</sub>·IMes (B–F 1.323 Å) wird hier eine signifikante Aufweitung der B–F-Bindung sowie ein deutlich längerer B1–C1 Abstand (**62**: 1.685(2) Å; **63**: 1.670(3) Å; BF<sub>3</sub>·IMes: 1.635(5) Å) beobachtet.<sup>[160]</sup>

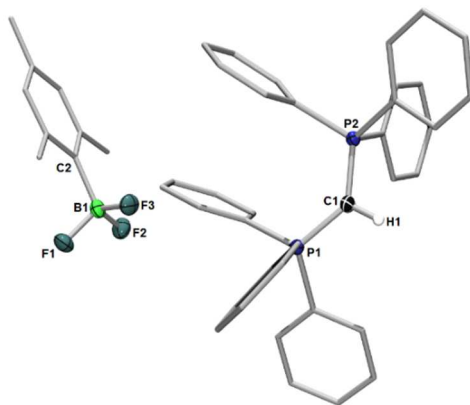
Da in der Literatur bereits mehrere Carbodiphosphoran-Addukte verschiedener Borane beschrieben sind, wurde die Reaktivität von **5** gegenüber dem Carbodiphosphoran {C(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>} untersucht.<sup>[133]</sup> Bei der Reaktion von einem Äquivalent an {C(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>} mit F<sub>2</sub>BB(Mes)<sub>2</sub> kommt es zu einer intensiven Rotfärbung der Reaktionslösung. Nach Aufarbeitung kann das Borat [MesBF<sub>3</sub>][PC(H)P] **64** in Form farbloser Kristalle, geeignet für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, erhalten werden (Schema 29). **64** wurde mittels <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie charakterisiert.



**Schema 29:** Synthese des Borats **64**.

Im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum erhält man für **64** ein Quartett bei 3.9 ppm. Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei 20.6 ppm, welches im Vergleich zu {C(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>} tieffeldverschoben ist.<sup>[161]</sup>

Von Verbindung **64** konnte zudem eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (Abbildung 67). Geeignete Kristalle konnten durch Abdampfen einer Toluol/Pentan-Lösung (2:1) bei Raumtemperatur in einer Glovebox erhalten werden. **64** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Cc* in Form farbloser Kristalle. In dem Borat **64** liegt das vierfachkoordinierte Boratom B1 in einer deutlich verzerrten tetraedischen Umgebung vor. Der B1–C1-Abstand für liegt mit 1.634(4) Å im Bereich für B–C-Einfachbindungen. Die B–F-Bindungslängen sind 1.415(3) Å (B1–F1), 1.410(3) Å (B1–F2), 1.408(3) Å (B1–F3). Die C1–P1- (1.694(3) Å), die C1–P2- (1.696(3) Å) und die C1–H1-Bindungslänge (0.9500 Å), sowie der P1–C1–P2-Winkel (130.64(14)°) liegen im erwarteten Bereich.<sup>[161]</sup>

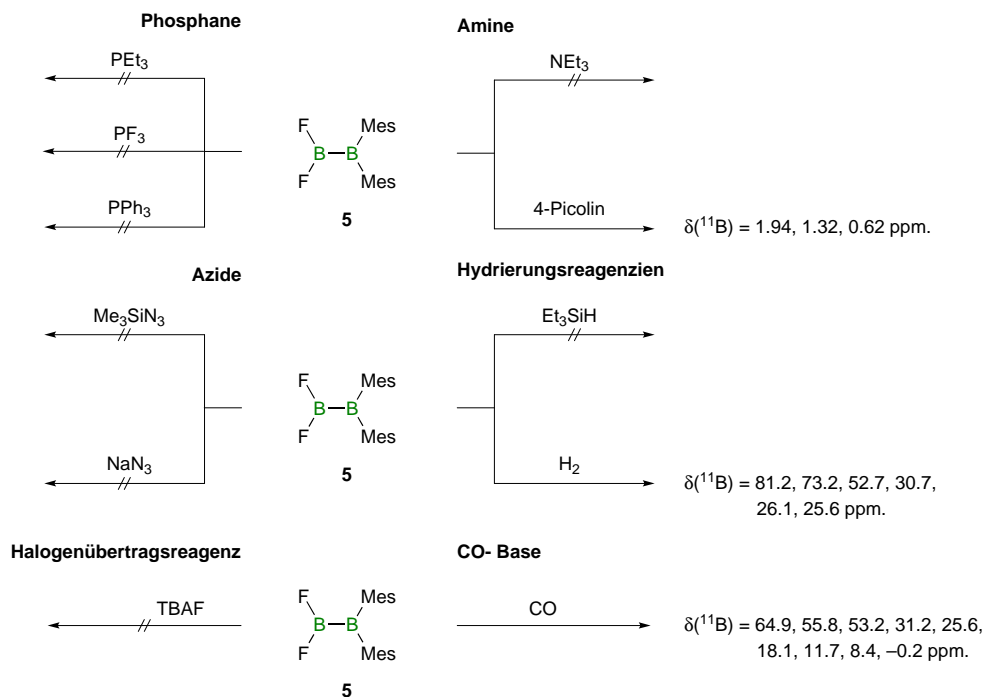


64

**Abbildung 67:** Molekülstruktur von **64** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoiden der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **64**: B1–F1 1.415(3), B1–F2 1.410(3), B1–F3 1.408(3), B1–C2 1.634(4), C1–P1 1.694(3), C1–P2 1.696(3), C1–H1 0.9500, F2–B1–C1 114.6(2), P1–C1–P2 130.64(14).

Von der dunkelroten Reaktionslösung wurde aufgrund der intensiven Farbe, welche auf eine radikalische Spezies hindeuten könnte, ein ESR-Spektrum gemessen. In diesem wurde jedoch kein Signal beobachtet.

Weitere Reaktionen mit Phosphanen, Aminen, Aziden, Hydrierungsreagenzien, einem Halogenübertragungsreagenz sowie CO sind in Abbildung 68 aufgeführt. Bei diesen Umsetzungen konnte keine bzw. keine selektive Reaktion beobachtet werden.

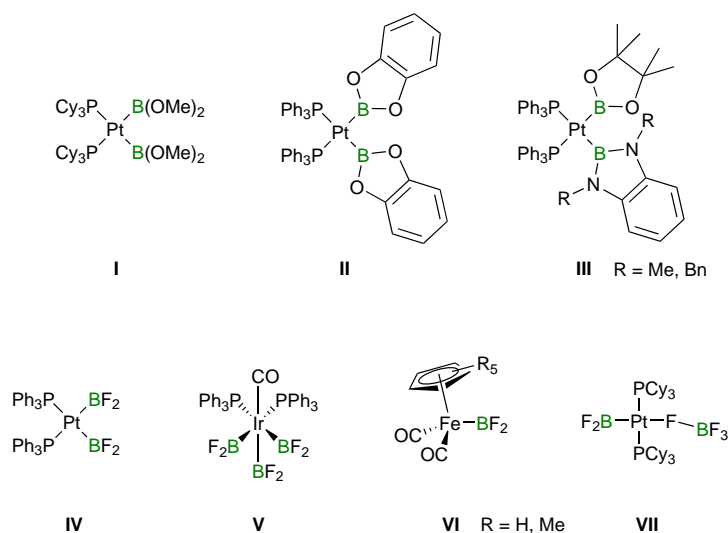


**Abbildung 68:** Übersicht weiterer Umsetzungen von **5**.

## 8. Reaktivität von $F_2BB(Mes)_2$ gegenüber Platin(0)-Verbindungen

Übergangsmetallborylkomplexe besitzen eine zentrale Rolle in einer Reihe an katalytischen Prozessen.<sup>[86]</sup> So stellen sie essenzielle Zwischenstufen bei Hydroborierungs- und Diborierungsreaktionen von ungesättigten organischen Substraten aber auch bei der Borylierung von C–H-Bindungen von Alkanen und Arenen dar.<sup>[44-46, 162]</sup>

Die oxidative Addition der B–B-Bindung von Diboran(4)-Verbindungen, wie  $B_2(OMe)_4$  und  $B_2Cat_2$  sowie dem unsymmetrischen Diboran(4) (Pin)BB(Dmab) (**E**) an niedervalente Platin(0)-Komplexe des Typs  $[Pt(PR_3)_2]$  führt zur Bildung der symmetrischen *cis*-Bis(boryl)-Komplexe *cis*- $[(Cy_3P)_2Pt(BOMe)_2]$  (**I**) und *cis*- $[(Ph_3P)_2Pt(BCat)_2]$  (**II**) bzw. des unsymmetrischen *cis*-Bis(boryl)-Komplexes *cis*- $[(Ph_3P)_2Pt(BPin)(BR)]$  (**III**; R = Dmab, Dbab) (Abbildung 69).<sup>[43, 163-164]</sup>



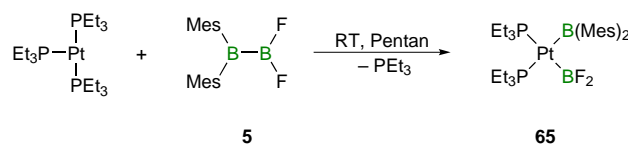
**Abbildung 69:** Ausgewählte Beispiele für *cis*-Boryl-Komplexe sowie Difluorboryl-Komplexe.

Bislang sind nur wenige Metallkomplexe mit einem Difluorboryl-Liganden bekannt. *Norman et al.* konnten durch oxidative Addition der B–B-Bindung des Tetrafluordiborans(4)  $B_2F_4$  an einen Platin(0)- bzw. den *Vaska*-Komplex (*trans*- $[Ir(Cl)(CO)(PPh_3)_2]$ ) die Boryl-Komplexe *cis*- $[(Ph_3P)_2Pt(BF_2)_2]$  (**IV**) bzw. *fac*- $[Ir(BF_2)_3(CO)(PPh_3)_2]$  (**V**) darstellen.<sup>[165-166]</sup> In einer Salzeliminierungsreaktion gelang es der Gruppe um *Braunschweig*, durch die Umsetzung von  $M[(\eta^5-C_5R_5)Fe(CO)_2]$  (M = K, R = H; M = Na, R = Me) mit  $BF_3 \cdot OEt_2$ , den Eisenborylkomplex  $[(\eta^5-C_5R_5)Fe(BF_2)(CO)_2]$  (**VI**) zu synthetisieren.<sup>[167]</sup> Ebenfalls konnte *Braunschweig et al.*, durch oxidative Addition der B–F-Bindung von  $BF_3$ , den *trans*- $[(Cy_3P)_2Pt(BF_2)(FBF_3)]$  Komplex (**VII**) darstellen (Abbildung 69).<sup>[168]</sup> Aufgrund der außerordentlich starken B–F-

Bindung ( $BDE = -651 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )<sup>[157]</sup> und der geringen Lewis-Acidität des Boratoms sind bislang für Difluorboryl-Komplexe keine weiteren Funktionalisierungen bekannt.<sup>[84]</sup>

In dieser Arbeit wird die Reaktivität des unsymmetrischen Diborans  $\text{F}_2\text{BB}(\text{Mes})_2$  (**5**) gegenüber verschiedenen niedervalenten Platin(0)-Komplexen untersucht.

Die Reaktion eines Äquivalentes an  $\text{F}_2\text{BB}(\text{Mes})_2$  mit  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  führt bei Raumtemperatur zur Bildung des unsymmetrischen *cis*- $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{BMes}_2)(\text{BF}_2)]$  Komplexes (**65**), durch die selektive oxidative Addition der B–B-Bindung an das Platin(0)-Zentrum (Schema 30). Nach Aufarbeitung kann **65** in Form gelber Kristalle, geeignet für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, in einer Ausbeute von 23% isoliert werden. **65** wurde mittels  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -,  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie, sowie durch eine Elementaranalyse und UV-Vis-Spektroskopie charakterisiert.

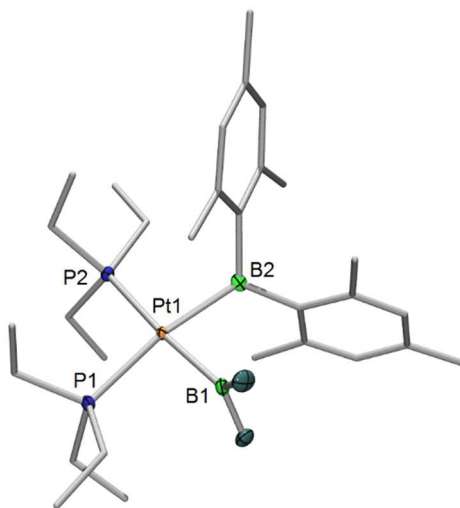


**Schema 30:** Synthese des unsymmetrischen Bis(boryl)platin(II)-Komplexes **65**.

Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden für **65** zwei Resonanzen erhalten. Das Signal bei  $\delta = 105.8 \text{ ppm}$  kann dem Dimesitylboryl-, das bei  $\delta = 43.0 \text{ ppm}$  dem Difluorboryl-Liganden zugeordnet werden. Die chemische Verschiebung ist im Vergleich zum Edukt **5** ( $\delta(^{11}\text{B}) = 84.0$  ( $\text{BMes}_2$ ),  $28.0$  ( $\text{BF}_2$ ) ppm)<sup>[35, 38]</sup> zu tieferem Feld verschoben. Dieser Trend der Tieffeldverschiebung ist im Einklang mit Literaturwerten für die oxidative Addition von unsymmetrischen Diboranen(4) an Platin(0)-Komplexe.<sup>[43]</sup> Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Dublett bei  $\delta = 12.2 \text{ ppm}$  ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 841 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{P-P}} = 27 \text{ Hz}$ ) und ein weiteres breites Multiplett bei  $\delta = 11.2 \text{ ppm}$  ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 1672 \text{ Hz}$ ). VT-NMR-Experimente bei tiefen Temperaturen zeigen, dass dem bei Raumtemperatur detektierten Multiplett ein Triplet zugrunde liegt. Die Triplettaufspaltung im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurde auch für den *cis*- $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{BF}_2)_2]$  ( $\delta(^{31}\text{P}) = 24.3 \text{ ppm}$ ,  $^1J_{\text{P-Pt}} = 1607 \text{ Hz}$ ) beobachtet.<sup>[166]</sup> Im  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird aufgrund einer  $^2J_{\text{F-Pt}}$ -Kopplung ein Triplet bei  $\delta = -28.7 \text{ ppm}$  mit einer Kopplungskonstante von  $966 \text{ Hz}$  erhalten ( $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{BF}_2)_2]$ :  $\delta(^{19}\text{F}) = -17.8 \text{ ppm}$ ,  $^2J_{\text{F-Pt}} = 1032 \text{ Hz}$ ).<sup>[166]</sup>

**65** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  (Abbildung 70).





65

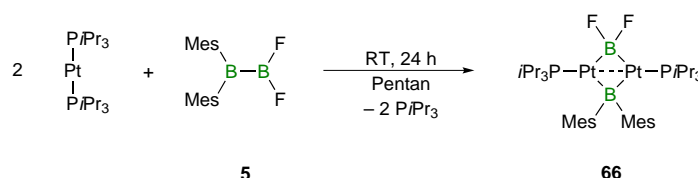
**Abbildung 70:** Molekülstruktur des unsymmetrischen *cis*-[(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(BMes<sub>2</sub>)(BF<sub>2</sub>)] Komplexes **65** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **65**: Pt1–B1 2.041(3), Pt1–B2 2.096(3), Pt1–P1 2.3494(7), Pt1–P2 2.3591(7), B1–F1 1.341(3), B1–F2 1.350(3), B1–Pt1–B2 75.03(1), P1–Pt1–P2 97.28(2), B1–Pt1–P1 89.53(8), B2–Pt1–P2 98.96(7), B1–Pt1–P2 169.94(8), B2–Pt1–P1 163.07(6), F1–B1–F2 110.5(2).

Der Platin(II)-Komplex **65** besitzt eine quadratisch-planare Koordinationssphäre ( $\Sigma\angle_{\text{Pt}} = 360.80^\circ$ ). Die Pt1–B1-Bindung beträgt 2.041(3) Å, die Pt1–B2-Bindung 2.096(3) Å. Ein Vergleich mit dem *cis*-[(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(BF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]-Komplex zeigt, dass die Pt1–B1-Bindung des Difluorboryl-Liganden in einem vergleichbaren Bereich liegt (Pt–B 2.058(6) und 2.052(6) Å). Der Unterschied in den Pt–B-Bindungslängen in **65** kann auf den unterschiedlichen *trans*-Einfluss des BMes<sub>2</sub>- bzw. BF<sub>2</sub>-Substituenten zurückgeführt werden. Der Difluorboryl-Ligand besitzt im Vergleich zum Dimesitylboryl-Liganden, bedingt durch die elektronegativen Fluorsubstituenten am Boratom, einen schwachen *trans*-Einfluss. Dies macht sich in einer „stärkeren“ und somit kürzeren B–Pt-Bindung bemerkbar.<sup>[169-170]</sup> Die Strukturparameter des Difluorboryl-Liganden liegen mit B1–F1- und B1–F2-Bindungslängen von 1.341(3) Å und 1.350(3) Å, sowie einem F1–B1–F2-Winkel von 110.5(2)° im erwarteten Bereich für diese Liganden-Gruppe (*cis*-[(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(BF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]: 1.324(7) Å (B1–F1), 1.342(7) Å (B1–F2), 110.6(5)° (F1–B1–F2)).<sup>[166]</sup> Auch die weiteren Strukturparameter von **65**, wie der B1–Pt1–B2-Winkel (75.03(1)°), der P1–Pt1–P2-Winkel (97.28(2)°) und die Pt1–P1-Bindungslänge (2.3494(7) Å) befinden sich im Bereich von vergleichbaren *cis*-Bis(boryl)platin(II)-Komplexen (Tabelle 12).<sup>[43, 163-164, 166]</sup>

**Tabelle 12:** Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und –winkel [°] in unsymmetrischen und symmetrischen *cis*-Bis(boryl)platin(II)-Komplexen.

d / a [Å / °]	Pt1–B1	Pt1–B2	Pt1–P1	B1–Pt1–B2	P1–Pt1–P2
<b>65</b> <i>cis</i> -[(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Pt(BMes <sub>2</sub> )(BF <sub>2</sub> )]	2.041(3)	2.096(3)	2.3494(7)	75.03(1)	97.28(2)
<b>I</b> <i>cis</i> -[(Cy <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Pt(BPin)(BDmab)]	2.078(3)	2.067(3)	2.340(1)	72.4(1)	102.72(3)
<b>II</b> <i>cis</i> -[(Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Pt(BF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	2.058(6)	2.052(6)	2.353	78.3(3)	99.35(5)
<b>III</b> <i>cis</i> -[(Cy <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Pt{B(OMe) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub>	2.093(5)	2.108(5)	2.372(1)	71.3(2)	109.58(4)
<b>IV</b> <i>cis</i> -[(Cy <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Pt(BCat) <sub>2</sub> ]	2.040(65)	2.058(6)	2.354(2)	77.1(2)	107.14(4)

Die Reaktion von F<sub>2</sub>BB(Mes)<sub>2</sub> (**5**) wurde auch mit einem Äquivalent [Pt(P*i*Pr<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] durchgeführt. Im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum wurde jedoch kein vollständiger Umsatz beobachtet, daher wurde die Stöchiometrie der Reaktion dementsprechend angepasst, und zwei Äquivalente [Pt(P*i*Pr<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] verwendet. Hier kommt es zur selektiven Bildung des binuklearen [(*i*Pr<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt]<sub>2</sub>(μ-BMes<sub>2</sub>)(μ-BF<sub>2</sub>) Komplexes (**66**) (Schema 31). Die bei der Reaktion frei werdenden Phosphan-Liganden werden im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum bei einem Signal von δ = 19 ppm detektiert. Nach vollständiger Umsetzung wurden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und nach Aufarbeitung erhält man **66** als roten Feststoff, in einer Ausbeute von 11%. **66** wurde mittels <sup>1</sup>H-, <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-, <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie, sowie durch Massen- und UV-Vis-Spektroskopie charakterisiert.

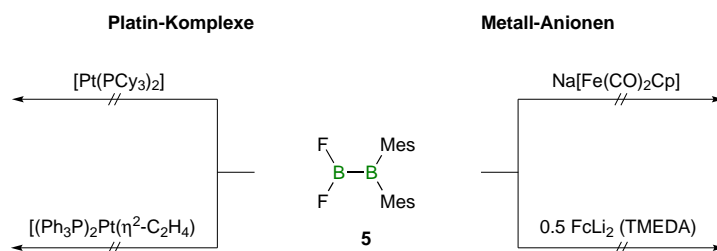

**Schema 31:** Reaktion von [Pt(P*i*Pr<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] mit F<sub>2</sub>BB(Mes)<sub>2</sub> **5** zu [(*i*Pr<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt]<sub>2</sub>(μ-BMes<sub>2</sub>)(μ-BF<sub>2</sub>) **66**.

Bei Verbindung **66** findet man auf Grund der BF<sub>2</sub>-Einheit sowohl im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}- und <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-, sowie im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum ein Spektrum höherer Ordnung. Die Kopplungskonstanten können wegen der Komplexität der Spektren nicht zugeordnet werden. Der zweikernige Komplex **66** trägt zwei verschiedene Boryl-Liganden, daher werden im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zwei Resonanzen erhalten. Ein breites Signal bei δ = 89.9 ppm für den Dimesitylboryl-Liganden und ein Multiplett, dem ein Triplet bei δ = 19.0 bis 7.6 ppm zugrunde liegt für den Difluorboryl-Liganden. Im Vergleich zum *cis*-[(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(BMes<sub>2</sub>)(BF<sub>2</sub>)]

Komplex **65** erfährt hier die Resonanz des Dimesitylboryl- ( $\delta(^{11}\text{B}) = 105.8$  ppm) ebenso die des Difluorboryl-Liganden ( $\delta(^{11}\text{B}) = 43.0$  ppm) eine Hochfeldverschiebung (**5**:  $\delta(^{11}\text{B}) = 84.0$  ( $\text{BMes}_2$ ),  $28.0$  ( $\text{BF}_2$ ) ppm).<sup>[35, 38]</sup> Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei  $\delta = 77.7$  ppm für diesen Komplex mit mehreren Kopplungen. Im  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum findet man ein Multiplett im Bereich von  $\delta = -42.4$  bis  $-45.8$  ppm.

Eine vernünftige Isolation des binuklearen Komplexes **66** ist bislang nicht gelungen. Lediglich einmal konnten Kristalle, geeignet für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse als Strukturbeweis, erhalten werden. Aufgrund der unzureichenden Qualität kann die Struktur jedoch nicht diskutiert werden. Der Großteil der Kristallisationsversuche blieb bislang ohne Erfolg oder lieferte lediglich das Zersetzungsprodukt  $[(i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{F})_2]$ , welches sich erst während des Kristallisationsprozesses bildet.<sup>[171]</sup>

Weitere Reaktionen mit Platin-Komplexen sowie mit Metall-Anionen sind in Abbildung 71 aufgeführt. Bei diesen Umsetzungen konnte jedoch NMR-spektroskopisch keine Reaktion beobachtet werden.



**Abbildung 71:** Übersicht weiterer Umsetzungen von **5**.

## 9. Weiterführende Reaktionen

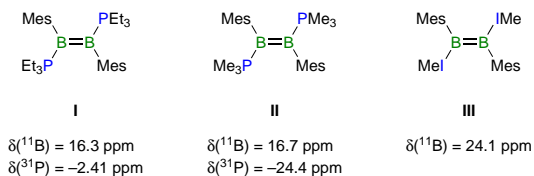
Die in den nachfolgenden Unterkapiteln beschriebenen Reaktionen stellen Versuche zur Darstellung neuer symmetrischer und unsymmetrischer Diborene, sowie neuer Diboran(4)-Verbindungen dar. Des Weiteren wurde die Reaktivität von Borverbindungen gegenüber  $\text{PF}_3$  untersucht.

### 9.1 Versuche zur Darstellung weiterer Diborene

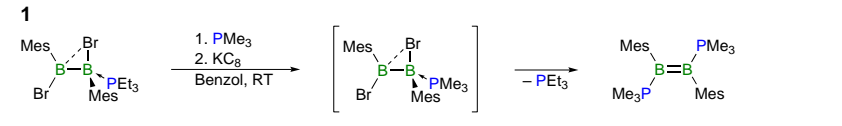
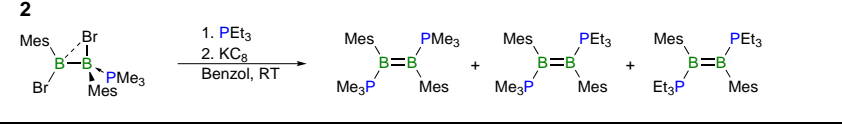
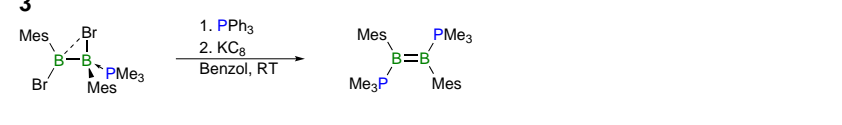
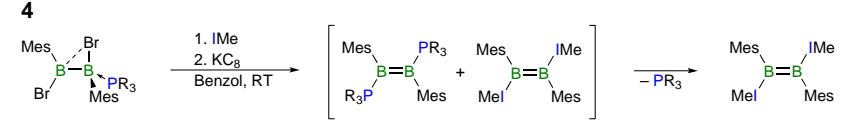
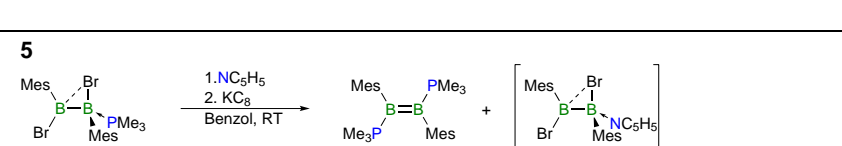
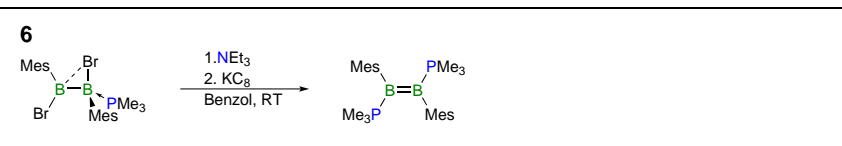
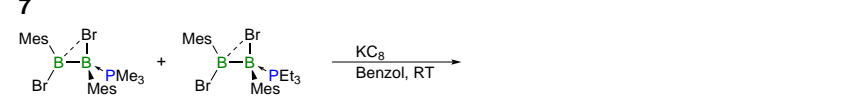
In Anlehnung an die Synthese der symmetrischen, Phosphan-stabilisierten Diborene  $(\text{Me}_3\text{P}):(\text{Mes})\text{B}=\text{B}(\text{Mes}):(\text{PMe}_3)$  und  $(\text{Et}_3\text{P}):(\text{Mes})\text{B}=\text{B}(\text{Mes}):(\text{PEt}_3)$ , welche durch Reduktion der korrespondierenden Diboran(4)-Phosphan-Addukte erhalten werden, wurde versucht, ein unsymmetrisches Diboren darzustellen.<sup>[82, 172]</sup> Ausgehend von den Diboran(4)-Phosphan-Addukten  $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Br}_2\cdot\text{PMe}_3$  und  $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Br}_2\cdot\text{PEt}_3$  ist die selektive Darstellung eines unsymmetrischen Diborens nicht gelungen. Am vielversprechendsten erscheint die Reaktion **2**. Bei dieser kann anhand des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums die Bildung eines Gemisches aus den beiden symmetrischen und dem unsymmetrischen Diboren vermutet werden. Eine Trennung der Diborene ist hier auch mittels fraktionierter Kristallisation nicht gelungen.<sup>[93]</sup> Eine weitere interessante Reaktion stellt die Umsetzung die Diborans(4)  $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Br}_2$  (**2b**) mit einem Überschuss an  $\text{P}(\text{OMe})_3$  unter reduktiven Bedingungen dar. Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums wird eine Resonanz bei  $\delta = 21.1$  ppm beobachtet, welche im Bereich der chemischen Verschiebung für Phosphan-stabilisierte Diborene liegt. Die Signale bei  $\delta = 59.7, -3.9$  ppm deuten auf die Bildung des Adduktes  $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Br}_2\cdot\text{P}(\text{OMe})_3$  hin. Aufgrund dessen wurde versucht, das Addukt selektiv darzustellen (siehe Tabelle 13) und dieses mit einem weiteren Äquivalent an  $\text{P}(\text{OMe})_3$  umzusetzen, um es anschließend mit  $\text{KC}_8$  zu reduzieren. Die Reaktion blieb jedoch ohne Erfolg.

**Tabelle 13:** Übersicht der Versuche zur Darstellung eines unsymmetrischen Diborens ausgehend von Diboran(4)-Phosphan-Addukten. Bei den mit \* gekennzeichneten NMR-Signalen handelt es sich um die Signale mit höchster Intensität. (Die Reaktionen wurden auch bei tiefen Temperaturen (Lösungsmittel = Toluol) durchgeführt.)

**Literaturbekannte Diborene und deren chemische Verschiebung:**<sup>[82, 172-173]</sup>



**$\delta(^{11}\text{B})$  &  $\delta(^{31}\text{P})$  in ppm**

<p><b>1</b></p> 	<p><math>\delta_{\text{B}} = -25.2, 17.6^*</math>; <math>\delta_{\text{P}} = -24.3^*, -19.7, -7.5, -5.7</math></p>
<p><b>2</b></p> 	<p><math>\delta_{\text{B}} = 17.6^*</math>; <math>\delta_{\text{P}} = -24.9,</math> <math>-24.4^*, -19.7, -2.4, -1.7^*</math></p>
<p><b>3</b></p> 	<p><math>\delta_{\text{B}} = 118.4, 64.3, 17.6, -2.5</math> <math>-22.9</math>; <math>\delta_{\text{P}} = -24.9, -12.2,</math> <math>-5.9, 18.1</math></p>
<p><b>4</b></p>  <p><math>\text{PR}_3 = \text{PMe}_3, \text{PEt}_3</math></p>	<p><math>\delta_{\text{B}} = 67.6, 17.8, -11.1, -22.3,</math> <math>-25.9</math>; <math>\delta_{\text{P}} = -23.4, -7.6, -5.7,</math> <math>\delta_{\text{B}} = 25.1, 17.5</math>; <math>\delta_{\text{P}} = -19.7,</math> <math>-2.4</math></p>
<p><b>5</b></p> 	<p><math>\delta_{\text{B}} = 59.9, 17.5, -2.8,</math> <math>\delta_{\text{P}} = -63.0, -24.9, -12.2^*</math>, 29.3</p>
<p><b>6</b></p> 	<p><math>\delta_{\text{B}} = 118.8, 17.2, -11.5,</math> <math>-14.2, -25.9</math>; <math>\delta_{\text{P}} = -25.1^*</math>, <math>-12.1^*, -6.2</math></p>
<p><b>7</b></p> 	<p><math>\delta_{\text{B}} = 16.5, 17.2</math> <math>\delta_{\text{P}} = -25.1, -2.8</math></p>

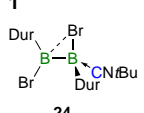
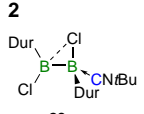
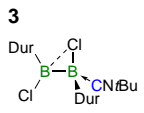
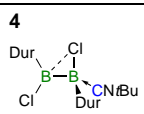
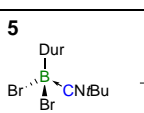
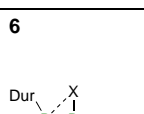
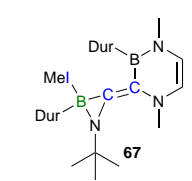
Die Reduktionsreaktionen der Diboran(4)-Stickstoffbasen-Addukte sowie Diborane(4) in Gegenwart von Stickstoffbasen führten ebenfalls nicht zu den entsprechenden Diborenen. Am vielversprechendsten erscheint hier dennoch Reaktion **2**. Bei dieser wird selektiv ein Signal bei  $\delta = 49.9$  ppm im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum detektiert. Eine Isolierung der Verbindung ist bislang jedoch nicht gelungen.

**Tabelle 14:** Übersicht der Versuche zur Darstellung eines symmetrischen bzw. unsymmetrischen Diborens ausgehend von Diboran(4)-Verbindungen bzw. Diboran(4)-Stickstoffbasen-Addukten. Bei den mit \* gekennzeichneten NMR-Signalen handelt es sich um die Signale mit höchster Intensität.

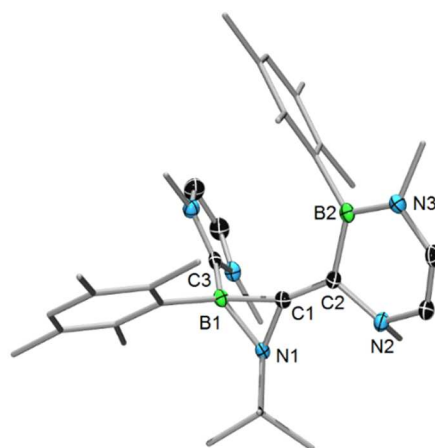
$\delta(^{11}\text{B})$ in ppm	
<p><b>1</b></p> <p>Mes <math>\text{B}(\text{Br})_2</math> Mes <math>\xrightarrow[\text{Benzol, RT}]{\text{NC}_5\text{H}_5}</math> <math>\left[ \text{Mes} \text{B}(\text{Br})_2 \text{NC}_5\text{H}_5 \right]</math> <math>\xrightarrow{\text{KC}_8}</math> orange</p>	$\delta_{\text{B}} =$ es wurde kein Signal detektiert
<p><b>2</b></p> <p>Mes <math>\text{B}(\text{Cl})_2</math> Mes <math>\xrightarrow[\text{Benzol, RT}]{\substack{1. 2 \text{ eq. } 4\text{-Me-NC}_5\text{H}_4 \\ 2. \text{ KC}_8}}</math> orange</p>	$\delta_{\text{B}} = 49.9$ $\delta_{\text{B(calcd.)}} (\text{B}_2\text{Mes}_2(4\text{-Me-NC}_5\text{H}_4)_2) = 39.8$
<p><b>3</b></p> <p>Mes <math>\text{B}(\text{Br})_2</math> Mes <math>\xrightarrow[\text{Benzol, RT}]{\substack{1. \text{ NC}_5\text{H}_5 \\ 2. \text{ KC}_8}}</math> gelb L = 4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></p>	$\delta_{\text{B}} =$ es wurde kein Signal detektiert
<p><b>4</b></p> <p>Mes <math>\text{B}(\text{Br})_2</math> Mes <math>\xrightarrow[\text{Benzol, RT}]{\substack{1. 3,5\text{-Me-NC}_5\text{H}_5 \\ 2. \text{ KC}_8}}</math> gelb L = 4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></p>	$\delta_{\text{B}} =$ es wurde kein Signal detektiert

Die Reduktionsreaktionen der Diboran(4)-Isonitril-Addukte sowie des Monoboran-Adduktes in Gegenwart verschiedener Basen führten ebenfalls nicht zu den entsprechenden Diborenen.

**Tabelle 15:** Übersicht der Versuche zur Darstellung eines symmetrischen bzw. unsymmetrischen Diborens ausgehend von Diboran(4)-Isonitril-Addukten. Bei den mit \* gekennzeichneten NMR-Signalen handelt es sich um die Signale mit höchster Intensität.

$\delta(^{11}\text{B})$ in ppm	
<b>1</b>  <b>24</b>	$\xrightarrow[\text{Toluol, } -35^\circ\text{C}]{\begin{array}{l} 1. 4\text{-Me-NC}_5\text{H}_4 \\ 2. \text{KC}_8 \end{array}}$ blau/grün $\rightarrow$ gelb  $\delta_{\text{B}} = 35.1, 19.9 \rightarrow 31.0$ $\delta_{\text{B}(\text{calcd.})}(\text{B}_2\text{Dur}_2(\text{CN}t\text{Bu})(4\text{-Me-NC}_5\text{H}_4)) = 61.6, 8.5$
<b>2</b>  <b>23</b>	$\xrightarrow[\text{Toluol, } -35^\circ\text{C}]{\begin{array}{l} 1. \text{CN}t\text{Bu} \\ 2. \text{KC}_8 \end{array}}$ braun  $\delta_{\text{B}} = -8.7$
<b>3</b>  <b>23</b>	$\xrightarrow[\text{Toluol, RT}]{\begin{array}{l} 1. \text{CNCy} \\ 2. \text{KC}_8 \end{array}}$ rot  $\delta_{\text{B}} = -9.3$
<b>4</b>  <b>23</b>	$\xrightarrow[\text{Toluol, RT}]{\begin{array}{l} 1. \text{TMEDA} \\ 2. \text{KC}_8 \end{array}}$ rot  $\delta_{\text{B}} = 22.5$
<b>5</b>  <b>42</b>	$\xrightarrow[\text{Toluol, RT}]{\text{KC}_8}$ gelb  $\delta_{\text{B}} = 53.7, -13.5$
<b>6</b>  <b>23</b> (X = C) <b>24</b> (X = Br)	$\xrightarrow[\text{Toluol, RT}]{\begin{array}{l} 1. 2 \text{ eq. IMe} \\ 2. \text{KC}_8 \end{array}}$  <b>67</b>  $\delta_{\text{B}} = -19.9, 11.4$

Am vielversprechendsten erscheint hier dennoch Reaktion **6**. Bei dieser wird unabhängig von dem eingesetzten Diboran(4)-Isonitril-Addukt (**23**, **24**) in Gegenwart von zwei Äquivalenten an IMe unter Reduktiven Bedingungen Verbindung **67** erhalten. Eine Reindarstellung der Verbindung ist bislang jedoch nicht gelungen. Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung werden zwei Signale bei  $\delta = -19.9, 11.4$  ppm erhalten. Zudem konnten durch Abdampfen der Reaktionslösungen bei Raumtemperatur in einer Glovebox Einkristalle, geeignet für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abbildung 72). **67** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ .


**67**

**Abbildung 72:** Molekülstruktur von Verbindung **67** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **67**: B1–N1 1.555(2), N1–C1 1.495(2), B1–C1 1.574(2), C1–C2 1.352(2), C2–N2 1.464(2), C2–B2 1.548(2), B2–N3 1.420(2), B1–C3 1.621(2), B1–C1–C2 159.5(1), C1–B1–N1 52.75(8), B2–C2–N2 116.0(1).

Die Reduktionsreaktionen der „normalen“ Diboran(4)-NHC-Addukte in Gegenwart verschiedener Basen führten ebenfalls nicht zu den entsprechenden Diborenen.

**Tabelle 16:** Übersicht der Versuche zur Darstellung eines symmetrischen bzw. unsymmetrischen Diborens ausgehend von Diboran(4)-NHC-Addukten. Bei den mit \* gekennzeichneten NMR-Signalen handelt es sich um die Signale mit höchster Intensität.

			$\delta^{11\text{B}}$ & $\delta^{31\text{P}}$ in ppm
	1. $\text{PEt}_3$ 2. $\text{KC}_8$ Benzol, RT	orange	$\delta_{\text{B}}$ = 80.9, 46.5 $\delta_{\text{P}}$ = -19.5
	$\text{KC}_8$ Benzol, RT	orange	$\delta_{\text{B}}$ = 83.2, 46.2, -2.5
	1. $\text{IMe}$ 2. $\text{KC}_8$ Benzol, RT	rot	$\delta_{\text{B}}$ = 80.1, 47.5, 18.8, -4.0, -8.1, -15.3



## 9.2 Versuche zur Darstellung neuer Diboran(4)-Verbindungen

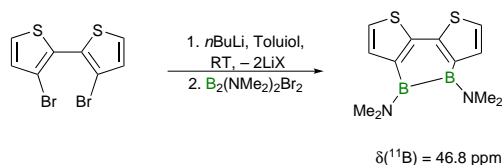
Die Synthese der Aryl- und Alkyl-substituierten 1,2-Dihalogendiborane(4) ist in der Literatur ausführlich beschrieben.<sup>[32, 34-35]</sup> In Anlehnung an die literaturbekannte Reaktion des  $B_2(NMe_2)_2Br_2$  (**1b**) mit einem Thiophenderivat wurde **1b** mit zwei Äquivalenten an lithiierten Thiophen umgesetzt (Tabelle 17, oben). Man erhält nach Aufarbeitung eine farblose Flüssigkeit. Im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum wird eine Resonanz bei  $\delta = 52.7$  ppm detektiert. Diese Verschiebung bestätigt die Bildung von  $B_2(NMe_2)_2(C_4H_4S)_2$  (**68**).

Des Weiteren wurde ausgehend von dem, von der Gruppe um Yamashita synthetisierten Boryl-Anion versucht, ein unsymmetrisches Diboran(4) durch die Umsetzung mit Monoboranen darzustellen (Tabelle 17, Mitte).<sup>[51]</sup> In den  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektren werden Signale bei  $\delta = 92.2, 28.2, 23.2, 20.6$  ppm erhalten. Es wurden DFT/GIAO NMR Rechnungen für das symmetrische Diboran(4) ( $\delta(^{11}B) = 25.0$  ppm) und das unsymmetrische Diboran(4) ( $\delta(^{11}B) = 92.8, 23.7$  ppm) von Dr. A. Damme durchgeführt. Diese NMR-Signale finden sich auch in den Spektren der Reaktionslösung wieder. Allerdings werden die  $^{11}B$ -NMR-Signale der Nebenprodukte ebenfalls in einem Bereich um  $\delta = 20$  ppm detektiert. Eine eindeutige Zuordnung der Signale gestaltet sich daher als schwierig. Bislang ist eine Isolierung eines der Produkte nicht gelungen.

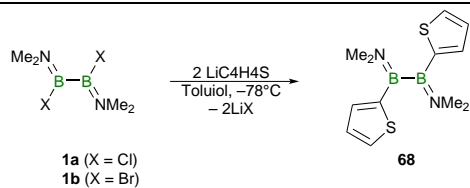
In Anlehnung an die Synthesevorschrift für das Monoboran  $TpBCl_2$  ( $Tp = 2,6$ -Di(2,4,6-triisopropylphenyl)-) wurde das Diboran(4)  $B_2Br_4$  mit zwei Äquivalenten an 2,6-Di(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl-Lithium umgesetzt.<sup>[174]</sup> Im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum wird eine Resonanz bei  $\delta = 79.7$  ppm erhalten, welche für die Bildung des entsprechenden Diborans(4) (**69**) spricht (Tabelle 17, unten).

**Tabelle 17:** Übersicht der Versuche zur Darstellung neuer Diboran(4)-Verbindungen. Bei den mit \* gekennzeichneten NMR-Signalen handelt es sich um die Signale mit höchster Intensität.

**Literaturbekannte Reaktion eines Diborans(4) gegenüber einem Thiophenderivat:<sup>[175]</sup>**

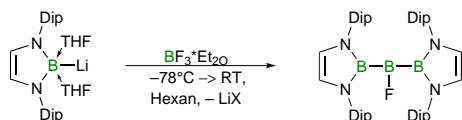


$\delta(^{11}\text{B})$  in ppm

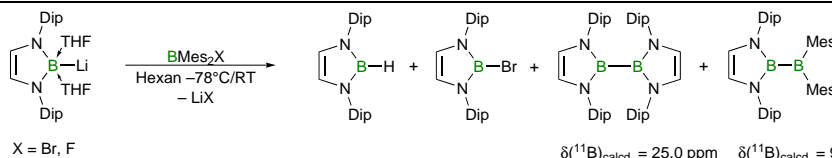


$\delta_{\text{B}} = 52.7$

**Literaturbekannte Reaktion eines Monoborans gegenüber dem Borylanion:<sup>[51, 176]</sup>**

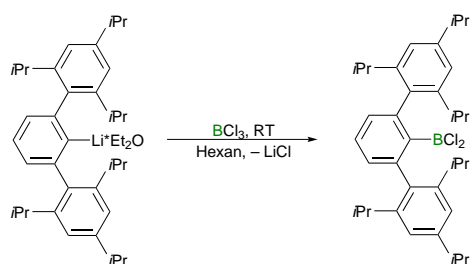


$\delta(^{11}\text{B})$  in ppm

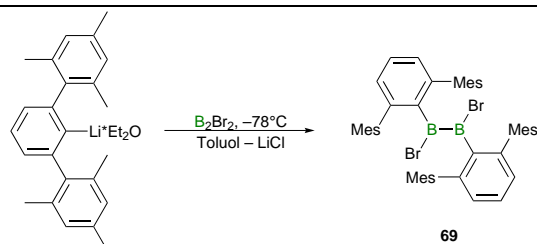


$\delta_{\text{B}} = 92.2, 28.2, 23.2, 20.6$

**Literaturbekannte Reaktion eines Monoborans mit Terphenyl-Li:<sup>[174]</sup>**

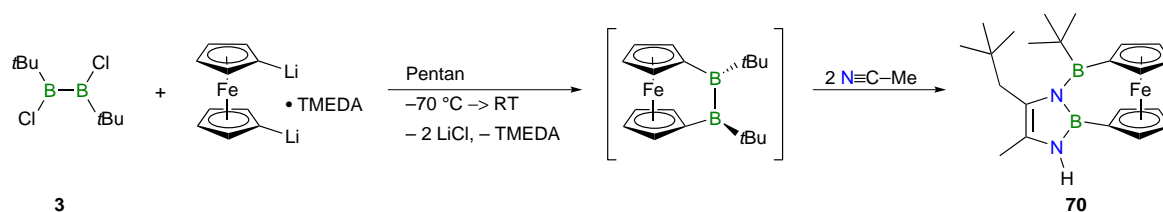


$\delta(^{11}\text{B})$  in ppm



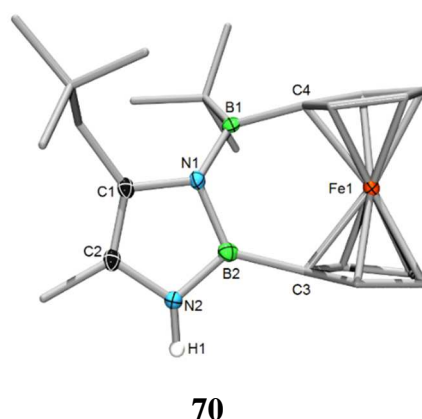
$\delta_{\text{B}} = 79.7$

Im Rahmen der Synthese neuer Diborane(4) wurde in Anlehnung an die Arbeiten von *Herberhold* und *Braunschweig* zur Synthese von [2]Boraferrocenophanen versucht, ausgehend von dem Diboran(4)  $B_2(tBu)_2Cl_2$  (**3**) durch Umsetzung mit 1,1'-Dilithioferrocen, das entsprechende [2]Boraferrocenophan  $[Fe(\eta^5-C_5H_4)-B(tBu)-B(tBu)-(\eta^5-C_5H_4)]$  darzustellen.<sup>[177-178]</sup> Dieses konnte auch spektroskopisch beobachtet werden. Im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung wird für das [2]Boraferrocenophan eine Resonanz bei  $\delta = 69.7$  ppm detektiert ( $[Fe(\eta^5-C_5H_4)-B(tBu)-B(tBu)-(\eta^5-C_5H_4)]$ :  $\delta(^{11}B) = 66.0$  ppm).<sup>[178]</sup> Eine Isolierung ist bislang nicht gelungen.



**Abbildung 73:** Syntheseversuch eines [2]Boraferrocenophans.

Bei Kristallisationsversuchen der Verbindung kam es zur Insertion zweier Moleküle an Acetonitril, zum einen in die B–B-Bindung und zum anderen in eine der B–C(Me)<sub>3</sub>-Bindungen gefolgt von einer C–H-Aktivierung und einer Wanderung der *tert*-Butylgruppe (Abbildung 73). Von dieser Verbindung war es möglich Kristalle, geeignet für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, bei  $-35$  °C aus einer Pentan-Lösung, zu erhalten. **70** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 (Abbildung 74).

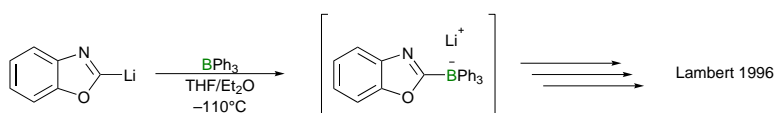
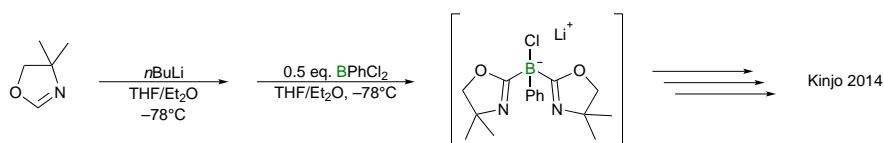


**Abbildung 74:** Molekülstruktur **70** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **70**: B1–C4 1.573(3), B2–C3 1.574(4), B1–N1 1.463(2), N1–B2 1.458(3), B2–N2 1.414(2), N1–C1 1.430(3), N2–C2 1.399(4), N2–H1 0.880, C1–C2 1.353(2), B1–N1–B2 120.4(2), N1–B2–N2 105.4(2).

In Anlehnung an die Arbeiten von *Lambert* und *Kinjo* wurden verschiedene Borverbindungen bei einer Temperatur von  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit einem bzw. zwei Äquivalenten an lithiierten Oxazol umgesetzt.<sup>[55, 179]</sup> Alle Reaktionen verliefen unselektiv und eine Isolation eines der Produkte ist nicht gelungen (Tabelle 18).

**Tabelle 18:** Übersicht der Versuche zur Darstellung neuer Diboran(4)-Verbindungen. Bei den mit \* gekennzeichneten NMR-Signalen, handelt es sich um die Signale mit höchster Intensität.

**Literaturbekannte Reaktionen von Borverbindungen mit Oxazol:**<sup>[55, 179]</sup>



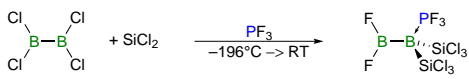
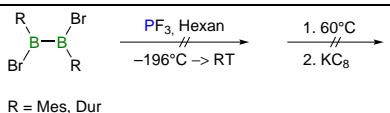
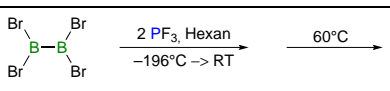
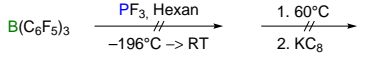
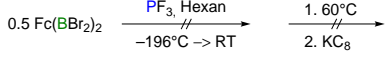
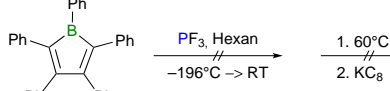
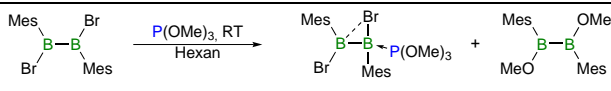
$\delta^{11}\text{B}$  in ppm

<p>unselektive Reaktion x = 0.5, 1</p>	$\delta_{\text{B}} = 31.3, 5.1, -2.6, -16.0(\text{d}), -18.2$ $\delta_{\text{B}} = 57.7, 42.4, 30.0, 24.9, 18.3, 6.2, -3.8, -14.0, -15.6, -16.0$
<p>unselektive Reaktion</p>	$\delta_{\text{B}} = 34.4, 28.1, 20.2, -18.5$
<p>unselektive Reaktion x = 0.5, 1</p>	$\delta_{\text{B}} = 43.3, 36.4, 34.5, 00, -5.0, -9.8, -10.2, -13.0$ $\delta_{\text{B}} = 42.6, 38.7, 35.2, 22.9, -2.1, -8.6$
<p>unselektive Reaktion x = 0.5, 1</p>	$\delta_{\text{B}} = 32.7, 27.8, 8.2, 5.0, 2.4, 4.7, -7.3, -17.1, -17.8$ $\delta_{\text{B}} = 31.4, 28.2, 7.8, 2.1, -1.4, -4.9, -7.0, -10.4, -14.7, -19.3$

### 9.3 Untersuchungen zur Reaktivität von Borverbindungen gegenüber PF<sub>3</sub>

In der Literatur ist bislang nur das Diboran(4)-PF<sub>3</sub>-Addukt der Gruppe um *Timms* von 1972 bekannt. Aus diesem Grund wurde eine Reihe an Borverbindungen mit PF<sub>3</sub> umgesetzt, um die entsprechenden Addukte zu erhalten (Tabelle 19). Lediglich bei der Umsetzung von B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> mit PF<sub>3</sub> konnte bei einer Temperatur von 60 °C eine Reaktion beobachtet werden (Reaktion 2). Eine Isolierung des möglichen Adduktes ist jedoch nicht gelungen.

**Tabelle 19:** Übersicht der Versuche zur Darstellung neuer Diboran(4)-Verbindungen. Bei den mit \* gekennzeichneten NMR-Signalen, handelt es sich um die Signale mit höchster Intensität.

Literaturbekannte Reaktionen von Borverbindungen mit PF <sub>3</sub> : <sup>[58]</sup>			$\delta^{11}\text{B}$ & $\delta^{31}\text{P}$ in ppm
		Timms 1972	
 <p>R = Mes, Dur</p>			$\delta_{\text{B}}$ = es wurde kein Signal detektiert
			$\delta_{\text{B}}$ = 69.3, 66.1, 38.3*, -8.9 $\delta_{\text{P}}$ = 105.0 (q)*, 80.5 (qq)
			$\delta_{\text{B}}$ = es wurde kein Signal detektiert
			$\delta_{\text{B}}$ = es wurde kein Signal detektiert
			$\delta_{\text{B}}$ = es wurde kein Signal detektiert
			$\delta_{\text{B}}$ = 61.3, 57.1, -2.0 $\delta_{\text{P}}$ = 175.7, 141.0

Wie bereits in *Kapitel 9* erwähnt, wurde versucht das Diboran(4)-P(OMe)<sub>3</sub>-Addukt selektiv darzustellen. Dies ist jedoch nicht gelungen, da während der Reaktion auch das Diboran(4) B<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>(OMe)<sub>2</sub> entsteht.



### III Zusammenfassung

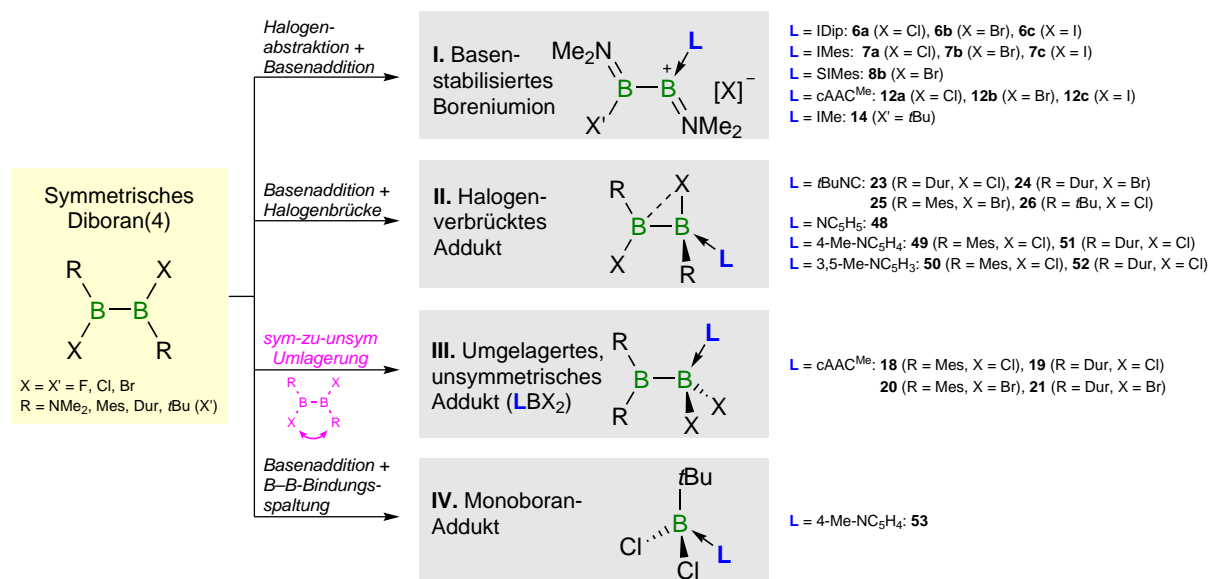
In der vorliegenden Arbeit wurde zum einen das Koordinationsverhalten von Lewis-Basen an die Lewis-aciden Borzentren der symmetrisch konfigurierten *1,2*-Dihalogendiborane(4) des Typs  $B_2R_2X_2$  ( $R = NMe_2, Mes, Dur, tBu$ ;  $X = Cl, Br, I$ ) und des unsymmetrisch *1,1*-substituierten Diborans(4)  $F_2BB(Mes)_2$ , sowie die Eigenschaften und die Reaktivität der erhaltenen  $sp^2-sp^3$  Diboran(4)-Verbindungen untersucht. Zum anderem wurde die Fähigkeit des *1,1*-substituierten Diborans(4)  $F_2BB(Mes)_2$  zur oxidativen Addition der B–F- bzw. B–B-Bindung an Bisphosphan-Platin(0)-Komplexe untersucht.

Durch die Umsetzung der *1,2*-Bis(dimethylamino)-*1,2*-dihalogendiborane(4) **1** ( $B_2NMe_2X_2$ ;  $X = Cl$  (**a**),  $X = Br$  (**b**),  $X = I$  (**c**)) und des Diborans(4)  $B_2(NMe_2)_2(tBu)Br$  (**13**) mit einem Äquivalent an N-heterocyclischen Carben (NHC = IDip, IMes, SIMes, IMe) bzw. cyclischen Alkyl-Amino-Carben ( $cAAC^{Me}$ ) kommt es, bedingt durch die  $\pi$ -Donation der Aminogruppen, zu einer Substitution eines Halogens gegen die entsprechende Lewis-Base und somit zur Bildung eines Lewis-Basen-stabilisierten Boreniumions. Diese Verbindungen stellen die ersten Vertreter von Lewis-Basen-stabilisierten Boreniumionen basierend auf einem Diboran(4) Rückgrat dar (Abbildung 75, **I**).<sup>[64]</sup>

Im Gegensatz hierzu führt die Umsetzung der Aryl-substituierten *1,2*-Dihalogendiborane(4)  $B_2R_2X_2$  ( $R = Mes, Dur$ ;  $X = Cl, Br$ ) mit einer Lewis-Base, bedingt durch ein unbesetztes  $p_z$ -Orbital an den beiden Boratomen, zur Bildung von 1:1 Diboran(4)-Lewis-Basen-Addukten. Diese besitzen eine  $sp^2-sp^3$  Konfiguration an den Borzentren. Durch die Umsetzung der Diborane(4) mit einer kleinen Lewis-Base wie *tert*-Butylisonitril oder den Stickstoffbasen Pyridin, 4-Picolin und 3,5-Lutidin erhält man die Halogen-verbrückten Addukte (Abbildung 75, **II**). Im Fall der Isonitril-Addukte war es, aufgrund der Instabilität der Verbindungen, nicht möglich eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse anzufertigen. DFT Rechnungen von *Dr. W. C. Ewing* für die Addukte **23** und **24** bestätigen jedoch, dass es sich hier um Halogen-verbrückte Addukte, mit einem  $B_{sp^2}-B_{sp^3}-X$  Winkel von  $88.1^\circ$  (**23**) bzw.  $85.6^\circ$  (**24**), handelt.

Wird als Lewis-Base das sterisch anspruchsvolle cyclischen Alkyl-Amino-Carben  $cAAC^{Me}$  eingesetzt, erhält man das *1,2*-umgelagerten Addukt des Typs  $R_2B-BX_2 \cdot cAAC^{Me}$  (Abbildung 75, **III**). Das Diboran(4) unterliegt in dieser Reaktion einer Basen-induzierten *1,2*-Umlagerung, welche mit einer *Wagner-Meerwein*-Umlagerung vergleichbar ist.<sup>[117-118]</sup>

Bei der Reaktion des Alkyl-substituierten Diborans(4)  $B_2(tBu)_2Cl_2$  mit 4-Picolin kommt es zur B–B-Bindungsspaltung und zur selektiven Bildung des Monoboran-Addukts  $tBuBCl_2 \cdot (4-Me-NC_5H_4)$ . (Abbildung 75, IV)



**Abbildung 75:** Übersicht der Reaktionsprodukte der Umsetzungen der symmetrischen Diborane(4) mit diversen Lewis-Basen.

Um weitere  $sp^2-sp^3$  Diboran(4)-Addukte darzustellen, wurde das unsymmetrische *1,1*-Difluor-2,2-dimesityldiboran(4) (**5**) mit 4-(Dimethylamino)-pyridin (DMAP) umgesetzt. Die Reaktion führte jedoch zu einem Gemisch verschiedener Verbindungen. Bislang gelang nur die Isolierung und Charakterisierung des Bis-Basen-Adduktes DMAP·(Mes)FBBF(Mes)·DMAP **61** (Abbildung 76, V). Die Ausbeute der Reaktion kann durch Verwendung von zwei Äquivalenten an DMAP auf 27% gesteigert werden. Das Interessante bei dieser Reaktion ist, dass das unsymmetrische Edukt während der Reaktion eine Umlagerung zu dem symmetrischen Bis-Basen-Addukt durchläuft.

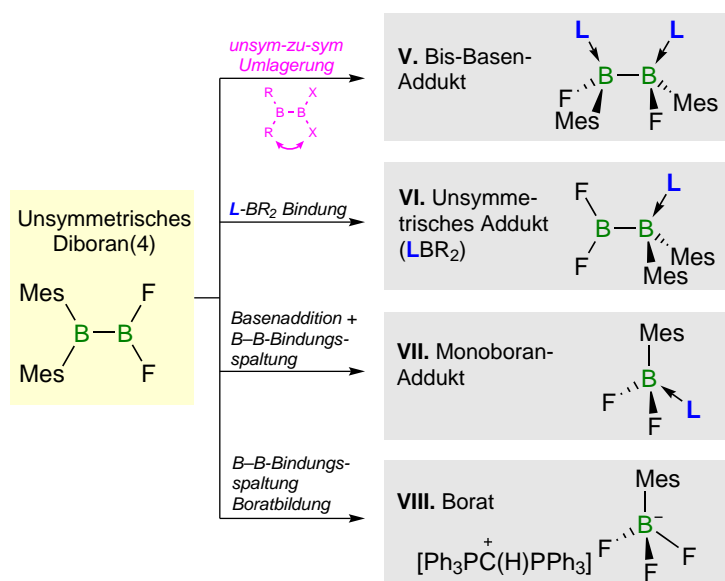
Die Umsetzung von  $F_2BB(Mes)_2$  (**5**) mit den Phosphanen  $PMe_3$  und  $P(OMe)_3$  führt zur Koordination der Lewis-Base an die sterische gehinderte  $BMes_2$ -Einheit (Abbildung 76, VI). Dieses Koordinationsverhalten kann durch elektronische Effekte beschrieben werden und wurde mittels DFT-Rechnungen von *Dr. A. Vargas* bestätigt.

Bei Verwendung der Carbene cAAC<sup>Me</sup> und IMe kommt es zur B–B-Bindungsspaltung von **5** und zur Bildung der Monoboran-Addukte (Abbildung 76, VII). Eine Reindarstellung dieser ist bislang nicht gelungen.

Des Weiteren wurde die Reaktivität von **5** gegenüber dem Carbodiphosphan  $\{C(PPh_3)_2\}$  untersucht. Bei dieser Reaktion kommt es zu einer intensiven Rotfärbung der Reaktionslösung.



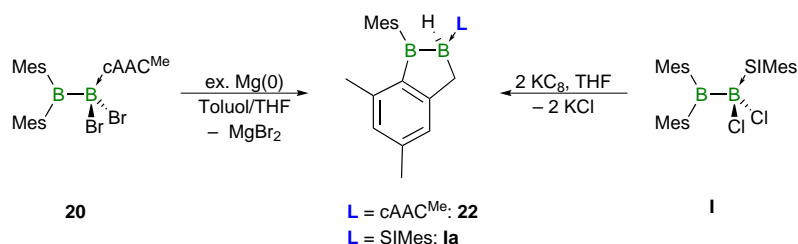
Mittels Kristallisation konnten farblose Kristalle des Borates  $[\text{MesBF}_3][\text{PC}(\text{H})\text{P}]$  **64** erhalten werden (Abbildung 76, **VIII**).



**Abbildung 76:** Übersicht der Reaktionsprodukte der Umsetzungen des unsymmetrischen Diborans(4) mit diversen Lewis-Basen.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der Untersuchung der Reaktivität der synthetisierten Diboran(4)-Addukte.

Die Reduktion des Adduktes  $\text{Mes}_2\text{B}-\text{BR}_2 \cdot \text{cAAC}^{\text{Me}}$  **20** mit Magnesium führt in analoger Weise, wie es bereits für die Reduktion des Adduktes  $\text{Mes}_2\text{B}-\text{BCl}_2 \cdot \text{SiMes}$  (**I**) von *Braunschweig et al.* beschrieben ist, zu der bicyclischen Verbindung **22** (Schema 32).<sup>[73]</sup> Als Intermediat wird hier eine borylenartige Verbindung postuliert. Eine Isolation dieser ist bislang nicht gelungen.

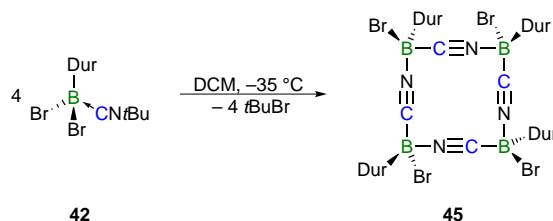


**Schema 32:** Synthese von **22** (links) und der von *Braunschweig* synthetisierten Verbindung **Ia** (rechts).

In Anlehnung an die Arbeiten der Gruppe um *Ingleton* wurden die Stickstoffbasen-stabilisierten Addukte mit  $\text{AlCl}_3$  umgesetzt.<sup>[144-145]</sup> Im Fall des Adduktes  $\text{B}_2\text{Dur}_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{-Me-NC}_5\text{H}_4$  **51** konnte das Borylboreniumdikation des Typs  $[\text{B}_2\text{Dur}_2(4\text{-Me-NC}_5\text{H}_4)_2][\text{AlCl}_4]_2$  **54** erhalten werden (Schema 33). Als Intermediat wird das Borylboreniumkation vermutet,

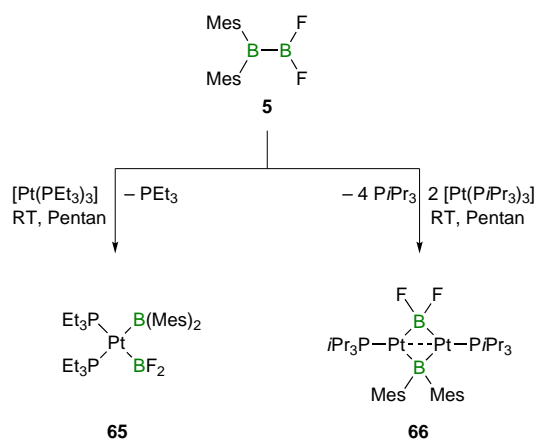


Auch die Reaktivität von Monoboranen gegenüber dem *tert*-Butylisocyanid wurde detailliert untersucht. Durch die Umsetzung der Borane DurBBr<sub>2</sub>, PhBBr<sub>2</sub> und BI<sub>3</sub> mit *t*BuNC konnten die korrespondierenden Addukte erhalten werden. Hier hat sich gezeigt, dass diese in Lösung und über einer Temperatur von –35 °C nicht stabil sind. Löst man das Addukt **42** in Dichlormethan, so wird das Tetramer [BDurBrCN]<sub>4</sub> (**45**), in welchem die Boratome über Cyanogruppen verbrückt sind, erhalten (Schema 34).



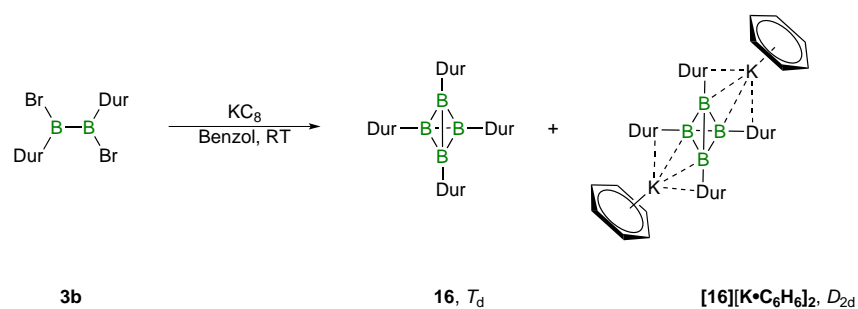
**Schema 34:** Synthese des Tetramers **45**.

Ein weiterer Forschungsschwerpunkt lag auf der Untersuchung der oxidativen Addition des unsymmetrischen Diborans F<sub>2</sub>BB(Mes)<sub>2</sub> (**5**) an Platin(0)-Komplexe. Die Umsetzung von **5** mit [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] führt bei Raumtemperatur zur selektiven Bildung des unsymmetrischen *cis*-[(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(BMes<sub>2</sub>)(BF<sub>2</sub>)] Komplexes (**65**), durch die oxidative Addition der B–B-Bindung an das Platin(0)-Zentrum. Wird an Stelle von [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] der Platin-Komplex [Pt(P*i*Pr<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] verwendet, wird bei einer Stöchiometrie von jeweils einem Äquivalent kein vollständiger Umsatz an Diboran(4) beobachtet. Daher wurde diese der Reaktion dementsprechend angepasst und zwei Äquivalente [Pt(P*i*Pr<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] verwendet. Hier kommt es zur selektiven Bildung des binuklearen [(*i*Pr<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt]<sub>2</sub>(μ-BMes<sub>2</sub>)(μ-BF<sub>2</sub>) Komplexes (**66**) (Schema 35). Bislang ist eine Kristallisation dieses Komplexes, aufgrund seiner Instabilität in Lösung nicht gelungen.



**Schema 35:** Synthese des *cis*-Bis(boryl)platin-Komplexes **65** und des binuklearen Platin-Komplexes **66**.

Des Weiteren wurden Untersuchungen zur Reduktion von Diboran(4)-Verbindungen in Anlehnung an die Arbeiten von *Berndt* und *Paetzold* durchgeführt.<sup>[107-108]</sup> So hat sich gezeigt, dass die Reduktion des Diborans(4)  $B_2Dur_2Br_2$  (**3b**) mit einem Überschuss an Kaliumgraphit in Benzol bei Raumtemperatur zu den *hypercloso*- $Dur_4B_4$  (**16**) und *closo*- $[Dur_4B_4][K \cdot C_6H_6]_2$  (**[16][K·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sub>2</sub>**) Tetrahedranen führt (Schema 36). Wobei **16**, das Hauptprodukt der Reaktion darstellt. Die Verbindungen **16** und **[16][K·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sub>2</sub>** stellen die ersten Aryl-substituierten Tetrahedrane dar.



**Schema 36:** Synthese der Tetrahedrane **16** und **[16][K·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sub>2</sub>**.

## IV Summary

The present work focuses on two different reactivities of diboranes(4):

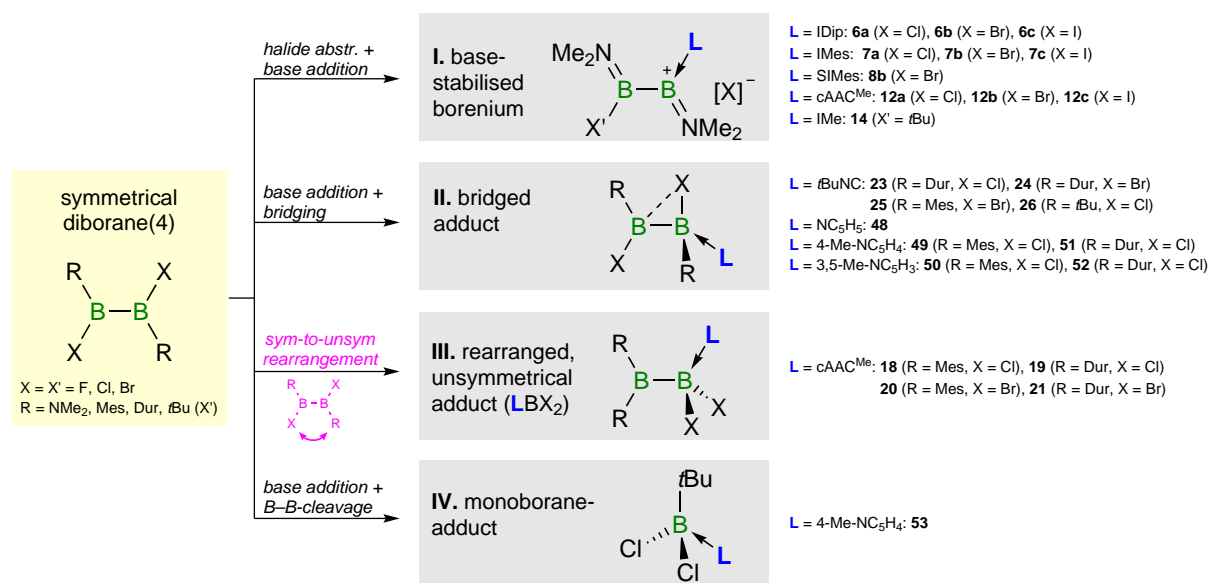
- a) the coordination behaviour of Lewis bases to the Lewis-acidic boron centres of symmetrical *1,2*-dihalodiboranes(4) of the type  $B_2R_2X_2$  ( $R = NMe_2, Mes, Dur, tBu$ ;  $X = Cl, Br, I$ ) and the unsymmetrical *1,1*-dimesityl-2,2-difluorodiborane(4)  $F_2BB(Mes)_2$ , furthermore the properties and reactivity of the prepared  $sp^2$ - $sp^3$  diboranes(4) were investigated, and
- b) the oxidative addition of *1,1*-dimesityl-2,2-difluorodiborane(4) towards low-valent bis(phosphine)platinum precursors.

The addition of one equivalent of N-heterocyclic carbene (NHC = IDip, IMes, SIMes, IMe) or cyclic alkyl amino carbene (cAAC<sup>Me</sup>) to *1,2*-diamino-*1,2*-dihalodiboranes(4) **1** ( $B_2NMe_2X_2$ :  $X = Cl$  (**a**),  $X = Br$  (**b**),  $X = I$  (**c**)) and  $B_2(NMe_2)_2(tBu)Br$  (**13**) led to the base-stabilised borenium cations *via* displacement of the bromide by the carbene in part promoted by  $\pi$  donation from the amino groups. These products are the first known base-stabilised borenium cations based on a diborane backbone (Figure 1, **I**).<sup>[64]</sup>

A completely different reaction path was found for the reaction of aryl-substituted *1,2*-dihalodiboranes(4)  $B_2R_2X_2$  ( $R = Mes, Dur$ ;  $X = Cl, Br$ ) with Lewis bases. In this case, 1:1 diborane(4)-base-adducts are formed, because the  $p_z$ -orbitals at both boron centres are not stabilised by  $\pi$  donation. The addition of small Lewis bases e.g. *tert*-butylisocyanide and nitrogen bases (pyridine, 4-picoline, 3,5-lutidine) led exclusively to the halide-bridged adducts (Figure 1, **II**). Unfortunately, in the case of the *tBuNC* adducts, the degree of halide bridging could not be crystallographically confirmed due to instability in solution and above  $-35$  °C. The DFT-optimized structures of these compounds show bridging halogens with  $B_{sp^2}$ - $B_{sp^3}$ - $X$  angles of  $88.1^\circ$  (**23**) and  $85.6^\circ$  (**24**) (*Dr. W. C. Ewing*).

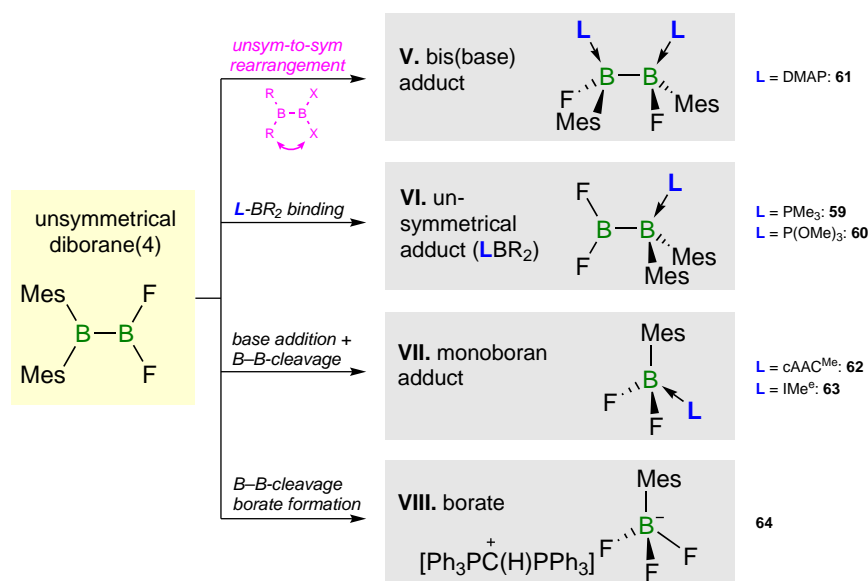
When the much larger base cAAC<sup>Me</sup> is added to the aryl-substituted *1,2*-dihalodiboranes(4) the rearranged adduct of the type  $R_2B-BX_2 \cdot cAAC^{Me}$  is the exclusive product (Figure 1, **III**). The base-induced diborane(4) rearrangement is comparable to the *Wagner-Meerwein* rearrangement.<sup>[117-118]</sup>

In contrast to the previously mentioned reactions of the aryl-substituted *1,2*-dihalodiboranes(4), treatment of the *tBu*-substituted *1,2*-dichlorodiborane(4) with 4-picoline leads to monoborane adduct  $(tBu)BCl_2 \cdot (4-NC_5H_4)$  (Figure 1, **IV**).



**Figure 1:** Overview of the reaction of 1,2-dihalodiboranes(4) with Lewis bases.

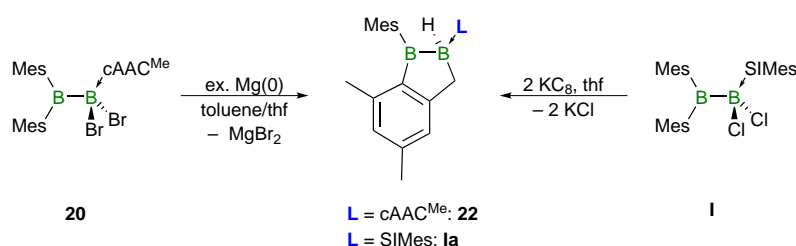
In an attempt to prepare further examples of  $sp^2$ – $sp^3$  diborane(4) adducts further studies were conducted on the coordination behaviour of Lewis bases to the 1,1-dimesityl-2,2-difluorodiborane(4) (**5**). When treating **5** with of *N,N*-dimethylpyridine-4-amine (DMAP) the reaction produces a mixture of different products, of which only the rearranged bis(base)-adduct DMAP·(Mes)FBBF(Mes)·DMAP **61** could be isolated (Figure 2, **V**). The yield of the reaction could be increased to 27% by using two equivalents of DMAP. The interesting thing is that the reaction of **5** with DMAP involves the unusual unsymmetrical-to-symmetrical rearrangement. The addition of the phosphines ( $\text{PMe}_3$ ,  $\text{P(OMe)}_3$ ) leads to the adducts with Lewis base bound to the sterically congested diaryl boron atom (Figure 2, **VI**). The Lewis base binding to the more sterically-hindered boron atom of 1,1-dimesityl-2,2-difluorodiborane(4) can be ascribed to electronic effects. This result is confirmed by DFT calculations of *Dr. A. Vargas*. The reaction of **5** with  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$  and IMe led to monoborane adducts (Figure 2, **VII**). These compounds are only characterised by X-ray crystallography. In addition the reactivity of **5** was investigated towards a carbodiphosphorane  $\{\text{C}(\text{PPh}_3)_2\}$ . Thus, reaction does not afford in a simple adduct, but instead a borate ( $[\text{MesBF}_3][\text{PC(H)P}]$  **64**) is formed (Figure 2, **VIII**).



**Figure 2:** Overview of the reaction of 1,1-dimesityl-2,2-difluorodiborane(4) (**5**) with Lewis bases

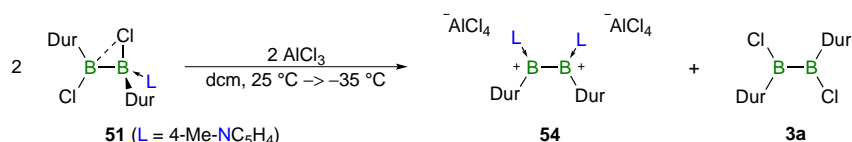
A further focus of this work was the properties and reactivity of the prepared  $sp^2$ - $sp^3$  diboranes(4).

Reduction of  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$  adduct **20** with an excess of magnesium resulted in the generation of the bicyclic compound **22** (Figure 3). The bicyclic compound might be considered the product of the formal insertion of a  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$ -stabilised borylene into a methyl C–H bond of one mesityl group. The isolation of the  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$ -stabilised borylene precursor was not possible. It should be noted that the formation of such a bicyclic compound is known from the group of *Braunschweig*.<sup>[73]</sup>



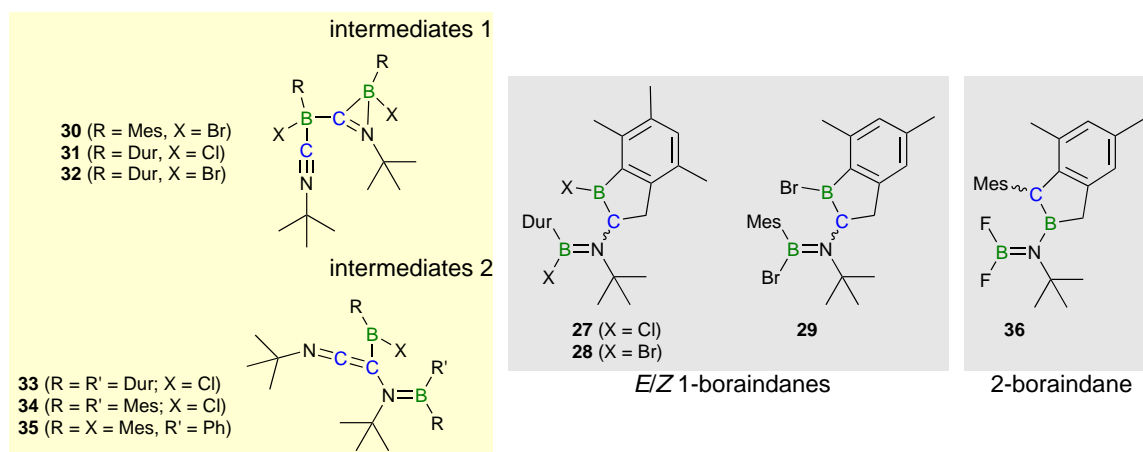
**Figure 3:** Formation of the bicyclic compound **22** and the previously-published compound **Ia**.

According to the work of *Ingleton* and coworkers, treatment of  $\text{B}_2\text{Dur}_2\text{Cl}_2 \cdot (4\text{-Me-NC}_5\text{H}_4)$  **51** with  $\text{AlCl}_3$  leads to the formation of the dication of the type  $[\text{B}_2\text{Dur}_2(4\text{-Me-NC}_5\text{H}_4)_2][\text{AlCl}_4]_2$  **54** (Figure 4).<sup>[144-145]</sup> It is safe to assume that in a first step, the borylborenium cation was formed, followed by B–B bond cleavage as well as a recombination of the boron units to lead to the dication and the diborane(4), in a ratio of 1:1.



**Figure 4:** Synthesis of the dication **54**.

Research into the reactivity of diborane(4) towards *tert*-butylisocyanide has shown that the choice of substitution on the starting diborane(4) has decisive control on the resulting regiochemistry of the final boraindanes. In the case of *1,2*-dihalodiboranes(4) and the corresponding adducts B<sub>2</sub>Dur<sub>2</sub>X<sub>2</sub>·*t*BuNC (**23** (X = Cl), **24** (X = Br)) *1*-boraindanes were obtained (Figure 5, left). The reaction of *1,1*-dimesityl-2,2-difluorodiborane(4) (**5**) with *t*BuNC leads to 2-boraindanes (Figure 5, right).



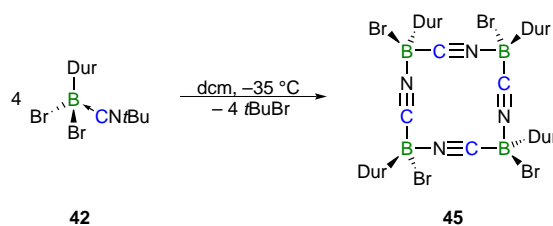
**Figure 5:** Synthesised boraindanes and isolated intermediates.

According to the work of Yamashita and coworkers, Dr. W. C. Ewing has conducted DFT calculations in order to elucidate the mechanistic pathway of the cyclization reaction of the 1-boraindane. The calculations pointed out the step in which the pathway leading to *1*-boraindane diverges from the path to 2-boraindane.<sup>[42]</sup> Support for the calculated mechanism was provided by the isolation of the trapped products of two intermediates.

However, the reactivity of monoboranes towards *t*BuNC was studied in detail. Addition of the Lewis base *t*BuNC to the boranes DurBBr<sub>2</sub>, PhBBr<sub>2</sub> and BI<sub>3</sub> led to the corresponding adducts. The adducts were stable at room temperature and also in solution for long enough to allow characterisation; they require longer-term storage at −35 °C. An additional feature of the reactivity of **42** appears when the compound is stored for two weeks at −35 °C in DCM. In

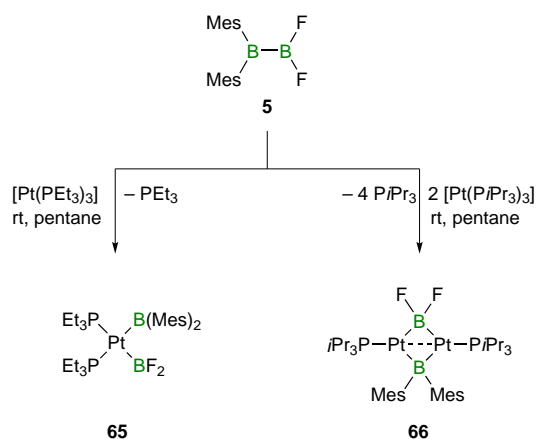


doing so, a tetramer of BDurBr-units bridged by cyano groups ( $[\text{BDurBrCN}]_4$  (**45**)) is formed (Figure 5).



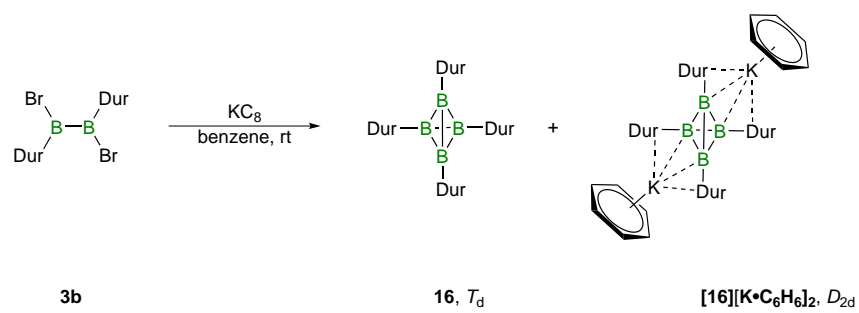
**Figure 6:** Synthesis of the tetramer **45**.

Further studies were conducted regarding the oxidative addition of *1,1*-dimesityl-2,2-difluorodiborane(4) to low-valent bis(phosphine)platinum precursors. The reaction of one equivalent of  $\text{F}_2\text{BB}(\text{Mes})_2$  (**5**) with  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  results in the oxidative addition product of the B–B bond to the  $\text{Pt}^0$  center, the unsymmetrical *cis*- $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{BMes}_2)(\text{BF}_2)]$  (**65**) (Figure 7). In the case of  $[\text{Pt}(\text{P}i\text{Pr}_3)_3]$  the observed reactivity pattern of **5** was dependant on the stoichiometry of the reaction. Thus, full conversion of **5** and  $[\text{Pt}(\text{P}i\text{Pr}_3)_3]$  proceeds by using two equivalents of  $[\text{Pt}(\text{P}i\text{Pr}_3)_3]$  to afford the dinuclear complex  $[(i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{Pt}]_2(\mu\text{-BMes}_2)(\mu\text{-BF}_2)$  (**66**) (Figure 7). Unfortunately, in the case of **66**, the structure could not be crystallographically confirmed due to instability in solution.



**Figure 7:** Reactivity of **5** towards Pt(0)-precursors.

According to the work of *Berndt* and *Paetzold*, reduction of the diborane(4)  $\text{B}_2\text{Dur}_2\text{Br}_2$  (**3b**) with  $\text{KC}_8$  in benzene results in the formation of the *hypercloso*- $\text{Dur}_4\text{B}_4$  (**16**) and the *closo*- $[\text{Dur}_4\text{B}_4][\text{K} \cdot \text{C}_6\text{H}_6]_2$  (**16**) tetrahedranes (Figure 8),<sup>[107-108]</sup> whereby **16** is the main product of the reaction. These products are the first known aryl-substituted tetrahedranes.



**Figure 8:** Synthesis of the tetrahedranes **16** and **[16][K·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sub>2</sub>**.

## V *Experimenteller Teil*

### 1. *Allgemeines*

#### 1.1 *Arbeitstechnik*

Aufgrund der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der meisten Substanzen, wurden die Reaktionen unter einer inerten Argonatmosphäre und mit trockenen, sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. Es wurden übliche Schlenk- und Gloveboxtechniken (MBraun Gloveboxen) angewandt. Reaktionen im NMR-Maßstab wurden in der Regel in *J.-Young*-NMR-Rohren durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden absolutiert, destilliert, entgast und über Molekularsieb (3 oder 4 Å) unter Inertgasatmosphäre aufbewahrt: Benzol (Kalium), Toluol (Natrium); Pentan, Hexan, Tetrahydrofuran und Diethylether (Natrium-Kalium-Legierung); Dichlormethan (Phosphorpentoxid). Die deuterierten Lösungsmittel ( $C_6D_6$ , Toluol- $d_8$ ,  $CD_2Cl_2$ ,  $CDCl_3$ ), sowie Fluorbenzol wurden durch *freeze-pump-thaw* Zyklen entgast und ebenfalls über Molekularsieb getrocknet.

#### 1.2 *Analytik*

NMR-spektroskopische Messungen in Lösung wurden an einem *Avance 400 Spektrometer* ( $^1H$ : 400.1 MHz,  $^{11}B\{^1H\}$ : 128.4 MHz,  $^{13}C\{^1H\}$ : 100.6 MHz,  $^{19}F\{^1H\}$ : 376.5 MHz,  $^{31}P\{^1H\}$ : 162.0 MHz) und *Avance 500 Spektrometer* ( $^1H$ : 500.1 MHz,  $^{11}B\{^1H\}$ : 160.5 MHz,  $^{13}C\{^1H\}$ : 125.8 MHz,  $^{9}F\{^1H\}$ : 470.6 MHz,  $^{31}P\{^1H\}$ : 202.5 MHz) angefertigt. VT-NMR Experimente wurden entweder an einem *Avance 500 Spektrometer* oder *Avance 300 Spektrometer* durchgeführt. Die Angabe der chemischen Verschiebung  $\delta$  in ppm bezieht sich in Lösungsexperimenten auf TMS ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ),  $BF_3 \cdot OEt_2$  ( $^{11}B$ ),  $Cl_3CF$  ( $^{19}F$ ) oder 85%  $H_3PO_4$  ( $^{31}P$ ). Die Zuordnung der Signale wurde durch 2D-NMR-Experimente ( $^1H,^{13}C$ -HMQC,  $^1H,^{13}C$ -HMBC,  $^{11}B,^1H$ -HMQC) durchgeführt. Elementaranalysen wurden an einem *Elementar Vario MICRO cube instrument* (Elementar Analysensysteme GmbH) oder an einem *CHNS-932* (Leco) unter Zugabe von Vanadiumpentoxid angefertigt. GC-MS-Daten wurden auf einem Gerät der Firma *Agilent Technologies* (*GC 7890 A*, *MSD 5975 C*) durchgeführt. UV-Vis-Spektren wurden an einem *JASCO-V660* Spektrometer unter Schutzgasatmosphäre (Argon) in Quarzglasküvetten (10 mm) aufgenommen. IR-Spektren im Festkörper wurden mit einem *Jasco FT/IR-6200* Spektrometers, ausgestattet mit einem Pike HWG Detektor, der über einen

Lichtleiter mit einem Pike ATR-Kopf in einer MBraun Glovebox verbunden ist, gemessen. Cyclovoltammetrische Messungen wurden mit einem *EG&G Potentiostat (PAR-model 263A)* und einer elektrochemischen Zelle unter Schutzgasatmosphäre (Argon) durchgeführt.

### 1.3 Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt:  $\text{BI}_3$  (**39**),<sup>[180-181]</sup>  $\text{DurBBR}_2$  (**40**),<sup>[182]</sup>  $\text{PhBBR}_2$  (**41**),<sup>[183]</sup>  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$  (**1a**),<sup>[30]</sup>  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Br}_2$  (**1b**),<sup>[30-31]</sup>  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{I}_2$  (**1c**),<sup>[30]</sup>  $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Cl}_2$  (**2a**),<sup>[34-35]</sup>  $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Br}_2$  (**2b**),<sup>[34]</sup>  $\text{B}_2\text{Dur}_2\text{Cl}_2$  (**3a**),<sup>[35]</sup>  $\text{B}_2\text{Dur}_2\text{Br}_2$  (**3b**),<sup>[184]</sup>  $(\text{Mes})_2\text{BBF}_2$  (**5**),<sup>[35, 38]</sup>  $\text{B}_2\text{Br}_4$ ,<sup>[185]</sup>  $\text{B}_2(t\text{Bu})_2\text{Cl}_2$ ,<sup>[186]</sup>  $[\text{Mg}(\text{I})]$ ,<sup>[187]</sup>  $\text{KC}_8$ ,  $[\text{Fc}]\text{Li}_2 \cdot \text{TMEDA}$ ,  $\text{DurLi}$ ,  $\text{MesLi}$ ,<sup>[188]</sup>  $\text{IMe}$ ,<sup>[189]</sup>  $c\text{AAC}^{\text{Me}}$ .<sup>[190]</sup>

Die folgenden Verbindungen wurden durch Mitarbeiter des Arbeitskreises Braunschweig zur Verfügung gestellt:  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ ,<sup>[191]</sup>  $\text{B}_2(\text{OMe})_4$ ,<sup>[192-193]</sup>  $\text{B}_2\text{Mes}_3\text{Ph}$  (**B**),<sup>[39-40, 193]</sup>  $[\text{Pt}(\text{Py}_3)_2]$ ,<sup>[194-197]</sup>  $[\text{Pt}(\text{P}i\text{Pr}_3)_3]$ ,<sup>[194-195, 197-198]</sup>  $[\text{Pt}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ ,<sup>[194-195, 197-198]</sup>  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$ ,<sup>[194]</sup>  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ ,<sup>[194]</sup>  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{PEt}_3$ ,<sup>[199]</sup>  $\text{IDip}$ ,  $\text{IMes}$ ,  $\text{SIMes}$ ,<sup>[200]</sup>  $\text{TipLi}$ .<sup>[188]</sup>

Alle anderen Verbindungen wurden käuflich erworben und in der erhaltenen Qualität eingesetzt.

## 2. Experimentelle Vorschriften und spektroskopische Daten

### 2.1 Basen-stabilisierte Boreniumionen

#### 2.1.1 Synthese von $[B_2(NMe_2)_2(IDip)Cl][Cl]$ **6a**

Zu einer Lösung von IDip (86.0 mg, 0.22 mmol) in Benzol (0.6 mL) wurde eine Lösung von  $B_2(NMe_2)_2Cl_2$  (40.0 mg, 0.22 mmol) in Benzol (0.6 mL) gegeben. Nach 10 Minuten bildete sich ein farbloser, kristalliner Feststoff. Die Reaktion wurde über Nacht bei Raumtemperatur gelagert. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert. Nach Waschen mit Benzol und Trocknen im Vakuum erhält man **6a** als farbloses Pulver in einer Ausbeute von 86% (108.2 mg, 0.19 mmol). Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung **6a** konnten bei Raumtemperatur aus einer gesättigten  $C_6D_6$ -Lösung erhalten werden.

$^1H$ -NMR (400.1 MHz, 296 K,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 8.09 (br, 2 H, *CHCH*), 7.50 (t, 2 H, aryl-*H*), 7.30 (d, 2 H, aryl-*H*), 7.21 (d, 2 H, aryl-*H*), 3.08 (br s, 4 H, *iPr-CH*), 2.62 (s, 3 H, *NCH\_3*), 2.54 (s, 3 H, *NCH\_3*), 2.14 (s, 3 H, *NCH\_3*), 1.89 (s, 3 H, *NCH\_3*), 1.27 (br s, 6 H, *iPr-CH\_3*), 1.17 (m, 12 H, *iPr-CH\_3*), 0.97 (d, 6 H *iPr-CH\_3*) ppm.  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (128.4 MHz, 296 K,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 38.0 ppm.  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, 296 K,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 152.39 ( $C_q$ ), 144.87 ( $C_q$ ), 131.72 (aryl-*C*), 125.03 (aryl-*C*), 124.63 (aryl-*C*), 43.86 (*NCH\_3*), 43.16 (*NCH\_3*), 40.46 (*NCH\_3*), 38.02 (*NCH\_3*), 27.15 (*iPr-CH\_3*), 27.15 (*iPr-CH\_3*), 25.39 (*iPr-CH\_3*), 22.09 (*iPr-CH\_3*) ppm. **El. Anal.** (%) ber. für  $C_{31}H_{48}B_2Cl_2N_4$  (569.27 g·mol<sup>-1</sup>): C 65.41, H 8.50, N 9.84; gef.: C 65.61, H 8.47, N 9.15.

#### 2.1.2 Synthese von $[B_2(NMe_2)_2(IDip)Br][Br]$ **6b**

Zu einer Lösung von  $B_2(NMe_2)_2Br_2$  (30.0 mg, 0.11 mmol) in Benzol (0.6 mL) wurde eine Lösung von IDip (42.7 mg, 0.11 mmol) in Benzol (0.6 mL) gegeben. Nach fünf Minuten bildete sich ein farbloser, kristalliner Niederschlag. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt. Nach Waschen mit Benzol und Trocknen im Vakuum erhält man **6b** als farbloses Pulver in einer Ausbeute von 80% (55 mg, 0.09 mmol). Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung **6b** konnten durch Abkühlen einer gesättigten DCM-Lösung auf  $-35$  °C erhalten werden.

$^1H$ -NMR (400.1 MHz, 296 K,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 8.13 (s, 2 H, *CHCH*), 7.49 (t, 2 H, aryl-*H*), 7.29 (m, 2 H, aryl-*H*), 3.24 (br s, 4 H, *iPr-CH*), 2.65 (s, 3 H, *NCH\_3*), 2.60 (s, 3 H, *NCH\_3*), 2.13 (s, 3 H, *NCH\_3*), 1.93 (s, 3 H, *NCH\_3*), 1.28 (br s, 6 H, *iPr-CH\_3*), 1.18 (br s, 6 H, *iPr-CH\_3*), 1.13 (d, 6 H,

*iPr-CH<sub>3</sub>*), 0.98 (d, 6 H, *iPr-CH<sub>3</sub>*) ppm. <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (128.3 MHz, 296 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 37.7 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.7 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 296 K): δ = 152.41 (C<sub>q</sub>), 145.48 (C<sub>q</sub>), 132.17 (aryl-C), 125.57 (aryl-C), 125.16 (C<sub>q</sub>), 44.14 (NCH<sub>3</sub>), 43.70 (NCH<sub>3</sub>), 41.85 (NCH<sub>3</sub>), 40.96 (NCH<sub>3</sub>), 37.62 (*iPr-CH<sub>3</sub>*), 35.88 (*iPr-CH<sub>3</sub>*), 22.80 (s, *iPr-CH<sub>3</sub>*) ppm. **El. Anal.** (%) ber. für C<sub>31</sub>H<sub>48</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (658.17 g·mol<sup>-1</sup>): C 56.57, H 7.35, N 8.51; gef.: C 55.61, H 7.78, N 8.06.

### 2.1.3 Synthese von [B<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(IDip)I][I] **6c**

Zu einer Lösung von B<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>I<sub>2</sub> (30.0 mg, 0.08 mmol) in Benzol (0.6 mL) wurde eine Lösung von IDip (31.1 mg, 0.08 mmol) in Benzol (0.6 mL) gegeben. Nach fünf Minuten bildete sich ein hellgelber Niederschlag. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert. Nach Waschen mit Benzol und Trocknen im Vakuum erhält man **6c** als hellgelbes Pulver in einer Ausbeute von 81% (50 mg, 0.07 mmol). Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung **6c** konnten bei -35 °C aus einer gesättigten DCM-Lösung erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, 296 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.01 (s, 2 H, *CHCH*), 7.51 (m, 4 H, aryl-*H*), 7.30 (m, 4 H, aryl-*H*), 3.38 (br s, 4 H, *iPr-CH*), 2.79 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 2.60 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 2.14 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 2.02 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 1.25 (br s, 12 H, *iPr-CH<sub>3</sub>*), 1.15 (d, 6 H, *iPr-CH<sub>3</sub>*), 0.98 (d, 6 H, *iPr-CH<sub>3</sub>*) ppm. <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (128.3 MHz, 296 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 37.0 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, 296 K, CDCl<sub>3</sub>) δ = 152.30 (C<sub>q</sub>), 145.31 (C<sub>q</sub>), 132.06 (aryl-C), 125.44 (aryl-C), 125.17 (C<sub>q</sub>), 45.64 (NCH<sub>3</sub>), 43.68 (NCH<sub>3</sub>), 43.59 (NCH<sub>3</sub>), 42.70 (NCH<sub>3</sub>), 27.34 (*iPr-CH<sub>3</sub>*), 25.64 (*iPr-CH<sub>3</sub>*), 22.81 (*iPr-CH<sub>3</sub>*) ppm. **El. Anal.** (%) ber. für C<sub>31</sub>H<sub>48</sub>B<sub>2</sub>I<sub>2</sub>N<sub>4</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (830.29 g·mol<sup>-1</sup>): C 53.52, H 6.56, N 6.75; gef.: C 53.48, H 6.59, N 6.87.

### 2.1.4 Synthese von [B<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(IMes)Cl][Cl] **7a**

Zu einer Lösung von IMes (67.0 mg, 0.22 mmol) in Benzol (0.6 mL) wurde eine Lösung von B<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (40.0 mg, 0.22 mmol) in Benzol (0.6 mL) gegeben. Nach 10 Minuten bildete sich ein orangefarbener, öliges Niederschlag. Die Reaktion wurde über Nacht bei Raumtemperatur gelagert. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert. Nach Waschen mit Benzol und Trocknen im Vakuum erhält man **7a** als braunes Öl in einer Ausbeute von 68% (55.0 mg, 0.12 mmol). Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung **7a** konnten bei Raumtemperatur aus einer gesättigten C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Lösung erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, 296 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.07 (s, 2 H, *CHCH*), 6.94 (d, 4 H, aryl-*H*), 2.66 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 2.47 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 2.27 (s, 6 H, aryl-*CH<sub>3</sub>*), 2.27 (s, 6 H, aryl-*CH<sub>3</sub>*), 2.25 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 2.11 (s, 6 H, aryl-*CH<sub>3</sub>*), 2.09 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 2.02 (s, 6 H, aryl-*CH<sub>3</sub>*) ppm.

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (128.4 MHz, 296 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 37.5$  ppm.  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.6 MHz, 296 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 150.67$  ( $C_q$ ), 140.65 ( $C_q$ ), 134.07 ( $C_q$ ), 131.50 ( $C_q$ ), 129.83 (aryl-C), 127.43 (aryl-C), 44.48 ( $\text{NCH}_3$ ), 42.48 ( $\text{NCH}_3$ ), 40.85 ( $\text{NCH}_3$ ), 37.88 ( $\text{NCH}_3$ ), 20.72 (aryl- $\text{CH}_3$ ), 18.49 (aryl- $\text{CH}_3$ ), 18.06 (aryl- $\text{CH}_3$ ) ppm. **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}_4$  (485.11  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C 61.90, H 7.48, N 11.55; gef.: C 61.05, H 7.80, N 11.04.

### 2.1.5 Synthese von $[\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{IMes})\text{Br}][\text{Br}]$ **7b**

Zu einer Lösung von  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Br}_2$  (30.0 mg, 0.11 mmol) in Benzol (0.6 mL) wurde eine Lösung von IMes (33.5 mg, 0.11 mmol) in Benzol (0.6 mL) gegeben. Nach 10 Minuten bildete sich ein braunes Öl. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert. Nach Waschen mit Benzol und Trocknen im Vakuum erhält man **7b** als hellbraunes Öl in einer Ausbeute von 51% (32 mg, 0.06 mmol). Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung **7b** konnten bei Raumtemperatur aus einer gesättigten  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösung erhalten werden.

**$^1\text{H}$ -NMR** (400.1 MHz, 296 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.00$  (s, 2 H, *CHCH*), 6.90 (d, 4 H, aryl-*H*), 2.67 (s, 6 H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.58 (s, 6 H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.28 (s, 6 H, aryl- $\text{CH}_3$ ), 2.26 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.18 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.13 (s, 6 H, aryl- $\text{CH}_3$ ), 2.07 (s, 6 H, aryl- $\text{CH}_3$ ) ppm.  **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (128.3 MHz, 296 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 37.5$  ppm.  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.7 MHz, 296 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 141.2$  ( $C_q$ ), 134.5 ( $C_q$ ), 130.26 (aryl-C), 128.02 (*CHCH*), 44.69 ( $\text{NCH}_3$ ), 43.05 ( $\text{NCH}_3$ ), 42.23 ( $\text{NCH}_3$ ), 41.0 ( $\text{NCH}_3$ ), 21.09 (aryl- $\text{CH}_3$ ), 19.18 (aryl- $\text{CH}_3$ ), 17.80 (aryl- $\text{CH}_3$ ) ppm.

### 2.1.6 Synthese von $[\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{IMes})\text{I}][\text{I}]$ **7c**

Zu einer Lösung von  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{I}_2$  (40 mg, 0.11 mmol) in Benzol (0.6 mL) wurde eine Lösung von IMes (33 mg, 0.11 mmol) in Benzol (0.6 mL) gegeben. Nach fünf Minuten bildete sich ein braunes Öl. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert. Nach Waschen mit Benzol und Trocknen im Vakuum erhält man **7c** als braunes Öl in einer Ausbeute von 70% (64 mg, 0.10 mmol).

**$^1\text{H}$ -NMR** (400.1 MHz, 296 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.86$  (s, 2 H, *CHCH*), 6.96 (d, 4 H, aryl-*H*), 2.73 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.64 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.28 (s, 12 H, aryl- $\text{CH}_3$ ,  $\text{NCH}_3$ ), 2.13 (s, 6 H, aryl- $\text{CH}_3$ ), 2.11 (s, 6 H, aryl- $\text{CH}_3$ ) ppm.  **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (128.3 MHz, 296 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 37.2$  ppm.  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.6 MHz, 296 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 141.25$  ( $C_q$ ), 134.74 ( $C_q$ ), 134.34 ( $C_q$ ), 132.04 (aryl-C), 130.38 (d, aryl-C), 46.18 ( $\text{NCH}_3$ ), 44.23 ( $\text{NCH}_3$ ), 43.44 ( $\text{NCH}_3$ ), 43.34 ( $\text{NCH}_3$ ), 21.12 (aryl- $\text{CH}_3$ ), 19.88 (br s, aryl- $\text{CH}_3$ ), 19.66 (aryl- $\text{CH}_3$ ) ppm.

### 2.1.7 Reaktion von $B_2(NMe_2)_2Cl_2$ mit SIMes

Zu SIMes (68.0 mg, 0.22 mmol) wurde eine Lösung von  $B_2(NMe_2)_2Cl_2$  (40.0 mg, 0.22 mmol) in Benzol (0.6 mL) gegeben. Hier konnte keine Bildung eines Feststoffes bzw. Öles beobachtet werden. Im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum wurde lediglich die Resonanz des Eduktes beobachtet.

### 2.1.8 Synthese von $[B_2(NMe_2)_2(SIMes)Br][Br]$ **8b**

Zu einer Lösung von  $B_2(NMe_2)_2Br_2$  (30.0 mg, 0.11 mmol) in Benzol (0.6 mL) wurde eine Lösung von SIMes (33.7 mg, 0.11 mmol) in Benzol (0.6 mL) gegeben. Nach 15 Minuten bildete sich ein farbloser, kristalliner Niederschlag. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt. Nach Waschen mit Benzol und Trocknen im Vakuum erhält man **8b** als farbloses Pulver in einer Ausbeute von 70% (45 mg, 0.08 mmol). Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung **8b** konnten bei Raumtemperatur aus einer gesättigten  $C_6D_6$ -Lösung erhalten werden.

$^1H$ -NMR (400.1 MHz, 296 K,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 6.88 (d, 4 H, aryl-*H*), 4.76 (br s, 2 H,  $CH_2CH_2$ ), 4.31 (br s, 2 H,  $CH_2CH_2$ ), 2.67 (s, 3 H,  $NCH_3$ ), 2.64 (s, 3 H,  $NCH_3$ ), 2.59 (s, 3 H,  $NCH_3$ ), 2.25 (br s, 12 H, aryl- $CH_3$ ), 2.23 (s, 6 H, aryl- $CH_3$ ), 1.92 (s, 3 H,  $NCH_3$ ) ppm.  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (128.3 MHz, 296 K,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 37.9 ppm.  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.7 MHz, 296 K,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 140.25 ( $C_q$ ), 135.97 ( $C_q$ ), 132.00 ( $C_q$ ), 130.28 (br s, aryl-*C*), 52.21 ( $CH_2CH_2$ ), 44.58 ( $NCH_3$ ), 41.81 ( $NCH_3$ ), 40.92 ( $NCH_3$ ), 20.92 (aryl- $CH_3$ ), 18.99 (br s, aryl- $CH_3$ ), 18.19 (aryl- $CH_3$ ) ppm. **El. Anal.** (%) ber. für  $C_{25}H_{38}B_2Br_2N_4 \cdot C_6H_6$  ( $576.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ): C 56.92, H 6.78, N 8.57; gef.: C 57.23, H 7.02, N 8.39.

### 2.1.9 Reaktion von $B_2(NMe_2)_2I_2$ mit SIMes

Zu SIMes (34.0 mg, 0.11 mmol) wurde eine Lösung von  $B_2(NMe_2)_2I_2$  (40.0 mg, 0.11 mmol) in Benzol (0.6 mL) gegeben. Hier konnte keine Bildung eines Feststoffes bzw. Öles beobachtet werden. Im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum wurde lediglich die Resonanz des Eduktes beobachtet.

### 2.1.10 Reduktion von $[B_2(NMe_2)_2(IDip)Br][Br]$ **9b**

Zu einer Lösung von  $[B_2(NMe_2)_2(IDip)Br][Br]$  (15.0 mg, 0.023 mmol) in THF (1.0 mL) wurde ein Überschuss Lithiumpulver gegeben. Die Reaktionslösung wurde sofort dunkelrot. Nach zehn Minuten wurde sie rot. Nach Abfiltrieren des Lithiumpulvers wurde die Lösung mit Pentan überschichtet, erneut filtriert und bei  $-35 \text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Nach einer Woche konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von  $[B_2(NMe_2)_3(IDip)][Br]$  **9b** erhalten werden.



$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.3 MHz, 296 K, THF):  $\delta = 48.5$  ( $B(\text{NMe}_2)_2$ ), 33.6 ( $B(\text{IDip})$ ) ppm.

### 2.1.11 Reduktion von $[\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{IMes})\text{Br}][\text{Br}]$ **10b**

Zu einer Lösung von  $[\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{IMes})\text{Br}][\text{Br}]$  (40.0 mg, 0.07 mmol) in THF (1.0 mL) wurde ein Überschuss Lithiumpulver gegeben. Die Reaktionslösung wurde sofort dunkelrot. Nach zehn Minuten wurde sie orange. Nach Abfiltrieren des Lithiumpulvers wurde die Lösung mit Pentan überschichtet, erneut filtriert und bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.3 MHz, 296 K, THF):  $\delta = 49.6$  ( $B(\text{NMe}_2)_2$ ), 35.0 ( $B(\text{IMes})$ ) ppm.

### 2.1.12 Reduktion von $[\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{SIMes})\text{Br}][\text{Br}]$ **11b**

Zu einer Lösung von  $[\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{SIMes})\text{Br}][\text{Br}]$  (39.0 mg, 0.07 mmol) in THF (1.0 mL) wurde ein Überschuss Lithiumpulver gegeben. Die Reaktionslösung wurde sofort dunkelrot. Nach zehn Minuten wurde sie rot. Nach Abfiltrieren des Lithiumpulvers wurde die Lösung mit Pentan überschichtet, erneut filtriert und bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.3 MHz, 296 K, THF):  $\delta = 48.4$  ( $B(\text{NMe}_2)_2$ ), 32.8 ( $B(\text{SIMes})$ ) ppm.

### 2.1.13 Synthese von $[\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{Cl}][\text{Cl}]$ **12a**

Zu einer Lösung von  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$  (30 mg, 0.17 mmol) in Benzol (0.6 mL) wurde eine Lösung von  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$  (47.4 mg, 0.17 mmol) in Benzol (0.6 mL) gegeben. Die Reaktionslösung wurde mit 1.0 mL Pentan überschichtet und zur Vervollständigung der Reaktion über Nacht bei Raumtemperatur gelagert. Es bildete sich ein farbloser Feststoff. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert. Nach Waschen mit Pentan und Trocknen im Vakuum erhält man **12a** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 25% (20 mg, 0.04 mmol).

$^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz, 296 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.56$  (t, 1H, aryl-H), 7.34 (t, 2H, aryl-H), 2.96 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.83 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.78 (m, 1H,  $i\text{Pr-CH}$ ), 2.62 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.62 (m, 1H,  $i\text{Pr-CH}$ ), 2.59 (d, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $J = 12.95$  Hz), 2.39 (d, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $J = 12.95$  Hz), 1.78 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.76 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.70 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.67 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 1.50 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.36 (d, 3H,  $i\text{Pr-CH}_3$ ,  $J = 6.69$  Hz), 1.32 (d, 3H,  $i\text{Pr-CH}_3$ ,  $J = 6.69$  Hz), 1.22 (d, 3H,  $i\text{Pr-CH}_3$ ,  $J = 6.69$  Hz), 1.14 (d, 3H,  $i\text{Pr-CH}_3$ ,  $J = 6.69$  Hz) ppm.  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.3 MHz, 296 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 39.0$  ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.7 MHz, 296 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 146.1$  ( $\text{C}_q$ ), 145.5 ( $\text{C}_q$ ), 132.2 (aryl-CH), 131.9 ( $\text{C}_q$ ), 127.6 (aryl-CH), 127.5 (aryl-CH), 85.4 ( $\text{C}_q$ ), 56.3 ( $\text{C}_q$ ), 49.6 ( $\text{CH}_2$ ), 46.3 ( $\text{NCH}_3$ ), 44.9 ( $\text{NCH}_3$ ), 39.8 ( $\text{NCH}_3$ ), 38.4 ( $\text{NCH}_3$ ), 32.6 ( $\text{CH}_3$ ), 32.1 ( $\text{CH}_3$ ), 29.6 ( $i\text{Pr-CH}$ ), 29.4 ( $i\text{Pr-CH}$ ), 27.6 ( $\text{CH}_3$ ), 27.2 ( $\text{CH}_3$ ), 25.9 ( $i\text{Pr-CH}_3$ ), 25.6 ( $i\text{Pr-CH}_3$ ), 25.4 ( $i\text{Pr-CH}_3$ ), 24.6 ( $i\text{Pr-CH}_3$ ) ppm.

**El. Anal.** (%) ber. für  $C_{24}H_{43}B_2Cl_2N_3$  (466.15 g·mol<sup>-1</sup>): C 61.84, H 9.30, N 9.01; gef.: C 62.16, H 9.20, N 8.74.

#### 2.1.14 Synthese von $[B_2(NMe_2)_2(cAAC^{Me})Br][Br]$ **12b**

Zu einer Lösung von  $B_2(NMe_2)_2Br_2$  (40 mg, 0.15 mmol) in Benzol (0.6 mL) wurde eine Lösung von  $cAAC^{Me}$  (22.2 mg, 0.15 mmol) in Benzol (0.6 mL) gegeben. Nach fünf Minuten war eine Trübung der Reaktionslösung zu beobachten. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gelagert. Es bildete sich ein farbloses Öl. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert. Nach Waschen mit Benzol und Trocknen im Vakuum erhält man **12b** als farbloses Öl in einer Ausbeute von 33% (30 mg, 0.05 mmol).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, 296 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 7.57 (t, 1 H, aryl-*H*), 7.43-7.39 (m, 2 H, aryl-*H*), 2.96 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 2.81 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 2.77 (m, 1 H, *iPr-CH*), 2.75 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 2.66 (m, 1 H, *iPr-CH*), 2.56 (d, 1 H, CH<sub>2</sub>,  $J$  = 8.43 Hz), 2.43 (d, 1 H, CH<sub>2</sub>,  $J$  = 12.97 Hz), 1.85 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.77 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.71 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 1.69 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.53 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.38 (d, 3 H, *iPr-CH*<sub>3</sub>,  $J$  = 6.53 Hz), 1.33 (d, 3 H, *iPr-CH*<sub>3</sub>,  $J$  = 6.53 Hz), 1.22 (d, 3 H, *iPr-CH*<sub>3</sub>,  $J$  = 6.53 Hz), 1.15 (d, 3 H, *iPr-CH*<sub>3</sub>,  $J$  = 6.32 Hz) ppm. **<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (128.3 MHz, 296 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 39.5 (*BBr*), 31.8 (*BcAAC<sup>Me</sup>*) ppm. **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.7 MHz, 296 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 146.1 (C<sub>q</sub>), 145.6 (C<sub>q</sub>), 132.3 (aryl-CH), 131.9 (C<sub>q</sub>), 127.6 (br s, 2 C, aryl-CH), 85.3 (C<sub>q</sub>), 56.3 (C<sub>q</sub>), 49.5 (CH<sub>2</sub>), 46.5 (NCH<sub>3</sub>), 44.6 (NCH<sub>3</sub>), 41.0 (NCH<sub>3</sub>), 40.8 (NCH<sub>3</sub>), 32.6 (CH<sub>3</sub>), 32.2 (CH<sub>3</sub>), 29.7 (*iPr-CH*), 29.3 (*iPr-CH*), 27.3 (br s, 2 C, CH<sub>3</sub>), 25.7 (*iPr-CH*<sub>3</sub>), 25.4 (br s, 2 C, *iPr-CH*<sub>3</sub>), 24.7 (*iPr-CH*<sub>3</sub>) ppm.

#### 2.1.15 Synthese von $[B_2(NMe_2)_2(cAAC^{Me})I][I]$ **12c**

Zu einer Lösung von  $B_2(NMe_2)_2I_2$  (40 mg, 0.11 mmol) in Benzol (0.6 mL) wurde eine Lösung von  $cAAC^{Me}$  (31.4 mg, 0.11 mmol) in Benzol (0.6 mL) gegeben. Nach fünf Minuten wurde die Reaktionslösung gelb. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gelagert. Es bildete sich ein gelbes Öl. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert. Nach Waschen mit Benzol und Trocknen im Vakuum erhält man **12c** als gelbes Öl in einer Ausbeute von 59% (42 mg, 0.06 mmol).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, 296 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 7.57 (t, 1 H, aryl-*H*), 7.43-7.40 (m, 2 H, aryl-*H*), 2.95 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 2.89 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 2.76 (m, 1 H, *iPr-CH*), 2.76 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 2.69 (m, 1 H, *iPr-CH*), 2.58 (d, 1 H, CH<sub>2</sub>,  $J$  = 13.41 Hz), 2.49 (d, 1 H, CH<sub>2</sub>,  $J$  = 13.41 Hz), 1.91 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.79 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.76 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 1.68 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.56 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.38 (d,

3 H, *iPr-CH<sub>3</sub>*,  $J = 6.53$  Hz), 1.33 (d, 3 H, *iPr-CH<sub>3</sub>*,  $J = 6.53$  Hz), 1.21 (d, 3 H, *iPr-CH<sub>3</sub>*,  $J = 6.53$  Hz), 1.15 (d, 3 H, *iPr-CH<sub>3</sub>*,  $J = 6.32$  Hz) ppm.  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.3 MHz, 296 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 39.4$  (BI), 35.6 (*BcAAC*<sup>Me</sup>) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.7 MHz, 296 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 146.1$  ( $\text{C}_q$ ), 145.8 ( $\text{C}_q$ ), 132.3 (aryl-CH), 131.8 ( $\text{C}_q$ ), 127.6 (br s, 2 C, aryl-CH), 85.3 ( $\text{C}_q$ ), 56.2 ( $\text{C}_q$ ), 49.4 ( $\text{CH}_2$ ), 46.9 ( $\text{NCH}_3$ ), 46.0 ( $\text{NCH}_3$ ), 44.0 ( $\text{NCH}_3$ ), 41.9 ( $\text{NCH}_3$ ), 32.6 ( $\text{CH}_3$ ), 32.4 ( $\text{CH}_3$ ), 29.7 (*iPr-CH*), 29.1 (*iPr-CH*), 27.5 ( $\text{CH}_3$ ), 27.0 ( $\text{CH}_3$ ), 25.6 (*iPr-CH<sub>3</sub>*), 25.5 (*iPr-CH<sub>3</sub>*), 25.3 (*iPr-CH<sub>3</sub>*), 24.9 (*iPr-CH<sub>3</sub>*) ppm.

#### 2.1.16 Synthese von $[\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{tBu})(\text{IME})][\text{Br}]$ **14**

Zu einer Lösung von  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{tBu})\text{Br}$  (50.0 mg, 0.202 mmol) in Benzol (1.0 mL) wurde eine Lösung von IMe (19.5 mg, 0.202 mmol) in Benzol (1.0 mL) getropft. Hierbei trat eine Trübung der Lösung auf. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gelagert. Nach Abdekantieren des Lösungsmittels wurde der farblose Feststoff je dreimal mit Pentan und Benzol (je 2.0 mL) gewaschen. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Man erhält **14** als kristallines, farbloses Pulver in einer Ausbeute von 43% (30.0 mg, 0.087 mmol). Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung **14** konnten bei  $-35$  °C aus einer gesättigten DCM-Lösung erhalten werden.

$^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz, 296 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.90$  (d, 1 H, *CHCH*), 7.79 (d, 1 H, *CHCH*), 3.87 (d, 6 H, *IMe-CH<sub>3</sub>*), 3.04 (s, 3 H, *NCH<sub>3</sub>*), 2.98 (s, 3 H, *NCH<sub>3</sub>*), 2.96 (s, 3 H, *NCH<sub>3</sub>*), 2.84 (s, 3 H, s, 3 H, *NCH<sub>3</sub>*), 0.81 (s, 9 H, *tBu-CH<sub>3</sub>*) ppm.  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.3 MHz, 296 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 50.2$  (*B(NMe<sub>2</sub>)(tBu)*), 42.4 (*B(NMe<sub>2</sub>)(IME)*) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, 296 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 128.7$  (s, *C(CH<sub>3</sub>)*), 126.0 (s, *CHCH*), 125.0 (s, *CHCH*), 46.5 (s, *NCH<sub>3</sub>*), 44.8 (s, *NCH<sub>3</sub>*), 43.4 (s, *NCH<sub>3</sub>*), 40.9 (s, *NCH<sub>3</sub>*), 37.3 (s, *IMe-CH<sub>3</sub>*), 36.5 (s, *IMe-CH<sub>3</sub>*), 29.3 (s, *tBu-CH<sub>3</sub>*) ppm. **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{B}_2\text{N}_4$  (342.93 g·mol<sup>-1</sup>): C 45.53, H 8.52, N 16.34; gef.: C 45.97, H 8.67, N 16.36.

Bei der Umsetzung von  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{tBu})\text{Br}$  mit dem sterisch anspruchsvolleren N-heterocyclischen-Carben IDip und dem Phosphan  $\text{PEt}_3$  konnte keine Reaktion zum Basenstabilisierten Boreniumion beobachtet werden.

## 2.2 Hydrierungsversuche von Diboran(4)-Verbindungen

### 2.2.1 Reaktion von $B_2(NMe_2)_2Br_2$ mit verschiedenen Hydrierungsreagenzien

Bei der Umsetzung von  $B_2(NMe_2)_2Br_2$  mit verschiedenen Hydrierungsreagenzien (Tabelle 20) wurde keine Reaktion beobachtet.

**Tabelle 20:** Übersicht der verwendeten Hydrierungsreagenzien und Reaktionsbedingungen.

Hydrierungsreagenz	Äquivalente	Lösungsmittel	Temperatur
<b>Et<sub>3</sub>SiH</b>	2	Toluol	RT bis + 80 °C
<b>NaH</b>	1	Benzol	RT bis + 60 °C
	2		
<b>LiH</b>	1	Benzol	RT bis + 60 °C
	2		
<b>NaBH<sub>4</sub></b>	1	THF	RT bis + 60 °C
<b>LiEt<sub>3</sub>BH</b>	1	THF/Toluol	RT bis + 60 °C
	Überschuss		

### 2.2.2 Reaktion von $B_2(NMe_2)_2Br_2$ mit $LiAlH_4$ (15)

Zu einer Lösung von  $B_2(NMe_2)_2Br_2$  (30.0 mg, 0.111 mmol) in Toluol (1.0 mL) wurde  $LiAlH_4$  (4.2 mg, 0.111 mmol) gegeben. Bei Raumtemperatur konnte auch nach 24 h keine Reaktion beobachtet werden. Die Reaktionslösung wurde für fünf Tage auf 80 °C erhitzt und anschließend filtriert. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle des cyclischen Aminoborans  $[HBrB(NMe_2)]_2$  (**15**) konnten bei -35 °C aus einer Toluol-Lösung erhalten werden.

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (128.3 MHz, 296 K, Toluol):  $\delta = 49.4, 39.9, 37.4$  (br s), 32.1, 30.7, 20.4, 5.8 bis -0.2 ppm.

## 2.3 Reduktionsversuche von Diboran(4)-Verbindungen

### 2.3.1 Synthese des Clusters $Du_4B_4$ **16**

Zu einer Lösung von  $B_2Du_2Br_2$  (40.0 mg, 0.089 mmol) in Benzol (1.0 mL) wurde  $KC_8$  (60.0 mg, 0.445 mmol, 4 eq) gegeben. Hierbei färbt sich die Reaktionslösung gelb. Die Reaktion wurde sieben Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Das Lösungsmittel wurde in der Glovebox bei Raumtemperatur abgedampft, wobei **16** als orange Nadeln in einer Ausbeute von 10% (7.2 mg, 0.009 mmol) erhalten wird. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung **16** konnten bei Raumtemperatur aus einer gesättigten  $C_6H_6$ -Lösung erhalten werden. Ebenfalls konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung  $[Du_4B_4][K \cdot C_6H_6]_2$  (**[16][K·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sub>2</sub>**) durch Abdampfen der Reaktionslösung bei Raumtemperatur erhalten werden.

#### **16**

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, 296 K,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 6.97 (s, 4 H, aryl-CH), 2.46 (s, 24 H,  $CH_3$ ), 2.08 (s, 24 H,  $CH_3$ ) ppm. **<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (128.3 MHz, 296 K,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 123.9 ppm. **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, 296 K,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 136.6 ( $C_q$ ), 134.8 (aryl-CH), 133.8 ( $C_q$ ), 20.0 ( $CH_3$ ), 20.0 ( $CH_3$ ) ppm. **El. Anal.** (%) ber. für  $(C_{20}H_{26}B_2)_2$  (576.10 g·mol<sup>-1</sup>): C 83.42, H 9.10; gef.: C 83.28, H 9.17. **UV-Vis:**  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 317 (883 L (mol·cm)<sup>-1</sup>), 343 (696 L (mol·cm)<sup>-1</sup>), 419 (479 L (mol·cm)<sup>-1</sup>) nm.

#### **[16][K·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sub>2</sub>**

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (128.3 MHz, 296 K,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 28.0 ppm.

### 2.3.2 Reduktion von $B_2(NMe_2)_2Br_2$ mit Magnesium(I) in Benzol

Zu einer Lösung von  $B_2(NMe_2)_2Br_2$  (30.0 mg, 0.111 mmol) in Benzol (1.0 mL) wurde eine gelbe Lösung von Mg(I) (40.0 mg, 0.056 mmol) in Benzol (1.0 mL) getropft. Hierbei färbt sich die Reaktionslösung orange. Die Reaktion wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde in 2.0 mL Hexan aufgenommen, filtriert und erneut wurden die flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Man erhält ein braunes Öl. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung  $[(^{Mes}Nacnac)Mg(Br)(THF)]$  wurden bei  $-35$  °C aus einer Pentan/THF-Lösung erhalten werden.

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (128.3 MHz, 296 K, Toluol):  $\delta$  = 63.8, 40.8, 6.6,  $-13.7$  ppm.

### 2.3.3 Reduktion von $B_2(NMe_2)_2I_2$ mit Magnesium(I) in Benzol

Zu einer Lösung von  $B_2(NMe_2)_2I_2$  (35.0 mg, 0.10 mmol) in Benzol (1.0 mL) wurde eine gelbe Lösung von Mg(I) (35.0 mg, 0.050 mmol) in Benzol (1.0 mL) getropft. Hierbei färbt sich die Reaktionslösung orange. Die Reaktion wurde drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde in 2.0 mL Hexan aufgenommen, filtriert und erneut wurden die flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Man erhält ein gelbes Öl. Gelbe ( $(^{Mes}Nacnac)Mg)_2(\mu^2-I)_2$ ), farblose und rote Einkristalle wurden bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  aus einer Pentan-Lösung erhalten.

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (128.3 MHz, 296 K, Toluol):  $\delta = 62.2, 40.3, -4.9$  ppm.

### 2.3.4 Reduktion von $B_2(NMe_2)_2Br_2$ mit Magnesium(I) in THF (17)

Zu einer Lösung von  $B_2(NMe_2)_2Br_2$  (30.0 mg, 0.111 mmol) in THF (1.0 mL) wurde eine rote Lösung von Mg(I) (40.0 mg, 0.056 mmol) in THF (1.0 mL) getropft. Hierbei färbt sich die Reaktionslösung gelb. Die Reaktion wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde in 2.0 mL Hexan aufgenommen, filtriert und erneut wurden die flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Man erhält ein gelbes Öl. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung  $[B_2(NMe_2)_2(^{Mes}Nacnac)]$  **17** konnten bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  aus einer Pentan-Lösung erhalten werden.

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (128.3 MHz, 296 K, Toluol):  $\delta = 51.0, 35.6$  ( $[B_2(NMe_2)_2(^{Mes}Nacnac)]$ ) ppm.

## 2.4 Reaktionen von Diboran(4)-Verbindungen mit $cAAC^{Me}$

### 2.4.1 Synthese von $B_2Mes_2Cl_2 \cdot cAAC^{Me}$ **18**

Zu einer Lösung von  $B_2Mes_2Cl_2$  (50.0 mg, 0.151 mmol) in Pentan (2.0 mL) wurde bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  eine Lösung von  $cAAC^{Me}$  (43.2 mg, 0.151 mmol) in Pentan (3.0 mL) getropft. Die entstandene Suspension wurde auf Raumtemperatur erwärmt. Nach einer Stunde wurde das Lösungsmittel abdekantiert und der erhaltene Feststoff dreimal mit Pentan (4.0 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Nach Umkristallisation aus DCM/Et<sub>2</sub>O bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erhält man **18** als farbloses Pulver in einer Ausbeute von 60% (30 mg, 0.091 mmol).

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz, 296 K, Tol- $d_8$ ):  $\delta$  = 6.94–6.91 (m, 2 H, Dip-*CH*), 6.73 (s, 4 H, aryl-*CH*), 2.89 (nicht vollständig aufgelöstes sept, 2 H, *iPr-CH*), 2.52 (s, 12 H, *o-CH*<sub>3</sub>), 2.15 (s, 6 H, *p-CH*<sub>3</sub>), 1.51 (s, 6 H,  $\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{-CH}_3$ ), 1.46 (s, 2 H,  $\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{-CH}_2$ ), 1.14 (br d, 12 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.44$  Hz, *iPr-CH*<sub>3</sub>), 0.87 (s, 6 H,  $\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{-CH}_3$ ) ppm. Es werden Spuren von Pentan beobachtet.  $^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz, 345 K, Tol- $d_8$ ):  $\delta$  = 7.06–7.03 (m, 1 H, Dip-*CH*), 6.73 (s, 4 H, aryl-*CH*), 2.92 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.24$  Hz, *iPr-CH*), 2.50 (s, 12 H, *o-CH*<sub>3</sub>), 2.16 (s, 6 H, *p-CH*<sub>3</sub>), 1.58 (s, 2 H,  $\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{-CH}_2$ ), 1.54 (s, 6 H,  $\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{-CH}_3$ ), 1.17 (d, 6 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.24$  Hz, *iPr-CH*<sub>3</sub>), 1.11 (d, 6 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.24$  Hz, *iPr-CH*<sub>3</sub>), 0.94 (s, 6 H,  $\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{-CH}_3$ ) ppm. Die *m-CH*-Gruppe des Dip-Liganden liegt unter dem Solvens-Signal, auch werden Spuren von Pentan beobachtet.  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (128.3 MHz, 296 K, Tol- $d_8$ ):  $\delta$  = 91.1 ( $\text{BMes}_2$ ), 1.7 ( $\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{-BCl}_2$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.7 MHz, 296 K, Tol- $d_8$ ):  $\delta$  = 146.3 (s,  $\text{C}_q$ ), 139.5 (s,  $\text{C}_q$ ), 136.5 (s,  $\text{C}_q$ ), 133.7 (s,  $\text{C}_q$ ), 129.4 (s, Dip-*CH*), 128.6 (s, 2 C, aryl-*CH*), 125.2 (s, Dip-*CH*), 79.5 (s,  $\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{-C}_q$ ), 54.1 (s,  $\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{-C}_q$ ), 51.2 (s,  $\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{-CH}_2$ ), 30.1 (br s,  $\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{-CH}_3$ ), 29.6 (s, 2 C, *iPr-CH*), 29.0 (br s, 2 C,  $\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{-CH}_3$ ), 27.6 (s, 2 C, *iPr-CH*<sub>3</sub>), 26.4 (br s, 2 C,  $\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{-CH}_3$ ), 24.3 (s, 2 C, *iPr-CH*<sub>3</sub>), 20.9 (s, 2 C, *o-CH*<sub>3</sub>) ppm. Eine vollständige NMR-spektroskopische Charakterisierung von **18** bei 345 K war nicht möglich, da sich dieses zersetzt. **El. Anal.** (%) ber.  $\text{C}_{38}\text{H}_{53}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}$  für (617.37  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C 74.05, H 8.67, N 2.27; gef.: C 73.97, H 9.05, N 2.36.

#### 2.4.2 Synthese von $\text{B}_2\text{Dur}_2\text{Cl}_2\text{cAAC}^{\text{Me}}$ **19**

$\text{B}_2\text{Dur}_2\text{Cl}_2$  (100 mg, 0.28 mmol) und  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$  (79.6 mg, 0.28 mmol) wurden in Benzol (5.0 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand dreimal mit Hexan (10.0 mL) gewaschen. Nach Umkristallisation aus DCM/Et<sub>2</sub>O bei –30 °C erhält man **19** als farbloses Pulver in einer Ausbeute von 28% (50 mg, 0.078 mmol).

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz, 296 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 7.05–7.01 (m, 1 H, Dip-*CH*), 6.97–6.92 (m, 2 H, aryl-*CH*, 2 H, Dip-*CH*), 2.91 (nicht aufgelöstes sept, 2 H, *iPr-CH*), 2.49 (s, 12 H, *o-CH*<sub>3</sub>), 2.16 (s, 12 H, *m-CH*<sub>3</sub>), 1.62 (br s, 6 H,  $\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{-CH}_3$ ), 1.48 (s, 2 H,  $\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{-CH}_2$ ), 1.22–1.14 (m, 12 H, *iPr-CH*<sub>3</sub>), 0.85 (s, 6 H,  $\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{-CH}_3$ ) ppm.  $^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz, 345 K, Tol- $d_8$ ):  $\delta$  = 7.06–7.03 (m, 1 H, Dip-*CH*), 6.84 (s, 2 H, aryl-*CH*), 2.91 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.25$  Hz, *iPr-CH*), 2.41 (s, 12 H, *o-CH*<sub>3</sub>), 2.13 (s, 12 H, *m-CH*<sub>3</sub>), 1.61 (s, 2 H,  $\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{-CH}_2$ ), 1.59 (br s, 6 H,  $\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{-CH}_3$ ), 1.17 (d, 6 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.25$  Hz, *iPr-CH*<sub>3</sub>), 1.08 (d, 6 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.25$  Hz, *iPr-CH*<sub>3</sub>), 0.95 (s, 6 H,  $\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{-CH}_3$ ) ppm. Die *m-CH*-Gruppe des Dip-Liganden liegt unter

dem Solvens-Signal.  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.3 MHz, 296 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 94.1$  ( $\text{BDur}_2$ ), 1.3 ( $\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{-BCl}_2$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, 296 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 133.7$  (s,  $\text{C}_q$ ), 133.1 (s,  $\text{C}_q$ ), 131.6 (s, Dip-CH, aryl-CH), 129.3 (s, Dip-CH), 125.1 (s, Dip-CH, aryl-CH), 79.5 (s,  $\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{-C}_q$ ), 54.4 (s,  $\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{-C}_q$ ), 51.1 (s,  $\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{-CH}_2$ ), 29.4 (br s, 2 C,  $i\text{Pr-CH}$ ), 27.3 (br s, 4 C,  $\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{-CH}_3$ ), 24.6 (s, 2 C,  $i\text{Pr-CH}_3$ ), 23.5 (br s, 2 C,  $o\text{-CH}_3$ ), 20.7 (s, 2 C,  $m\text{-CH}_3$ ) ppm. Eine vollständige NMR-spektroskopische Charakterisierung von **19** bei 345 K war nicht möglich, da sich dieses zersetzt. Einige der quartären Kohlenstoffe wurden nicht detektiert. **El. Anal.** (%) ber.  $\text{C}_{40}\text{H}_{57}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}$  für (644.42  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C 74.55, H 8.92, N 2.17; gef.: C 73.34, H 9.01, N 2.47.

### 2.4.3 Synthese von $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Br}_2\cdot\text{cAAC}^{\text{Me}}$ **20**

$\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Br}_2$  (100 mg, 0.240 mmol) und  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$  (68.1 mg, 0.240 mmol) wurden in Benzol (5.0 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand dreimal mit Hexan (10.0 mL) gewaschen. Man erhält **20** als farbloses Pulver in einer Ausbeute von 71% (120 mg, 0.170 mmol). Einkristalle der Verbindung **20** konnten bei Raumtemperatur aus einer DCM/ $\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung (2:1) erhalten werden.

$^1\text{H}$ -NMR (300.2 MHz, 296 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.03\text{--}7.01$  (m, 1 H, Dip-CH), 7.00–6.94 (m, 2 H, Dip-CH), 6.81 (s, 4 H, aryl-CH), 2.64 (s, 12 H,  $o\text{-CH}_3$ ), 2.19 (s, 6 H,  $p\text{-CH}_3$ ), 1.60 (br s, 6 H,  $\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{-CH}_3$ ), 1.46 (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.56 (d, 12 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.22$  Hz,  $i\text{Pr-CH}_3$ ), 0.84 (s, 6 H,  $\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{-CH}_3$ ) ppm.  $^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz, 376 K, Tol- $d_8$ ):  $\delta = 7.09\text{--}6.99$  (m, 3 H, Dip-CH), 6.74 (s, 4 H, aryl-CH), 2.99 (nicht aufgelöstes sept, 2 H,  $i\text{Pr-CH}$ ), 2.55 (s, 12 H,  $o\text{-CH}_3$ ), 2.16 (s, 6 H,  $p\text{-CH}_3$ ), 1.64 (s, 6 H,  $\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{-CH}_3$ ), 1.62 (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.18 (d, 12 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.22$  Hz,  $i\text{Pr-CH}_3$ ), 0.97 (s, 6 H,  $\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{-CH}_3$ ) ppm.  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.3 MHz, 296 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 86.1$  ( $\text{BMes}_2$ ),  $-1.9$  ( $\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{-BBr}_2$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.7 MHz, 376 K, Tol- $d_8$ ):  $\delta = 147.0$  (s,  $\text{C}_q$ ), 139.9 (s,  $\text{C}_q$ ), 136.6 (s,  $\text{C}_q$ ), 133.3 (s,  $\text{C}_q$ ), 129.7 (s, Dip-CH), 128.1 (s, 2 C, aryl-CH), 125.5 (s, Dip-CH), 79.9 (s,  $\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{-C}_q$ ), 55.0 (s,  $\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{-C}_q$ ), 52.1 (s,  $\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{-CH}_2$ ), 30.1 (br s,  $\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{-CH}_3$ ), 29.7 (s, 2 C,  $i\text{Pr-CH}$ ), 29.5 (br s, 2 C,  $\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{-CH}_3$ ), 27.9 (s, 2 C,  $i\text{Pr-CH}_3$ ), 27.0 (br s, 2 C,  $\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{-CH}_3$ ), 25.0 (s, 2 C,  $i\text{Pr-CH}_3$ ), 20.9 (s, 2 C,  $o\text{-CH}_3$ ) ppm. **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{38}\text{H}_{53}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}$  (705.26  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C 64.71, H 7.57, N 1.99; gef.: C 64.51, H 7.72, N 2.17.



#### 2.4.4 Synthese von $B_2Dur_2Br_2 \cdot cAAC^{Me}$ **21**

$B_2Dur_2Br_2$  (100 mg, 0.224 mmol) und  $cAAC^{Me}$  (64 mg, 0.224 mmol) wurden in Benzol (5.0 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand dreimal mit Hexan (10.0 mL) gewaschen. Man erhält **21** als farbloses Pulver in einer Ausbeute von 51% (84 mg, 0.115 mmol).

$^1H$ -NMR (300.2 MHz, 296 K,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 7.04–7.01 (m, 1 H, Dip-CH), 7.00–6.86 (m, 4 H, Dip-CH), 3.23 (nicht aufgelöstes sept, 2 H, *i*Pr-CH), 2.53 (br s, 12 H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.16 (s, 12 H, *p*-CH<sub>3</sub>), 2.01 (s,  $cAAC^{Me}$ -CH<sub>2</sub>), 1.89–1.48 (br m,  $cAAC^{Me}$ -CH<sub>3</sub>, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.15 (d, 6 H,  $^3J_{H-H}$  = 6.42 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 0.89 (br s, 6 H,  $cAAC^{Me}$ -CH<sub>3</sub>).  $^1H$ -NMR (500.1 MHz, 376 K,  $Tol-d_8$ ):  $\delta$  = 7.01–7.04 (m, 1 H, Dip-CH), 6.85 (s, 2 H, aryl-CH), 2.95 (nicht aufgelöstes sept, 2 H, *i*Pr-CH), 2.46 (s, 12 H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.14 (s, 6 H, *p*-CH<sub>3</sub>), 1.73–1.63 (br m, 6 H,  $cAAC^{Me}$ -CH<sub>3</sub>, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.18 (br d, 12 H,  $^3J_{H-H}$  = 6.58 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 0.99 (s, 6 H,  $cAAC^{Me}$ -CH<sub>3</sub>) ppm. Die *m*-CH-Gruppe des Dip-Liganden liegt unter dem Solvens-Signal.  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (128.3 MHz, 296 K,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 88.4 ( $B_{Dur_2}$ ), –2.0 ( $cAAC^{Me}$ - $BBr_2$ ).  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, 296 K,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 134.0 (s, C<sub>q</sub>), 133.1 (s, C<sub>q</sub>), 131.6 (s, Dip-CH & aryl-CH), 129.6 (s, Dip-CH), 128.6 (s, C<sub>q</sub>), 125.5 (s, Dip-CH & aryl-CH), 79.8 (s,  $cAAC^{Me}$ -C<sub>q</sub>), 55.0 (s,  $cAAC^{Me}$ -C<sub>q</sub>), 51.5 (s,  $cAAC^{Me}$ -CH<sub>2</sub>), 20.9 (br s, CH<sub>3</sub>) ppm. CH<sub>3</sub>,  $cAAC^{Me}$ -CH<sub>3</sub>, *i*Pr-CH<sub>3</sub>, *i*Pr-CH Kohlenstoffatome wurden nicht detektiert. **El. Anal.** (%) ber. für  $C_{40}H_{57}B_2Br_2N$  (731.30 g·mol<sup>-1</sup>): C 65.51, H 7.83, N 1.91; gef.: C 66.25, H 8.08, N 2.03.

#### 2.4.5 Reduktion von $B_2Mes_2Br_2 \cdot cAAC^{Me}$ zur bicyclischen Verbindung **22**

Zu einer Lösung von  $B_2Mes_2Br_2 \cdot cAAC^{Me}$  (30.0 mg, 0.043 mmol) in Toluol/THF (3.0 mL, 2:1) wurde Magnesium (10.3 mg, 0.43 mmol) gegeben. Hierbei färbt sich die Reaktionslösung gelb. Die Reaktion wurde drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und flüchtige Bestandteile *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde in Pentan aufgenommen und erneut filtriert. Das Lösungsmittel wurde in der Glovebox bei Raumtemperatur abgedampft, wobei **22** als gelber, kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 85% (20 mg, 0.037 mmol). Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung **22** konnten bei –35 °C aus einer gesättigten Hexan-Lösung erhalten werden.

$^1H$ -NMR (300.2 MHz, 296 K,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 7.45 (t, 1 H, Dip-CH), 7.33 (dd, 1 H,  $^3J_{H-H}$  = 7.76 Hz,  $^4J_{H-H}$  = 1.52 Hz, Dip-CH), 7.21 (dd, 1 H,  $^3J_{H-H}$  = 7.72 Hz,  $^4J_{H-H}$  = 1.56 Hz, Dip-CH),

6.78 (s, 1 H, aryl-CH), 6.73 (s, 1 H, aryl-CH), 6.58 (s, 1 H, aryl-CH), 6.48 (s, 1 H, aryl-CH), 2.97–2.85 (nicht vollständig aufgelöste sept, 2 H, *i*Pr-CH), 2.28 (s, 3 H, aryl-CH<sub>3</sub>), 2.19 (s, 3 H, aryl-CH<sub>3</sub>), 2.14 (s, 3 H, aryl-CH<sub>3</sub>), 2.13 (s, 3 H, aryl-CH<sub>3</sub>), 2.09 (d, 1 H, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 12.63 Hz, CH<sub>2</sub>), 1.92 (d, 1 H, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 12.63 Hz, CH<sub>2</sub>), 1.86 (d, 1 H, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 19.90 Hz, cAAC<sup>Me</sup>-CH<sub>2</sub>), 1.62 (s, 3 H, aryl-CH<sub>3</sub>), 1.47 (s, 3 H, cAAC<sup>Me</sup>-CH<sub>3</sub>), 1.41 (d, 3 H, *i*Pr-CH<sub>3</sub>, die <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> kann bedingt durch Überlagerung nicht bestimmt werden), 1.39 (s, 3 H, cAAC<sup>Me</sup>-CH<sub>3</sub>), 1.31 (d, 3 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.76 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.26 (br s, 1 H, B-H), 1.20 (d, 3 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.76 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.15 (s, 3 H, cAAC<sup>Me</sup>-CH<sub>3</sub>), 1.03 (s, 3 H, cAAC<sup>Me</sup>-CH<sub>3</sub>), 0.89 (dd, 1 H, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 20.10 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 3.85 Hz, cAAC<sup>Me</sup>-CH<sub>2</sub>), 0.75 (d, 3 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.63 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 0.07 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>).

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (128.3 MHz, 296 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 50.2 (BMes), 9.9 (cAAC-B). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, 297 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 160.0 (BCCCH<sub>2</sub>B), 147.5 (BC), 147.1 (BC), 142.2 (NC), 136.9 (C<sub>q</sub>), 136.9 (C<sub>q</sub>), 136.1 (C<sub>q</sub>), 135.0 (C<sub>q</sub>), 129.5 (s, Dip-CH), 127.4 (s, aryl-CH), 127.2 (s, aryl-CH), 127.2 (s, aryl-CH), 125.4 (s, Dip-CH), 125.4 (s, Dip-CH), 125.0 (s, aryl-CH), 73.7 (s, cAAC<sup>Me</sup>-C<sub>q</sub>), 54.7 (s, CH<sub>2</sub>), 50.9 (s, cAAC<sup>Me</sup>-C<sub>q</sub>), 35.0 (s, cAAC<sup>Me</sup>-CH<sub>3</sub>), 30.7 (s, CH<sub>3</sub>), 29.6 (s, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 29.0 (s, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 27.3 (s, cAAC<sup>Me</sup>-CH<sub>3</sub>), 26.7 (s, cAAC<sup>Me</sup>-CH<sub>3</sub>), 25.8 (s, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 25.4 (s, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 25.3 (s, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 24.7 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 23.4 (s, aryl-CH<sub>3</sub>), 23.3 (s, aryl-CH<sub>3</sub>), 21.3 (s, aryl-CH<sub>3</sub>), 21.3 (s, aryl-CH<sub>3</sub>), 21.0 (s, aryl-CH<sub>3</sub>), 1.2 (s, 2 C, cAAC<sup>Me</sup>-CH<sub>3</sub>) ppm. Das cAAC<sup>Me</sup>-CH<sub>2</sub> Kohlenstoffatom wurde nicht detektiert. MS m/z (%): 546.443 [M<sup>+</sup>-H]. UV-Vis: λ<sub>max</sub> (ε) = 396 nm (2725 L·(mol·cm)<sup>-1</sup>).

## 2.5 Reaktionen von Diboran(4)-Verbindungen mit Isonitrilen

### 2.5.1 Synthese von B<sub>2</sub>Dur<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>*t*BuNC 23 & 33

Zu einer Lösung von B<sub>2</sub>Dur<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (40.0 mg, 0.111 mmol) in Pentan (0.6 mL) wurde eine Lösung von *t*BuNC (9.3 mg, 0.111 mmol) in Pentan (0.6 mL) getropft. Hierbei bildet sich ein farbloser Niederschlag. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gelagert. Nach Abdekantieren des Lösungsmittels wurde der farblose Feststoff dreimal mit Pentan (je 2.0 mL) gewaschen. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Man erhält **23** als feines, farbloses Pulver in einer Ausbeute von 75% (37.0 mg, 0.084 mmol). Da die Verbindung nicht für einen längeren Zeitraum bei Raumtemperatur bzw. in Lösung stabil ist wird sie bei -35 °C als Feststoff gelagert.

Das abdekantierte Lösungsmittel wurde bei Raumtemperatur in einer Glovebox verdampft. Man erhält **33** in Form farbloser Kristalle, geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse, in einer Ausbeute von 25% (11.5 mg, 0.028 mmol).

$B_2Dur_2Cl_2 \cdot tBuNC$  **23**:

$^1H$ -NMR (400.1 MHz, 296 K,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 7.09 (s, 1 H, aryl-*H*), 6.87 (s, 1 H, aryl-*H*), 2.51 (s, 6 H, *m-CH*<sub>3</sub>), 2.38 (s, 6 H, *m-CH*<sub>3</sub>), 2.21 (s, 6 H, *o-CH*<sub>3</sub>), 2.19 (s, 6 H, *o-CH*<sub>3</sub>), 1.46 (s, 9 H, *CNtBu-CH*<sub>3</sub>) ppm.  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (128.3 MHz, 296 K,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 67.3 (*BDurCl*), -4.3 (*tBuNC-BDurCl*) ppm.  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, 296 K,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 136.8 (s, *C*<sub>q</sub>), 136.5 (s, *C*<sub>q</sub>), 135.3 (s, aryl-CH), 135.0 (s, *C*<sub>q</sub>), 133.6 (s, *C*<sub>q</sub>), 131.2 (s, aryl-CH), 65.9 (s, N-*C*(CH<sub>3</sub>)), 28.5 (s, *tBu-CH*<sub>3</sub>), 20.9 (s, *m-CH*<sub>3</sub>), 20.4 (br s, *m-CH*<sub>3</sub>), 20.3 (s, *o-CH*<sub>3</sub>), 20.0 (s, *o-CH*<sub>3</sub>) ppm. **El. Anal.** (%) ber. für  $C_{25}H_{35}B_2Cl_2N$  (442.08 g·mol<sup>-1</sup>): C 67.92, H 7.98, N 3.17; gef.: C 67.90, H 8.10, N 3.02.

**33**:

$^1H$ -NMR (400.1 MHz, 296 K, Tol-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  = 6.77 (s, 1 H, aryl-*H*), 6.67 (s, 1 H, aryl-*H*), 2.54 (s, 3 H, *CH*<sub>3</sub>), 2.26 (s, 3 H, *CH*<sub>3</sub>), 2.19 (s, 3 H, *CH*<sub>3</sub>), 2.09 (s, 6 H, *CH*<sub>3</sub>), 2.00 (s, 3 H, *CH*<sub>3</sub>), 1.88 (s, 3 H, *CH*<sub>3</sub>), 1.80 (s, 9 H, *CNtBu-CH*<sub>3</sub>), 1.36 (s, 3 H, *CH*<sub>3</sub>), 0.65 (s, 9 H, *CN(B)tBu-CH*<sub>3</sub>) ppm.  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (128.3 MHz, 296 K, Tol-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  = 60.5 (*BDurCl*), 40.7 (*NBDurCl*) ppm.  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, 296 K, Tol-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  = 135.5 (s, *C*<sub>q</sub>), 134.2 (s, *C*<sub>q</sub>), 134.1 (s, *C*<sub>q</sub>), 134.0 (s, *C*<sub>q</sub>), 133.3 (s, *C*<sub>q</sub>), 133.0 (s, *C*<sub>q</sub>), 132.7 (s, *C*<sub>q</sub>), 131.7 (s, aryl-CH), 131.0 (s, aryl-CH), 60.6 (s, N-*C*(CH<sub>3</sub>)), 59.9 (s, N-*C*(CH<sub>3</sub>)), 32.0 (s, *tBu-CH*<sub>3</sub>), 29.7 (s, *CN(B)tBu-CH*<sub>3</sub>), 21.5 (s, *CH*<sub>3</sub>), 19.8 (s, *CH*<sub>3</sub>), 19.7 (s, 2 *C,CH*<sub>3</sub>), 19.5 (s, *CH*<sub>3</sub>), 19.4 (s, *CH*<sub>3</sub>), 19.4 (s, *CH*<sub>3</sub>), 17.1 (s, *CH*<sub>3</sub>) ppm. **El. Anal.** (%) ber. für  $C_{23}H_{31}B_2Cl_2N$  (414.03 g·mol<sup>-1</sup>): C 68.61, H 8.44, N 5.33; gef.: C 68.73, H 8.51, N 5.32.

### 2.5.2 Synthese von $B_2Dur_2Br_2 \cdot tBuNC$ **24**

Zu einer Lösung von  $B_2Dur_2Br_2$  (40.0 mg, 0.089 mmol) in Pentan (0.6 mL) wurde eine Lösung von *tBuNC* (7.4 mg, 0.089 mmol) in Pentan (0.6 mL) getropft. Hierbei bildet sich ein farbloser Niederschlag. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gelagert. Nach Abdekantieren des Lösungsmittels wurde der hellgelbe Feststoff dreimal mit Pentan (je 2.0 mL) gewaschen. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Man erhält **24** als flockiges, hellgelbes Pulver in einer Ausbeute von 74% (35.0 mg, 0.066 mmol). Da die Verbindung nicht für einen längeren Zeitraum bei Raumtemperatur bzw. in Lösung stabil ist wird sie bei -35 °C als Feststoff gelagert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, 296 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.09 (s, 1 H, aryl-*H*), 6.87 (s, 1 H, aryl-*H*), 2.50 (s, 6 H, *m*-CH<sub>3</sub>), 2.38 (s, 6 H, *m*-CH<sub>3</sub>), 2.21 (s, 6 H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.19 (s, 6 H, *o*-CH<sub>3</sub>), 1.45 (s, 9 H, CN*t*Bu-CH<sub>3</sub>) ppm. **<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (128.3 MHz, 296 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 66.3 (*B*DurBr), -4.3 (*t*BuNC-*B*DurBr) ppm. **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, 296 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 136.4 (s, *C<sub>q</sub>*), 136.2 (s, *C<sub>q</sub>*), 135.3 (s, aryl-CH), 135.1 (s, *C<sub>q</sub>*), 133.6 (s, *C<sub>q</sub>*), 131.4 (s, aryl-CH), 66.1 (s, N-C(CH<sub>3</sub>)), 28.5 (s, *t*Bu-CH<sub>3</sub>), 21.3 (s, *m*-CH<sub>3</sub>), 20.7 (br s, *m*-CH<sub>3</sub>), 20.2 (s, *o*-CH<sub>3</sub>), 19.9 (s, *o*-CH<sub>3</sub>) ppm. **El. Anal.** (%) ber. für C<sub>25</sub>H<sub>35</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>N (530.99 g·mol<sup>-1</sup>): C 56.55, H 6.64, N 2.64; gef.: C 56.74, H 6.80, N 2.56.

### 2.5.3 Reaktion von B<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> mit *t*BuNC 25

Zu einer Lösung von B<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (40.0 mg, 0.095 mmol) in Pentan (0.6 mL) wurde eine Lösung von *t*BuNC (10.0 mg, 0.095 mmol) in Pentan (0.6 mL) getropft. Hierbei wird eine kurze Trübung der Reaktionslösung beobachtet. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gelagert. Eine Isolation des Produktes war hier nicht möglich. Es konnte lediglich NMR-spektroskopisch beobachtet werden.

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (128.3 MHz, 296 K, Pentan): δ = 65.8, -6.4 ppm.

### 2.5.4 Synthese von B<sub>2</sub>(*t*Bu)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> *t*BuNC 26

Zu einer auf -35 °C gekühlten Lösung von B<sub>2</sub>(*t*Bu)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50.0 mg, 0.242 mmol) in Pentan (1.0 mL) wurde eine Lösung von *t*BuNC (20.1 mg, 0.242 mmol) in Pentan (1.0 mL) getropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei 0 °C gelagert. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und das erhaltene Öl erneut in Pentan (1.5 mL) aufgenommen. Nach einer Woche bei -35 °C bildete sich ein farbloser, kristalliner Feststoff. Dieser wurde dreimal mit kaltem Pentan (je 1.0 mL) gewaschen. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Man erhält **26** als farbloses Pulver in einer Ausbeute von 21% (15.0 mg, 0.052 mmol). Einkristalle, geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse, konnten für [Cl*t*BuB(*t*BuCNH)B*t*BuCl<sub>2</sub>] **26a** bei -35 °C aus einer Pentan-Lösung erhalten werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, 296 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 1.53 (s, 9 H, *t*Bu-CH<sub>3</sub>), 1.30 (s, 9 H, *t*Bu-CH<sub>3</sub>), 0.97 (s, 9 H, CN*t*Bu-CH<sub>3</sub>) ppm. **<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (128.3 MHz, 296 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 70.6 (*B*(*t*Bu)Br), 6.96 (*t*BuNC-*B*(*t*Bu)Br) ppm. **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, 296 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 29.3 (s, *t*Bu-CH<sub>3</sub>), 29.2 (s, *t*Bu-CH<sub>3</sub>), 28.4 (s, CN*t*Bu-CH<sub>3</sub>) ppm.

### 2.5.5 Cyclisierung von $B_2DurCl_2 \cdot tBuNC$ zu dem 1-Boraindan 27

Eine Lösung von  $B_2Dur_2Cl_2 \cdot tBuNC$  (30.0 mg, 0.068 mmol) in  $CD_2Cl_2$  wurde für zwei Tage bei Raumtemperatur gelagert und *via* NMR-Spektroskopie überwacht. Flüchtige Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt. Man erhält **27a/b** als farbloses Pulver in einer Ausbeute von 100% (30 mg, 0.068 mmol). Das relative Verhältnis der *E/Z*-Isomere wurde in  $CD_2Cl_2$  zu 60:40 bestimmt. Einkristalle, geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse, konnten bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  aus einer gesättigten  $CD_2Cl_2$ -Lösung erhalten werden.

**27a:**  $^1H$ -NMR (400.1 MHz, 296 K,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 7.02$  (s, 1 H, aryl-*H*), 6.92 (s, 1 H, aryl-*H*), 3.61-3.55 (m, 1 H,  $CH_2$ ), 6.78 (s, 1 H, aryl-*H*), 6.74 (s, 1 H, aryl-*H*), 3.61-3.54 (m, 1 H,  $CH_2$ ), 3.42-3.39 (m, 1 H, *CH*), 3.29-3.23 (m, 1 H,  $CH_2$ ), 2.66 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 2.43 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 2.34 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 2.27 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 2.25 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 1.29 (s, 9 H,  $CNtBu-CH_3$ ) ppm.

**27b:**  $^1H$ -NMR (400.1 MHz, 296 K,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 7.14$  (s, 1 H, aryl- $H_p$ ), 6.81 (s, 1 H, aryl- $H_p$ ), 3.73-3.70 (m, 1 H, *CH*), 3.03-3.00 (m, 1 H,  $CH_2$ ), 2.91-2.86 (m, 1 H,  $CH_2$ ), 2.53 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 2.30 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 2.29 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 2.17 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 2.16 (s, 6 H,  $CH_3$ ), 2.12 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 1.59 (s, 9 H,  $CNtBu-CH_3$ ) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (Komplettes Spektrum, 100.6 MHz, 296 K,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 155.2$  ( $C_q$ ), 154.2 ( $C_q$ ), 141.3 ( $C_q$ ), 140.3 ( $C_q$ ), 137.9 (aryl-*CH*), 137.0 (aryl-*CH*), 135.5 ( $C_q$ ), 135.3 ( $C_q$ ), 134.1 ( $C_q$ ), 134.0 ( $C_q$ ), 133.9 ( $C_q$ ), 133.6 ( $C_q$ ), 133.5 ( $C_q$ ), 133.0 ( $C_q$ ), 133.0 ( $C_q$ ), 132.2 ( $C_q$ ), 131.5 ( $C_q$ ), 131.2 (aryl-*CH*), 131.2 (aryl-*CH*), 59.3 ( $C_q$ ), 58.6 (s, 2 C, *CH*), 41.7 (s, 2 C,  $CH_2$ ), 38.8 (s, 2 C,  $CH_2$ ), 31.7 ( $CNtBu-CH_3$ ), 31.0 ( $CNtBu-CH_3$ ), 20.1 (s,  $CH_3$ ), 19.9 (s,  $CH_3$ ), 19.8 (s,  $CH_3$ ), 19.7 (s,  $CH_3$ ), 19.7 (s,  $CH_3$ ), 19.6 (s,  $CH_3$ ), 19.6 (s, 2 C,  $CH_3$ ), 19.4 (s,  $CH_3$ ), 18.5 (s,  $CH_3$ ), 18.3 (s,  $CH_3$ ), 16.6 (s,  $CH_3$ ), 16.6 (s,  $CH_3$ ) ppm. Ein Kohlenstoffatom der *CH*-Gruppe wurde nicht detektiert.  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (128.3 MHz, 296 K,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 66.2$  (br s,  $B_{DurCl}$ ), 38.5 ( $B_{Cl}$ ) ppm. **El. Anal.** (%) ber. für  $C_{25}H_{35}B_2Cl_2N$  ( $442.08\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C 67.92, H 7.98, N 3.17; gef.: C 68.30, H 8.01, N 3.33.

### 2.5.6 Cyclisierung von $B_2Dur_2Br_2 \cdot tBuNC$ zu dem 1-Boraindan 28

Eine Lösung von  $B_2Dur_2Br_2 \cdot tBuNC$  (30.0 mg, 0.056 mmol) in  $CD_2Cl_2$  wurde für 14 Tage bei Raumtemperatur gelagert und *via* NMR-Spektroskopie überwacht. Flüchtige Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt. Man erhält **28a/b** als hellrotes Pulver in einer Ausbeute von 100% (30 mg, 0.056 mmol). Das relative Verhältnis der *E/Z*-Isomere wurde in  $CD_2Cl_2$  zu 79:21 bestimmt. Einkristalle, geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse, konnten bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  aus einer gesättigten  $CD_2Cl_2$ -Lösung erhalten werden.

**28a:**  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz, 296 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.15$  (s, 1 H, aryl- $H_p$ ), 6.88 (s, 1 H, aryl- $H_p$ ), 3.61-3.57 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.35-3.41 (m, 1 H,  $\text{CH}$ ), 3.10-3.05 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.64 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.40 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.28 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.27 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.22 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.19 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.16 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.31 (s, 9 H,  $\text{CN}t\text{Bu-CH}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.6 MHz, 296 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 151.9$  ( $C_q$ ), 140.0 ( $C_q$ ), 136.4 (aryl- $\text{CH}$ ), 135.4 ( $C_q$ ), 134.1 ( $C_q$ ), 133.7 ( $C_q$ ), 133.5 ( $C_q$ ), 132.6 ( $C_q$ ), 131.6 ( $C_q$ ), 131.2 (aryl- $\text{CH}$ ), 63.0 (br s,  $\text{CH}$ ), 60.6 ( $C_q$ ), 42.6 ( $\text{CH}_2$ ), 31.1 (N- $\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 20.1 ( $\text{CH}_3$ ), 19.8 ( $\text{CH}_3$ ), 19.8 ( $\text{CH}_3$ ), 19.6 (s, 2 C,  $\text{CH}_3$ ), 18.7 ( $\text{CH}_3$ ), 17.1 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

**28b:**  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz, 296 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.17$  (s, 1 H, aryl- $H_p$ ), 6.81 (s, 1 H, aryl- $H_p$ ), 3.76-3.73 (m, 1 H,  $\text{CH}$ ), 3.05-3.03 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.95-2.90 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.60 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.32 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.31 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.23 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.17 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.12 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.67 (s, 9 H,  $\text{CN}t\text{Bu-CH}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.6 MHz, 296 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 155.1$  ( $C_q$ ), 141.7 ( $C_q$ ), 138.2 (aryl- $\text{CH}$ ), 135.8 ( $C_q$ ), 134.2 ( $C_q$ ), 134.1 ( $C_q$ ), 133.1 ( $C_q$ ), 132.5 ( $C_q$ ), 132.1 ( $C_q$ ), 131.3 (aryl- $\text{CH}$ ), 59.4 ( $C_q$ ), 39.6 ( $\text{CH}_2$ ), 32.1 (N- $\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 20.2 ( $\text{CH}_3$ ), 20.1 ( $\text{CH}_3$ ), 19.7 ( $\text{CH}_3$ ), 19.7 ( $\text{CH}_3$ ), 18.4 ( $\text{CH}_3$ ), 17.0 ( $\text{CH}_3$ ) ppm. Das Kohlenstoffatom der  $\text{CH}$ -Gruppe wurde nicht detektiert.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (128.3 MHz, 296 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 65.2$  (br s,  $B\text{DurBr}$ ), 55.9 (br s,  $B\text{DurBr}$ ), 38.0 ( $B\text{Br}$ ) ppm. **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}$  (442.08  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C 56.55, H 6.64, N 2.64; gef.: C 56.77, H 6.72, N 2.79.

### 2.5.7 Cyclisierung von $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Br}_2$ - $t\text{BuNC}$ zu dem 1-Boraindan **29**

Zu einer Lösung von  $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Br}_2$  (40.0 mg, 0.095 mmol) in Pentan (0.6 mL) wurde eine Lösung von  $t\text{BuNC}$  (7.9 mg, 0.095 mmol) in Pentan (0.6 mL) getropft. Hierbei wird eine kurze Trübung der Reaktionslösung beobachtet. Das Lösungsmittel wurde bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 14 Tagen verdampft. Man erhält **29** in Form orangefarbener Kristalle, geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse, in einer Ausbeute von 31% (15 mg, 0.030 mmol). Das relative Verhältnis von  $E/Z$ -Isomer wurde in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  zu 96:4 bestimmt. Die Signale für das zweite Isomer konnten jedoch auf Grund der geringen Intensität nicht mehr eindeutig zugeordnet werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz, 296 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.17$  (s, 1 H, aryl- $H_p$ ), 6.86 (s, 1 H, aryl- $H_p$ ), 3.61-3.55 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.38-3.35 (m, 1 H,  $\text{CH}$ ), 3.07-3.05 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.56 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.37 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.27 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.27 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.21 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.20 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.18 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.27 (s, 9 H,  $\text{CN}t\text{Bu-CH}_3$ ) ppm.  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (128.3 MHz, 296 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 56.0$  (br s,  $B\text{MesBr}$ ), 37.3 ( $B\text{Br}$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.6 MHz, 296 K,

CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 156.7 (s, C<sub>q</sub>), 144.8 (s, C<sub>q</sub>), 144.4 (s, C<sub>q</sub>), 138.1 (s, C<sub>q</sub>), 137.7 (s, C<sub>q</sub>), 136.8 (s, 129.8 (s, aryl-CH), 127.8 (s, aryl-CH), 127.5 (s, aryl-CH), 123.5 (s, aryl-CH), 60.6 (s, CH), 44.7 (s, CH<sub>2</sub>), 31.0 (s, N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) 22.6 (s, CH<sub>3</sub>), 22.3 (s, CH<sub>3</sub>), 22.0 (s, CH<sub>3</sub>), 21.4 (s, CH<sub>3</sub>), 21.3 (s, CH<sub>3</sub>) ppm. **Anal.** (%) ber. für C<sub>23</sub>H<sub>31</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>N (502.94 g·mol<sup>-1</sup>): C 54.93, H 6.21, N 2.79; gef.: C 54.66, H 6.44, N 2.40.

### 2.5.8 Reaktion von B<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> mit einem Überschuss an *t*BuNC 30

Zu einer Lösung von B<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (40.0 mg, 0.095 mmol) in Pentan (0.5 mL) wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von *t*BuNC (7.9 mg, 0.095 mmol) in Pentan (0.5 mL) getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 48 h bei Raumtemperatur gelagert. Nach Abdekantieren des Lösungsmittels wurde der farblose, kristalline Feststoff dreimal mit Pentan (je 2.0 mL) gewaschen. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Man erhält **30** als kristallines, farbloses Pulver in einer Ausbeute von 18% (10 mg, 0.017 mmol). Das relative Verhältnis der beiden Diastereomere wurde zu 2.25:1 in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bestimmt. Da die Verbindung nicht für einen längeren Zeitraum bei Raumtemperatur bzw. in Lösung stabil ist, wird sie bei -35 °C als Feststoff gelagert.

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, 296 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 6.77 (s, 2 H, aryl-H), 6.77 (s, 2 H, aryl-H), 6.69 (s, 0.89 H, aryl-H), 6.62 (s, 0.89 H, aryl-H), 2.72 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.24, 2.23, 2.21, 2.18, 2.16, 2.11 (s, 20 H, CH<sub>3</sub>), 1.78 (s, 4 H, *t*Bu-CH<sub>3</sub>), 1.68 (s, 4 H, *t*Bu-CH<sub>3</sub>), 1.64 (s, 9 H, *t*Bu-CH<sub>3</sub>), 1.34 (s, 9 H, *t*Bu-CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (128.3 MHz, 296 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = -10.4 (BN), -14.1 (*Bt*BuNC) ppm. **El. Anal.** (%) ber. für C<sub>28</sub>H<sub>40</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (586.07 g·mol<sup>-1</sup>): C 57.38, H 6.88, N 4.78; gef.: C 57.78, H 7.21, N 4.59.

### 2.5.9 Reaktion von B<sub>2</sub>Dur<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit einem Überschuss an *t*BuNC 31

Zu einer Lösung von B<sub>2</sub>Dur<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (80.0 mg, 0.223 mmol) in Pentan (2.5 mL) wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von *t*BuNC (74.1 mg, 0.892 mmol, 4 eq) in Pentan (2.5 mL) getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 5 h bei Raumtemperatur gelagert. Nach Abdekantieren des Lösungsmittels wurde der farblose Feststoff dreimal mit Pentan (je 2.0 mL) gewaschen. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Man erhält **31** als feines, farbloses Pulver in einer Ausbeute von 26% (30 mg, 0.057 mmol). Das relative Verhältnis der beiden Diastereomere wurde zu 1:1 in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bestimmt. Einkristalle, geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse, konnten bei -35 °C aus einer gesättigten Pentan-Lösung

erhalten werden. Da die Verbindung nicht für einen längeren Zeitraum bei Raumtemperatur bzw. in Lösung stabil ist wird sie bei  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  als Feststoff gelagert.

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz, 296 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 6.85\text{--}6.83$  (m, 3 H, aryl-*H*), 6.72 (s, 1 H, aryl-*H*), 2.62 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.17 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.12 (s, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.02 (s, 18 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.98 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.82 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.74 (s, 9 H, *t*Bu- $\text{CH}_3$ ), 1.66 (s, 9 H, *t*Bu- $\text{CH}_3$ ), 1.63 (s, 9 H, *t*Bu- $\text{CH}_3$ ), 1.23 (s, 9 H, *t*Bu- $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (128.3 MHz, 296 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -9.1$  ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.6 MHz, 296 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 132.2$  (s, 2 C,  $\text{C}_q$ ), 136.2 (s, 2 C,  $\text{C}_q$ ), 134.3 (s, 2 C,  $\text{C}_q$ ), 131.6 (s, aryl-*CH*), 131.3 (s, aryl-*CH*), 130.5 (s, aryl-*CH*), 130.0 (s, aryl-*CH*), 64.5 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 64.2 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 29.9 (s, *t*Bu- $\text{CH}_3$ ), 28.9 (s, *t*Bu- $\text{CH}_3$ ), 28.8 (s, *t*Bu- $\text{CH}_3$ ), 28.5 (s, *t*Bu- $\text{CH}_3$ ), 21.6 (s,  $\text{CH}_3$ ), 21.0 (s,  $\text{CH}_3$ ), 20.7 (s, 2 C,  $\text{CH}_3$ ), 20.4 (s,  $\text{CH}_3$ ), 20.4 (s,  $\text{CH}_3$ ), 20.3 (s,  $\text{CH}_3$ ), 20.1 (s,  $\text{CH}_3$ ) ppm. Eine exakte Zuordnung der einzelnen Resonanzen zu den beiden Isomeren ist nicht möglich. **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}_2$  ( $525.21\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C 68.61, H 8.44, N 5.33; gef.: C 68.55, H 8.55, N 5.39.

#### 2.5.10 Reaktion von $\text{B}_2\text{Dur}_2\text{Br}_2$ mit einem Überschuss an *t*BuNC 32

Zu einer Lösung von  $\text{B}_2\text{Dur}_2\text{Br}_2$  (40.0 mg, 0.089 mmol) in Pentan (2.0 mL) wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von *t*BuNC (29.7 mg, 0.357 mmol, 4 eq) in Pentan (2.0 mL) getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 6 h bei Raumtemperatur gelagert. Nach Abdekantieren des Lösungsmittels wurde der orangefarbene Feststoff dreimal mit Pentan (je 2.0 mL) gewaschen. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Man erhält **32** als feines, farbloses Pulver in einer Ausbeute von 37% (20 mg, 0.033 mmol). Das relative Verhältnis der beiden Diastereomere wurde zu 1:5 in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bestimmt. Da die Verbindung nicht für einen längeren Zeitraum bei Raumtemperatur bzw. in Lösung stabil ist wird sie bei  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  als Feststoff gelagert.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (128.3 MHz, 296 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -10.1$  (*BN*),  $-13.6$  (*Bt*BuNC) ppm. **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}_2$  ( $614.12\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C 58.67, H 7.22, N 4.56; gef.: C 59.09, H 7.61, N 5.01.

#### 2.5.11 Reaktion von $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Cl}_2$ mit einem Überschuss an *t*BuNC 34

Zu einer Lösung von  $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Cl}_2$  (40.0 mg, 0.121 mmol) in Pentan (0.6 mL) wurde eine Lösung von *t*BuNC (40.2 mg, 0.484 mmol) in Pentan (0.6 mL) getropft. Das Lösungsmittel wurde bei



Raumtemperatur in einer Glovebox verdampft. Man erhält **34** als farblose Kristalle, geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse, in einer Ausbeute von 40% (24 mg, 0.048 mmol).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, 296 K, Tol-d<sub>8</sub>): δ = 6.70 (br s, 4 H, aryl-*H<sub>m</sub>*), 2.65 (s, 3 H, *CH*<sub>3</sub>), 2.63 (s, 3 H, *CH*<sub>3</sub>), 2.45 (s, 3 H, *CH*<sub>3</sub>), 2.39 (s, 3 H, *CH*<sub>3</sub>), 2.15 (s, 6 H, *CH*<sub>3</sub>), 1.31 (s, 9 H, CN*t*Bu-*CH*<sub>3</sub>), 0.90 (s, 9 H, CN(B)*t*Bu-*CH*<sub>3</sub>) ppm. **<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (128.3 MHz, 296 K, Tol-d<sub>8</sub>): δ = 61.4 (*B*MesCl), 40.8 (*NB*MesCl) ppm. **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, 296 K, Tol-d<sub>8</sub>): δ = 140.3 (s, *C<sub>q</sub>*), 138.3 (s, *C<sub>q</sub>*), 137.9 (s, *C<sub>q</sub>*), 137.9 (s, *C<sub>q</sub>*), 137.0 (s, *C<sub>q</sub>*), 136.5 (s, *C<sub>q</sub>*), 127.7 (s, aryl-*CH*), 127.6 (s, aryl-*CH*), 61.9 (s, N-*C*(*CH*<sub>3</sub>), 61.7 (s, N-*C*(*CH*<sub>3</sub>), 31.3 (s, *t*Bu-*CH*<sub>3</sub>), 30.2 (s, CN(B)*t*Bu-*CH*<sub>3</sub>), 23.0 (s, *CH*<sub>3</sub>), 22.8 (s, *CH*<sub>3</sub>), 22.8 (s, *CH*<sub>3</sub>), 22.5 (s, *CH*<sub>3</sub>), 21.2 (s, *CH*<sub>3</sub>), 21.1 (s, *CH*<sub>3</sub>) ppm. **El. Anal.** (%) ber. für C<sub>34</sub>H<sub>50</sub>B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (579.31 g·mol<sup>-1</sup>): C 67.65, H 8.11, N 5.63; gef.: C 67.52, H 8.37, N 5.63.

### 2.5.12 Reaktion von *B*<sub>2</sub>Mes<sub>3</sub>Ph mit *t*BuNC **35**

Zu einer Lösung von *B*<sub>2</sub>Mes<sub>3</sub>Ph (20.0 mg, 0.044 mmol) in Pentan (0.6 mL) wurde eine Lösung von *t*BuNC (3.6 mg, 0.044 mmol) in Pentan (0.6 mL) getropft. Hierbei wird eine Gelbfärbung der Reaktionslösung beobachtet. Das Lösungsmittel wurde bei Raumtemperatur in einer Glovebox verdampft. Man erhält **35** als farblose Kristalle, geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse, in einer Ausbeute von 18% (5.0 mg, 8.03 μmol).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, 296 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.50 (d, 6 H, aryl-*H*), 7.10–7.03 (m, 3 H, aryl-*H*), 6.70–6.65 (m, 6 H, aryl-*H*), 2.42 (s, 3 H, *CH*<sub>3</sub>), 2.21 (s, 6 H, *CH*<sub>3</sub>), 2.18 (s, 3 H, *CH*<sub>3</sub>), 2.15 (s, 12 H, *CH*<sub>3</sub>), 2.11 (s, 3 H, *CH*<sub>3</sub>), 1.25 (s, 9 H, *t*Bu-*CH*<sub>3</sub>), 0.81 (s, 9 H, *t*Bu-*CH*<sub>3</sub>) ppm. **<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (128.3 MHz, 296 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 44.4 (*B*Mes<sub>2</sub>), 29.0(*NB*MesPh) ppm. **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, 296 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 136.1 (s, Mes-*CH*), 128.6 (s, Mes-*CH*), 128.1 (s, Ph-*CH*), 127.6 (s, Ph-*CH*), 127.5 (s, Ph-*CH*), 126.8 (s, Mes-*CH*), 32.3 (s, *t*Bu-*CH*<sub>3</sub>), 29.8 (s, *t*Bu-*CH*<sub>3</sub>), 24.8 (s, *CH*<sub>3</sub>), 24.2 (s, *CH*<sub>3</sub>), 23.9 (s, *CH*<sub>3</sub>), 23.8 (s, *CH*<sub>3</sub>), 23.5 (s, *CH*<sub>3</sub>), 21.1 (s, *CH*<sub>3</sub>) ppm. Aufgrund der geringen Konzentration der NMR-Probe und somit der geringen Intensität des <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrums wurden die quartären Kohlenstoffe nicht detektiert. **MS** m/z (%): 623.468 [M<sup>+</sup>-H].

### 2.5.13 Reaktion von *F*<sub>2</sub>BB(Mes)<sub>2</sub> mit *t*BuNC zum 2-Boraindan **36**

Zu einer Lösung von *F*<sub>2</sub>BB(Mes)<sub>2</sub> (52.3 mg, 0.187 mmol) in Hexan (1.0 mL) wurde bei -78 °C eine Lösung von *t*BuNC (15.6 mg, 0.187 mmol) in Hexan (1.5 mL) getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 1.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend ließ man sie

über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde bei Raumtemperatur aus Pentan umkristallisiert. Man erhält **36** als hellrotes Pulver in einer Ausbeute von 36% (45.6 mg, 0.120 mmol). Einkristalle, geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse, konnten bei  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  aus einer gesättigten Pentan-Lösung erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz, 296 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.04$  (s, 1 H, aryl-*H*), 6.88 (s, 1 H, aryl-*H*), 6.69 (s, 2 H, aryl-*H*), 4.17 (s, 1 H, *CH*), 2.73 (d, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.58 (d, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.52 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.28 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.13 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.84 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.78 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.10 (s, 9 H, *t*Bu- $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (160.4 MHz, 296 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 60.0$  (s, *BC*), 19.3 (s, *BF*) ppm.  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (470.5 MHz, 296 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -85.88$  (s),  $-85.94$  (s) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{ NMR}$  (125.7 MHz, 296 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 144.5$  (s,  $\text{C}_q$ ), 142.8 (s,  $\text{C}_q$ ), 139.1 (s,  $\text{C}_q$ ), 137.5 (s,  $\text{C}_q$ ), 137.2 (s,  $\text{C}_q$ ), 136.2 (s,  $\text{C}_q$ ), 135.6 (s,  $\text{C}_q$ ), 135.3 (s,  $\text{C}_q$ ), 130.1 (s, aryl-*CH*), 129.6 (s, aryl-*CH*), 125.5 (s, aryl-*CH*), 54.6 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 41.7 (br s, *BCH*), 31.1 (s, *t*Bu- $\text{CH}_3$ ), 29.0 (br s,  $\text{CH}_2$ ), 21.9 (t,  $\text{CH}_3$ ), 21.3 (s,  $\text{CH}_3$ ), 21.1 (s,  $\text{CH}_3$ ), 21.0 (s,  $\text{CH}_3$ ), 19.5 (s,  $\text{CH}_3$ ) ppm. **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{B}_2\text{F}_2\text{N}$  ( $381.21\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C 72.48, H 8.20, N 3.68; gef.: C 73.05, H 8.42, N 3.80.

#### 2.5.14 Reaktion von $\text{F}_2\text{BB}(\text{Mes})_2$ mit CyNC zum 2-Boraindan **37**

Zu einer Lösung von  $\text{F}_2\text{BB}(\text{Mes})_2$  (100.0 mg, 0.366 mmol) in Pentan (4.0 mL) wurde bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine Lösung von CyNC (36.6 mg, 0.366 mmol) in Pentan (1.0 mL) getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 1.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend ließ man sie über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt. Einkristalle, geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse, konnten bei Raumtemperatur aus einer gesättigten Pentan-Lösung erhalten werden.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (160.4 MHz, 296 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 65.3$  (s, *BC*), 19.1 (s, *BF*) ppm.

#### 2.5.15 Reaktion von $\text{F}_2\text{BB}(\text{Mes})_2$ mit einem Überschuss an *t*BuNC **38**

Zu einer auf  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von  $\text{F}_2\text{BB}(\text{Mes})_2$  (78.2 mg, 0.262 mmol) in Pentan (1.5 mL) wurde eine auf  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlte Lösung von *t*BuNC (87.3 mg, 1.048 mmol, 4 eq) in Pentan (0.5 mL) getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 14 Tage bei Raumtemperatur gelagert, wobei eine Farbänderung von gelb über rot nach dunkelgelb zu beobachten war. Das Lösungsmittel wurde bei Raumtemperatur in einer Glovebox verdampft. Man erhält **38** als farblose Kristalle, geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse, in einer Ausbeute von 12% (20 mg, 0.032 mmol).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, 296 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 6.80 (s, 1 H, aryl-*H*), 6.74 (s, 1 H, aryl-*H*), 6.70 (s, aryl-*H*), 6.69 (s, aryl-*H*), 2.59 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.56 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.51 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.17 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.07 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.37 (s, 9 H, *t*Bu-CH<sub>3</sub>), 1.29 (s, 9 H, *t*Bu-CH<sub>3</sub>), 1.26 (s, 9 H, *t*Bu-CH<sub>3</sub>), 1.05 (s, 9 H, *t*Bu-CH<sub>3</sub>) ppm. **<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (160.4 MHz, 296 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 33.2 (s, BN<sub>2</sub>), 18.8 (s, BF<sub>2</sub>) ppm. **<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR** (470.5 MHz, 296 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -113.29 (d, <sup>11</sup>BF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>FF</sub> = 40.9 Hz), -117.18 (d, <sup>11</sup>BF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>FF</sub> = 40.9 Hz), -113.23 (d, <sup>10</sup>BF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>FF</sub> = 40.9 Hz), -117.13 (d, <sup>10</sup>BF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>FF</sub> = 40.9 Hz) ppm. **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (125.7 MHz, 296 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 195.3 (s, C<sub>q</sub>), 141.4 (s, C<sub>q</sub>), 140.1 (s, C<sub>q</sub>), 139.5 (s, C<sub>q</sub>), 137.2 (s, C<sub>q</sub>), 137.1 (s, C<sub>q</sub>), 136.8 (s, C<sub>q</sub>), 136.5 (s, C<sub>q</sub>), 130.0 (s, aryl-CH), 128.8 (s, aryl-CH), 94.7 (s, C<sub>q</sub>), 60.2 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 59.5 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 58.1 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 55.6 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33.7 (s, *t*Bu-CH<sub>3</sub>), 31.1 (s, *t*Bu-CH<sub>3</sub>), 30.1 (s, *t*Bu-CH<sub>3</sub>), 29.7 (s, *t*Bu-CH<sub>3</sub>), 25.9 (t, CH<sub>3</sub>), 25.5 (s, CH<sub>3</sub>), 23.2 (br s, 2 C, CH<sub>3</sub>), 21.3 (s, CH<sub>3</sub>), 20.8 (s, CH<sub>3</sub>) ppm. **El. Anal.** (%) ber. für C<sub>38</sub>H<sub>58</sub>B<sub>2</sub>F<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (630.53 g·mol<sup>-1</sup>): C 72.39, H 9.27, N 8.89; gef.: C 72.69, H 9.44, N 8.57

## 2.6 Synthese von Monoboran-Isonitril-Addukten

### 2.6.1 Synthese von DurBBr<sub>2</sub> *t*BuNC 42

Zu einer Lösung von DurBBr<sub>2</sub> (100.0 mg, 0.329 mmol) in Pentan (4.0 mL) wurde eine Lösung von *t*BuNC (27.4 mg, 0.329 mmol) in Pentan (1.0 mL) getropft. Hierbei bildet sich ein farbloser Niederschlag. Nach zwei Stunden wurde das Lösungsmittel abdekantiert und der farblose Feststoff dreimal mit Pentan (je 5.0 mL) gewaschen. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Man erhält **42** als feines, farbloses Pulver in einer Ausbeute von 78% (99 mg, 0.257 mmol). Da die Verbindung nicht für einen längeren Zeitraum bei Raumtemperatur bzw. in Lösung stabil ist wird sie bei -35 °C als Feststoff gelagert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, 296 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 6.89 (s, 2 H, aryl-*H<sub>p</sub>*), 2.42 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.19 ((s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.67 (s, 9 H, *t*Bu-CH<sub>3</sub>) ppm. **<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (128.3 MHz, 296 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = -14.4 (*t*BuNC-*B*DurBr) ppm. **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, 296 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 137.3 (s, C<sub>q</sub>), 134.3 (CH<sub>q</sub>), 132.0 (aryl-CH), 61.4 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 28.7 (*t*Bu-CH<sub>3</sub>), 21.2 (CH<sub>3</sub>), 20.7 (CH<sub>3</sub>) ppm. **IR** (Festkörper): 2289 (s, ν(C≡N)) cm<sup>-1</sup>. **El. Anal.** (%) ber. für C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>BBr<sub>2</sub>N (386.97 g·mol<sup>-1</sup>): C 46.56, H 5.73, N 3.62; gef.: C 46.74, H 5.84, N 3.94.

### 2.6.2 Synthese von *PhBBr<sub>2</sub>tBuNC* **43**

Zu einer Lösung von *PhBBr<sub>2</sub>* (100.0 mg, 0.404 mmol) in Hexan (2.0 mL) wurde eine Lösung von *tBuNC* (33.6 mg, 0.404 mmol) in Hexan (1.0 mL) getropft. Hierbei bildet sich ein farbloser Niederschlag. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gelagert. Nach Abdekantieren des Lösungsmittels wurde der farblose Feststoff dreimal mit Hexan (je 5.0 mL) gewaschen. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Man erhält **43** als feines, farbloses Pulver in einer Ausbeute von 60% (80 mg, 0.242 mmol). Einkristalle, geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse, konnten bei  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  aus einer gesättigten DCM-Lösung erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz, 296 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.64$  (d, 2 H, aryl- $H_m$ ), 7.33 (t, 2 H, aryl- $H_o$ ), 7.27 (t, 1 H, aryl- $H_p$ ), 1.68 (s, 9 H, *tBu-CH<sub>3</sub>*) ppm.  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (128.3 MHz, 296 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -13.3$  (*tBuNC-BPhBr*) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.6 MHz, 296 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 132.6$  (s, aryl- $\text{CH}_m$ ), 128.5 (s, aryl- $\text{CH}_p$ ), 128.2 (s, aryl- $\text{CH}_o$ ), 62.1 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 29.1 (s, *tBu-CH<sub>3</sub>*) ppm. **IR** (Festkörper): 2296 (s,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ )  $\text{cm}^{-1}$ . **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{BBr}_2\text{N}$  (330.86  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C 39.93, H 4.27, N 4.23; gef.: C 40.21, H 3.95, N 4.64.

### 2.6.3 Synthese von *BI<sub>3</sub>tBuNC* **44**

Zu einer Lösung von  $\text{BI}_3$  (74.0 mg, 0.189 mmol) in Pentan (2.0 mL) wurde eine Lösung von *tBuNC* (15.7 mg, 0.189 mmol) in Pentan (1.0 mL) getropft. Hierbei bildet sich ein beigefarbener Niederschlag. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gelagert. Nach Abdekantieren des Lösungsmittels wurde der beigefarbene Feststoff dreimal mit Pentan (je 5.0 mL) gewaschen. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Man erhält **44** als feines, beigefarbenes Pulver in einer Ausbeute von 78% (70 mg, 0.147 mmol). Da die Verbindung nicht für einen längeren Zeitraum bei Raumtemperatur bzw. in Lösung stabil ist wird sie bei  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  als Feststoff gelagert.

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz, 296 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.67$  (s, 9 H, *tBu-CH<sub>3</sub>*) ppm.  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (128.3 MHz, 296 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -91.7$  (*tBuNC-BI<sub>3</sub>*) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.6 MHz, 296 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 62.8$  (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 28.8 (s, *tBu-CH<sub>3</sub>*) ppm. **IR** (Festkörper): 2279 (s,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ )  $\text{cm}^{-1}$ . **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_5\text{H}_9\text{BI}_3\text{N}$  (474.66  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C 12.65, H 1.91, N 2.95; gef.: C 13.10, H 1.74, N 2.81.

## 2.7 *Synthese von makrocyclischen Verbindungen*

### 2.7.1 *Synthese des makrocyclischen Aminoborans [BDurBrCN]<sub>4</sub> 45*

Eine Lösung von DurBBr<sub>2</sub>·*t*BuNC (20.0 mg, 0.078 mmol) in DCM wurde für mehrere Wochen bei –35 °C gelagert und *via* NMR-Spektroskopie überwacht. Man erhält **45** als farblose Kristalle, geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse, in einer Ausbeute von 13% (10 mg, 0.010 mmol, Verunreinigt vermutlich mit „DurBBr<sub>2</sub>·CN“).

#### **45**

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, 296 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 6.96 (br s, 2 H, aryl-*H<sub>p</sub>*), 6.94 (br s, 2 H, aryl-*H<sub>p</sub>*), 2.49 (br s, 12 H, CH<sub>3</sub>), 2.42 (br s, 12 H, CH<sub>3</sub>), 2.20 (br s, 12 H, CH<sub>3</sub>), 2.19 (br s, 12 H, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (128.3 MHz, 296 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = –21.7 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, 296 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 138.1 (s, C<sub>q</sub>), 137.4 (s, C<sub>q</sub>), 135.0 (s, C<sub>q</sub>), 134.9 (C<sub>q</sub>), 133.4 (aryl-CH), 132.8 (aryl-CH), 21.7 (br s, CH<sub>3</sub>), 21.5 (br s, CH<sub>3</sub>), 21.3 (br s, CH<sub>3</sub>), 20.3 (br s, CH<sub>3</sub>) ppm. **El. Anal.** (%) ber. für C<sub>44</sub>H<sub>52</sub>B<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (999.78 g·mol<sup>-1</sup>): C 52.86, H 5.24, N 5.60; gef.: C 53.30, H 5.00, N 5.38.

Evtl.: DurBBr<sub>2</sub>·CN

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, 296 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 6.87 (br s, 2 H, aryl-*H<sub>p</sub>*), 2.45 (br s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.17 (br s, 6 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

### 2.7.2 *Syntheseversuch eines makrocyclischen Aminoborans [BPhBrCN]<sub>4</sub>*

Eine Lösung von PhBBr<sub>2</sub>·*t*BuNC (20.0 mg, 0.042 mmol) in DCM wurde für 48 Stunden bei Raumtemperatur gelagert und *via* NMR-Spektroskopie überwacht. Flüchtige Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mehrmals mit Pentan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Eine Auswertung des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums war nicht möglich. Man beobachtet lediglich eine Verschiebung der Resonanz *t*Bu-Gruppe von 1.66 ppm nach 1.77 ppm.

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (128.3 MHz, 296 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 29.6, –13.3, –21.2 ppm.

### 2.7.3 *Syntheseversuch eines makrocyclischen Aminoborans [BI<sub>2</sub>CN]<sub>4</sub>*

Eine Lösung von BI<sub>3</sub>·*t*BuNC (20.0 mg, 0.060 mmol) in DCM wurde für 48 Stunden bei Raumtemperatur gelagert und *via* NMR-Spektroskopie überwacht. Flüchtige Bestandteile

wurden *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mehrmals mit Pentan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Eine Auswertung des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums war nicht möglich. Man beobachtet lediglich eine Verschiebung der Resonanz *t*Bu-Gruppe von 1.67 ppm nach 1.93 ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.3 MHz, 296 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -56.3, -91.7$  ppm.

#### 2.7.4 Darstellung der makrocyclischen Verbindung 46

Eine Lösung von **30** (20.0 mg, 0.034 mmol) in DCM wurde bei Raumtemperatur gelagert und *via* NMR-Spektroskopie überwacht. Das Lösungsmittel wurde bei Raumtemperatur in einer Glovebox verdampft. Man erhält **46** als farblose Kristalle, geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse.

#### 2.7.5 Darstellung der makrocyclischen Verbindung 47

Eine Lösung von **32** (20.0 mg, 0.033 mmol) in DCM wurde bei Raumtemperatur gelagert und *via* NMR-Spektroskopie überwacht. Das Lösungsmittel wurde bei Raumtemperatur in einer Glovebox verdampft. Man erhält **47** als farblose Kristalle, geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse.

Eine Auswertung des  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums war aufgrund des Vorliegens von Diastereomeren (4 Stereozentren (*n*),  $2^n = 16$  Isomere) nicht möglich.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.3 MHz, 296 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -15.6$  ppm.

## 2.8 Reaktionen von Diboran(4)-Verbindungen mit Pyridinverbindungen

### 2.8.1 Synthese von $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Cl}_2 \cdot (\text{NC}_5\text{H}_5)$ **48**

Zu einer Lösung von  $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Cl}_2$  (20 mg, 0.06 mmol) in Hexan (0.6 mL) wurde ein Lösung von Pyridin (4.8 mg, 0.06 mmol) in Hexan (0.6 mL) gegeben. Es bildete sich sofort ein farbloser Niederschlag. Die Reaktionsmischung wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abdekantieren des Lösungsmittels wurde der farblose Feststoff dreimal mit Hexan (je 2.0 mL) gewaschen. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Man erhält **48** als feines, farbloses Pulver in einer Ausbeute von 85% (21.0 mg, 0.049 mmol).  $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$  ist nur mäßig in Dichlormethan löslich.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, 296 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 8.45 (d, 2 H, NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 7.98 (t, 1 H, NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 7.39 (t, 2 H, NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.86-6.70 (br m, 4 H, aryl-CH), 2.25 (br s, 12 H, CH<sub>3</sub>), 2.10 (br s, 12 H, CH<sub>3</sub>) ppm.  
**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (128 MHz, 296 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 69.0 (BMesCl), 7.3 (Py-BMesCl) ppm.  
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, 296 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 146.4 (NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 141.6 (NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 125.6 (NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 23.0 (CH<sub>3</sub>), 21.0 (br s, CH<sub>3</sub>) ppm. Die aryl-CH sowie die quartären Kohlenstoffatome am Mesitylsubstituenten wurden nicht detektiert. In den NMR-Spektren werden Spuren von Pentan beobachtet. **El. Anal.** (%) ber. für C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>N (410.0 g·mol<sup>-1</sup>): C 67.38, H 6.64, N 3.42; gef.: C 67.98, H 7.02, N 3.48.

### 2.8.2 Synthese von B<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·(4-Me-NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>) 49

Zu einer Lösung von B<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mg, 0.15 mmol) in Pentan (0.6 mL) wurde ein Lösung von 4-Picolin (14.1 mg, 0.15 mmol) in Pentan (0.6 mL) gegeben. Es bildete sich sofort ein farbloser Niederschlag und nach zwei Stunden Rühren wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Nach Waschen mit Pentan und Trocknen im Vakuum erhält man **49** als farbloses Pulver in einer Ausbeute von 62% (40 mg, 0.09 mmol). Einkristalle, geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse, konnten bei Raumtemperatur aus einer gesättigten Benzol-Lösung erhalten werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, 296 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 8.26 (d, 2 H, 4-Me-NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.98-6.74 (br m, 4 H, aryl-H), 5.89 (d, 2 H, 4-Me-NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 2.55-2.16 (br m, 18 H, aryl-CH<sub>3</sub>), 1.27 (s, 3 H, 4-CH<sub>3</sub>-Py) ppm.  
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, 213 K, Tol-d<sub>8</sub>): δ = 8.09 (d, 2 H, 4-Me-NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 7.0 (d, 2 H, aryl-H), 6.63 (d, 2 H, aryl-H), 5.64 (d, 2 H, 4-Me-NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 2.64 (s, 9 H, aryl-CH<sub>3</sub>), 2.26 (s, 3 H, aryl-CH<sub>3</sub>), 2.15 (s, 3 H, aryl-CH<sub>3</sub>), 1.25 (4-CH<sub>3</sub>-NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>) ppm. **<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (128 MHz, 296 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 71.1, 8.0 ppm. **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, 296 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 145.6 (4-Me-NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 125.4 (4-Me-NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 21.1 (CH<sub>3</sub>), 20.4 (4-CH<sub>3</sub>-NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>) ppm. Die aryl-CH liegen unter dem Solvens-Signal. Die quartären Kohlenstoffatome am Mesitylsubstituenten wurden nicht detektiert.  
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (75.5 MHz, 213 K, Tol-d<sub>8</sub>): δ = 153.8 (C<sub>q</sub>), 144.9 (4-Me-NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 143.9 (C<sub>q</sub>), 138.9 (br s, C<sub>q</sub>), 138.1 (br s, C<sub>q</sub>), 127.2 (aryl-CH), 6.2 (CH<sub>3</sub>), 21.3 (CH<sub>3</sub>), 21.1 (CH<sub>3</sub>), 21.0 (CH<sub>3</sub>), 20.2 (4-CH<sub>3</sub>-NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>) ppm. Die 4-Me-NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>, sowie ein Teil der C<sub>q</sub> liegen unter dem Solvens-Signal. In den NMR-Spektren werden Spuren von Pentan beobachtet. **El. Anal.** (%) ber. für C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>N (424.02 g·mol<sup>-1</sup>): C 67.98, H 6.89, N 3.30; gef.: C 68.30, H 6.87, N 3.30.

### 2.8.3 Synthese von $B_2Mes_2Cl_2 \cdot (3,5-Me-NC_5H_3)$ **50**

Zu einer Lösung von  $B_2Mes_2Cl_2$  (50 mg, 0.15 mmol) in Pentan (0.6 mL) wurde ein Lösung von 3,5-Lutidin (16.2 mg, 0.15 mmol) in Pentan (0.6 mL) gegeben. Es bildete sich sofort ein farbloser Niederschlag und nach zwei Stunden Rühren wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Nach Waschen mit Pentan und Trocknen im Vakuum erhält man **50** als farbloses Pulver in einer Ausbeute von 73% (48 mg, 0.11 mmol). Einkristalle, geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse, konnten bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  aus einer gesättigten Toluol- $d_8$ -Lösung erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, 296 K,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 8.24$  (s, 2 H, 3,5- $CH_3-NC_5H_3$ ), 7.10-6.55 (br m, 4 H, aryl- $H$ ), 6.27 (s, 2 H, 3,5- $CH_3-NC_5H_3$ ), 2.95-1.98 (br m, 24 H, aryl- $CH_3$ ), 1.26 (s, 6 H, 3,5- $CH_3-NC_5H_3$ ) ppm.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, 213 K, Tol- $d_8$ ):  $\delta = 8.01$  (s, 2 H, 3,5- $CH_3-NC_5H_3$ ), 6.58 (br m, 4 H, aryl- $H$ ), 5.92 (s, 2 H, 3,5-Me- $NC_5H_3$ ), 2.71 (s, 6 H, aryl- $CH_3$ ), 2.25 (br s, 6 H, aryl- $CH_3$ ), 2.14 (br s, 6 H, aryl- $CH_3$ ), 1.11 (s, 6 H, 3,5- $CH_3-NC_5H_3$ ) ppm.  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (128 MHz, 296 K,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 68.5$ , 7.6 ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.6 MHz, 296 K, Tol- $d_8$ ):  $\delta = 143.7$  (3,5-Me- $NC_5H_3$ ), 141.5 (3,5-Me- $NC_5H_3$ ), 134.8 ( $C_q$ ), 129.1 (s, aryl- $CH$ ), 21.0 (s, aryl- $CH_3$ ), 17.4 (3,5- $CH_3-NC_5H_3$ ) ppm. In den NMR-Spektren werden Spuren von Pentan beobachtet. **El. Anal.** (%) ber. für  $C_{25}H_{31}B_2Cl_2N$  (438.05  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C 68.55, H 7.13, N 3.20; gef.: C 68.35, H 7.56, N 3.58.

### 2.8.4 Synthese von $B_2Dur_2Cl_2 \cdot (4-Me-NC_5H_4)$ **51**

Zu einer Lösung von  $B_2Dur_2Cl_2$  (50 mg, 0.14 mmol) in Pentan (0.6 mL) wurde ein Lösung von 4-Picolin (13.0 mg, 0.14 mmol) in Pentan (0.6 mL) gegeben. Es bildete sich sofort ein farbloser Niederschlag und nach zwei Stunden Rühren wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Nach Waschen mit Pentan und Trocknen im Vakuum erhält man **51** als farbloses Pulver in einer Ausbeute von 56% (35 mg, 0.08 mmol). Einkristalle, geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse, konnten bei Raumtemperatur aus einer gesättigten Toluol-Lösung erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, 296 K,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 8.29$  (d, 2 H,  $^1J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, 4-Me- $NC_5H_4$ ), 6.99 (br s, 2 H, aryl- $H$ ), 5.93 (d, 2 H,  $^1J_{\text{H-H}} = 6.3$  Hz, 4-Me- $NC_5H_4$ ), 2.46–2.00 (br m, 24 H, aryl- $CH_3$ ), 1.36 (s, 3 H, 4- $CH_3-NC_5H_4$ ) ppm.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, 213 K,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 8.17$  (d, 2 H,  $^1J_{\text{H-H}} = 6.4$  Hz, 4-Me- $NC_5H_4$ ), 7.16 (d, 2 H,  $^1J_{\text{H-H}} = 6.1$  Hz, 4-Me- $NC_5H_4$ ), 6.95 (s, 1 H, aryl- $H$ ), 6.86 (s, 1 H, aryl- $H$ ), 2.46 (nicht vollständig aufgelöstes s, 3 H, aryl- $CH_3$ ), 2.43 (nicht



vollständig aufgelöste s, 3 H, aryl-CH<sub>3</sub>), 2.19, 2.17 (Überlagerung & nicht vollständig aufgelöstes s, 15 H, aryl-CH<sub>3</sub>), 1.86 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.30 (s, 3 H, 4-CH<sub>3</sub>-NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>) ppm. **<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (128 MHz, 296 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 72.9, 8.5 ppm. **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, 296 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 153.2 (C<sub>q</sub>), 144.8 (4-CH<sub>3</sub>-NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 133.8 (br s, C<sub>q</sub>), 132.0 (aryl-CH), 125.2 (4-CH<sub>3</sub>-NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 20.4 (br s, aryl-CH<sub>3</sub>, 4-CH<sub>3</sub>-NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 19.2 (aryl-CH<sub>3</sub>) ppm. In den NMR-Spektren werden Spuren von Pentan beobachtet. **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (75.5 MHz, 213 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 153.6 (s, C<sub>q</sub>), 145.8 (4-CH<sub>3</sub>-NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 137.1 (s, C<sub>q</sub>), 134.7 (s, C<sub>q</sub>), 134.2 (s, C<sub>q</sub>), 133.6 (br s, C<sub>q</sub>), 131.5 (s, aryl-CH), 130.8 (s, aryl-CH), 125.7 (s, 4-CH<sub>3</sub>-NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 21.3 (s, aryl-CH<sub>3</sub>), 20.5 (s, aryl-CH<sub>3</sub>), 20.5 (s, aryl-CH<sub>3</sub>), 20.2 (s, aryl-CH<sub>3</sub>), 19.4 (s, aryl-CH<sub>3</sub>), 19.0 (s, aryl-CH<sub>3</sub>, 4-CH<sub>3</sub>-NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>) ppm. **El. Anal.** (%) ber. Für C<sub>26</sub>H<sub>33</sub>B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>N (452.08 g·mol<sup>-1</sup>): C 69.08, H 7.36, N 3.10; gef.: C 69.02, H 7.13, N 3.27.

### 2.8.5 Synthese von B<sub>2</sub>Dur<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·(3,5-Me-NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>) 52

Zu einer Lösung von B<sub>2</sub>Dur<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (40 mg, 0.11 mmol) in Pentan (0.6 mL) wurde ein Lösung von 3,5-Lutidin (12.0 mg, 0.11 mmol) in Pentan (0.6 mL) gegeben. Es bildete sich sofort ein farbloser Niederschlag und nach zwei Stunden Rühren wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Nach Waschen mit Pentan und Trocknen im Vakuum erhält man **52** als farbloses Pulver in einer Ausbeute von 58% (30 mg, 0.064 mmol). Einkristalle, geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse, konnten bei Raumtemperatur aus einer DCM/Toluol-Lösung (1:2) erhalten werden. Das Addukt ist in DCM nur mäßig löslich.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, 296 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.98 (s, 2 H, 3,5-Me-NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 7.56 (s, 1 H, 3,5-Me-NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 6.91 (br s, 2 H, aryl-CH), 2.19 (br s, 24 H, aryl-CH<sub>3</sub>), 2.10 (s, 6 H, 3,5-CH<sub>3</sub>-NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>) ppm. **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, 213 K, Tol-d<sub>8</sub>): δ = 7.84 (br s, 2 H, 3,5-Me-NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 7.60 (s, 1 H, 3,5-Me-NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 6.95 (s, 1 H, aryl-CH), 6.87 (s, 1 H, aryl-CH), 2.46 (s, 3 H, aryl-CH<sub>3</sub>), 2.20, 2.18, 2.07 (Überlagerung & nicht vollständig aufgelöste s, 21 H, aryl-CH<sub>3</sub>), 1.86 (s, 3 H, 3,5-CH<sub>3</sub>-NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 1.19 (s, 3 H, 3,5-CH<sub>3</sub>-NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>) ppm. Es werden Spuren von Pentan beobachtet. **<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (128 MHz, 296 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 67.8, 7.7 ppm. **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, 296 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 143.7 (3,5-Me-NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 142.5 (3,5-Me-NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 135.5 (C<sub>q</sub>), 131.7 (br s, aryl-CH), 20.2 (br s, aryl-CH<sub>3</sub>), 18.5 (3,5-CH<sub>3</sub>-NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>) ppm. **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (75.5 MHz, 213 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 142.5 (3,5-CH<sub>3</sub>-NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 140.2 (br s, C<sub>q</sub>), 137.1 (s, C<sub>q</sub>), 135.2 (s, C<sub>q</sub>), 134.9 (s, C<sub>q</sub>), 134.4 (s, C<sub>q</sub>), 131.7 (s, C<sub>q</sub>), 131.3 (s, aryl-CH), 130.7 (s, aryl-CH), 20.6 (s, 2 C, aryl-CH<sub>3</sub>), 20.2 (s, aryl-CH<sub>3</sub>),

19.3 (s, 3,5- $\text{CH}_3\text{-NC}_5\text{H}_3$ ), 19.0 (s, 3,5- $\text{CH}_3\text{-NC}_5\text{H}_3$ ), 18.2 (br s, aryl- $\text{CH}_3$ ) ppm. **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}$  ( $466.10\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C 69.58, H 7.57, N 3.01; gef.: C 69.88, H 8.08, N 2.72.

### 2.8.6 Synthese von $\text{B}(\text{tBu})\text{Cl}_2(4\text{-Me-NC}_5\text{H}_4)$ **53**

Zu einer auf  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von  $\text{B}_2(\text{tBu})_2\text{Cl}_2$  (50 mg, 0.242 mmol) in Pentan (2.0 mL) wurde eine auf  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung von 4-Picolin (20.1 mg, 0.242 mmol) in Pentan (1.0 mL) gegeben. Es bildete sich eine Suspension. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Nach Abdekantieren des Lösungsmittels erhält man **53** als farblose Kristalle, geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse, in einer Ausbeute von 53% (30 mg, 0.129 mmol).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, 296 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 8.93$  (d, 2 H,  $^1J_{\text{H-H}} = 6.5$  Hz, 4- $\text{CH}_3\text{-NC}_5\text{H}_4$ ), 7.49 (d, 2 H,  $^1J_{\text{H-H}} = 6.5$  Hz, 4- $\text{CH}_3\text{-NC}_5\text{H}_4$ ), 2.55 (s, 3 H, 4- $\text{CH}_3\text{-NC}_5\text{H}_4$ ), 0.75 (s, 9 H,  $\text{tBu-CH}_3$ ) ppm.  **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (128 MHz, 296 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 13.6$  ppm.  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.6 MHz, 296 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 156.4$  ( $\text{C}_q$ ), 145.4 (4- $\text{CH}_3\text{-NC}_5\text{H}_4$ ), 126.1 (4- $\text{CH}_3\text{-NC}_5\text{H}_4$ ), 27.6 ( $\text{tBu-CH}_3$ ), 22.0 (4- $\text{CH}_3\text{-NC}_5\text{H}_4$ ) ppm. **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{BCl}_2\text{N}$  ( $231.96\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C 51.78, H 6.95, N 6.04; gef.: C 52.20, H 7.21, N 5.97.

### 2.8.7 Synthese von $[\text{B}_2\text{Dur}_2(4\text{-Me-NC}_5\text{H}_4)_2][\text{AlCl}_4]_2$ **54**

Zu einer auf Lösung von  $\text{B}_2\text{Dur}_2\text{Cl}_2\cdot(4\text{-Me-NC}_5\text{H}_4)$  (20 mg, 0.044 mmol) in DCM (2.0 mL) wurde  $\text{AlCl}_3$  (6.0 mg, 0.044 mmol) gegeben. Die Reaktion wurde konstant bei einer Temperatur von  $25\text{ }^\circ\text{C}$  gehalten, hierbei ist ein Farbumschlag von farblos über orangefarben nach rot zu beobachten. Nach 30 Minuten wird die Reaktionslösung abfiltriert mit Pentan überschichtet und bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Man erhält **54** als orangefarbene Kristalle, geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse, in einer Ausbeute von 28% (10 mg, 0.012 mmol).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, 296 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 8.19$  (d, 2 H,  $^1J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, 4- $\text{CH}_3\text{-NC}_5\text{H}_4$ ), 7.36 (d, 2 H,  $^1J_{\text{H-H}} = 6.2$  Hz, 4- $\text{CH}_3\text{-NC}_5\text{H}_4$ ), 7.08 (s, 2H, aryl- $\text{CH}$ ), 2.59 (s, 6 H, 4- $\text{CH}_3\text{-NC}_5\text{H}_4$ ), 2.25 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.03 (s, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.61 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), ppm.  **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (128 MHz, 296 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 25.0$  ppm.  **$^{27}\text{Al}\text{-NMR}$**  (78.2 MHz, 296 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 103.8$  ppm.  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.6 MHz, 296 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 159.0$  ( $\text{C}_q$ ), 145.7 (4- $\text{CH}_3\text{-NC}_5\text{H}_4$ ), 140.3 ( $\text{C}_q$ ), 139.0 ( $\text{C}_q$ ), 136.5 ( $\text{C}_q$ ), 134.0 (aryl- $\text{CH}$ ), 127.3 (4- $\text{CH}_3\text{-NC}_5\text{H}_4$ ), 22.3 (4- $\text{CH}_3\text{-NC}_5\text{H}_4$ ), 20.7 ( $\text{CH}_3$ ), 20.5 ( $\text{CH}_3$ ), 20.3 ( $\text{CH}_3$ ), 20.3 ( $\text{CH}_3$ ) ppm. **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{Al}_2\text{B}_2\text{Cl}_8\text{N}_2$  ( $811.87\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C 47.34, H 4.97, N 3.45; gef.: C 46.90, H 4.90, N 3.23.

**2.8.8 Synthese von  $[B_2Dur_2(3,5-Me-NC_5H_3)_2][AlCl_4]_2$  55**

Zu einer auf Lösung von  $B_2Dur_2Cl_2 \cdot (3,5-Me-NC_5H_4)$  (20 mg, 0.043 mmol) in DCM (2.0 mL) wurde  $AlCl_3$  (6.0 mg, 0.043 mmol) gegeben. Die Reaktion wurde konstant bei einer Temperatur von 25 °C gehalten, hierbei ist ein Farbumschlag von farblos über orangefarben nach rot zu beobachten. Nach 30 Minuten wird die Reaktionslösung abfiltriert mit Pentan überschichtet und bei -35 °C gelagert. Es bildete sich eine Suspension. Man erhält ein rotes Öl.

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (128 MHz, 296 K,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 25.0$  ppm.

**2.8.9 Synthese von  $B_2Cl_4$  56**

Zu einer Lösung von  $B_2Dur_2Cl_2$  (25 mg, 0.070 mmol) in DCM (2.0 mL) wurde  $AlCl_3$  (9.3 mg, 0.070 mmol) gegeben, wobei sich die Reaktionslösung sofort rot färbte. Die Lösung wurde für zwei Stunden bei 45 °C gerührt. Anschließend wurde sie im statischen Vakuum gekrümmt. Man erhält Verbindung **56** in einer DCM-Lösung.

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (128 MHz, 296 K,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 62.1$  ppm.

**2.8.10 Synthese von  $B_2Cl_4 \cdot (THF)_2$  57**

Zu einer Lösung von  $B_2Cl_4$  (50 mg, 0.306 mmol) in DCM (1.5 mL) wurde bei -35 °C THF (1.0 mL) hineindiffundiert. Es bildet sich ein farbloser Feststoff. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und der Feststoff mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen. Man erhält **57** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 21% (20 mg, 0.065 mmol).

$^1H$ -NMR (400 MHz, 296 K,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 4.56$  (nicht aufgelöstes t, 4 H), 2.10 (br t, 4 H) ppm.

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (128 MHz, 296 K,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 12.3$  ppm.

**2.8.11 Reaktion von  $B_2Mes_2Br_2$  mit Triethylamin 58**

Zu einer Lösung von  $B_2Mes_2Br_2$  (20.0 mg, 0.06 mmol) in Pentan (0.3 mL) wurde eine Lösung von  $NEt_3$  (16.4 mg, 0.16 mmol, 2.6 eq) in Pentan (0.6 mL) langsam hinzuge tropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gelagert. Die entstandene Suspension enthielt neben dem farblosen Produkt, nicht umgesetztes Diboran(4), überschüssiges  $NEt_3$  und das farblose  $[Et_3NH][I]$ . Die Reaktionsmischung wurde mit Pentan (3.0 mL) verdünnt und anschließend geschüttelt. Hierbei setzte sich das Produkt schneller ab als das farblose  $[Et_3NH][I]$ . Die überstehende Lösung wurde zusammen mit dem  $[Et_3NH][I]$  abgenommen. Dies wurde mehrfach wiederholt. Nach erneutem Waschen mit Pentan und

Trocknen im Vakuum erhält man **58** als farbloses Pulver in einer Ausbeute von 10% (2.6 mg, 6.0  $\mu\text{mol}$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz, 296 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 6.81 (s, 1 H, aryl-*H*), 6.72 (s, 2 H, aryl-*H*), 6.71 (s, 1 H, aryl-*H*), 3.65–3.58 (m, 1 H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.51–3.41 (m, 2 H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.23–3.18 (m, 1 H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.11–3.02 (m, 1 H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.98–2.89 (m, 1 H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.75 (s, 3 H, aryl- $\text{CH}_3$ ), 2.26 (s, 6 H, aryl- $\text{CH}_3$ ), 2.19 (d, 6 H, aryl- $\text{CH}_3$ ), 2.10 (s, 3 H, aryl- $\text{CH}_3$ ), 1.85–1.76 (m, 1 H,  $\text{BCH}_2$ ), 1.15 (t, 3 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.84 (t, 3 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (128.3 MHz, 296 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 57.8 (s, *BC*), 17.8 (br s, *BN*) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.6 MHz, 296 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 146.8 (s, 2 C,  $\text{C}_q$ ), 144.7 (s, 1 C,  $\text{C}_q$ ), 144.0 (s, 1 C,  $\text{C}_q$ ), 138.5 (s, 1 C,  $\text{C}_q$ ), 136.9 (s, 1 C,  $\text{C}_q$ ), 130.3 (s, 1 C, aryl-CH), 130.0 (s, 2 C, aryl-CH), 128.8 (s, 1 C, aryl-CH), 60.3 (s, 1 C,  $\text{NCH}_2$ ), 50.4 (s, 1 C,  $\text{NCH}_2$ ), 47.1 (s, 1 C,  $\text{NCH}_2$ ), 27.0 (s, 2 C, aryl- $\text{CH}_3$ ), 26.5 (s, 2 C, aryl- $\text{CH}_3$ ), 25.7 (s, 2 C, aryl- $\text{CH}_3$ ), 25.4 (br s, 1 C,  $\text{BCH}_2$ ), 20.9 (d, 2 C, aryl- $\text{CH}_3$ ), 9.5 (s, 1 C,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 9.4 (s, 1 C,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ) ppm. **El. Anal.** (%) ber.  $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{BrN}$  für (440.06  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C 65.5, H 8.25, N 3.18; gef.: C 65.18, H 8.24, N 3.37.

## 2.9 Reaktivität von $\text{F}_2\text{BB}(\text{Mes})_2$ gegenüber Lewis-Basen

### 2.9.1 Synthese von $\text{F}_2\text{BB}(\text{Mes})_2\cdot\text{PMe}_3$ **59**

Ein Überschuss an  $\text{PMe}_3$  (147.0 mg, 0.2 mL, 1.93 mmol, 5.8 eq.) wurde zu einer Lösung von  $\text{F}_2\text{BB}(\text{Mes})_2$  (100.0 mg, 0.336 mmol) in Pentan (1.5 mL) bei Raumtemperatur gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in Pentan aufgenommen und bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Man erhält **59** als feines, farbloses Pulver in einer Ausbeute von 16% (19.6 mg, 0.052 mmol). Einkristalle, geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse, konnten bei Raumtemperatur aus einer gesättigten Benzol-Lösung erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz, 296 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 6.81 (s, 4 H, aryl-*H*), 2.21 (s, 6 H, *p-CH*<sub>3</sub>), 2.18 (s, 12 H, *o-CH*<sub>3</sub>), 0.72 (d,  $^2J_{\text{P-H}} = 9\text{ Hz}$ , 9 H,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.8 MHz, 296 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 141.82 (br s, *i-C*<sub>q</sub>), 133.90 (s, *p-C*<sub>q</sub>), 129.81 (s, aryl-CH), 129.31 (d,  $J = 13.8\text{ Hz}$ , aryl-CH), 26.19 (s, *o-CH*<sub>3</sub>), 20.93 (s, *p-CH*<sub>3</sub>), 14.23 (d,  $^2J_{\text{C-P}} = 31.18\text{ Hz}$ ,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (160.5 MHz, 296 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 35.9 (br s,  $\text{BF}_2$ ),  $-12.7$  (br s,  $\text{BMes}_2$ ) ppm.  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (470.6 MHz, 296 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  =  $-45.1$  (s,  $\text{BF}_2$ ) ppm.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (202.5 MHz,

296 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -16.4$  (s, PMe<sub>3</sub>) ppm. **El. Anal.** (%) ber. für C<sub>21</sub>H<sub>31</sub>B<sub>2</sub>F<sub>2</sub>P (374.06 g·mol<sup>-1</sup>): C 67.43, H 8.35; gef.: C 67.41, H 8.53.

### 2.9.2 Synthese von F<sub>2</sub>BB(Mes)<sub>2</sub>·P(OMe)<sub>3</sub> **60**

Eine Lösung von P(OMe)<sub>3</sub> (31.3 mg, 0.411 mmol, 2.5 eq.) in Pentan (1.0 mL) wurde zu einer Lösung von F<sub>2</sub>BB(Mes)<sub>2</sub> (49.0 mg, 0.164 mmol) in Pentan (1.0 mL) bei Raumtemperatur gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 1.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in Pentan aufgenommen und bei Raumtemperatur gelagert. Man erhält **60** in Form farbloser Kristalle, geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse, in einer Ausbeute von 16% (10 mg, 0.027 mmol). Das Addukt **60** ist in Lösung nicht stabil. In Lösung liegt das Diboran(4) und P(OMe)<sub>3</sub> in einem relativen Verhältnis von 1:1 vor.

**El. Anal.** (%) ber. für C<sub>21</sub>H<sub>31</sub>B<sub>2</sub>F<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P (422.07 g·mol<sup>-1</sup>): C 59.76, H 7.40; gef.: C 59.09, H 7.10.

### 2.9.3 Synthese von DAMP·(Mes)FBBF(Mes)·DAMP **61**

Eine Lösung von DMAP (42 mg, 0.34 mmol, 2.0 eq.) in Toluol (1.0 mL) wurde zu einer Lösung von F<sub>2</sub>BB(Mes)<sub>2</sub> (50 mg, 0.17 mmol, 1.1 eq.) in Toluol bei -78 °C gegeben. Die Reaktionslösung wurde für eine Stunde bei -35 °C gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand mehrmals mit Pentan gewaschen. Nach Umkristallisation aus DCM bei -35 °C erhält man **61** als farbloses Pulver in einer Ausbeute von 27% (10 mg, 0.020 mmol). Einkristalle, geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse, konnten bei -35 °C aus einer DCM/Pentan-Lösung (2:1) erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, 296 K, Tol-d<sub>8</sub>):  $\delta = 7.99$  (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.2 Hz, 4 H, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-NMe<sub>2</sub>), 6.94 (s, 4 H, aryl-CH), 5.39 (d, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-NMe<sub>2</sub>), 2.68 (s, 12 H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.30 (s, 6 H, *p*-CH<sub>3</sub>), 1.92 (s, 12 H, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, 296 K, Tol-d<sub>8</sub>):  $\delta = 143.4$  (CH, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-NMe<sub>2</sub>), 129.5 (aryl-CH), 105.8 (CH, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-NMe<sub>2</sub>), 38.2 (CH<sub>3</sub>, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.8 (*o*-CH<sub>3</sub>), 21.2 (*p*-CH<sub>3</sub>) ppm. Die quartären Kohlenstoffe der Mesitylsubstituenten wurden nicht detektiert. <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (128.4 MHz, 296 K, Tol-d<sub>8</sub>):  $\delta = 6.8$ . <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR (376.5 MHz, 296 K, Tol-d<sub>8</sub>):  $\delta = -139.8$  (br s, BF<sub>2</sub>) ppm. **El. Anal.** (%) ber. für C<sub>32</sub>H<sub>42</sub>B<sub>2</sub>F<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (542.33 g·mol<sup>-1</sup>): C 70.87, H 7.81, N 10.33; C 71.01, H 7.74, N 10.57.

### 2.9.4 Reaktion von $F_2BB(Mes)_2$ mit $cAAC^{Me}$ **62**

Zu einer auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von  $F_2BB(Mes)_2$  (37.0 mg, 0.112 mmol) in Pentan (1.5 mL) wurde eine Lösung von  $cAAC^{Me}$  (40.0 mg, 0.140 mmol) in Pentan (1.5 mL) gegeben. Es wurde die Bildung einer Suspension beobachtet. Die Reaktionsmischung wurde filtriert. Für das Monoboran-Addukt **62** konnten Einkristalle, geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse, bei Raumtemperatur erhalten werden.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, 296 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.3$  ppm.

### 2.9.5 Reaktion von $F_2BB(Mes)_2$ mit *IMe* **63**

Zu einer Lösung von  $F_2BB(Mes)_2$  (66.6 mg, 0.224 mmol) in Pentan (1.5 mL) wurde bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  eine Lösung von *IMe* (20.4 mg, 0.212 mmol) in Pentan (1.5 mL) gegeben. Es wurde die Bildung einer lilafarbenen Suspension beobachtet. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und der erhaltene lilafarbene Feststoff mehrmals mit Pentan gewaschen. Für das Monoboran-Addukt **63** konnten Einkristalle, geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse, bei Raumtemperatur erhalten werden.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, 296 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.2, 0.7, -19.4$  ppm.

### 2.9.6 Reaktion von $F_2BB(Mes)_2$ mit $\{C(PPh_3)_2\}$ **64**

Zu einer Lösung von  $F_2BB(Mes)_2$  (22 mg, 0.074 mmol) in Toluol (1.0 mL) wurde  $\{C(PPh_3)_2\}$  (39.6 mg, 0.074 mmol) gegeben. Nach einer Stunde verfärbte sich die Reaktionslösung von orangefarben nach rot. Für das Borat **64** konnten Einkristalle, geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse, bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten werden.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, 296 K, Tol- $d_8$ ):  $\delta = 3.90$  (q, BF) ppm.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, 296 K, Tol- $d_8$ ):  $\delta = 20.6$  (PC(H)P).

## 2.10 Reaktivität von $F_2BB(Mes)_2$ gegenüber Platin(0)Verbindungen

### 2.10.1 Synthese des *cis*- $[(Et_3P)_2Pt(BMes_2)(BF_2)]$ Komplexes **65**

$[Pt(PEt_3)_4]$  (118 mg, 0.177 mmol) wurde in einem *J. Young* NMR Rohr im Vakuum auf  $55\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt und frei werdendes  $PEt_3$  entfernt. Zu dem erhaltenen roten Öl von  $[Pt(PEt_3)_3]$  wurde eine Lösung von  $F_2BB(Mes)_2$  (52.7 mg, 0.177 mmol) in Pentan (1.0 mL) gegeben. Die

Reaktionsmischung wurde für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der verbleibende Rückstand in Pentan aufgenommen. Durch Kristallisation bei  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhält man **65** in Form gelber Kristalle, geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse, in einer Ausbeute von 23% (20 mg, 0.027 mmol).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, 296 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.02$  (br s, 2 H, aryl-CH), 6.75 (br s, 2 H, aryl-CH), 3.48–3.29 (m, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.22 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.06 (überlagert mit dem Signal bei 2.22 ppm, br s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.53 (nicht aufgelöstes t, 6 H, Et- $\text{CH}_2$ ), 1.34 (nicht aufgelöstes t, 6 H, Et- $\text{CH}_2$ ), 0.93–0.85 (m, 9 H, Et- $\text{CH}_3$ ), 0.76–0.69 (m, 9 H, Et- $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (128 MHz, 296 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 106.1$  ( $\text{BMes}_2$ ), 42.0 ( $\text{BF}_2$ ) ppm.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (162.0 MHz, 296 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 11.2$  (br m,  $^1J_{\text{P-Pt}} = 1672$  Hz), 12.2 (d,  $^1J_{\text{P-Pt}} = 841$  Hz,  $^2J_{\text{P-P}} = 27$  Hz) ppm.  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (470.6 MHz, 296 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -28.6$  (t, BF,  $^2J_{\text{F-Pt}} = 966$  Hz) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.6 MHz, 296 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 21.4$  ( $\text{CH}_3$ ), 20.2 (br d, Et- $\text{CH}_2$ ), 18.2 (br d, Et- $\text{CH}_2$ ), 8.1 (Et- $\text{CH}_3$ ), 7.8 (Et- $\text{CH}_3$ ) ppm. Die aryl-CH liegen unter dem Solvens-Signal. Die quartären Kohlenstoffe wurden nicht detektiert. **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{B}_2\text{F}_2\text{P}_2\text{Pt}$  ( $729.4\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C 49.40, H 7.19; gef.: C 49.99, H 7.05. **UV-Vis:**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 258 ( $11339\text{ L}(\text{mol}\cdot\text{cm})^{-1}$ ), 303 ( $512354\text{ L}(\text{mol}\cdot\text{cm})^{-1}$ ), 394 ( $1096\text{ L}(\text{mol}\cdot\text{cm})^{-1}$ ) nm.

### 2.10.2 Synthese des binuklearen $[(i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{Pt}]_2(\mu\text{-BMes}_2)(\mu\text{-BF}_2)$ Komplexes **66**

$[\text{Pt}(\text{PiPr}_3)_3]$  (50 mg, 0.074 mmol) wurde in einem *J. Young* NMR Rohr im Vakuum auf  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt und frei werdendes  $\text{PiPr}_3$  entfernt. Zu dem erhaltenen orangen Öl von  $[\text{Pt}(\text{PiPr}_3)_2]$  wurde eine Lösung von  $\text{F}_2\text{BB}(\text{Mes})_2$  (22 mg, 0.074 mmol) in Pentan (1.0 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gelagert. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der verbleibende Rückstand in Pentan aufgenommen. Durch Kristallisation bei  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhält man **66** in Form roter Kristalle, in einer Ausbeute von 11% (8 mg, 7.93  $\mu\text{mol}$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, 296 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.93$  (s, 1 H, aryl-CH), 6.60 (s, 1 H, aryl-CH), 3.28 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.18 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.04 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.24–1.19 (m, 6 H, *iPr*-CH), 1.04–0.96 (m, 36 H, *iPr*- $\text{CH}_3$ ) ppm. Auch werden Spuren von  $\text{PiPr}_3$  und Pentan detektiert.  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (128 MHz, 296 K, Pentan):  $\delta = 89.9$  (br s,  $\text{BMes}_2$ ), 19.0–7.6 (m,  $\text{BF}_2$ ) ppm.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (162.0 MHz, 296 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 77.1$  (s, + Spektrum höherer Ordnung) ppm.  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (470.6 MHz, 296 K, Pentan):  $\delta = -42.4$  bis  $-45.8$  (br m, BF) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.6 MHz, 296 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 26.3$ – $26.0$  ( $\text{CH}_3$ ), 23.5 ( $\text{CH}_3$ ), 21.4 ( $\text{CH}_3$ ), 20.2

(br s, *iPr-CH*), 20.1 (br s, *iPr-CH<sub>3</sub>*), 19.7 (br s, *iPr-CH<sub>3</sub>*) ppm. Die aryl-CH liegen unter dem Solvens-Signal. Die quartären Kohlenstoffe wurden nicht detektiert. Auch werden Spuren von *PiPr<sub>3</sub>* und Pentan detektiert. **MS** *m/z* (%): 1009.400 [*M*<sup>+</sup>-H]. **UV-Vis**:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 276 (37107 L·(mol·cm)<sup>-1</sup>), 361 (11992 L·(mol·cm)<sup>-1</sup>), 457 (3738 L·(mol·cm)<sup>-1</sup>) nm.

## 2.11 Weiterführende Reaktionen

### 2.11.1 Umsetzung von *B<sub>2</sub>Dur<sub>2</sub>X<sub>2</sub>tBuNC* **23** bzw. **24** mit zwei Äquivalenten an *IME* unter reduktiven Bedingungen **67**

Zu einer Lösung von *B<sub>2</sub>Dur<sub>2</sub>X<sub>2</sub>tBuNC* **23** (X = Cl) bzw. **24** (X = Br) (**23**: 20.0 mg, 0.045 mmol; **24**: 20 mg, 0.038 mmol) in Toluol (0.6 mL) wurde eine Lösung von *IME* (**23**: 9.0 mg, 0.09 mmol; **24**: 7.3 mg, 0.076 mmol) in Toluol (0.6 mL) gegeben sowie ein Überschuss an *KC<sub>8</sub>*. Hierbei färbt sich die Reaktionslösung dunkelrot. Die Reaktion wurde drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Einkristalle geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **67** konnten durch Abdampfen der Reaktionslösung in einer Glovebox bei Raumtemperatur erhalten werden.

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (128 MHz, 296 K, Toluol):  $\delta$  = -19.9, 11.4 ppm.

### 2.11.2 Synthese von *B<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>* **68**

Zu einer Lösung von Thiophen (1.68 g, 1.6 mL, 20.0 mmol) in Toluol (30.0 mL) wurde eine Hexan-Lösung von *nBuLi* (13.2 mL, 21.0 mmol, c = 1.6 M) bei Raumtemperatur hinzuge tropft. Die Reaktionslösung wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von *B<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>* (2.70 g, 10.0 mmol) in Toluol (10 mL) hinzuge tropft und für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt. Man erhält eine farblose Flüssigkeit. Diese kann entweder durch häufiges Waschen mit Pentan oder mittels Destillation gereinigt werden.

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (128 MHz, 296 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 52.7 ppm.



### 3. Quantenchemische Methoden

#### Kapitel 1.1 & 3.1:

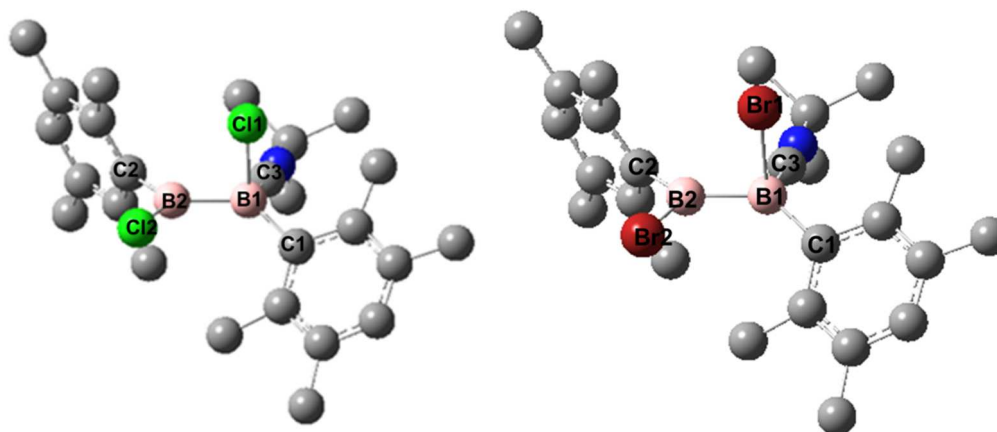
Die Berechnungen der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale für die NHC-stabilisierten Boreniumionen **6a–c** und **7a–c** (Kapitel 1.1) sowie der Tetrahedrane **16** und **[16][K·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sub>2</sub>** (Kapitel 3.1) wurden von Dr. K. Radacki durchgeführt. Die berechneten isotropen Werte wurden mit Hilfe der Referenz  $\text{B}_2\text{H}_6$  ( $\delta_{\text{ref.}}(^{11}\text{B}) = 95.4$  ppm,  $\delta_{\text{exp.}}(^{11}\text{B}) = 16.6$  ppm) in die entsprechenden chemischen Verschiebungen  $\delta(^{11}\text{B})$  umgerechnet. (Kapitel 1.1: B3LYP/def2-SVP, GRID = 99770, scrf = DCM, Std(qm) = 90.4997, Std(exp) = 16.6; Kapitel 3.1: B3LYP/def2-SVP, GRID = 99770, Std(qm) = 90.4997, Std(exp) = 16.6).

#### Kapitel 9.1:

Die Berechnungen der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale für das symmetrische und unsymmetrische Diboran wurden von Dr. A. Damme durchgeführt. Die berechneten isotropen Werte wurden mit Hilfe der Referenz  $\text{B}_2\text{H}_6$  ( $\delta_{\text{ref.}}(^{11}\text{B}) = 95.4$  ppm,  $\delta_{\text{exp.}}(^{11}\text{B}) = 16.6$  ppm) in die entsprechenden chemischen Verschiebungen  $\delta(^{11}\text{B})$  umgerechnet.

#### 3.1 Quantenmechanischer Anhang zu Kapitel II.5

Die Rechnungen zu Kapitel 5 wurden von Dr. W. C. Ewing unter Verwendung des Gaussian03 Programms durchgeführt.<sup>[201]</sup> Die Geometrieoptimierungen für den Grund- und Übergangszustand wurden auf dem B3LYP/6-311G(d) Niveau in der Gasphase bei einer Temperatur von 298.15 K durchgeführt. Abschließend wurde eine Frequenzanalyse zum Verifizieren der Intermediate bzw. der Übergangszustände der berechneten Strukturen durchgeführt. Die Lage der Übergangszustände wurde durch IRC Berechnungen sowie durch Visualisierung der imaginären Schwingungsfrequenz bestätigt. Die Berechnungen der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale wurden auf B3LYP/6-311G(d) Niveau unter Verwendung der NMR/GIAO Funktion in Gaussian durchgeführt. Die berechneten isotropen Werte wurden mit Hilfe der Referenz  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  ( $\delta(^{11}\text{B}) = 102.2$  ppm) skaliert. Weitere Details sowie die kartesischen Koordinaten werden unter „Controlling Regiochemistry in the Syntheses of Boraindanes from Diborane(4) Starting Materials“, N. Arnold, H. Braunschweig, W. C. Ewing, T. Kupfer, K. Radacki, T. Thiess, A Trumpp, veröffentlicht.



**Abbildung 78:** DFT optimierte (B3LYP/6-311G(d)) Geometrie von **23** und **24**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **23**: B1–B2 1.735, B1–Cl1 1.978, B2–Cl2 1.806, B1–C3 1.578, B2–B1–Cl1 88.1, B1–B2–Cl2 118.1. Für **24**: B1–B2 1.731, B1–Br1 2.179, B2–Br2 1.985, B1–C3 1.572, B2–B1–Br1 85.6, B1–B2–Br2 118.7.

### 3.2 Quantenmechanischer Anhang zu Kapitel II.7

Die Berechnungen für die Strukturparameter und die natürlichen Ladungen der Isomere wurden von *Dr. A. Vargas* durchgeführt. Energieminimierungsrechnungen wurden mit dem Kohn-Sham Dichtefunktional (DFT) auf dem B3LYP/6-311G\*<sup>[202-209]</sup> Niveau unter Verwendung von Gassian09<sup>[201]</sup> durchgeführt. Um den Singulettzustand zu erhalten, wurden Spin-beschränkte Rechnungen durchgeführt um die Projektion des gesamten Elektronenspins entlang einer Referenzachse zu Null zu bestätigen. Abschließend wurden Frequenzanalysen durchgeführt um zu bestimmen, ob jeder stationäre Punkt mit einem Minimum übereinstimmt. Wiberg Bindungsindizes (WBI)<sup>[210]</sup> und natürliche Ladungen wurden mit Hilfe der NBO Basis erhalten.<sup>[211-212]</sup> Das Jmol<sup>[213]</sup> Programm wurde zur Veranschaulichung verwendet. Weitere Details wurden unter „*New outcomes of Lewis base addition to diboranes(4): electronic effects override strong steric disincentives*“, N. Arnold, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, L. Pentecost, K. Radacki, S. Stellwag-Konertz, T. Thiess, A. Trumpp, A. Vargas, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 4898–4901 veröffentlicht.

**Tabelle 21:** Berechnete strukturelle Parameter und natürliche Ladungen der Isomere des Typs **II** und **IV** ( $B_2Mes_2X_2\cdot PMe_3$ ).

	Type II X = F	Type II X = Cl	Type II X = Br	Type IV X = F	Type IV X = Cl	Type IV X = Br
$q(B_X)$	1.14	0.41	0.24	0.71	-0.14	-0.28
$q(B_{Mes})$	-0.19	-0.07	-0.06	0.60	0.68	0.67
$q(X_1)$	-0.53	-0.18	-0.10	-0.56	-0.28	-0.21
$q(X_2)$	-0.51	-0.23	-0.14	-0.55	-0.28	-0.21
$q(C_{Mes1})$	-0.29	-0.35	-0.35	-0.47	-0.48	-0.48
$q(C_{Mes2})$	-0.31	-0.31	-0.31	-0.39	-0.41	-0.41
$q(P)$	1.30	1.28	1.28	1.09	1.27	1.28
$d(BB)$ (Å)	1.71	1.72	1.72	1.75	1.76	1.76
$d(BX_1)$ (Å)	1.36	1.79	1.96	1.41	1.91	2.09
$d(BX_2)$ (Å)	1.34	1.81	1.99	1.41	1.92	2.10
$d(BC_{Mes1})$ (Å)	1.66	1.64	1.64	1.58	1.58	1.59

**Tabelle 22:** Berechnete strukturelle Parameter und natürliche Ladungen der Isomere des Typs **II** und **IV** ( $B_2Mes_2X_2\cdot DMAP$ ).

	Type II X = F	Type II X = Cl	Type IV X = F
$q(B_X)$	1.16	0.43	0.86
$q(B_{Mes})$	0.16	0.23	0.67
$q(X_1)$	-0.53	-0.23	-0.55
$q(X_2)$	-0.52	-0.18	-0.55
$q(C_{Mes1})$	-0.30	-0.32	-0.46
$q(C_{Mes2})$	-0.29	-0.30	-0.42
$q(N_{DMAP})$	-0.48	-0.49	-0.51
$d(BB)$ (Å)	1.73	1.78	1.76
$d(BX_1)$ (Å)	1.36	1.82	1.41
$d(BX_2)$ (Å)	1.34	1.78	1.42
$d(BC_{Mes1})$ (Å)	1.66	1.67	1.59
$d(BC_{Mes2})$ (Å)	1.66	1.67	1.59
$d(BN_{DMAP})$ (Å)	1.70	1.68	1.66

**Tabelle 23:** Berechnete strukturelle Parameter und natürliche Ladungen der Isomere des Typs **I** und **IV'** ( $B_2Mes_2X_2\cdot DMAP$  bzw.  $B_2Mes_2X_2\cdot(DMAP)_2$ ). **IV'** ist ähnlich zu **IV**, aber das Isomer trägt eine zweites Molekül DAMP an der  $BR_2$ -Einheit.

	Type I X = F	Type I X = Cl	Type I X = Br	Type IV' X = F	Type IV' X = Cl	Type IV' X = Br
$q(B_{X1})$	0.70	0.45	0.43	N/A	0.40	0.29
$q(B_{Mes})$	0.70	0.45	0.43	N/A	0.37	0.37
$q(X_1)$	-0.58	-0.35	-0.32	N/A	-0.33	-0.26
$q(X_2)$	-0.58	-0.35	-0.32	N/A	-0.30	-0.23
$q(C_{Mes1})$	-0.36	-0.41	-0.43	N/A	-0.34	-0.34
$q(C_{Mes2})$	-0.36	-0.41	-0.43	N/A	-0.32	-0.32
$q(N_{DMAP1})$	-0.50	-0.54	-0.56	N/A	-0.50	-0.50
$q(N_{DMAP2})$	-0.50	-0.54	-0.56	N/A	-0.56	-0.58
$d(BB)$ (Å)	1.80	1.83	1.82	N/A	1.87	1.88
$d(BX_1)$ (Å)	1.45	1.99	2.23	N/A	1.93	2.13
$d(BX_2)$ (Å)	1.45	1.99	2.23	N/A	1.91	2.10
$d(BC_{Mes1})$ (Å)	1.65	1.66	1.65	N/A	1.68	1.68
$d(BC_{Mes2})$ (Å)	1.65	1.66	1.65	N/A	1.68	1.68
$d(BN_{DMAP1})$ (Å)	1.68	1.66	1.65	N/A	1.72	1.72
$d(BN_{DMAP2})$ (Å)	1.68	1.66	1.65	N/A	1.67	1.66

**Tabelle 24:** Berechnete strukturelle Parameter und natürliche Ladungen der Isomere des Typs IV'' (B<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>X<sub>2</sub>-DMAP). IV'' ist ähnlich zu IV, aber die Mesitylgruppen sind gegen Methylgruppen ausgetauscht.

	Type IV'' X = F	Type IV'' X = Cl	Type IV'' X = Br
q(B <sub>X</sub> )	0.97	0.40	0.30
q(B <sub>Me</sub> )	0.27	0.32	0.31
q(X <sub>1</sub> )	-0.57	-0.33	-0.27
q(X <sub>2</sub> )	-0.56	-0.31	-0.24
q(C <sub>Me1</sub> )	-0.89	-0.89	-0.89
q(C <sub>Me2</sub> )	-0.85	-0.88	-0.88
q(N <sub>DMAP1</sub> )	-0.46	-0.48	-0.48
q(N <sub>DMAP2</sub> )	-0.49	-0.54	-0.56
d(BB) (Å)	1.76	1.77	1.77
d(BX <sub>1</sub> ) (Å)	1.43	1.92	2.11
d(BX <sub>2</sub> ) (Å)	1.41	1.90	2.08
d(BC <sub>Me1</sub> ) (Å)	1.63	1.63	1.63
d(BC <sub>Me2</sub> ) (Å)	1.64	1.63	1.63
d(BN <sub>DMAP1</sub> ) (Å)	1.65	1.66	1.66
d(BN <sub>DMAP2</sub> ) (Å)	1.68	1.62	1.61

## **4. Einkristall-Röntgenstrukturanalyse**

Die Messungen sowie die Auswertung der erhaltenen Datensätze der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen dieser Arbeit wurden von *Dr. K. Radacki, Dr. N. Arnold, Dr. T. Kupfer, Dr. A. Damme, Dr. F. Hupp* und *T. Dellermann* durchgeführt.

### **4.1 Allgemeine Ausführungen**

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden an einem Bruker *SMART APEX* Diffraktometer mit Graphitmonochromator, einem Bruker *X8 APEX II* Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und einer *D8-QUEST* mit CMOS-Flächendetektor und einem Mehrspiegelmonochromator unter Verwendung von  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073$  pm) durchgeführt. Die Molekülstrukturen im Festkörper wurden unter Verwendung direkter Methoden gelöst, nach der Methode *full-matrix least-squares on  $F^2$*  mit dem ShelX-Software-Paket verfeinert und mit Fourier-Techniken entwickelt. Alle nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, ebenso die kristallographisch lokalisierten Wasserstoffatome der Verbindungen **15**, **22**, **26a** und **70**. Allen Weiteren wurden idealisierte Positionen zugewiesen, welche in die Berechnung der Strukturfaktoren mit einbezogen wurden. Kristallographische Daten veröffentlichter Verbindungen wurden im *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC) hinterlegt.

## 4.2 Kristalldaten und Parameter der Molekülstrukturbestimmung

 Tabelle 25: Kristalldaten und Strukturparameter von **6a**, **6b** und **7a**.

Verbindung	6a	6b	7a
CCDC-Nummer		930196	
Empirische Formel	C <sub>83</sub> H <sub>120</sub> B <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>8</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>50</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>46</sub> H <sub>57</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub>
M [g·mol <sup>-1</sup> ]	1414.90	743.10	758.47
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	115(2)
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	P21/c	P21/n	P-1
a [Å]	10.529(3)	10.6029(7)	10.812(4)
b [Å]	17.270(4)	21.0437(13)	13.759(3)
c [Å]	23.182(9)	17.0241(10)	16.374(6)
α [°]	90	90	104.939(17)
β [°]	90.37(2)	106.973(2)	107.76(2)
γ [°]	90	90	98.711(18)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	4215(2)	3633.0(4)	2170.2(12)
Z	2	4	2
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.115	1.359	1.161
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.186	2.405	0.185
F(000)	1524	1536	810
Beugungsbereich	2.265 bis 26.373°	1.58 bis 26.81	2.249 bis 26.020°
Gemessene Reflexe	36598	43038	40255
Unabhängige Reflexe	8181	7764	8506
Min./Max. Transmission	0.6926/0.7457	0.5570/0.7454	0.7064/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	8181 / 519 / 525	7764 / 383 / 0	8506 / 524 / 294
GOF von F <sup>2</sup>	1.049	1.019	1.030
Finale R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0391, wR2 = 0.1016	R1 = 0.0300, wR2 = 0.0683	R1 = 0.0376, wR2 = 0.0878
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0550, wR2 = 0.1088	R1 = 0.0442, wR2 = 0.0734	R1 = 0.0543, wR2 = 0.0949
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.459 / -0.362	0.621 / -0.338	0.352 / -0.243

Tabelle 26: Kristalldaten und Strukturparameter von **7b**, **8b** und **9b**.

Verbindung	7b	8b	9b
CCDC-Nummer		930195	
Empirische Formel	$C_{25}H_{36}B_2Br_2N_4$	$C_{28}H_{41}B_2Br_2N_4$	$C_{33}H_{54}B_2BrN_5$
M [g·mol <sup>-1</sup> ]	574.02	615.09	622.34
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	296(2)
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Trigonal
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P-1$	$P \bar{3}c1$
<i>a</i> [Å]	14.760(7)	8.7992(4)	18.3714(9)
<i>b</i> [Å]	14.186(7)	9.5148(4)	18.3714(9)
<i>c</i> [Å]	15.800(8)	18.5325(8)	35.712(3)
$\alpha$ [°]	90.00	85.940(2)	90
$\beta$ [°]	115.527(10)	83.883(2)	90
$\gamma$ [°]	90.00	73.309(2)	120
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2985(3)	1476.44(11)	10438.2(13)
<i>Z</i>	4	2	12
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.277	1.384	1.188
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2.734	2.769	1.210
<i>F</i> (000)	1176	634	3984
Beugungsbereich	1.53 bis 26.86°	2.21 bis 26.13°	1.280 bis 26.827°
Gemessene Reflexe	6404	58149	143891
Unabhängige Reflexe	6404	5854	7484
Min./Max. Transmission	0.5946/0.7454	0.5609/0.7453	0.5987/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	6404 / 308 / 0	5854 / 335 / 0	7484 / 385 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.040	1.034	1.214
Finale R-Werte [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0288, <i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.0657	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0281, <i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.0701	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0609, <i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.1296
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0407, <i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.0688	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0360, <i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.0727	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0717, <i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.1335
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.433 / -0.299	0.481 / -0.745	1.954 / -1.453

Tabelle 27: Kristalldaten und Strukturparameter von 14, 15 und 16.

Verbindung	14	15	16
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	$C_{15}H_{33}B_2BrCl_4N_4$	$C_4H_{14}B_2Br_2N_2$	$C_{40}H_{52}B_4$
M [g·mol <sup>-1</sup> ]	512.78	271.61	576.05
Temperatur [K]	103(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch	Tetragonal
Raumgruppe	$P2_1/c$	$Pica$	$P-421c$
<i>a</i> [Å]	15.291(7)	12.8716(8)	14.150(6)
<i>b</i> [Å]	13.672(5)	11.2599(7)	14.150
<i>c</i> [Å]	12.424(6)	13.4314(9)	8.562(3)
$\alpha$ [°]	90	90.00	90
$\beta$ [°]	110.017(10)	90.00	90
$\gamma$ [°]	90	90.00	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2440.6(19)	1946.7(2)	1714.2(15)
<i>Z</i>	4	8	2
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.396	1.854	1.116
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2.130	8.263	0.061
<i>F</i> (000)	1056	1056	624
Beugungsbereich	1.417 bis 26.372°	2.84 bis 26.37°	2.781 bis 26.366°
Gemessene Reflexe	27032	29246	36515
Unabhängige Reflexe	4990	1986	1753
Min./Max. Transmission	0.6165/0.7454	0.5589/0.7454	0.6023/0.7457
Daten / Parameter / Einschränkungen	4990 / 332 / 462	1986 / 103 / 0	1753 / 105 / 0
GOF von $F^2$	1.042	1.045	1.070
Finale R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0621,$ $wR^2 = 0.1631$	$R_1 = 0.0216,$ $wR^2 = 0.0443$	$R_1 = 0.0468,$ $wR^2 = 0.1117$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0793,$ $wR^2 = 0.1752$	$R_1 = 0.0305,$ $wR^2 = 0.0469$	$R_1 = 0.0665,$ $wR^2 = 0.1302$
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	2.097 / -1.573	0.732 / -0.311	0.189 / -0.170



Tabelle 28: Kristalldaten und Strukturparameter von [16][K·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, 17 und 20.

Verbindung	[16][K·C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	17	20
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C <sub>26</sub> H <sub>32</sub> B <sub>2</sub> K	C <sub>27</sub> H <sub>40</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>57</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> N
M [g·mol <sup>-1</sup> ]	405.24	442.25	875.11
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	103(2)
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>Fdd2</i>	<i>I2/a</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
<i>a</i> [Å]	23.5075(10)	21.491(3)	11.8129(8)
<i>b</i> [Å]	25.4839(11)	8.9210(11)	16.6817(11)
<i>c</i> [Å]	30.7799(13)	28.162(5)	21.4499(15)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	90.00	100.909(4)	101.876(3)
γ [°]	90.00	90.00	90.00
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	18439.1(14)	5301.7(13)	4136.4(5)
<i>Z</i>	32	8	4
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.168	1.108	1.405
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.240	0.064	2.247
<i>F</i> (000)	6944	1920	1808
Beugungsbereich	1.35 bis 26.37°	1.47 bis 26.78°	1.56 bis 26.83°
Gemessene Reflexe	49661	20882	78673
Unabhängige Reflexe	9425	5639	8801
Min./Max. Transmission	0.6852/0.7454	0.5326/0.7454	0.6307/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	9425 / 539 / 1	5639 / 309 / 0	8801 / 456 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.042	0.954	1.048
Finale R-Werte [I>2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0389, wR <sup>2</sup> = 0.1016	R <sub>1</sub> = 0.0627, wR <sup>2</sup> = 0.1278	R <sub>1</sub> = 0.0390, wR <sup>2</sup> = 0.0853
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0426, wR <sup>2</sup> = 0.1042	R <sub>1</sub> = 0.1672, wR <sup>2</sup> = 0.1689	R <sub>1</sub> = 0.0553, wR <sup>2</sup> = 0.0907
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.720 / -0.265	0.244 / -0.285	1.052 / -1.051

Tabelle 29: Kristalldaten und Strukturparameter von 22, 27 und 28.

Verbindung	22	27	28
CCDC-Nummer		1471535	1471536
Empirische Formel	$C_{38}H_{53}B_2N$	$C_{25.50}H_{36}B_2Cl_3N$	$C_{25}H_{35}B_2Br_2N$
M [g·mol <sup>-1</sup> ]	545.43	484.52	530.98
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	103(2)
Kristallsystem	Orthorhombisch	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P21/n</i>
<i>a</i> [Å]	11.7273(5)	7.7141(16)	8.8014(4)
<i>b</i> [Å]	17.6359(8)	8.585(4)	7.7889(3)
<i>c</i> [Å]	33.0386(14)	20.076(9)	35.9343(15)
$\alpha$ [°]	90.00	89.90(2)	90
$\beta$ [°]	90.00	83.447(13)	90.0501(14)
$\gamma$ [°]	90.00	77.190(12)	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	6833.1(5)	1287.7(8)	2463.41(18)
<i>Z</i>	8	2	4
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.060	1.250	1.432
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.059	0.370	3.303
<i>F</i> (000)	2384	514	1088
Beugungsbereich	2.13 bis 26.79°	2.434 bis 26.787°	1.133 bis 26.397°
Gemessene Reflexe	72951	31067	39938
Unabhängige Reflexe	7254	5446	5037
Min./Max. Transmission	0.6589/0.7454	0.6352/0.7454	0.4347/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	7254 / 387 / 0	5446 / 305 / 27	5037 / 282 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.054	1.128	1.056
Finale R-Werte [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0655, <i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.1129	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0560, <i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.1222	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0334, <i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.0913
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1309, <i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.1331	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0715, <i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.1285	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0348, <i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.0919
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.236 / -0.255	0.494 / -0.527	0.648 / -0.567

Tabelle 30: Kristalldaten und Strukturparameter von **29**, **31** und **33**.

Verbindung	29	31	33
CCDC-Nummer	1471537	1471538	1471539
Empirische Formel	C <sub>23</sub> H <sub>31</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> N	C <sub>35</sub> H <sub>56</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>44</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
M [g·mol <sup>-1</sup> ]	502.93	597.33	525.19
Temperatur [K]	296(2)	100(2)	296(2)
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	13.082(8)	11.696(3)	10.606(5)
<i>b</i> [Å]	7.898(4)	13.390(5)	16.527(7)
<i>c</i> [Å]	22.495(11)	22.840(5)	18.216(7)
α [°]	90	90	91.943(13)
β [°]	101.158(13)	95.703(8)	103.328(12)
γ [°]	90	90	98.916(17)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2280(2)	3559.3(19)	3061(2)
<i>Z</i>	4	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.465	1.115	1.140
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	3.564	0.207	0.233
<i>F</i> (000)	1024	1296	1128
Beugungsbereich	1.674 bis 26.019°	2.351 bis 26.020°	1.250 bis 26.022°
Gemessene Reflexe	23257	104794	52750
Unabhängige Reflexe	4491	7006	12060
Min./Max. Transmission	0.5134/0.7456	0.6935/0.7456	0.6583/0.7456
Daten / Parameter / Einschränkungen	4491 / 261 / 0	7006 / 439 / 168	12060 / 767 / 583
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.026	1.083	1.012
Finale R-Werte [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0217, wR <sup>2</sup> = 0.0575	R <sub>1</sub> = 0.0423, wR <sup>2</sup> = 0.1034	R <sub>1</sub> = 0.0411, wR <sup>2</sup> = 0.1136
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0238, wR <sup>2</sup> = 0.0589	R <sub>1</sub> = 0.0525, wR <sup>2</sup> = 0.1088	R <sub>1</sub> = 0.0492, wR <sup>2</sup> = 0.1211
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.829 / -0.336	0.682 / -0.399	0.841 / -0.498

Tabelle 31: Kristalldaten und Strukturparameter von **34**, **35** und **26a**.

Verbindung	34	35	26a
CCDC-Nummer	1471540	1471541	
Empirische Formel	C <sub>28</sub> H <sub>40</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>43</sub> H <sub>56</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> N
M [g·mol <sup>-1</sup> ]	497.14	622.51	326.33
Temperatur [K]	170(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	9.068(5)	10.858(2)	9.160(5)
<i>b</i> [Å]	11.329(2)	11.819(6)	16.197(7)
<i>c</i> [Å]	14.679(9)	15.892(4)	12.436(3)
$\alpha$ [°]	98.630(16)	102.77(3)	90
$\beta$ [°]	93.92(3)	103.780(16)	97.54(2)
$\gamma$ [°]	97.902(12)	101.80(3)	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1470.6(13)	1859.2(12)	1829.1(14)
<i>Z</i>	2	2	4
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.123	1.112	1.185
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.239	0.063	0.489
<i>F</i> (000)	532	676	696
Beugungsbereich	2.567 bis 26.372°	2.323 bis 26.369°	2.076 bis 26.020°
Gemessene Reflexe	22065	34449	18751
Unabhängige Reflexe	5957	7590	3603
Min./Max. Transmission	0.6765/0.7454	0.6653/0.7457	0.5224/0.7456
Daten / Parameter / Einschränkungen	5957 / 335 / 10	7590 / 437 / 0	3603 / 181 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.025	1.044	1.087
Finale R-Werte [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0537, wR <sup>2</sup> = 0.1426	R <sub>1</sub> = 0.0463, wR <sup>2</sup> = 0.1031	R <sub>1</sub> = 0.0335, wR <sup>2</sup> = 0.0862
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0639, wR <sup>2</sup> = 0.1521	R <sub>1</sub> = 0.0720, wR <sup>2</sup> = 0.1130	R <sub>1</sub> = 0.0378, wR <sup>2</sup> = 0.0891
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.694 / -0.508	0.245 / -0.312	0.424 / -0.203

Tabelle 32: Kristalldaten und Strukturparameter von **36**, **37** und **38**.

Verbindung	36	37	38
CCDC-Nummer	1471542	1471544	1471543
Empirische Formel	C <sub>23</sub> H <sub>31</sub> B <sub>2</sub> F <sub>2</sub> N	C <sub>25</sub> H <sub>33</sub> B <sub>2</sub> F <sub>2</sub> N	C <sub>38</sub> H <sub>58</sub> B <sub>2</sub> F <sub>2</sub> N <sub>4</sub>
M [g·mol <sup>-1</sup> ]	381.11	407.14	630.50
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 21/ <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	16.4520(9)	9.7181(4)	40.6680(12)
<i>b</i> [Å]	11.7748(6)	10.9406(5)	11.1263(4)
<i>c</i> [Å]	11.2720(6)	11.5824(5)	18.3650(5)
α [°]	90	93.238(2)	90
β [°]	107.778(2)	109.7460(10)	116.4430(10)
γ [°]	90	103.554(2)	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2079.33(19)	1114.32(8)	7440.5(4)
<i>Z</i>	4	2	8
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.217	1.213	1.126
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.081	0.080	0.072
<i>F</i> (000)	816	436	2736
Beugungsbereich	2.164 bis 26.817°	2.312 bis 26.871°	2.411 bis 26.839°
Gemessene Reflexe	34916	50979	62203
Unabhängige Reflexe	4432	4777	7959
Min./Max. Transmission	0.6766/0.7454	0.7119/0.7454	0.6852/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	4432 / 261 / 0	4777 / 276 / 0	7959 / 433 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.167	1.034	1.018
Finale R-Werte [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0661, wR <sup>2</sup> = 0.1602	R <sub>1</sub> = 0.0499, wR <sup>2</sup> = 0.1164	R <sub>1</sub> = 0.0546, wR <sup>2</sup> = 0.1124
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0745, wR <sup>2</sup> = 0.1643	R <sub>1</sub> = 0.0679, wR <sup>2</sup> = 0.1276	R <sub>1</sub> = 0.1046, wR <sup>2</sup> = 0.1302
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.407 / -0.333	0.347 / -0.342	0.388 / -0.252

Tabelle 33: Kristalldaten und Strukturparameter von 43, 44 und 45.

Verbindung	43	44	45
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	$C_{11}H_{14}BBr_2N$	$C_5H_9BI_3N$	$C_{24}H_{30}B_2Br_2Cl_4N_2$
M [g·mol <sup>-1</sup> ]	330.86	474.64	669.74
Temperatur [K]	296(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$P2_1/c$	$C2/c$
<i>a</i> [Å]	9.232(3)	13.252(3)	21.448(13)
<i>b</i> [Å]	9.264(3)	13.214(4)	16.396(6)
<i>c</i> [Å]	15.560(5)	13.689(2)	16.958(7)
$\alpha$ [°]	90	90	90
$\beta$ [°]	90	99.406(13)	103.090(15)
$\gamma$ [°]	90	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1330.9(8)	2364.9(10)	5809(5)
<i>Z</i>	4	8	8
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.651	2.666	1.532
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	6.059	7.875	3.176
<i>F</i> (000)	648	1680	2688
Beugungsbereich	2.559 bis 26.022°	1.558 bis 26.372°	2.466 bis 26.017°
Gemessene Reflexe	22666	4844	35191
Unabhängige Reflexe	2618	4844	5720
Min./Max. Transmission	0.4526/0.7454	0.199938/0.371868	0.6178/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	2618 / 139 / 0	4844 / 188 / 0	5720 / 327 / 51
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.076	1.298	1.048
Finale R-Werte [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0137, <i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.0342	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0204, <i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.0751	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0332, <i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.0871
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0142, <i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.0343	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0228, <i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.0774	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0430, <i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.0934
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.275 / -0.194	0.793 / -0.942	1.159 / -0.532

Tabelle 34: Kristalldaten und Strukturparameter von 46, 47 und 47.

Verbindung	46	47	47
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C <sub>48</sub> H <sub>62</sub> B <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>52</sub> H <sub>70</sub> B <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>52</sub> H <sub>70</sub> B <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub>
M [g·mol <sup>-1</sup> ]	898.07	954.18	954.18
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	9.413(5)	13.476(3)	10.0160(18)
<i>b</i> [Å]	11.671(6)	18.365(6)	13.003(4)
<i>c</i> [Å]	11.845(6)	22.540(5)	20.288(7)
$\alpha$ [°]	90.036(15)	113.002(16)	102.099(8)
$\beta$ [°]	108.98(2)	91.462(16)	93.140(8)
$\gamma$ [°]	109.703(17)	99.619(15)	98.964(9)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1149.5(10)	5037(2)	2541.5(12)
<i>Z</i>	1	4	2
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.297	1.258	1.247
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.800	1.647	1.633
<i>F</i> (000)	468	2000	1000
Beugungsbereich	1.832 bis 26.369°	2.379 bis 26.021°	2.225 bis 28.319°
Gemessene Reflexe	25988	14197	81251
Unabhängige Reflexe	4706	14197	12492
Min./Max. Transmission	0.4977/0.7456	0.669107/0.745551	0.4785/0.7457
Daten / Parameter / Einschränkungen	4706 / 271 / 0	14197 / 1162 / 1740	12492 / 581 / 906
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.089	1.137	1.036
Finale R-Werte [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0408, wR <sup>2</sup> = 0.0970	R <sub>1</sub> = 0.0900, wR <sup>2</sup> = 0.2411	R <sub>1</sub> = 0.0569, wR <sup>2</sup> = 0.1247
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0562, wR <sup>2</sup> = 0.1024	R <sub>1</sub> = 0.1250, wR <sup>2</sup> = 0.2609	R <sub>1</sub> = 0.1081, wR <sup>2</sup> = 0.1458
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.604 / -0.485	1.022 / -0.823	1.293 / -0.852

Tabelle 35: Kristalldaten und Strukturparameter von 49, 50 und 51.

Verbindung	49	50	51
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	$C_{31}H_{37}B_2Cl_2N$	$C_{25}H_{31}B_2Cl_2N$	$C_{125}H_{156}B_8Cl_8N_4$
M [g·mol <sup>-1</sup> ]	516.13	438.03	2084.61
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch	Triklin
Raumgruppe	<i>P21/c</i>	<i>Pbca</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	15.005(7)	15.750(15)	16.910(5)
<i>b</i> [Å]	12.766(7)	17.186(19)	17.387(5)
<i>c</i> [Å]	15.529(8)	17.426(12)	19.900(7)
$\alpha$ [°]	90	90	95.61(2)
$\beta$ [°]	102.279(17)	90	96.010(8)
$\gamma$ [°]	90	90	92.978(9)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2907(3)	4717(8)	5779(3)
<i>Z</i>	4	8	2
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.179	1.234	1.198
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.243	0.288	0.245
<i>F</i> (000)	1096	1856	2220
Beugungsbereich	2.342 bis 26.723°	2.108 bis 26.370°	2.155 bis 26.372°
Gemessene Reflexe	49572	16308	277097
Unabhängige Reflexe	6142	4821	23628
Min./Max. Transmission	0.7065/0.7454	0.6256/0.7457	0.7032/0.7457
Daten / Parameter / Einschränkungen	6142 / 333 / 0	4821 / 278 / 0	23628 / 1359 / 241
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.040	1.023	1.029
Finale R-Werte [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0368, <i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.0942	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0351, <i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.0867	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0402, <i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.1002
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0451, <i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.1002	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0447, <i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.0925	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0499, <i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.1090
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.417 / -0.313	0.364 / -0.309	1.390 / -0.559



Tabelle 36: Kristalldaten und Strukturparameter von 52, 53 und 54.

Verbindung	52	53	54
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	$C_{27}H_{35}B_2Cl_2N$	$C_{10}H_{16}BCl_2N$	$C_{32}H_{40}Al_2B_2Cl_8N_2$
M [g·mol <sup>-1</sup> ]	466.08	231.95	811.84
Temperatur [K]	100(2)	106(2)	100(2)
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 21/ <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	8.9583(5)	7.6054(9)	20.451(12)
<i>b</i> [Å]	11.3257(6)	12.1852(11)	12.753(7)
<i>c</i> [Å]	13.0175(7)	13.5429(13)	16.170(5)
α [°]	97.071(2)	90	90
β [°]	101.944(2)	100.956(4)	108.685(11)
γ [°]	100.002(2)	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1255.05(12)	1232.2(2)	3995(3)
<i>Z</i>	2	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.233	1.250	1.350
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.274	0.489	0.633
<i>F</i> (000)	496	488	1672
Beugungsbereich	2.251 bis 26.853°	2.728 bis 26.765°	2.128 bis 26.022°
Gemessene Reflexe	67873	17290	20497
Unabhängige Reflexe	5385	2630	3923
Min./Max. Transmission	0.7011/0.7454	0.6826/0.7454	0.7017/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	5385 / 299 / 0	2630 / 131 / 0	3923 / 213 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.022	1.038	1.063
Finale R-Werte [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0334, <i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.0842	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0325, <i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.0797	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0320, <i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.0833
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0390, <i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.0878	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0450, <i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.0852	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0416, <i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.0880
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.935 / -0.212	0.379 / -0.313	0.399 / -0.270

Tabelle 37: Kristalldaten und Strukturparameter von 57, 59 und 60.

Verbindung	57	59	60
CCDC-Nummer		1452952	1452953
Empirische Formel	$C_8H_{16}B_2Cl_4O_2$	$C_{21}H_{31}B_2F_2P$	$C_{21}H_{31}B_2F_2O_3P$
M [g·mol <sup>-1</sup> ]	307.63	374.05	422.05
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	296(2)
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>Pbca</i>	<i>P21/c</i>
<i>a</i> [Å]	13.036(3)	8.4631(4)	10.300(6)
<i>b</i> [Å]	9.323(3)	14.8650(5)	14.375(10)
<i>c</i> [Å]	12.089(5)	32.6254(13)	15.204(9)
$\alpha$ [°]	90	90	90
$\beta$ [°]	118.755(12)	90	104.850(14)
$\gamma$ [°]	90	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1288.1(7)	4104.4(3)	2176(2)
<i>Z</i>	4	8	4
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.586	1.211	1.288
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.898	0.153	0.163
<i>F</i> (000)	632	1600	896
Beugungsbereich	2.820 bis 26.010°	2.711 bis 26.778°	1.982 bis 28.325°
Gemessene Reflexe	5887	67397	14236
Unabhängige Reflexe	1269	4377	5394
Min./Max. Transmission	0.6679/0.7457	0.7041/0.7454	0.5618/0.7457
Daten / Parameter / Einschränkungen	1269 / 74 / 0	4377 / 263 / 12	5394 / 299 / 135
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.143	1.062	1.059
Finale R-Werte [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0261, <i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.0681	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0442, <i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.0994	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0545, <i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.1343
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0273, <i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.0691	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0621, <i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.1068	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0758, <i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.1455
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.574 / -0.291	0.329 / -0.245	0.628 / -0.348

Tabelle 38: Kristalldaten und Strukturparameter von **61**, **62** und **63**.

Verbindung	61	62	63
CCDC-Nummer	1452954		
Empirische Formel	C <sub>16.50</sub> H <sub>22</sub> BClFN <sub>2</sub>	C <sub>29</sub> H <sub>42</sub> BF <sub>2</sub> N	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> BF <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
M [g·mol <sup>-1</sup> ]	313.62	453.44	264.12
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 21/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> [Å]	11.043(2)	7.7256(3)	8.164(3)
<i>b</i> [Å]	11.083(4)	16.4626(6)	7.479(2)
<i>c</i> [Å]	14.473(3)	20.6916(9)	11.731(4)
$\alpha$ [°]	92.267(9)	90	90
$\beta$ [°]	92.359(10)	97.117(2)	108.260(9)
$\gamma$ [°]	113.535(10)	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1619.5(7)	2611.35(18)	680.2(4)
<i>Z</i>	4	4	2
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.286	1.153	1.290
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.242	0.075	0.095
<i>F</i> (000)	664	984	280
Beugungsbereich	2.008 bis 27.543°	2.338 bis 26.850°	2.627 bis 26.369°
Gemessene Reflexe	30293	34877	33888
Unabhängige Reflexe	7433	5570	2770
Min./Max. Transmission	0.7128/0.7456	0.5463/0.7454	0.7036/0.7456
Daten / Parameter / Einschränkungen	7433 / 399 / 0	5570 / 339 / 0	2770 / 177 / 1
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.055	1.017	1.108
Finale R-Werte [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0603, wR <sup>2</sup> = 0.1703	R <sub>1</sub> = 0.0450, wR <sup>2</sup> = 0.1086	R <sub>1</sub> = 0.0325, wR <sup>2</sup> = 0.0843
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0666, wR <sup>2</sup> = 0.1768	R <sub>1</sub> = 0.0631, wR <sup>2</sup> = 0.1197	R <sub>1</sub> = 0.0350, wR <sup>2</sup> = 0.0864
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.455 / -0.775	0.388 / -0.235	0.263 / -0.176

Tabelle 39: Kristalldaten und Strukturparameter von **64**, **65** und **67**.

Verbindung	64	65	67
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C <sub>46</sub> H <sub>42</sub> BF <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>52</sub> B <sub>2</sub> F <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pt	C <sub>35</sub> H <sub>51</sub> B <sub>2</sub> N <sub>5</sub>
M [g·mol <sup>-1</sup> ]	724.54	729.36	563.42
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>Cc</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
<i>a</i> [Å]	16.478(6)	12.422(3)	14.724(5)
<i>b</i> [Å]	16.355(6)	13.924(3)	12.625(4)
<i>c</i> [Å]	15.206(4)	19.359(5)	17.768(6)
α [°]	90	90	90
β [°]	111.812(10)	95.423(12)	99.791(16)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3805(2)	3333.3(13)	3254.9(19)
<i>Z</i>	4	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.265	1.453	1.150
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.162	4.334	0.067
<i>F</i> (000)	1520	1472	1224
Beugungsbereich	2.491 bis 26.369°	2.203 bis 26.021°	2.317 bis 26.372°
Gemessene Reflexe	29278	69022	43631
Unabhängige Reflexe	7695	6561	6659
Min./Max. Transmission	0.7058/0.7454	0.3908/0.6943	0.6446/0.7457
Daten / Parameter / Einschränkungen	7695 / 473 / 2	6561 / 346 / 0	6659 / 394 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.050	1.078	1.019
Finale R-Werte [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0311, wR <sup>2</sup> = 0.0765	R <sub>1</sub> = 0.0179, wR <sup>2</sup> = 0.0436	R <sub>1</sub> = 0.0430, wR <sup>2</sup> = 0.1046
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0347, wR <sup>2</sup> = 0.0785	R <sub>1</sub> = 0.0220, wR <sup>2</sup> = 0.0452	R <sub>1</sub> = 0.0592, wR <sup>2</sup> = 0.1135
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.315 / -0.208	1.103 / -0.712	0.273 / -0.263

Tabelle 40: Kristalldaten und Strukturparameter von **70** und **6c**.

Verbindung	<b>70</b>	<b>6c</b>
CCDC-Nummer		
Empirische Formel	$C_{22}H_{32}B_2FeN_2$	$C_{33}H_{52}B_2Cl_4I_2N_4$
M [g·mol <sup>-1</sup> ]	401.96	922.00
Temperatur [K]	100(2)	296(2)
Kristallsystem	Triclinic	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> [Å]	10.297(6)	12.4725(6)
<i>b</i> [Å]	10.941(3)	15.2256(7)
<i>c</i> [Å]	11.045(6)	23.4705(12)
α [°]	65.823(12)	90
β [°]	72.141(13)	90
γ [°]	66.120(10)	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1023.1(8)	4457.1(4)
Z	2	4
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.305	1.374
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.746	1.676
<i>F</i> (000)	428	1848
Beugungsbereich	2.051 bis 26.022°	1.594 bis 26.371°
Gemessene Reflexe	19675	?
Unabhängige Reflexe	4017	9118
Min./Max. Transmission	0.6376/0.7454	0.6175/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	4017 / 251 / 0	9118 / 406 / 363
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.033	1.046
Finale R-Werte [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0327, wR <sup>2</sup> = 0.0709	R <sub>1</sub> = 0.0334, wR <sup>2</sup> = 0.0775
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0471, wR <sup>2</sup> = 0.0764	R <sub>1</sub> = 0.0404, wR <sup>2</sup> = 0.0805
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.365 / -0.360	1.238 / -0.920



**VI Literatur**

- [1] P. Paetzold, *Chem. Unserer Zeit* **1975**, 9, 67–78.
- [2] C. Janiak, *Nichtmetallchemie*, Shaker Verlag, Aachen, **2007**.
- [3] W. N. Lipscomb, *Science* **1977**, 196, 1047–1055.
- [4] R. N. Grimes, *Science* **1976**, 194, 709–710.
- [5] M. A. Vincent, H. F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5677–5680.
- [6] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 3574–3583.
- [7] B. Ruščić, M. Schwarz, J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 4576–4581.
- [8] K. Hari Krishna Reddy, E. D. Jemmis, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 10633–10639.
- [9] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939–2947.
- [10] A. Stock, A. Brandt, H. Fischer, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **1925**, 58, 643–657.
- [11] T. Wartik, R. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 3265–3266.
- [12] G. Urry, T. Wartik, R. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 5293–5298.
- [13] J. W. Frazer, R. T. Holzmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 2907.
- [14] P. L. Timms, S. D. Ittel, M. Kuck, *Inorg. Synth.* **2007**, 74–78.
- [15] P. L. Timms, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 830–832.
- [16] A. Finch, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 3573.
- [17] H. Nöth, H. Pommerening, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 3044–3055.
- [18] A. Wurtz, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1855**, 96, 364–375.
- [19] B. Tollens, R. Fittig, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1864**, 131, 303–323.
- [20] E. Wiberg, W. Ruschmann, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **1937**, 70, 1393–1402.
- [21] H. Nöth, W. Meister, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 509–514.
- [22] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 6242–6245.
- [23] J. Goubeau, M. Rahtz, H. J. Becher, *Z. anorg. allg. Chem.* **1954**, 275, 161–175.
- [24] H. Nöth, H. Schick, W. Meister, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 1, 401–410.
- [25] A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 5277–5279.
- [26] O. Ciobanu, P. Roquette, S. Leingang, H. Wadepohl, J. Mautz, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2007, 4530–4534.
- [27] H. Braunschweig, F. Guethlein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 12613–12616.
- [28] H. Braunschweig, C. Claes, F. Guethlein, *J. Organomet. Chem.* **2012**, 706–707, 144–145.

- [29] Y. Shoji, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8258–8260.
- [30] H. Schick, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians Universität München, **1966**.
- [31] A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2429–2434.
- [32] A. Damme, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2013**.
- [33] W. Biffar, H. Nöth, H. Pommerening, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 56–57.
- [34] H. Hommer, H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, H. Schwenk-Kircher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1519–1527.
- [35] R. Hunold, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **1988**.
- [36] K. Schlüter, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1980**, *19*, 57–58.
- [37] G. Bir, W. Schacht, D. Kaufmann, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *340*, 267–271.
- [38] A. Hofner, B. Ziegler, R. Hunold, P. Willershausen, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 594–596.
- [39] A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2429–2434.
- [40] W. J. Grigsby, P. Power, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 368–375.
- [41] M. J. Gerald Lesley, N. C. Norman, A. Guy Orpen, J. Starbuck, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 115–117.
- [42] H. Asakawa, K.-H. Lee, Z. Lin, M. Yamashita, *Nat. Chem.* **2014**, *5*.
- [43] C. Borner, C. Kleeberg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 2486–2489.
- [44] T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11018–11019.
- [45] I. Beletskaya, A. Pelter, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4957–5026.
- [46] T. B. Marder, N. C. Norman, *Top. Catal.* **1998**, *5*, 63–73.
- [47] J. H. Brewster, E. Negishi, *Science* **1980**, *207*, 44–46.
- [48] H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, K. Radacki, F. Seeler, R. Sigritz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8048–8051.
- [49] G. Urry, J. Kerrigan, T. D. Parsons, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5299–5301.
- [50] P. Ceron, A. Finch, J. Frey, J. Kerrigan, T. Parsons, G. Urry, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6368–6371.
- [51] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113–115.



- [52] H. Braunschweig, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5650–5653.
- [53] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, K. Radacki, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2041–2044.
- [54] R. Kinjo, B. Donnadiou, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610–613.
- [55] L. Kong, Y. Li, R. Ganguly, D. Vidovic, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9280–9283.
- [56] E. Bernhardt, V. Bernhardt-Pitchougina, H. Willner, N. Ignatiev, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12085–12088.
- [57] R. D. Dewhurst, E. C. Neeve, H. Braunschweig, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9594–9607.
- [58] R. W. Kirk, D. L. Smith, W. Airey, P. L. Timms, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1392–1396.
- [59] B. Thiele, P. Paetzold, U. Englert, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2681–2686.
- [60] P. Nguyen, C. Dai, N. J. Taylor, W. P. Power, T. B. Marder, N. L. Pickett, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4290–4291.
- [61] W. Clegg, C. Dai, F. J. Lawlor, T. B. Marder, P. Nguyen, N. C. Norman, N. L. Pickett, W. P. Power, A. J. Scott, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 839–846.
- [62] C. Kleeberg, A. G. Crawford, A. S. Batsanov, P. Hodgkinson, D. C. Apperley, M. S. Cheung, Z. Lin, T. B. Marder, *J. Org. Chem.* **2011**, *77*, 785–789.
- [63] J. Cid, H. Gulyas, J. J. Carbo, E. Fernandez, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3558–3570.
- [64] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kramer, T. Kupfer, K. Radacki, E. Siedler, A. Trumpp, K. Wagner, C. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8702–8707.
- [65] R. W. Taft, J. W. Carten, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4199–4200.
- [66] K.-s. Lee, A. R. Zhugralin, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7253–7255.
- [67] K.-s. Lee, A. R. Zhugralin, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12766–12766.
- [68] R. A. Bowie, O. C. Musgrave, H. R. Goldschmid, *J. Chem. Soc. (C)* **1970**, 2228–2229.
- [69] C. Kleeberg, L. Dang, Z. Lin, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5350–5354.
- [70] S. Pietsch, E. C. Neeve, D. C. Apperley, R. Bertermann, F. Mo, D. Qiu, M. S. Cheung, L. Dang, J. Wang, U. Radius, Z. Lin, C. Kleeberg, T. B. Marder *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 7082–7098.

- [71] H. Asakawa, K.-H. Lee, K. Furukawa, Z. Lin, M. Yamashita, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 4267–4271.
- [72] H. Braunschweig, A. Damme, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kupfer, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6267–6271.
- [73] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kupfer, K. Radacki, K. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19044–19047.
- [74] H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2774–2776.
- [75] H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7179–7182.
- [76] M. Gao, S. B. Thorpe, W. L. Santos, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3478–3481.
- [77] M. Gao, S. B. Thorpe, C. Kleeberg, C. Slebodnick, T. B. Marder, W. L. Santos, *Org. Chem.* **2011**, *76*, 3997–4007.
- [78] J.-E. Lee, J. Kwon, J. Yun, *Chem. Commun.* **2008**, 733–734.
- [79] C. Pubill-Ulldemolins, A. Bonet, H. Gulyas, C. Bo, E. Fernandez, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 9677–9682.
- [80] A. Bonet, C. Pubill-Ulldemolins, C. Bo, H. Gulyás, E. Fernández, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7158–7161.
- [81] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5689–5693.
- [82] P. Bissinger, H. Braunschweig, M. A. Celik, C. Claes, R. D. Dewhurst, S. Endres, H. Kelch, T. Kramer, I. Krummenacher, C. Schneider, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15917–15920.
- [83] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9931–9934.
- [84] H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254–5274.
- [85] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924–3957.
- [86] G. J. Irvine, M. J. G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, E. G. Robins, W. R. Roper, G. R. Whittell, L. J. Wright, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2685–2722.
- [87] P. Koelle, H. Noeth, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 399–418.
- [88] T. S. De Vries, A. Prokofjevs, J. N. Harvey, E. Vedejs, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14679–14687.
- [89] T. Matsumoto, F. P. Gabbaï, *Organometallics* **2009**, *28*, 4252–4253.
- [90] N. Kuhn, A. Kuhn, J. Lewandowski, M. Speis, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2197–2201.

- [91] B. Inés, M. Patil, J. Carreras, R. Goddard, W. Thiel, M. Alcarazo, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8550–8553.
- [92] A. Trumpp, *Diplomarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2012**.
- [93] N. Scheuplein, *Bachelorarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2014**.
- [94] H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15927–15931.
- [95] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- [96] P. T. Brain, A. J. Downs, P. Maccallum, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, G. A. Forsyth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1195–1200.
- [97] A. Rodriguez, G. Fuks, J.-B. Bourg, D. Bourissou, F. S. Tham, G. Bertrand, *Dalton Trans.* **2008**, 4482–4487.
- [98] H. I. Schlesinger, L. Horvitz, A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 407–409.
- [99] I. J. Solomon, M. J. Klein, K. Hattori, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4520–4523.
- [100] A. B. Burg, C. L. Randolph, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3451–3455.
- [101] O. T. Beachley, B. Washburn, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 725–727.
- [102] G. Fuks, N. Saffon, D. Bourissou, G. Bertrand, *Acta Crystallogr., Sect. E* **2007**, *63*, o4476.
- [103] G. Urry, T. Wartik, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5809–5809.
- [104] M. Atoji, W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr.* **1953**, *6*, 547–550.
- [105] T. Davan, J. A. Morrison, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 250–251.
- [106] T. Mennekes, P. Paetzold, R. Boese, D. Bläser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 173–175.
- [107] H. Klusik, A. Berndt, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *234*, C17–C19.
- [108] A. Neu, T. Mennekes, P. Paetzold, U. Englert, M. Hofmann, P. von Ragué Schleyer, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *289*, 58–69.
- [109] A. Neu, *Dissertation*, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, **1996**.
- [110] A. Neu, T. Mennekes, U. Englert, P. Paetzold, M. Hofmann, P. von Ragué Schleyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2117–2119.
- [111] T. Mennekes, P. Paetzold, R. Boese, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 899–900.
- [112] D. Loderer, H. Nöth, H. Pommerening, W. Rattay, H. Schick, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1605–1611.
- [113] H. C. Söyleyici, S. Uyanık, R. Sevinçek, E. Fırıncı, B. Bursalı, O. Burgaz, M. Aygün, Y. Şahin, *Inorg. Chem. Comm.* **2015**, *61*, 214–216.

- [114] H. Can Söyleyici, S. Uyanık, R. Sevinçek, E. Fırıncı, B. Bursalı, O. Burgaz, M. Aygün, Y. Şahin, *Inorg. Chem. Comm.* **2016**, *64*, 74–75.
- [115] H. Wang, J. Zhang, H. Hu, C. Cui, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10998–10999.
- [116] B. Qian, S. W. Baek, M. R. Smith Iii, *Polyhedron* **1999**, *18*, 2405–2414.
- [117] G. Wagner, W. Brickner, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **1899**, *32*, 2302–2325.
- [118] H. Meerwein, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1914**, *405*, 129–175.
- [119] F. A. Cotton, F. Zingales, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 351–355.
- [120] J. Casanova Jr, R. E. Schuster, *Tetrahedron Lett.* **1964**, *5*, 405–409.
- [121] H. Jacobsen, H. Berke, S. Döring, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **1999**, *18*, 1724–1735.
- [122] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, 1–19.
- [123] J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4469–4473.
- [124] R. Köster, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1958**, *618*, 31–43.
- [125] R. Köster, G. Benedikt, W. Fenzl, K. Reinert, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1967**, *702*, 197–223.
- [126] R. Köster, M. A. Grassberger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *719*, 169–186.
- [127] H. Feilchenfeld, *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 1346–1346.
- [128] R. Bertermann, H. Braunschweig, C. K. L. Brown, A. Damme, R. D. Dewhurst, C. Horl, T. Kramer, I. Krummenacher, B. Pfaffinger, K. Radacki, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 97–99.
- [129] J. Chen, R. A. Lalancette, F. Jäkle, *Organometallics* **2013**, *32*, 5843–5851.
- [130] Z. M. Heiden, M. Schedler, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1470–1479.
- [131] X. Xie, M. F. Haddow, S. M. Mansell, N. C. Norman, C. A. Russell, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2140–2147.
- [132] H. Braunschweig, W. C. Ewing, K. Ferkinghoff, A. Hermann, T. Kramer, R. Shang, E. Siedler, C. Werner, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 13032–13035.
- [133] P. Bissinger, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2013**.
- [134] D. L. Black, R. C. Taylor, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1975**, *31*, 1116–1120.
- [135] S. Popp, K. Ruth, H.-W. Lerner, M. Bolte, *Acta Crystallogr., Sect. C* **2012**, *68*, o226–o230.
- [136] G. Santiso-Quiñones, I. Krossing, *Z. anorg. allg. Chem.* **2008**, *634*, 704–707.

- [137] B. F. Spielvogel, R. F. Bratton, C. G. Moreland, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8597–8598.
- [138] A. Gregusova, I. Cernusak, O. Malkina, J. Noga, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 4084–4089.
- [139] K. Huang, S. A. Couchman, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, C. D. Martin, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8957–8968.
- [140] E. Wiberg, K. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1933**, *213*, 77–88.
- [141] G. E. Ryschkewitsch, J. W. Wiggins, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1790–1791.
- [142] T. S. De Vries, A. Prokofjevs, E. Vedejs, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4246–4282.
- [143] V. Bagutski, A. Del Grosso, J. A. Carrillo, I. A. Cade, M. D. Helm, J. R. Lawson, P. J. Singleton, S. A. Solomon, T. Marcelli, M. J. Ingleson, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 474–487.
- [144] A. Del Grosso, P. J. Singleton, C. A. Muryn, M. J. Ingleson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2102–2106.
- [145] A. Del Grosso, M. D. Helm, S. A. Solomon, D. Caras-Quintero, M. J. Ingleson, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12459–12461.
- [146] S. A. Solomon, A. Del Grosso, E. R. Clark, V. Bagutski, J. J. W. McDouall, M. J. Ingleson, *Organometallics* **2012**, *31*, 1908–1916.
- [147] C.-W. Chiu, F. P. Gabbaï, *Organometallics* **2008**, *27*, 1657–1659.
- [148] W. Haubold, *Habilitationsschrift*, Universität Stuttgart, **1975**.
- [149] M. Atoji, W. N. Lipscomb, P. J. Wheatley, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1176–1176.
- [150] H. C. Brown, A. M. Salunkhe, A. B. Argade, *Organometallics* **1992**, *11*, 3094–3097.
- [151] H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2774–2776.
- [152] R. C. Neu, E. Y. Ouyang, S. J. Geier, X. Zhao, A. Ramos, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4285–4294.
- [153] P. A. Chase, M. Parvez, W. E. Piers, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2006**, *62*, o5181–o5183.
- [154] S. Pospiech, S. Brough, M. Bolte, H.-W. Lerner, H. F. Bettinger, M. Wagner, *Chem. Comm.* **2012**, *48*, 5886–5888.
- [155] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, S. Ghosh, T. Kramer, B. Pfaffinger, K. Radacki, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1903–1911.
- [156] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kramer, S. Östreicher, K. Radacki, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2313–2320.

- [157] A. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, deGruyter, Berlin, 102. Auflage, **2007**.
- [158] J. Cid, J. J. Carbó, E. Fernández, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 12794–12802.
- [159] C. Pubill-Ulldemolins, A. Bonet, C. Bo, H. Gulyás, E. Fernández, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1121–1126.
- [160] F. D. A. J. Arduengo, R. Krafczyk, W. Marshall, R. Schmutzler, *Monatsh.* **2000**, *131*, 251–265.
- [161] R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8038–8042.
- [162] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5651–5654.
- [163] H. Braunschweig, A. Damme, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5216–5218.
- [164] G. Lesley, P. Nguyen, N. J. Taylor, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg, N. C. Norman, *Organometallics* **1996**, *15*, 5137–5154.
- [165] N. Lu, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, P. L. Timms, G. R. Whittell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4032–4037.
- [166] A. Kerr, N. C. Norman, A. Guy Orpen, M. J. Quayle, C. R. Rice, P. L. Timms, G. R. Whittell, A. Kerr, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **1998**, 319–320.
- [167] H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Organometallics* **2006**, *25*, 4605–4610.
- [168] J. Bauer, H. Braunschweig, K. Kraft, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10457–10460.
- [169] J. Zhu, Z. Lin, T. B. Marder, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9384–9390.
- [170] H. Braunschweig, P. Brenner, A. Müller, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7171–7176.
- [171] A. Yahav, I. Goldberg, A. Vigalok, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1547–1553.
- [172] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5689–5693.
- [173] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9931–9934.
- [174] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, M. Nutz, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, Q. Ye, *Nature* **2015**, *522*, 327–330.

- [175] A. Wakamiya, K. Mori, T. Araki, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10850–10851.
- [176] Y. Hayashi, Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5888–5890.
- [177] M. Herberhold, U. Dörfler, B. Wrackmeyer, *J. Org. Chem.* **1997**, *530*, 117–120.
- [178] H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 4423–4426.
- [179] C. Lambert, I. Lopez-Solera, P. R. Raithby, *Organometallics* **1996**, *15*, 452–455.
- [180] T. Renner, *Angew. Chem.* **1957**, *69*, 478–478.
- [181] F. Klanberg, H. W. Kohlschütter, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 786–789.
- [182] H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2701–2703.
- [183] D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 853–854.
- [184] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 115–121.
- [185] H. Nöth, H. Pommerening, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 398–399.
- [186] H. Klusik, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, 1983.
- [187] S. J. Bonyhady, C. Jones, S. Nembenna, A. Stasch, A. J. Edwards, G. J. McIntyre, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 938–955.
- [188] W. A. Herrmann, N. Auner, U. Klingebiel, *Synthetic Methods of Organometallic Chemistry, Vol. 2*, Thieme Verlag, Stuttgart, **1996**.
- [189] T. Schaub, U. Radius, *Carbene Ligands and Complexes*, John Wiley & Sons, Inc., **2010**.
- [190] R. Jazzar, J.-B. Bourg, R. D. Dewhurst, B. Donnadiou, G. Bertrand, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3492–3499.
- [191] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Petterson, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6242.
- [192] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, J. L. Boone, H. M. Manasevit, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6245–6248.
- [193] A. Moezzi, M. M. Olmstead, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Organometallics* **1992**, *11*, 2383–2388.
- [194] R. Benn, H. Michael Büch, R.-D. Reinhardt, *Magn. Reson. Chem.* **1985**, *23*, 559–564.
- [195] T. Yoshida, S. Otsuka, *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 96–111.
- [196] T. Yoshida, S. Otsuka, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 113–119.
- [197] B. E. Mann, A. Musco, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 776–785.

- [198] A. Nova, S. Erhardt, N. A. Jasim, R. N. Perutz, S. A. Macgregor, J. E. McGrady, A. C. Whitwood, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15499–15511.
- [199] K. Issleb, A. Brack, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1954**, *277*, 258–270.
- [200] L. Hintermann, *Beilstein J. Org. Chem.* **2007**, *3*, 22.
- [201] G. W. T. M. J. Frisch, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R., G. S. Cheeseman, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M., X. L. Caricato, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. E. M. Hada, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y., O. K. Honda, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M., J. J. H. Bearpark, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, K. R. J. Normand, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M., N. R. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J., R. G. Jaramillo, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, R. L. M. J. W. Ochterski, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, S. D. J. J. Dannenberg, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J., C. a. D. J. Fox., Gaussian 09, Revision D.01. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2013**.
- [202] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372–1377.
- [203] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Phys. Chem.* **1980**, *72*, 5639–5648.
- [204] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.
- [205] A. J. H. Wachters, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1033–1036.
- [206] P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 4377–4384.
- [207] K. Raghavachari, G. W. Trucks, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1062–1065.
- [208] M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265–3269.
- [209] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. V. R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294–301.
- [210] K. B. Wiberg, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083–1096.
- [211] F. W. a. C. R. Landis, *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, Cambridge, U.K., **2005**.
- [212] L. A. C. Alan E. Reed, Frank Weinhold, *Chem. Rev.* **1998**, *88*, 899–926.
- [213] Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. <http://www.jmol.org/>.