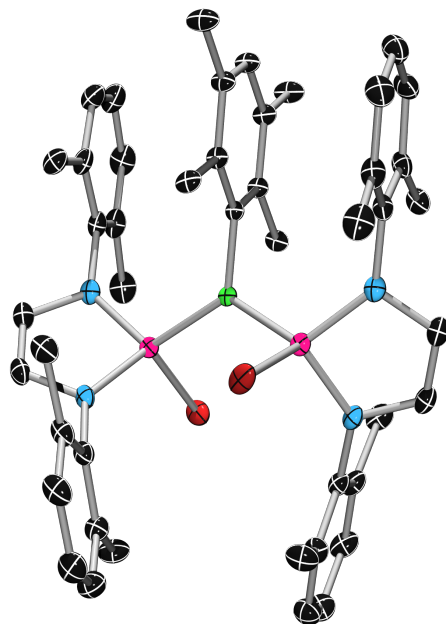


**JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
WÜRZBURG**



**REAKTIVITÄT VON BORANEN GEGENÜBER
HAUPTGRUPPENELEMENT-LEWISBASEN**

UND

**REAKTIVITÄT VON
LANTHANOID- UND ACTINOIDKOMPLEXEN
GEGENÜBER BORANEN**

DISSERTATION

Annika Gackstatter

Würzburg 2017

**JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
WÜRZBURG**

**REAKTIVITÄT VON BORANEN GEGENÜBER
HAUPTGRUPPENELEMENT-LEWISBASEN**

UND

**REAKTIVITÄT VON
LANTHANOID- UND ACTINOIDKOMPLEXEN
GEGENÜBER BORANEN**

DISSERTATION

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

der

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

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

vorgelegt von
Annika Gackstatter
aus Schillingsfürst

Würzburg, 2017

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am 29.03.2017

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig
2. Gutachter: Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig
2. Prüfer: Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum
3. Prüfer: Prof. Dr. Matthias Lehmann

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums: 30.05.2017

Doktorurkunde wurde ausgehändigt am: _____

„Dinge passieren.“

HAUKE KELCH

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

DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei *Prof. Holger Braunschweig* bedanken, der mir die Anfertigung dieser Arbeit in seinem Arbeitskreis ermöglicht hat. Vielen Dank Holger, für dein stets offenes Ohr, dass Du mir die Teilnahme an nationalen und internationalen Tagungen ermöglicht hast und für die idealen Bedingungen im Arbeitskreis. Dein ungebrochenes Interesse an der Forschung war immer wieder Motivation.

Vielen Dank möchte ich auch meiner langjährigen Freundin und Laborkollegin *Dr. Christina Claes* aussprechen. Ich danke Dir für deine Hilfe, die gute Stimmung im Labor und deine Freundschaft, ohne die diese Arbeit nie zustande gekommen wäre. Außerdem danke ich *Dr. Nicole Arnold* für ihre Hilfe mit Kristallstrukturen und die Beratung bei chemischen Fragestellungen. Vor allem aber danke ich Dir für deine Freundschaft und die vielen schönen Abende und Ausflüge!

Meinen ehemaligen und aktuellen Laborkollegen *Dr. Philipp Bissinger, Dr. Alexander Damme, Dr. Thomas Kupfer, Dr. Marc-Andre Legaré, Lukas Englert* und *Andreas Stoy* danke ich für die gute Atmosphäre und die wissenschaftlichen und nicht so wissenschaftlichen Gespräche.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinem Forschungspraktikanten *Thomas Scheller* sowie meinen beiden Bachelorstudenten *Christian Voigt* und *Samuel Nees* für ihre fleißige Unterstützung im Labor und die angenehme Zeit.

Desweiteren bedanke ich mich herzlich bei allen X-minions die mir mit meinen Kristallstrukturen geholfen haben: *Dr. Thomas Kramer, Dr. Christian Hörl, Dr. Alexander Damme, Dr. Nicole Arnold, Dr. Florian Hupp* und *Dr. Thomas Kupfer*. Außerdem danke ich *Dr. William Ewing* und *Dr. Thomas Kupfer* für die Anfertigung der theoretischen Berechnungen. *Hauke Kelch* danke ich für die Messung der UV-Vis-Spektren.

Vielen Dank auch an *Dr. Rüdiger Bertermann* und *Marie-Luise Schäfer* für die Messung von NMRs, insbesondere für die Hilfe mit Tieftemperatur-, ^2D -NMR- und Festkörper-NMR-Messungen.

Weiterhin danke ich *Sascha Stellwag-Konertz* für die rasche Versorgung mit Chemikalien und allerlei nützlichen Utensilien, *Alfred Schertzer* für die Hilfe bei Alltagsproblemen, *Berthold Fertig* für die Anfertigung und Reparatur von Glasgeräten, *Sabine Timmroth* und *Liselotte Michels* für die Messung von Elementaranalysen, *Birgit Vogel*, *Sabine Timmroth* und *Cornelia Walter* für die Hilfe bei der anfallenden Zettelwirtschaft und dem Vertragswesen, *Manfred Reinhart* für die stets schnellen, Labor-rettenden Reparaturen und *Wolfgang Obert* für die professionelle Wartung der Laborgeräte.

Allen ehemaligen und aktuellen Mitarbeitern des *Arbeitskreises Braunschweig* danke ich für die gute Arbeitsatmosphäre, die wissenschaftlichen Diskussionen, die Bereitstellung von Chemikalien und gemeinsame Aktivitäten und Vesperrunden.

Besonderer Dank gilt meinen *Eltern*, die mich stets unterstützt und mir so auch mein Studium ermöglicht haben, und meiner *Schwester und ihrer Familie*, die immer für mich da sind. Meinen *Freunden* danke ich für die gemeinsamen Unternehmungen und die stete Bereitschaft mich, wo immer möglich, zu unterstützen. Danke, dass ihr immer hinter mir steht und an mich glaubt! Bedanken möchte ich mich auch bei *Thomas*, für seine grenzenlose Unterstützung und den unerschütterlichen Glauben an mich und meine Fähigkeiten. Danke für die wundervolle Zeit, die ich mit dir erleben darf!

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

Generation of 1,2-azaboretidines *via* reduction of ADC borane adducts

H. Braunschweig, A. Gackstatter, T. Kupfer, T. Scheller, F. Hupp, N. Arnold and W. C. Ewing

Chem. Sci. **2015**, *6*, 3461-3465.

N-Heterocyclic Silylenes in Boron Chemistry: Facile Formation of Silylboranes and Silaborinines

A. Gackstatter, H. Braunschweig, T. Kupfer, C. Voigt and N. Arnold

Chem. Eur. J. **2016**, *22*, 16415-16419.

Abkürzungsverzeichnis

An	Anthracen	Me	Methyl
atm	Atmosphäre	Mes	2,4,6-Trimethylphenyl
ber.	berechnet	<i>n</i>	<i>normal</i>
br	broad	NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
Bu	Butyl	NHGe	<i>N</i> -heterocyclisches Germlyen
cAAC	cyclisches (Alkyl)(Amino)Carben	NHSi	<i>N</i> -heterocyclisches Silylen
Cp	Cyclopentadienyl	NMR	nuclear magnetic resonance
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl	<i>o</i> -	<i>ortho</i>
Cp [#]	1,2,4- <i>tert</i> butyl- cyclopentadienyl	<i>p</i> -	<i>para</i>
δ	chemische Verschiebung	Ph	Phenyl
d	Dublett	ppm	parts per million
DFT	density functional theory	Pr	Propyl
Dur	2,3,5,6-Tetramethylphenyl	Pyr	Pyridin
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl	q	Quartett
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin	RT	Raumtemperatur
DME	1,2-Dimethoxyethan	s	Singulett
E _{1/2}	Halbstufenpotential	sept.	Septett
EA	Elementaranalyse	SIDipp	<i>N,N</i> -Bis(2,6-diisopropylphenyl)- -4,5-dihydroimidazol-2-yliden
Fur	2-Methylfuryl	SIMes	<i>N,N</i> -Bis(2,4,6-Trimethylphenyl)- 1-4,5-dihydroimidazol-2-yliden
gef.	gefunden	t	Triplett
HOMO	highest occupied molecular orbital	<i>t</i>	<i>tert</i>
<i>i</i>	<i>iso</i>	Ter	2,6-Bis(2,6-dimethylphenyl) phenyl
IDipp	<i>N,N</i> -Bis(2,6-diisopropylphenyl)- imidazol-2-yliden	thf	Tetrahydrofuran
IPr	<i>N,N</i> -Diisopropylimidazol-2- ylidene	Tipp	2,4,6-Triisopropylphenyl
IMe	<i>N,N</i> -Dimethylimidazol-2-yliden	ItBu	<i>N,N</i> -Ditertbutylimidazol-2- ylidene
<i>J</i>	Kopplungskonstante	UV-Vis	ultraviolett-visible
LB	Lewisbase	v br	very broad
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital	VT-NMR	variable temperature NMR
m	Multipllett	Xyl	2,6-Dimethylphenyl
<i>m</i> -	<i>meta</i>		

Verzeichnis nummerierter Verbindungen

- 1 $(iPr_2N)_2C$
- 2 Bis(pyrrolidino)carben
- 3 MesBCl₂
- 4 MesBBr₂
- 5 DurBCl₂
- 6 MesBCl₂•ADC1
- 7 MesBBr₂•ADC1
- 8 DurBCl₂•ADC1
- 9 2-Duryl-[1,2-azaboretidin]
- 10 2-Mesityl-[1,2-azaboretidin]
- 11 *cyclo*-1,5-[Br₂B-CH₂-(HCMe)-NiPr-CN*iPr*₂]
- 12 *Bicyclo*[1,2-azaboretidin]
- 13 *N,N*-diisopropylimidazol-2-ylidene
- 14 MesBBr₂•IPr
- 15 DurBCl₂•IPr
- 16 *n*BuBCl₂
- 17 *n*BuBCl₂•ADC1
- 18 *iPr*BCl₂
- 19 *iPr*BCl₂•ADC1
- 20 2-*iso*Propyl-[1,2-azaboretidin]
- 21 FurBCl₂
- 22 FurBCl₂•ADC1
- 23 2-(2-Methylfuranyl)-[1,2-azaboretidin]
- 24 PhBBr₂
- 25 PhBBr₂•ADC1
- 26 *cyclo*-1,5-[Br(Ph)B-CH₂-(HCMe)-NiPr-CN*iPr*₂]
- 27 1-(Chloro-1-pyrrolidinmethylen)-pyrrolidinium-hexafluorophosphat
- 28 DurBCl₂•ADC2
- 29 MesBCl₂•ADC2
- 30 1,3-Bis(2,6-dimethylphenyl)-1,3-diaza-2-silacyclopent-4-en-2-yliden
- 31 PhBCl₂

- 32 BBr_3
- 33 1,1-Dichlor-2-phenyl-[1,2-silaborinin]
- 34 1,1-Dibrom-2-phenyl-[1,2-silaborinin]
- 35 1,1-Dibrom-2-bromo-[1,2-silaborinin]
- 36 1,3-Di-xylyl-2-bromo-diazaborol
- 37 1,3-Di-xylyl-2-phenyl-diazaborol
- 38 DurBBr_2
- 39 Chloro-[(duryl)(silyl)boran]
- 40 Bromo-[(duryl)(silyl)boran]
- 41 1,1-Dibrom-2-duryl-[1,2-silaborinin]
- 42 1,1-Dichlor-2-duryl-[1,2-silaborinin]
- 43 [Bis(2-chlorosilyl)(durylboran)]
- 44 [Bis(2-bromosilyl)(durylboran)]
- 45 2-Bromo-2-H-1,3-bis(2,6-dimethylphenyl)diazasilol
- 46 Reduktionsverbindung
- 47 Chloro-[(duryl)(silyl)boran]•IPr
- 48 Bromo-[(duryl)(silyl)boran]•IPr
- 49 TerBCl_2
- 50 *N,N*-Bis(*tert*butyl)-1,3-diaza-2-germacyclopent-4-en-2-yliden
- 51 [$\{(t\text{Bu})\text{N}(\text{CH}_2)\}_2\text{GeCl}$][GeCl_3]
- 52 1,3-Di-*t*butyl-2-mesityl-diazaborol
- 53 1,3-Di-*t*butyl-2-duryl-diazaborol
- 54 1,3-Di-*t*butyl-2-phenyl-diazaborol
- 55 (2,4,6-Triisopropylphenyl)dichlorboran
- 56 1,3-Di-*t*butyl-2-Tipp-diazaborol
- 57 1,3-Di-*t*butyl-2-terphenyl-diazaborol
- 58 1,3-Di-xylyl-2-mesityl-diazaborol
- 59 *N,N*-Bis(2,6-dimethylphenyl)-1,3-diaza-2-germacyclopent-4-en-2-yliden
- 60 1,1',2,2'-Tetrachloro-3,3'-bis(aminoboryl)digerman
- 61 *N,N*-Bis(chloro(mesityl)boryl)-*N,N*-bis(xylyl)-ethen-1,2-diamin
- 62 1,3-Di-xylyl-2-duryl-diazaborol
- 63 *N,N*-Bis(chloro(duryl)boryl)-*N,N*-bis(xylyl)-ethen-1,2-diamin
- 64 1,2-Dibromo-3-(iminoboryl)germylen

- 65 1,1-Dibrom-2-duryl-[1,2-germaborinin]
- 66 Bis(*diisopropylamino*)cyclopropenyliden
- 67 *iPr*BCl₂•CPY1
- 68 PhBBr₂•CPY1
- 69 MesBCl₂•CPY1
- 70 [B₂Mes₂•CPY1₂]
- 71 Pyridin
- 72 DurBCl₂•Pyr
- 73 DurBCl₂•DMAP
- 74 PhBBr₂•DMAP
- 75 DMAP
- 76 H₂BN(SiMe₃)₂
- 77 [Cp*₂LaMe₂][Li•tmeda]
- 78 H(Me)BN(SiMe₃)₂
- 79 [Cp*₂Sm]
- 80 [B₂Dur₂•(IMe)₂]
- 81 [B₂Pyrr₂•(IMe)₂]
- 82 *cis*-[(Et₃P)₂Pt{B(Mes)}₂]
- 83 [{Cp(OC)₂Mn}₂BCl]
- 84 [B={Mn(Cp)(CO)₂}₂]⁻
- 85 [{(CHNDipp)₂B}Li(thf)₂]
- 86 [Cp*₂LuMe₂][Li•thf₃]
- 87 H₂BDur
- 88 H₂BTipp
- 89 [Cp*₂Lu(Me){H₃BN(SiMe₃)₂}][Li•thf₃]
- 90 [Cp*₂Lu(Me){H₂(Me)BDur}][Li•thf₃]
- 91 [Cp*₂Lu(Me){H₂(Me)BTipp}][Li•thf₃]
- 92 [Cp*₂LuMe₂][Li(12-Krone-4)₂]
- 93 [Cp*₂Lu(Me){H₃BN(SiMe₃)₂}][Li(12-Krone-4)₂]
- 94 [Cp*₂Lu(Me){H₂B(Me)Dur}][Li(12-Krone-4)₂]
- 95 [Cp*₂ThMe₂]
- 96 [Cp*₂Th(Me){H₃BN(SiMe₃)₂}]
- 97 [Cp*₂Th{H₃BN(SiMe₃)₂}₂]

- 98 $D_2BN(SiMe_3)_2$
- 99 $[Cp^*_2Th\{D_3BN(SiMe_3)_2\}_2]$
- 100 $[Cp^*_2Th\{H_2(Me)BTipp\}_2]$
- 101 $[Cp^*_2Th(Me)\{H_2(Me)BTipp\}]$
- 102 $[Cp^*_2Th\{H_3BN(SiMe_3)_2\}\{H_2(Me)BTipp\}]$
- 103 $[Cp^*_2Th\{H_3BTipp\}_2]$
- 104 *N,N*-Dimethylimidazol-2-yliden
- 105 $H_2BN(SiMe_3)_2 \cdot IMe$
- 106 $[Cp^*_2ThH_2]$
- 107 $[Cp^{\#}_2ThMe_2]$
- 108 $[Cp^{\#}_2Th(H)\{H_3BN(SiMe_3)_2\}]$
- 109 $[Cp^{\#}_2Th(Me)\{H_2(Me)BTipp\}]$
- 110 $H(Me)BTipp$
- 111 Me_2BTipp
- 112 $[Cp^*_2Th\{CH_2C(CH_3)_3\}_2]$
- 113 $H\{CH_2C(CH_3)_3\}BN(SiMe_3)_2$
- 114 $[Cp^*_2Th\{H_2(CH_2C(CH_3)_3)BTipp\}_2]$

INHALTSVERZEICHNIS

TEIL 1	2
Reaktivität von Boranen gegenüber Hauptgruppenelement-Lewisbasen	2
I Einleitung	3
II Ergebnisse und Diskussion	11
1 Acyclische Diaminocarbone (ADC).....	11
1.1 Bis(<i>diisopropylamino</i>)carben (ADC1).....	11
1.1.1 Darstellung der Addukte MesBCl ₂ •ADC1 (6), MesBBr ₂ •ADC1 (7) und DurBCl ₂ •ADC1 (8) 12	
1.1.2 Reduktion der ADC-Addukte – 4-Ringsysteme und Mechanismus.....	13
1.1.3 Umlagerung von MesBBr ₂ •ADC1 (7) und Reduktion	17
1.1.4 Darstellung von MesBBr ₂ •IPr (14) und DurBCl ₂ •IPr (15) und Vergleich der Addukte	20
1.1.5 Versuche zur Darstellung und Reduktion weiterer ADC1-Addukte	21
1.2 Bis(<i>pyrrolidino</i>)carben (ADC2) – Darstellung von DurBCl ₂ •ADC2 (28) und MesBCl ₂ •ADC2 (29) und Reduktionsversuche.....	24
2 Silylene	27
2.1 Silaborinine.....	27
2.1.1 Darstellung der Silaborinine durch Umsetzung von NHSi1 mit PhBCl ₂ (31), PhBBr ₂ (24) und BBr ₃ (32).....	27
2.1.2 Reaktivität der Silaborinine – Reduktion und Versuche zur Adduktbildung	29
2.2 Silylborane.....	30
2.2.1 Synthese durch Umsetzung von DurBCl ₂ (5) und DurBBr ₂ (38) mit NHSi1.....	30
2.2.2 Umwandlung der Silylborane in die entsprechenden Silaborinine.....	36
2.2.3 Darstellung der Bis(silyl)borane.....	37
2.2.4 Reduktion der Silyl- und Bis(silyl)borane – C–H-Aktivierung.....	39
2.2.5 Darstellung von Addukten der Silylborane und deren Reduktionsverhalten	41
2.3 Umsetzung von NHSi1 mit TerBCl ₂ (49).....	43
3 Germylene	45
3.1 Umsetzung von NHGe1 mit verschiedenen Boranen.....	45
3.2 Reaktivität von NHGe2 gegenüber verschiedenen ArBX ₂	47
3.2.1 Reaktion von NHGe2 mit PhBCl ₂ (31).....	47
3.2.2 Umsetzung mit MesBCl ₂ (3).....	48
3.2.3 Umsetzung mit DurBCl ₂ (5)	50
3.2.4 Reaktion mit DurBBr ₂ (38).....	52
4 Weitere Hauptgruppenelement-Lewisbasen.....	55
4.1 Cyclopropenyliden.....	55

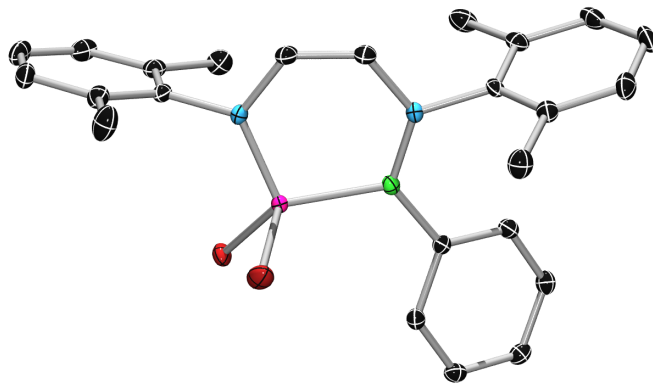
4.1.1	Darstellung von Boran-CPY-Addukten.....	55
4.1.2	Reduktionsversuche.....	56
4.2	Darstellung und Reaktivität von Pyridin- und DMAP-Addukten.....	58
III	Zusammenfassung.....	61
IV	Summary.....	69
V	Experimenteller Teil.....	75
1	Acyclische Diaminocarbene (ADC).....	77
1.1	Bis(<i>diisopropylamino</i>)carben (ADC1).....	77
1.1.1	Darstellung von MesBCl ₂ •ADC1 (6), MesBBr ₂ •ADC1 (7) und DurBCl ₂ •ADC1 (8).....	77
1.1.2	Darstellung der 1,2-Azaboretidine.....	78
1.1.3	Umlagerung von MesBBr ₂ •ADC1 (7) und Reduktionsversuche.....	79
1.1.4	Darstellung von MesBBr ₂ •IPr (14) und DurBCl ₂ •IPr (15).....	80
1.1.5	Versuche zur Darstellung und Reduktion weiterer ADC1-Boran-Addukte.....	81
1.2	Bis(<i>pyrrolidino</i>)carben (ADC2).....	83
1.2.1	Darstellung von DurBCl ₂ •ADC2 (28) und MesBCl ₂ •ADC2 (29).....	83
1.2.2	Reduktionsversuche.....	84
2	Silylene.....	85
2.1	Silaborinine.....	85
2.1.1	Darstellung der Silaborinine.....	85
2.1.2	Versuche zur Reduktion und Adduktbildung.....	86
2.2	Silylborane.....	87
2.2.1	Darstellung der Silylborane.....	87
2.2.2	Umwandlung von 39 zum Silaborinin 42.....	88
2.2.3	Reduktionsversuche und Adduktbildung.....	89
2.3	Bis(<i>silyl</i>)borane.....	90
2.3.1	Darstellung der Bis(<i>silyl</i>)borane.....	90
2.3.2	Adduktbildung und Reduktionsversuche.....	91
2.4	Umsetzung von NHSi1 mit TerBCl ₂ (49).....	92
3	Germylene.....	93
3.1	NHGe1.....	93
3.2	NHGe2.....	94
3.2.1	Darstellung von 2-Phenyl-diazaborol (37).....	94
3.2.2	Umsetzung mit MesBCl ₂ (3).....	95
3.2.3	Umsetzung mit DurBCl ₂ (5).....	95
3.2.4	Umsetzung mit DurBBr ₂ (38).....	95
4	Weitere Hauptgruppenelement-Lewisbasen.....	97
4.1	CPY.....	97
4.1.1	Darstellung der Addukte.....	97
4.1.2	Reduktionsversuche.....	98

4.2	Stickstoff-basierte Lewisbasen	98
4.2.1	Darstellung der Addukte	98
4.2.2	Reduktionsversuche	99
TEIL 2		103
Reaktivität von Lanthanoid- und Actinoidkomplexen gegenüber Boranen.....		103
I	Einleitung	105
II	Ergebnisse und Diskussionen.....	109
1	Darstellung von borhaltigen Lanthanoidkomplexen	109
1.1	Umsetzung von $[\text{Cp}^*_2\text{LaMe}_2]\text{Li}\cdot\text{tmeda}$ (77) mit $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (76)	109
1.2	Reaktionen von $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}]$ (79) mit borbasierten Verbindungen	110
1.3	Darstellung von Lutetiumboratkomplexen.....	112
1.3.1	Reaktion von $[\text{Cp}^*_2\text{LuMe}_2]\text{Li}\cdot\text{thf}_3$ (86) mit $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (76), H_2BDur (87) und H_2BTipp (88)	112
1.3.2	Umsetzung von $[\text{Cp}^*_2\text{LuMe}_2][\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2]$ (92) zu Boratkomplexen.....	114
2	Thoriumboratkomplexe	117
2.1	Reaktivität von $[\text{Cp}^*_2\text{ThMe}_2]$ (95) gegenüber verschiedenen Boranen	117
2.1.1	Darstellung von $[\text{Cp}^*_2\text{Th}(\text{Me})\{\text{H}_3\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (96), $[\text{Cp}^*_2\text{Th}\{\text{H}_3\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (97) und Deuterierungsversuche	117
2.1.2	Darstellung von $[\text{Cp}^*_2\text{Th}\{\text{H}_2(\text{Me})\text{BTipp}\}_2]$ (100)	120
2.1.3	Reaktivität der Boratkomplexe	122
2.2	Reaktivität von $[\text{Cp}^{\#}_2\text{ThMe}_2]$ (107) gegenüber verschiedenen Boranen	124
2.2.1	Darstellung von $[\text{Cp}^{\#}_2\text{Th}(\text{H})\{\text{H}_3\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (108).....	124
2.2.2	Synthese von $[\text{Cp}^{\#}_2\text{Th}(\text{Me})\{\text{H}_2(\text{Me})\text{BTipp}\}]$ (109).....	126
2.3	Mechanistische Überlegungen.....	128
2.4	Umsetzungen von $[\text{Cp}^*_2\text{Th}\{\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3\}_2]$ (112) mit Boranen	130
III	Zusammenfassung.....	133
IV	Summary	137
V	Experimenteller Teil	141
1	Lanthanoidkomplexe	142
1.1	Umsetzung von $[\text{Cp}^*_2\text{LaMe}_2]\text{Li}\cdot\text{tmeda}$ (77) mit $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (76).....	142
1.2	Umsetzung von $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}]$ (79) mit borbasierten Verbindungen	142
1.3	Lutetiumboratkomplexe.....	144
1.3.1	Umsetzungen von $[\text{Cp}^*_2\text{LuMe}_2]\text{Li}\cdot\text{thf}_3$ (86) mit verschiedenen Boranen.....	144
1.3.2	Umsetzungen von $[\text{Cp}^*_2\text{LuMe}_2][\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2]$ (92) mit $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (76)	145
2	Thoriumkomplexe	146
2.1	Reaktivität von $[\text{Cp}^*_2\text{ThMe}_2]$ (95) gegenüber verschiedenen Boranen	146
2.1.1	Umsetzungen mit $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (76).....	146
2.1.2	Umsetzungen mit H_2BTipp (88).....	147

2.1.3	Reaktivität der erhaltenen Boratkomplexe	148
2.2	Reaktivität von $[\text{Cp}^{\#}_2\text{ThMe}_2]$ (107) gegenüber verschiedenen Boranen	149
2.2.1	Umsetzung mit $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (76)	149
2.2.2	Umsetzungen mit H_2BTipp (88)	149
2.3	Reaktivität von $[\text{Cp}^*_2\text{Th}\{\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3\}_2]$ (112) gegenüber verschiedenen Boranen	151
2.3.1	Umsetzungen mit $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (76)	151
2.3.2	Umsetzung mit H_2BTipp (88)	151
VI	Literaturverzeichnis	153
Anhang	159
1	Quantenchemische Methoden	159
1.1	Mechanistische DFT-Studien zur Bildung von 9	159
1.2	Mechanistische DFT-Studien relevant zur Bildung der Silylborane (39,40) und Silaborinine (33,34,41,42) sowie TD-DFT-Studien an 39 und 40	159
2	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse	165
2.1	Allgemeine Ausführungen	165
2.2	Daten und Parameter der Molekülstrukturbestimmung	166

TEIL 1

Reaktivität von Boranen gegenüber Hauptgruppenelement-Lewisbasen



I Einleitung

Die Verbindungsklasse der Mono- und Diborane stellt ein wichtiges und intensiv erforschtes Gebiet innerhalb der Hauptgruppenelementchemie dar. Allgemein weisen diese Verbindungen aufgrund ihres Elektronenmangels eine sehr hohe Reaktivität auf. Eine weit verbreitete Methode zur Stabilisierung von Boranen ist die Koordination durch Lewisbasen. Hierbei dient die Lewisbase als zwei-Elektronen-Donor und liefert beide für die Bindung benötigten Elektronen, welche vom unbesetzten p_z -Orbital des Bors unter Ausbildung einer dativen Bindung aufgenommen werden (Abbildung 1). Dieser Vorgang geht mit einer Veränderung der Hybridisierung des Boratoms von sp^2 zu sp^3 einher, weshalb so gebildete Lewisbasen-Boran-Addukte üblicherweise in tetraedrischer Form vorliegen.

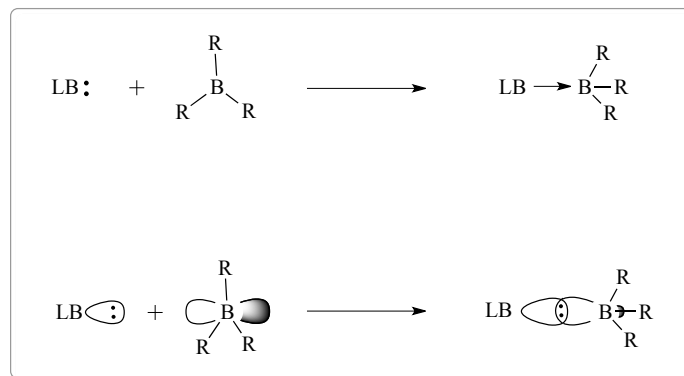


Abbildung 1: Bildung eines Lewisbasen-Boran-Addukts durch Ausbildung einer dativen Bindung.

Derartige Boran-Addukte mit Aminen als Lewisbasen sind bereits seit 1809 durch die Synthese von $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$ durch *Gay-Lussac* bekannt.^[1] Bis heute wurden diese Spezies detailliert untersucht und haben zahlreiche Anwendungen in Polymerisationsreaktionen, der organischen Synthese, in medizinischen Prozessen und der Übergangsmetallchemie gefunden. Eine Sonderstellung nehmen Verbindungen des Typs $\text{NH}_{3-x}\text{R}_{0+x}\text{BH}_{3-x}\text{R}_{0+x}$ ein, welche sich hervorragend als chemische Wasserstoffspeicher eignen und dementsprechend gut untersucht sind.^[2]

Eine weitere wichtige Gruppe dieses Verbindungstyps sind Phosphan-Boran-Addukte wie $\text{H}_3\text{P}\cdot\text{BCl}_3$ ^[3] und $\text{H}_3\text{P}\cdot\text{BH}_3$ ^[4], welche bereits Ende des 19ten Jahrhunderts bzw. Mitte des 20ten Jahrhunderts verwirklicht werden konnten. Nachfolgende Studien haben zudem gezeigt, dass

die Stärke der dativen Bindung durch Verwendung von alkylierten Phosphanen deutlich gesteigert werden kann, was auf eine höhere Elektronendichte am Phosphorzentrum durch den +I-Effekt der Alkylgruppen zurückzuführen ist.^[5] Anwendung finden Phosphan-Boran-Addukte vor allem in der Übergangsmetallchemie und der Synthese substituierter Phosphane.

Mit der Synthese und Charakterisierung des ersten stabilen *N*-heterocyclischen Carbens (NHC) 1991 durch *Arduengo* verlagerte sich der Forschungsschwerpunkt jedoch zunehmend auf die entsprechenden Carben-Boran-Addukte.^[6] Vor allem cyclische Carbene haben sich seither als vielfältig einsetzbare Liganden bewährt. Während zu Beginn noch sterisch sehr anspruchsvolle Adamantylgruppen als *N*-Substituenten zur Stabilisierung benötigt wurden, konnten in den folgenden Jahren eine große Anzahl an verschiedenen *N*-heterocyclischen Carbenen mit diversen Substituenten,^[7] Sättigungsgrad^[8] und Ringgrößen^[9] synthetisiert werden. Darüber hinaus sind heute auch noch weitere Klassen cyclischer Carbene, wie die sogenannten abnormalen Carbene oder Carbene mit anderen Heteroatomen bekannt.^[10]

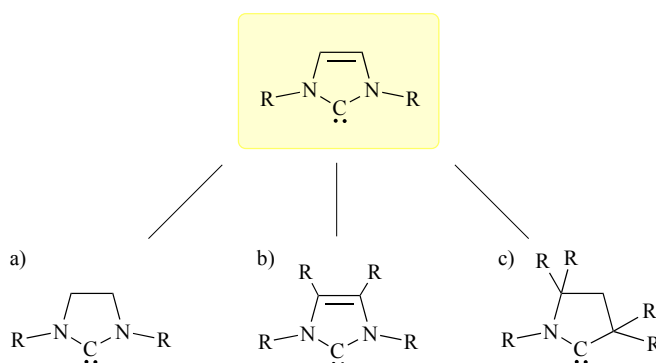


Abbildung 2: Archetyp des NHC und wichtigste Untergruppen: a) gesättigte NHC, b) Rückgrat-substituierte NHC, c) cyclische Alkyl-Amino-Carbene (cAAC).

Trotz dieser großen Vielfalt befassen sich die meisten Studien mit den drei wichtigsten Vertretern der cyclischen Carbene, den gesättigten und ungesättigten Fünfring-NHC und den sogenannten cyclischen Alkyl-Amino-Carbenen (cAAC) (Abbildung 2).

Derartige Lewisbasen haben sich zur Stabilisierung von Boranen schnell als besonders geeignet erwiesen. So berichtete die Arbeitsgruppe um *Kuhn* bereits zwei Jahre nach der Veröffentlichung des ersten stabilen NHC's über die Darstellung von NHC-Boran-Addukten durch die direkte Umsetzung von IMe^{Me} mit $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ bzw. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$.^[11] Ein erstes Highlight auf diesem Gebiet gelang *Robinson* 2007 mit der Realisierung des ersten NHC-stabilisierten Diborens. In dieser Arbeit konnte eindrucksvoll gezeigt werden, dass durch die

Anwesenheit eines NHC's die Reduktionsprodukte von BBr_3 stabilisiert werden, wodurch erstmals ein stabiles neutrales B-B-Doppelbindungssystem isoliert werden konnte.^[12] Diese Reaktivität konnte durch den Einsatz eines divergenten NHC und der Bildung des entsprechenden Diborens repliziert werden.^[13] In den folgenden Jahren offenbarte sich das Potential cyclischer Carbene, ungewöhnliche Verbindungsarten und labile Reduktionsprodukte zu stabilisieren, in einer Vielzahl von Veröffentlichungen. So konnten in den letzten Jahrzehnten durch Reduktion von Boran-Addukten zahlreiche hochreaktive, niedervalente Borverbindungen generiert werden. Einer Forschungsgruppe um *Curran* und *Fensterbank* gelang beispielsweise erstmals die Realisierung eines NHC-stabilisierten Borylanions, welches *via* Abfangreaktionen mit verschiedenen Elektrophilen nachgewiesen wurde.^[14] Im Rahmen einer Studie zum Reduktionsverhalten von $\text{IME}\cdot\text{BHCl}_2$ konnte die Arbeitsgruppe *Braunschweig* belegen, dass durch Reduktion mit Natriumnaphthalid vermutlich zunächst ein hochreaktives Borylen entsteht, welches direkt eine [2+1]-Cycloaddition mit dem Naphthalin eingeht (Abbildung 3).^[15] Eine weitere Möglichkeit zur Stabilisierung einer Borylenzwischenstufe wurde von *Robinson* bei der Reduktion von $\text{IDipp}\cdot\text{BCl}_2\text{NiPr}_2$ beobachtet, welche mit der C-H-Insertion des Borzentrums in eine der C-H-Bindungen des N-gebundenen NHC-Substituenten verbunden war. Eine Variation des NHC-Boran-Addukts zu $\text{IPr}^{\text{Me}}\cdot\text{BPhCl}_2$ resultierte hingegen in der Bildung eines NHC-stabilisierten Diborans durch reduktive Kupplung und H-Abstraktion aus dem Lösungsmittel (Abbildung 3).^[16]

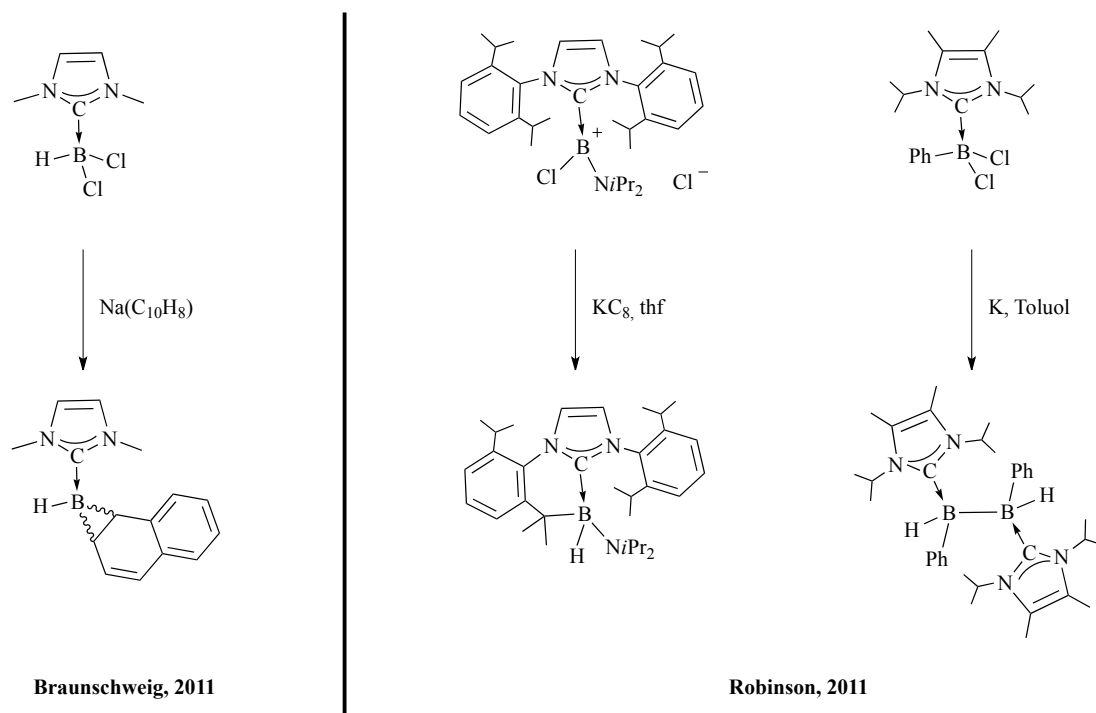


Abbildung 3: Ausgewählte Studien zum Reduktionsverhalten von NHC-Boran-Addukten (2011).

Noch im gleichen Jahr wurde in der Arbeitsgruppe um *Braunschweig* die Übertragbarkeit dieses Reaktivitätsmusters auf Diborane untersucht. Die Umsetzung von $B_2Mes_2Cl_2$ mit SIMes führte hierbei zunächst über eine Umlagerung zum asymmetrischen 1,1-Dichloro-2,2-dimesityldiboran-NHC-Addukt, dessen Reduktion mit KC_8 ähnlich wie bei *Robinson* mit einer C-H-Insertion des intermediär generierten Borylenfragments in eine Methylgruppe eines N-gebundenen Mesityl-Substituenten verbunden war. Gleichzeitig wurde auch über die Umsetzung von *ItBu* mit BBr_3 berichtet, welche mit einer spontanen HBr-Eliminierung gefolgt von einer Ringschlussreaktion einhergeht.^[17]

Aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse mit den NHC widmete sich die Arbeitsgruppe um *Bertrand* im Detail der Synthese und Reaktivität von cAAC-Boran-Addukten. Durch Reduktion von $cAAC \cdot BHCl_2$ gelang ihnen erstmals die Erzeugung und vollständige Charakterisierung eines stabilisierten, isolierbaren B-H-Borylens (Abbildung 4).^[18]

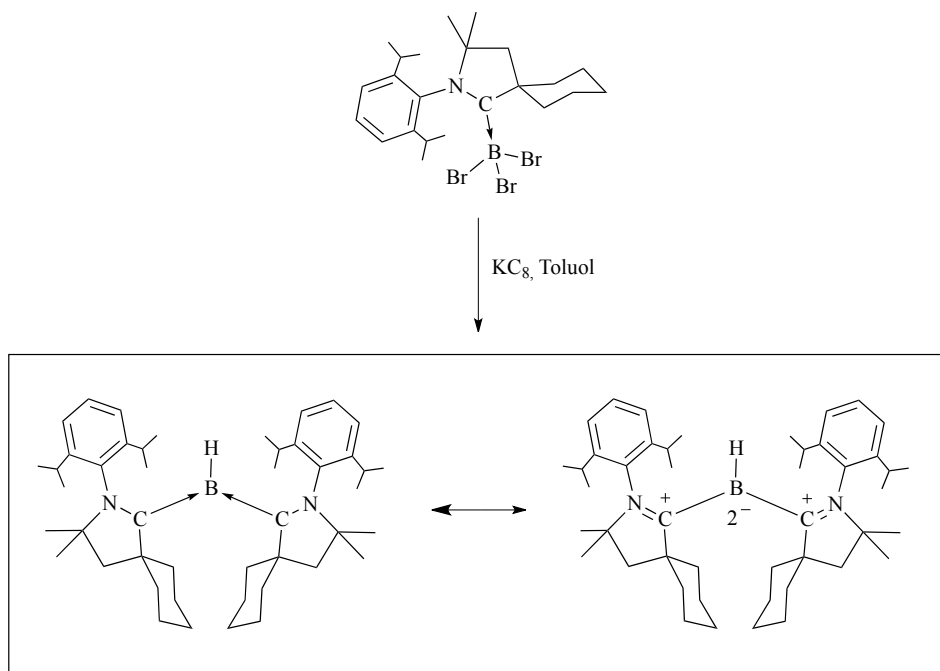


Abbildung 4: Darstellung eines cAAC-stabilisierten Borylens durch die Arbeitsgruppe um *Bertrand*.

Eine selektive Methode zur Darstellung neutraler NHC-stabilsierter Diborene wurde 2012 von *Braunschweig* und Mitarbeitern vorgestellt, wodurch eine detaillierte Untersuchung deren Reaktivität und elektrochemischen Eigenschaften ermöglicht wurde. Durch die Verwendung von Dihalogenboranen $ArBX_2$ und dem sterisch wenig anspruchsvollen IMe konnte eine H-Abstraktion aus dem Lösungsmittel bei Reduktion der resultierenden NHC-Boran-Addukte

vermieden werden, wodurch Diborene in guten Ausbeuten erhalten wurden.^[19] Nur kurze Zeit später gelang auf analoge Weise auch die Darstellung der ersten stabilen Verbindung mit einer Bor-Bor-Dreifachbindung. Im Gegensatz zur Synthese der Diborene wurde hier von einem NHC-stabilisierten Diboran(4) ausgegangen, dessen Reduktion zunächst zur Bildung eines isolierbaren, Brom-substituierten Diborens führt, welches anschließend zum Diborin weiterreduziert werden konnte. Neben der Isolierung des ersten stabilen Diborins stellte dabei auch die Synthese eines Diborens ausgehend von einem Diboran-NHC-Addukt ein Novum dar.^[20]

Zeitgleich wurde der Einfluss der Lewisbase auf die beobachteten Reaktionsmuster untersucht. Eine Umsetzung von $B_2Mes_2Br_2$ mit verschiedenen Alkylphosphanen der Form PR_3 führte hierbei anders als die Umsetzung mit SIMes nur zum Teil zu einer 1,2-Arylmigration, welche zudem eine starke Abhängigkeit vom sterischen Anspruch der Alkylreste R am Phosphan zeigte. Während bei sterisch abgeschirmten Phosphanen ($PMeCy_2$) das umgelagerte sp^2 - sp^3 -Diboran **B** bevorzugt gebildet wird, führt das kleinere Phosphan PEt_3 überwiegend zu einer nicht umgelagerten Struktur **A** (Abbildung 5).

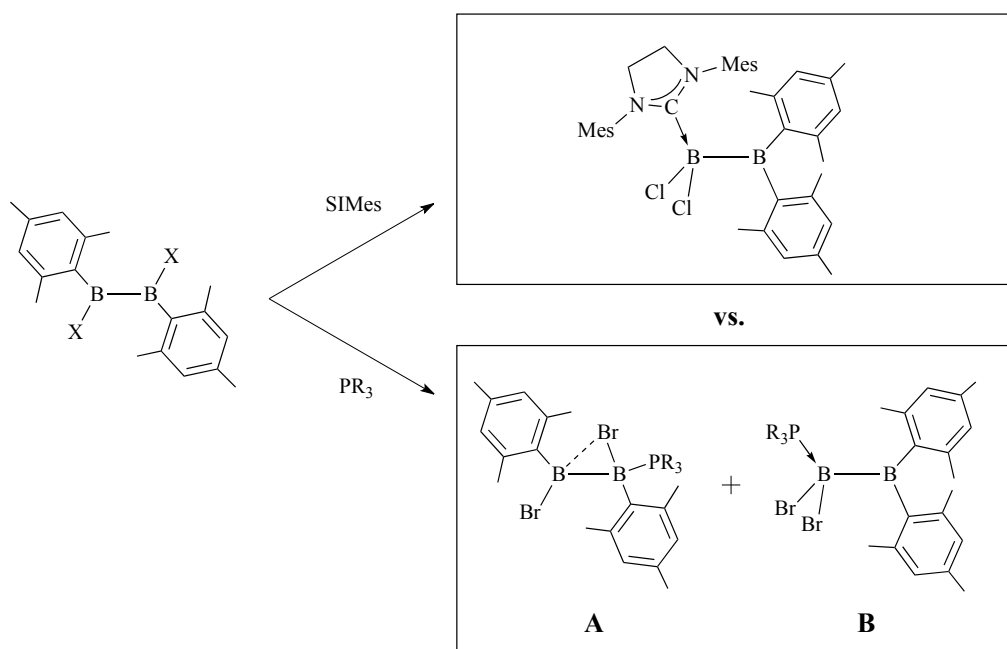


Abbildung 5: Umsetzung von Dihalogen-diaryl-diboranen mit verschiedenen Lewisbasen.

Besonders erwähnenswert ist hierbei die Anwesenheit einer B-Br-B-Brücke bei den sp^2 - sp^3 -Diboranen vom Typ **A**, welche somit als isolierbare Vertreter von üblicherweise intermediär auftretenden Zwischenstufen Einblick in den Mechanismus von Halogenaustauschreaktionen

zwischen Boratomen bieten.^[21] Unabhängig von der Natur der Lewisbase wird bei Diboranen in beiden Fällen lediglich die Koordination eines Äquivalents der Base beobachtet. Die Darstellung des ersten Phosphan-stabilisierten Diborens gelingt jedoch durch die Reduktion von $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Br}_2$ in Anwesenheit eines weiteren Äquivalents an PEt_3 . Während die Strukturparameter des erhaltenen Diborens nur geringfügig von der Lewisbase abhängen und vergleichbar mit denen bekannter NHC-stabilsierter Diborene sind, offenbaren sich die elektronischen Unterschiede in einer Hochfeldverschiebung des Borsignals zu $\delta = 16.3$ ppm (vgl.: $\text{B}_2\text{Dur}_2\text{IME}_2$: $\delta = 24.7$ ppm, $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{IME}_2$: $\delta = 24.1$ ppm).^[22] Dementsprechend hat auch der Übergang von Bor-gebundenen Arylresten zu heteroaromatischen Substituenten starken Einfluss auf die Struktur und Reaktivität der entsprechenden Diborene. So führt die Reduktion von Furanyl- bzw. Thienyl-substituierten NHC-Boran-Addukten zur Bildung von Diboranen, welche die Besonderheit einer coplanaren Anordnung der Heteroaromaten zur Bor-Bor-Doppelbindung aufweisen. Aufgrund der daraus resultierenden höheren π -Elektronendichte an der B-B-Doppelbindung sind diese Diborene deutlich reaktiver als die NHC- bzw. Phosphan-stabilisierten Analoga.^[23]

Durch Verwendung von cAAC-Boran-Addukten wurde 2014 erneut der Einfluss der Lewisbase auf den Reduktionsverlauf, sowie die strukturellen und chemischen Eigenschaften der erhaltenen Reduktionsprodukte verdeutlicht. So führt die Reduktion von $\text{cAAC}\cdot\text{BDurCl}_2$ nicht zu einem Diboran, sondern zum ersten stabilen und isolierbaren Bor-zentrierten, neutralen Radikal, welches isoliert und vollständig charakterisiert werden konnte.^[24] Vergleichbare NHC-stabilisierte Systeme wurden bereits von *Lacote* und *Curran* studiert, erwiesen sich jedoch nicht als langlebig.^[25]

Auch die Umsetzung von $\text{cAAC}_2\cdot\text{B}_2\text{Br}_4$ mit Natriumnaphtalid lieferte im Gegensatz zur Reduktion von $\text{IDipp}\cdot\text{B}_2\text{Br}_4$ kein Diboran, sondern eine cumulenartige Verbindung mit einer Bor-Bor-Bindungslänge von $1.489(2)$ Å, welche im Bereich zwischen der des NHC-stabilisierten Diborins ($1.449(3)$ Å)^[20] und denen der entsprechenden Diborene ($1.561(18)$ – $1.593(5)$ Å)^[12, 19, 22-23] liegt.^[26] Diese Befunde sind vor allem auf die elektronischen Unterschiede zwischen NHC und cAAC zurückzuführen. Die Kombination aus starken σ -Donor- und sehr guten π -Akzeptoreigenschaften des cAAC-Liganden ist mit einer Delokalisierung der Elektronendichte über die Bor-Bor-Doppelbindung hinaus verbunden, was zum einen in einem größeren B-B-Abstand resultiert und zudem neuartige, interessante Reaktivitäten ermöglicht.^[27] Durch Verwendung von SIDipp , welches im Vergleich zu IDipp

ein gesättigtes Rückgrat aufweist, konnte zudem demonstriert werden, dass die elektronischen Eigenschaften von B-B-Mehrfachbindungssystemen gezielt durch Anpassung der π -Akzeptoreigenschaften der Lewisbase beeinflusst werden kann. Durch Reduktion von $\text{SIDipp}_2 \cdot \text{B}_2\text{Br}_4$ konnte so eine Spezies generiert werden, deren Bindungscharakter zwischen dem Diborin $\text{B}_2 \cdot \text{IDipp}_2$ und dem Boracumulen $\text{B}_2 \cdot \text{cAAC}_2$ liegt. Die Delokalisierung der π -Elektronen ist hierbei in $\text{B}_2 \cdot \text{SIDipp}_2$ nicht so stark ausgeprägt wie im Boracumulen $\text{B}_2 \cdot \text{cAAC}_2$, wobei die B-C-Bindungen dennoch einen gewissen Doppelbindungscharakter aufweisen, was durch den Bor-Bor-Abstand von 1.465(2) Å veranschaulicht wird (vgl.: $\text{B}_2 \cdot \text{IDipp}_2$: 1.449(3) Å, $\text{B}_2 \cdot \text{cAAC}_2$: 1.489(2) Å).^[28]

Auch bei den Diborenen ist eine gezielte Beeinflussung der elektronischen Eigenschaften des B-B-Mehrfachbindungssystems durch Variation von Lewisbase und Liganden realisiert worden. So stellt das IPr-stabilisierte Diboren $\text{B}_2 i\text{Pr}_2 \cdot \text{IPr}_2$ im Vergleich zu $\text{B}_2 \text{Dur}_2 \cdot \text{IMe}_2$ ($E_{1/2} = 1.55 \text{ V}$) und $\text{B}_2 \text{Mes}_2 \cdot (\text{PEt}_3)_2$ ($E_{1/2} = 1.05 \text{ V}$) ein außergewöhnlich starkes Reduktionsmittel dar ($E_{1/2} = 1.95 \text{ V}$), was auf die starken σ -Donoreigenschaften von IPr in Kombination mit dem Übergang von Aryl- zu Alkyl-Substituenten am Borzentrum zurückzuführen ist (Abbildung 6).^[29]

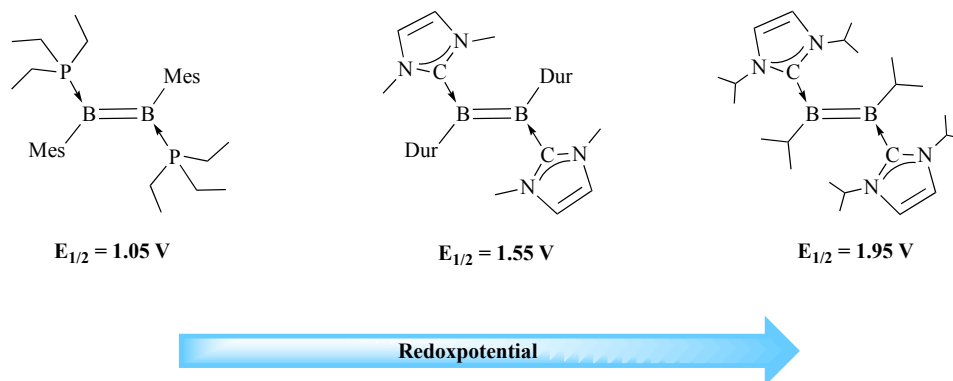


Abbildung 6: Abhängigkeit der elektronischen Eigenschaften von Diborenen von Substitutionsmuster des Borzentrums und der Natur der Lewisbase.

Durch Verwendung der zweizähligen Lewisbasen Bis(dimethylphosphino)ethan (dmpe) bzw. Bis(diphenylphosphino)methan (dppm) konnten 2015 erstmals cyclische Diborene dargestellt werden, welche im Gegensatz zu allen vorher bekannten Diborenen eine cis-Konfiguration aufweisen. Im Rahmen dieser Studien konnte auch gezeigt werden, dass die Ringgröße entscheidenden Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der Diborene hat.^[30]

II Ergebnisse und Diskussion

Durch die Verwendung verschiedener Lewisbasen, insbesondere NHC und cAAC, zur Stabilisierung reaktiver Spezies konnten in den letzten Jahren bedeutende Fortschritte in der Hauptgruppenelementchemie verzeichnet werden. Hierbei zeigte sich auch, dass die strukturellen und elektronischen Eigenschaften der Lewisbase erheblichen Einfluss auf die Stabilität und Reaktivität der neu erhaltenen Verbindungsklassen haben. Aus diesem Grund wird im Rahmen dieser Arbeit vor allem das Verhalten unkonventioneller Lewisbasen in der Borchemie untersucht. Neben acyclischen Carbenen kommen hierfür auch die schwereren Homologen der NHC, die sogenannten *N*-heterocyclischen Silylene (NHSi) und Germylene (NHGe) zur Stabilisierung diverser elektronenarmer Borane zum Einsatz.

1 Acyclische Diaminocarbene (ADC)

Obwohl die Darstellung des ersten stabilen acyclischen Carbens der Arbeitsgruppe um *Alders* bereits 1996, also kurz nach der Veröffentlichung des ersten NHC, in Form des Diaminocarbens (*i*Pr₂N)₂C (**1**) gelang,^[31] ist diese Gruppe von Carbenen vergleichsweise nur wenig untersucht. Der wichtigste Anwendungsbereich acyclischer Diaminocarbene (ADC) ist bislang in der Übergangsmetall-vermittelten Katalyse, wo sie als starke σ -Donorliganden Verwendung finden.^[32] Andere Einsatzgebiete sind hingegen eher selten und beschränken sich auf die Aktivierung kleiner Moleküle,^[33] Kupplungsreaktionen^[32], 34] sowie die Untersuchung von Zersetzungsreaktionen.^[35] Durch Umsetzung mit Dihalogenboranen wird im Folgenden die Fähigkeit von ADC zur Adduktbildung sowie die Reaktivität der entsprechenden Addukte erforscht.

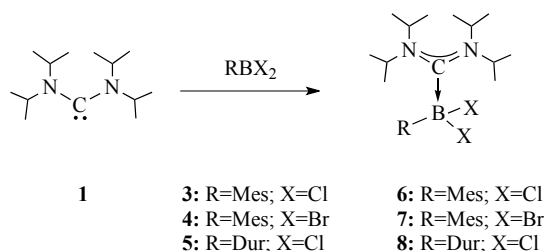
1.1 Bis(*diisopropylamino*)carben (ADC1)

Als erster Vertreter für diesbezügliche Versuche kommt das Bis(*diisopropylamino*)carben (ADC1, **1**) zum Einsatz, da es aufgrund des problemlosen experimentellen Zugangs und dessen hoher Stabilität eine entsprechend einfache Handhabung bietet.^[31] Die Kombination aus relativ großem N–C–N-Winkel (121.0(5)°) und den sterisch anspruchsvollen *i*Pr-Resten gewährleistet eine flexible Abschirmung des Reaktionszentrums und ermöglicht somit vielfältige Ansätze zur Stabilisierung reaktiver Reaktionsprodukte. Im Vergleich zu den

entsprechenden NHC weisen ADC zudem eine höhere σ -Donorfähigkeit und Basizität auf und können sich durch das fehlende Rückgrat deutlich flexibler den sterischen Wechselwirkungen der Umgebung anpassen. Zahlreiche Studien mit NHC- und cAAC-Lewisbasen haben eindrucksvoll demonstriert, dass derartige elektronische und strukturelle Unterschiede enormen Einfluss auf die Art der Reaktionsprodukte und deren Reaktivität haben können. Dementsprechend lässt auch die Verwendung von ADC als Lewisbasen neue und interessante Reaktivitätsmuster erwarten.

1.1.1 Darstellung der Addukte MesBCl₂•ADC1 (**6**), MesBBr₂•ADC1 (**7**) und DurBCl₂•ADC1 (**8**)

Der Forschungsschwerpunkt dieser Arbeit liegt insbesondere auf der Generierung und Stabilisierung niedervalenter Borverbindungen ausgehend von geeigneten Dihalogenboran-Lewisbasen-Addukten, welche in vorangegangenen Studien bereits ein großes Potential als Ausgangsverbindungen für Reduktionsversuche erkennen ließen.



Schema 1: Darstellung der ADC1-Addukte.

Die Darstellung der Dihalogenboran-ADC1-Addukte **6-8** gelingt hierbei nahezu quantitativ in Anlehnung an bereits bekannte Synthesemethoden vergleichbarer Boran-Carben-Addukte (Schema 1). Durch Umsetzung der entsprechenden Dihalogenarylborene **3-5** in Benzol (**3, 5**) bzw. Pentan (**4**) mit einem Äquivalent ADC1 werden die Addukte **6-8** in Ausbeuten zwischen 92 und 97 % erhalten. Die eindeutige Charakterisierung erfolgt *via* CHN-Analyse und NMR-Spektroskopie, wobei die beobachteten ¹¹B-NMR-Verschiebungen im typischen Bereich für Boran-Carben-Addukte aufgefunden werden (**6**: $\delta = 4.5$; **7**: $\delta = -1.3$; **8**: $\delta = 4.8$ ppm). Die Molekülstrukturen von **6** und **8** können zusätzlich im Festkörper durch Kristallstrukturanalysen bestätigt werden (Abbildung 7). Die metrischen Parameter beider Verbindungen zeigen keine großen Auffälligkeiten und sind vergleichbar zu denen entsprechender NHC-Addukte.^[19, 29] Anzumerken ist lediglich der im Vergleich zum freien ADC1 (121.0(5)°) verringerte N–C–N-Winkel in beiden Molekülen (**6**: 116.6(3)°;

8: $117.0(2)^\circ$), was neben den sterischen vermutlich auch auf elektronische Wechselwirkungen zurückzuführen ist.

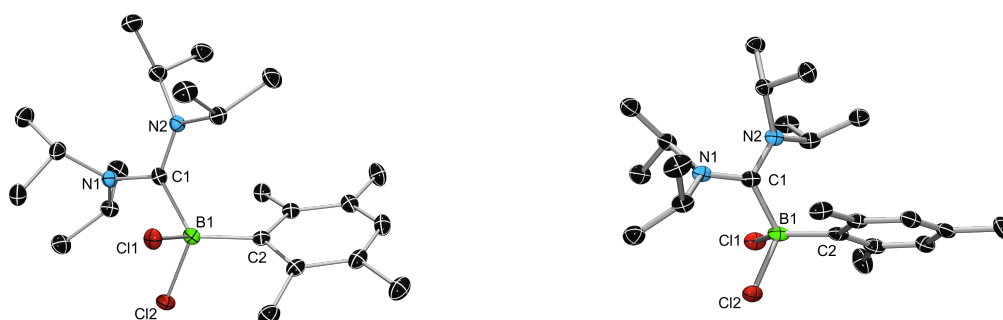
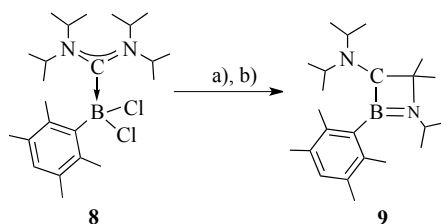


Abbildung 7: Molekülstrukturen von **6** (links) und **8** (rechts) im Festkörper. Die atomaren Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und co-kristallisierte Lösungsmittelmoleküle (**8**: ein Benzolmolekül) nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **6**: B1–C1 1.676(5), B1–C2 1.623(5), B1–Cl1 1.910(4), B1–Cl2 1.920(4), C1–N1 1.364(5), C1–N2 1.365(4), C1–B1–C2 113.5(3), Cl1–B1–Cl2 101.4(2), N1–C1–N2 116.6(3); **8**: B1–C1 1.681(3), B1–C2 1.622(2), B1–Cl1 1.938(2), B1–Cl2 1.889(2), C1–N1 1.376(2), C1–N2 1.352(2), C1–B1–C2 118.9(1), Cl1–B1–Cl2 103.71(9), N1–C1–N2 117.0(2).

1.1.2 Reduktion der ADC-Addukte – 4-Ringsysteme und Mechanismus

Im Anschluss werden die neu erhaltenen Addukte **6-8** hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber Reduktionsmitteln untersucht. Die Umsetzung von DurBCl₂•ADC1 (**8**) mit einem leichten Überschuss an KC₈ in Benzol führt unmittelbar nach Zugabe zunächst zu einer Rotfärbung, welche innerhalb einer Stunde wieder vollständig verschwindet. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung belegt die selektive und quantitative Bildung einer neuen borhaltigen Spezies mit einem ¹¹B-NMR-Signal bei $\delta = 45.0$ ppm. Analoge Ergebnisse liefert die Reduktion von **8** mit elementarem Lithium in thf (Schema 2). Die Identität dieses Reduktionsprodukts kann mithilfe einer Röntgenstrukturanalyse zweifelsfrei aufgeklärt werden, welche die Bildung des 1,2-Azaboretidins **9** offenbart (Abbildung 8).



Schema 2: Darstellung von **9**: a) KC₈, C₆H₆; b) Li, thf.

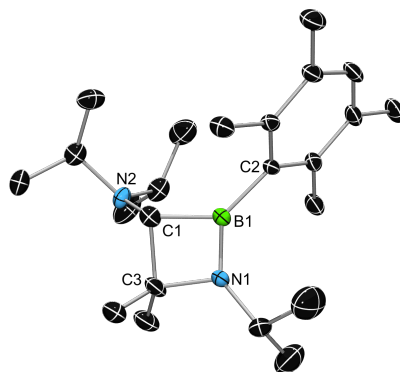


Abbildung 8: Molekülstruktur von **9** im Festkörper. Die atomaren Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Wasserstoffatome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.624(4), B1–C2 1.577(4), B1–N1 1.398(4), C1–N2 1.446(4), C1–C3 1.599(5), C3–N1 1.498(4); C1–B1–N1 91.1(2), B1–N1–C3 96.0(2), N1–C3–C1 88.5(2), C3–C1–B1 83.8(2), B1–C1–N2 128.0(3).

Demzufolge ist die Reduktion von **8** mit einer Umlagerung und der Bildung eines Vierringsystems verbunden, wobei eine der $NiPr_2$ -Gruppen zunächst eine 1,2-Wanderung vom Carbenkohlenstoff an das Boratom eingeht. Anschließend findet eine C–H-Aktivierung verbunden mit einer Ringschlussreaktion und Bildung von **9** statt. Dem so entstandenen 1,2-Azaboretidin **9** liegt als zentrales Strukturmotiv ein nahezu rechtwinkliger BNC₂-Heterocyclus (C1–B1–N1 91.1(2)°, B1–N1–C3 96.0(2)°, N1–C3–C1 88.5(2)°, C3–C1–B1 83.8(2)°) zu Grunde, welcher mit Torsionswinkeln zwischen -5.0(2)° und 4.9(2)° jedoch leicht von einer planaren Geometrie abweicht. Das Carbenkohlenstoffatom wird im Zuge der C–H-Aktivierung quaternisiert und weist nun eine verzerrt-tetraedrische Umgebung auf. Im Gegensatz dazu liegt das Borzentrum nur noch dreifach-koordiniert mit einer annähernd trigonal-planaren Geometrie vor, was sich auch in den erhaltenen ¹¹B-NMR-spektroskopischen Daten in Lösung widerspiegelt.

Eine ähnliche Umlagerungsreaktion wurde bereits von *Siemeling* beobachtet, welcher bei der Umsetzung von ADC1 mit CO die Bildung eines β-Lactams nachweisen konnte. Rechnungen zufolge ist diese Reaktion mit der Bildung einer Ketenzwischenstufe (ADC=C=O), Migration einer der beiden $NiPr_2$ -Gruppen vom Carbenkohlenstoff an den CO-Kohlenstoff und nachfolgendem Ringschluss verbunden.^[33] Ein vergleichbarer Mechanismus erscheint unter der Annahme einer hochreaktiven Borylenzwischenstufe (ADC=B-Dur) auch für die Bildung

des 1,2-Azaboretidins **9** als äußerst plausibel. Im Rahmen detaillierter DFT-Rechnungen (B3LYP/6-311G(d)) konnte in diesem Zusammenhang das Borylen **INT1** mit einer linearen C_A-B-C_{Dir} -Einheit (N_A-C_A-B 175.0°) und zwei deutlich unterschiedlichen $N-C-B$ -Winkeln (N_A-C_A-B 106.8° ; N_B-C_A-B 134.3°) als hochenergetische Zwischenstufe eindeutig identifiziert werden (Abbildung 9). Ausgehend von **INT1** erfolgt im zweiten Schritt die 1,2-Verschiebung derjenigen Aminogruppe ($N_A iPr_2$) mit dem spitzeren $N-C-B$ -Winkel (N_A-C_A-B 106.8°) von C_A zum Borzentrum unter Bildung der carbenartigen Zwischenstufe **INT3**. Die Molekülstruktur von **INT3** offenbart hierbei ein planares, dreifach-kordiniertes Boratom (Σ_B 359.5°) sowie eine ausgeprägte Abwinkelung an C_A ($B-C_A-N_B$ 143.4°) mit einer sehr kurzen C_A-N_B -Bindung (1.282 \AA). Die Umwandlung **INT1** \rightarrow **INT3** ist stark exotherm ($\Delta E_{\text{INT1-INT3}}$ $-38.7 \text{ kcal/mol}^{-1}$) und läuft vermutlich aufgrund der flachen Potentialhyperfläche nahezu barriereles ab, weshalb auch kein Übergangszustand lokalisiert werden kann. Stattdessen wird die Zwischenstufe **INT2** mit einer die C_A-B -Bindung verbrückenden $N_A iPr_2$ -Einheit beobachtet, welche energetisch nur geringfügig tiefer liegt als **INT1** ($\Delta E_{\text{INT1-INT2}}$ $-1.2 \text{ kcal/mol}^{-1}$). Aktivierung einer der N_A -gebundenen $iPr-C-H$ -Bindungen durch das Carbenzentrum C_A führt letztendlich zum Ringschluss und Ausbildung der 1,2-Azaboretidinstruktur von **9**, welche gegenüber der ursprünglichen Borylenspezies **INT1** energetisch deutlich bevorzugt ist ($\Delta E_{\text{INT1-9}}$ $-54.4 \text{ kcal/mol}^{-1}$). Der gesamte C-H-Aktivierungsprozess ist hierbei exotherm ($\Delta E_{\text{INT3-9}}$ $-15.7 \text{ kcal/mol}^{-1}$) und verläuft über den Übergangszustand **TS1**. Aufgrund der relativ hohen Aktivierungsbarriere für diesen Schritt ($\Delta E_{\text{INT3-TS1}}$ $18.7 \text{ kcal/mol}^{-1}$) ist jedoch auch ein Mechanismus unter Beteiligung von borzentrierten Radikalen nicht auszuschließen, wobei bislang keine eindeutigen experimentellen Hinweise hierfür erhalten werden konnten.

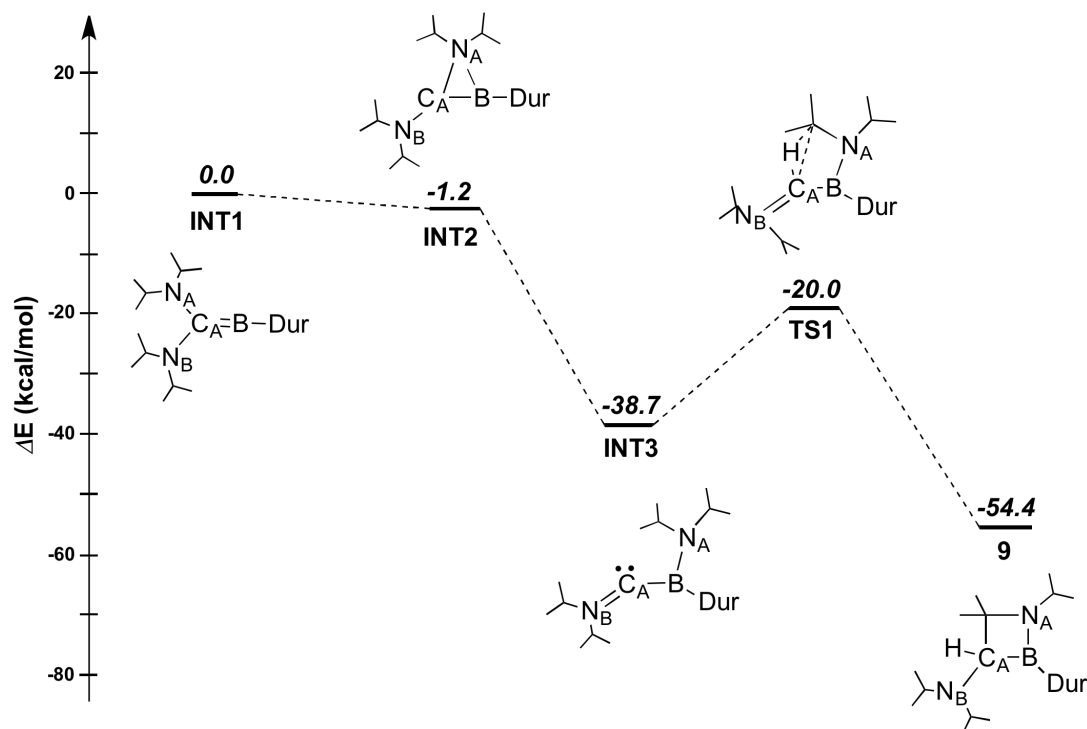
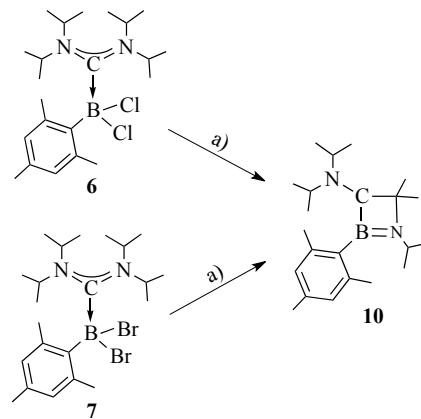


Abbildung 9: Plausibler Reaktionsmechanismus zur Bildung von **9** ausgehend von der durch Reduktion von **8** gebildeten Borylenspezies **INT1**. Energiedifferenzen ΔE sind in kcal/mol^{-1} angegeben (B3LYP/6-311G(d)).

Die Isolierung von **9** gestaltet sich aufgrund der hohen Selektivität der Umsetzung relativ einfach, weshalb **9** in dementsprechend hohen Ausbeuten von 85% in Form eines farblosen, kristallinen Feststoffs erhalten werden kann. Zudem erweist **9** sich als inert gegenüber Luft und Feuchtigkeit.

Analog führt auch die Reduktion von $\text{MesBCl}_2 \cdot \text{ADC1}$ (**6**) bzw. $\text{MesBBR}_2 \cdot \text{ADC1}$ (**7**) selektiv zur Bildung des 1,2-Azaboretidins **10** (Schema 3). Das zugehörige ^{11}B -NMR-Signal ($\delta = 44.9$ ppm) wird hierbei erwartungsgemäß im selben Bereich aufgefunden wie bei **9** ($\delta = 45.0$ ppm). Nach entsprechender Aufarbeitung kann **10** nahezu quantitativ in Form eines farblosen Öls isoliert werden. Obwohl eine Strukturbestätigung *via* Röntgenstrukturdiffraktometrie von **10** aus diesem Grund verwehrt bleibt, belegen NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse eindeutig die Bildung des 1,2-Azaboretidins **10**, welches sich erneut als unempfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit erweist. Sämtliche Befunde decken sich somit gut mit Daten bereits bekannter 1,2-Azaboretidine.^[36]



Schema 3: Darstellung von **10**: a) KC_8 , C_6H_6 .

1.1.3 Umlagerung von $\text{MesBBr}_2 \cdot \text{ADC1}$ (**7**) und Reduktion

Im Laufe der Synthese und Charakterisierung der ADC1-Addukte **6-8** offenbart sich eine Besonderheit bezüglich $\text{MesBBr}_2 \cdot \text{ADC1}$ (**7**). Während sich die Addukte **7** und **8** sowohl in Lösung als auch im Festkörper als stabil erweisen, geht **7** innerhalb von 24 h selektiv und quantitativ eine Umlagerungsreaktion unter Bildung des fünfgliedrigen Heterocyclus **11** ein. Aus diesem Grund gelingt eine Isolierung geeigneter Einkristalle für eine Charakterisierung von **7** mittels Röntgenstrukturanalyse nicht, vielmehr kann durch langsames Abdampfen einer konzentrierten Benzollösung von **7** das Umlagerungsprodukt **11** in 63 % Ausbeute in Form farbloser Kristalle isoliert und dessen Molekülstruktur röntgenographisch bestätigt werden (Abbildung 10). Das Boratom von **11** weist wie im Addukt eine tetraedrische Umgebung auf, wobei die Bindung zwischen dem Carbenkohlenstoff und dem Borzentrum nach wie vor seinen dativen Charakter erhält (B1-C1 1.624(2) Å). Auch die nahezu identischen C–N-Bindungslängen (C1-N1 1.352(2) Å, C1-N2 1.340(2) Å; vgl. **6**: C1-N1 1.364(5) Å, C1-N2 1.365(4) Å; **8**: C1-N1 1.376(2) Å, C1-N2 1.352(2) Å) belegen den Carbencharakter von C1. Als Folge der Cyclisierung ergibt sich ein im Vergleich zu den Addukten (**6**: 116.6(3)°; **8**: 117.0(2)°) etwas vergrößerter N–C–N-Winkel (122.8(2)°).

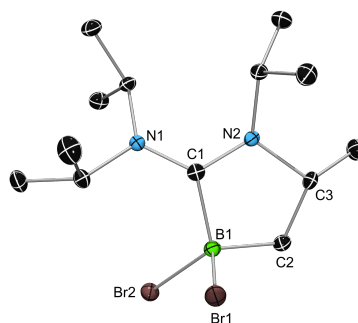


Abbildung 10: Molekülstruktur von **11** im Festkörper. Die atomaren Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Wasserstoffatome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: B1–C1 1.624(2), B1–C2 1.598(3), B1–Br1 2.049(2), B1–Br2 2.067(2), C1–N1 1.352(2), C1–N2 1.340(2), N2–C3 1.507(2), C2–C3 1.532(2), C1–B1–C2 99.53(1), B1–C2–C3 104.3(1), C2–C3–N2 104.5(1), C3–N2–C1 113.3(1), N2–C1–B1 109.0(2), N1–C1–N2 122.8(2).

Die Umlagerung von **7** zu **11** wird auch im Festkörper beobachtet, wobei für einen vollständigen Umsatz unter dieser Bedingung ein längerer Zeitraum (4-5 Tage) notwendig ist. Die Cyclisierung ist hierbei mit der C–H-Aktivierung an einer der *i*Pr-Gruppen der Lewisbase und anschließender Eliminierung eines Moleküls Mesitylen verbunden, was in der Borchemie bislang noch nicht beobachtet werden konnte. Hier sind üblicherweise HX-Eliminierungen deutlich bevorzugt. Da ein derartiger Prozess für das verwandte Addukt **6** nicht beobachtet wird, ist die Mesityleneliminierung offensichtlich stark von der Natur des Halogens abhängig. Der Umlagerungsprozess kann NMR-spektroskopisch verfolgt werden und ist mit dem allmählichen Verschwinden der ^{11}B -NMR-Resonanz von **7** ($\delta = -1.3$ ppm) und der Entstehung eines neuen, Hochfeld-verschobenen Signals für **11** bei $\delta = -3.3$ ppm verbunden (Abbildung 11).

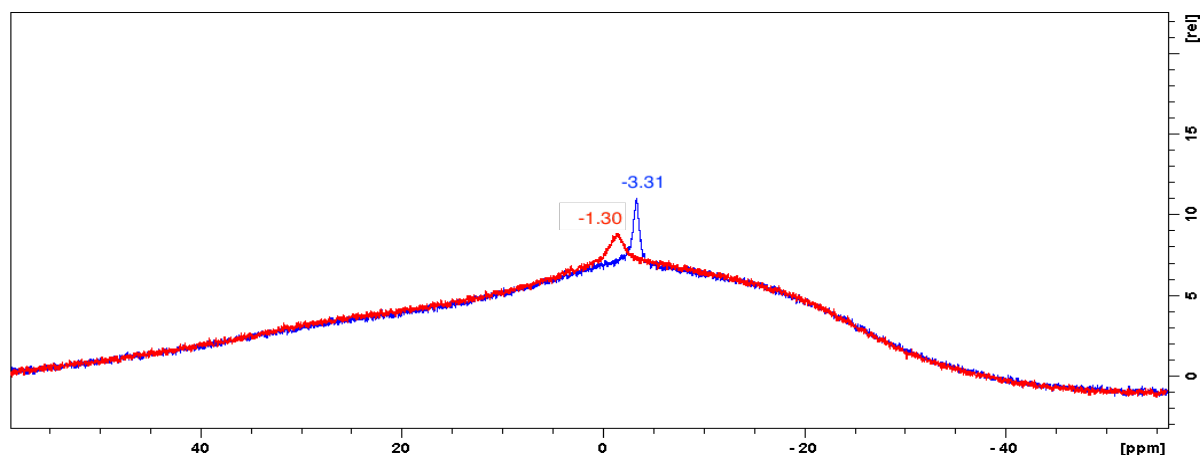
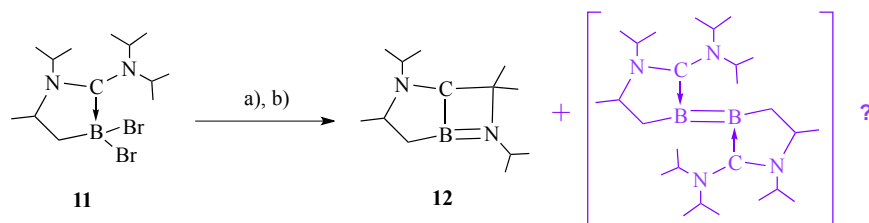


Abbildung 11: ^{11}B -NMR-Spektrum von **6** (rot) und **11** (blau).

Aufgrund des Substitutionsmusters ist auch das Dihalogenboran-Addukt **11** für nachfolgende Reduktionsversuche relevant (Schema 4). Die Umsetzung von **11** mit KC_8 in deuteriertem Benzol ist umgehend mit einer intensiven Lilafärbung der Reaktionsmischung verbunden, welche über einige Stunden anhält. Eine ^{11}B -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung belegt hierbei die Gegenwart zweier borhaltiger Spezies ($\delta = 29$; 48 ppm). Nach Abfiltrieren des überschüssigen Reduktionsmittels verblasst die lila Färbung allmählich innerhalb von 4 h. Eine erneute NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle der jetzt leicht rötlichen Lösung zeigt, dass nur noch eine borhaltige Verbindung mit einem ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = 48.0$ ppm erhalten bleibt. Eine plausible Erklärung für diesen Reaktionsverlauf ist, dass die intensive lila Farbe auf die Entstehung eines Diborens zurückzuführen ist, welches jedoch nicht stabil ist und sich mit der Zeit wieder zersetzt. Das Hauptprodukt der Umsetzung ist demnach vermutlich das 1,2-Azaboretidin **12** mit einer ^{11}B -NMR-Resonanz bei $\delta = 48.0$ ppm, dessen chemische Verschiebung in einem ähnlichen Bereich liegt wie die von **9** ($\delta = 45.0$ ppm) und **10** ($\delta = 44.9$ ppm). Aufgrund der cyclischen Struktur des Edukts müsste Azaboretidin **12** demnach eine bicyclische Struktur aufweisen, ein endgültiger Strukturbeweis *via* Röntgenstrukturdiffraktometrie steht jedoch noch aus.

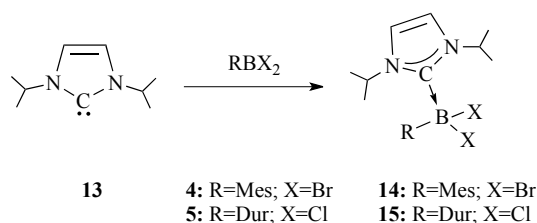
Bei der Umsetzung von **11** mit elementarem Lithium in thf entsteht zunächst eine weinrote Lösung. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung weist neben dem Signal für das 1,2-Azaboretidin **12** noch eine weitere ^{11}B -NMR-Resonanz bei $\delta = 16$ ppm auf, welches im Verlauf der Reaktion weiter an Intensität zunimmt. Die Isolierung und Strukturaufklärung dieser Spezies gelang jedoch nicht.



Schema 4: Reduktion von **11**: a) KC_8 , C_6D_6 ; b) Li, thf.

1.1.4 Darstellung von MesBBr₂•IPr (14) und DurBCl₂•IPr (15) und Vergleich der Addukte

Um die Ursachen der spontanen Cyclisierung von MesBBr₂•ADC1 (7) besser zu verstehen, werden die vergleichbaren Addukte MesBBr₂•IPr (14) und DurBCl₂•IPr (15) mit dem cyclischen Carben *N,N*-Diisopropylimidazol-2-yliden (IPr, 13) dargestellt. Diese werden durch äquimolare Umsetzungen der entsprechenden Borane 4 und 5 mit 13 in Hexan in Form farbloser kristalliner Feststoffe erhalten (Schema 5).



Schema 5: Darstellung der Addukte 14 und 15.

Sowohl die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten in Lösung (¹¹B: δ = 2.6 ppm (14); δ = -5.3 ppm (15)) als auch die Strukturparameter im Festkörper liegen in den erwarteten Bereichen für Boran-Carben-Addukte (Abbildung 12). Beide Verbindungen sind über lange Zeit sowohl im Feststoff als auch in Lösung stabil und zeigen keine Tendenz zur Cyclisierung, obwohl auch hier *iso*Propyl-Gruppen an den Carbenstickstoffen vorhanden sind. Somit scheint eine Umlagerungsreaktion und Mesityleneliminierung wie bei Addukt 7 mit dem acyclischen ADC1 durch die geringere σ-Donorfähigkeit des NHC's gepaart mit dessen cyclischer Struktur und der damit verbundenen Rigidität verhindert zu werden (14: N1–C1–N2 105.1(2)°; 15: N1–C1–N2 105.3(1)°).

Alle Versuche bezüglich der Reduktion von 14 und 15 liefern bislang keine eindeutigen Ergebnisse. So kann bei Umsetzung von 15 mit KC₈ bzw. mit Lithium kein definiertes Reaktionsprodukt identifiziert werden. Bei der Reduktion von 14 mit KC₈ in Benzol deuten zwar ein Signal im ¹¹B-NMR-Spektrum bei δ = 33 ppm sowie die intensive Violettfärbung der Reaktionslösung auf die Entstehung eines Diborens hin, eine Isolierung und Charakterisierung gelingt jedoch nicht. Dennoch zeigen diese Versuche, dass Umlagerungsreaktionen wie bei den acyclischen Carbenen hier sowohl im Addukt als auch bei etwaigen Reduktionsprodukten durch den cyclischen Aufbau des NHC's effektiv

unterdrückt werden. Nicht auszuschließen ist hingegen das Auftreten von C–H-Aktivierungsreaktionen im Verlauf der Reduktion.

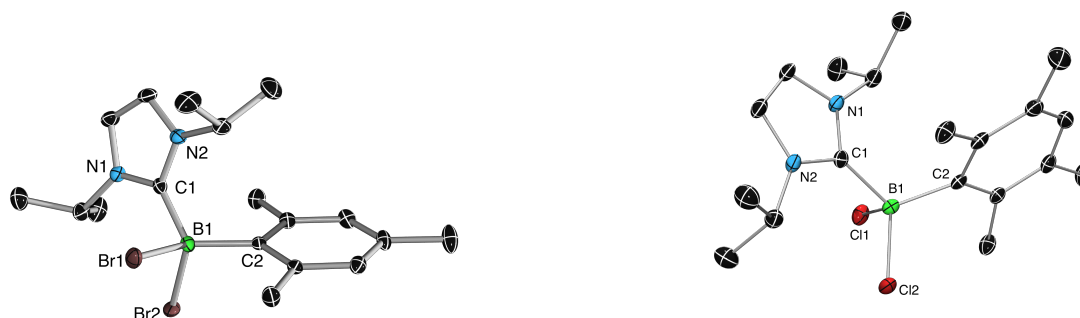
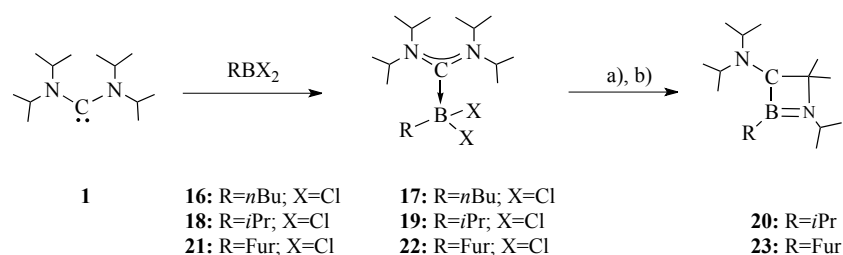


Abbildung 12: Molekülstrukturen von **14** (links) und **15** (rechts) im Festkörper. Die atomaren Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Wasserstoffatome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: **14**: B1–C2 1.619(4), B1–C1 1.619(4), B1–Br1 2.096(3), B1–Br2 2.071(3), C1–N1 1.356(3), C1–N2 1.350(3); N1–C1–N2 105.1(2), C1–B1–C2 113.8(2); **15**: B1–C2 1.633(3), B1–C1 1.646(3), B1–Cl1 1.899(2), B1–Cl2 1.920(2), C1–N1 1.360(2), C1–N2 1.364(3); N1–C1–N2 105.3(1), C1–B1–C2 113.3(1).

1.1.5 Versuche zur Darstellung und Reduktion weiterer ADC1-Addukte

Durch Variation der elektronischen und sterischen Eigenschaften des Dihalogenborans wurde nachfolgend versucht, die beobachteten Reaktivitäten der ADC1-Addukte **6-8** zu verallgemeinern. Hierzu wird zunächst *n*BuBCl₂ (**16**) mit ADC1 umgesetzt, wodurch der sterische Anspruch des Borans verringert und das Substitutionsmuster von Aryl zu Alkyl verändert wird. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung deutet hierbei durch ein ¹¹B-NMR-Signal bei δ = -4.6 ppm auf die Bildung des erwarteten Addukts *n*BuBCl₂•ADC1 (**17**, Schema 6) hin. Die Reaktion verläuft jedoch nicht selektiv und es sind noch eine Reihe weiterer Signale zu erkennen, weshalb von einer Isolierung von **17** abgesehen wird.



Schema 6: Darstellung der Addukte **17**, **19** und **22** und Reduktionsversuche: a) Umsetzung von **19** mit KC₈ in C₆D₆; b) Umsetzung von **22** mit KC₈ in C₆D₆ bzw mit Li in thf.

Im Gegensatz dazu gelingt durch Umsetzung von ADC1 mit *iso*Propyldichlorboran (**18**) problemlos die Darstellung und Isolierung des Addukts **19**. Sowohl die NMR-spektroskopischen Daten, als auch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigen dessen Bildung. (Abbildung 13). Die sehr hohe Löslichkeit von **19** verhindert jedoch dessen analysenreine Isolierung. Dennoch kann durch Reduktion mit KC_8 in deuteriertem Benzol gezeigt werden, dass auch bei Alkylboranen ein entsprechendes 1,2-Azaboretidin (**20**) gebildet wird (Schema 6). Die ^{11}B -NMR-Verschiebung von **20** ($\delta = 46.0$ ppm) ist hierbei vergleichbar zu denen der vorher beschriebenen 1,2-Azaboretidine. Da die Reduktion von **19** jedoch auch mit Nebenreaktionen verbunden ist, wird von einer Isolierung und weiteren Charakterisierung abgesehen.

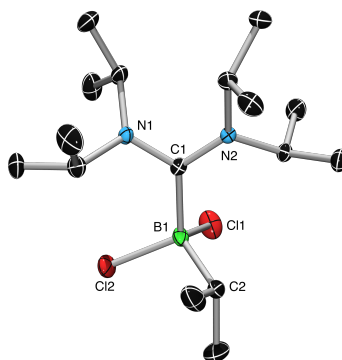


Abbildung 13: Molekülstruktur von **19** im Festkörper. Die atomaren Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Wasserstoffatome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: B1–C1 1.679(2), B1–C2 1.606(2), B1–Cl1 1.914(2), B1–Cl2 1.897(2), C1–N1 1.343(2), C1–N2 1.379(2); N1–C1–N2 116.4(1), C1–B1–C2 113.9(1).

Vorrangegangene Studien haben gezeigt, dass der Übergang von einfachen Aryl-Substituenten zu heteroaromatischen Liganden bei Diborenen mit interessanten Veränderungen der elektronischen und strukturellen Eigenschaften einhergeht,^[23] weshalb die Reaktivität von Dichlor(2-methylfuranyl)boran (**21**) gegenüber ADC1 untersucht wird. Das entsprechende Addukt $\text{FurBCl}_2 \cdot \text{ADC1}$ (**22**) ist hierbei durch die äquimolare Umsetzung von **21** mit ADC1 zugänglich (Schema 6). Sowohl die spektroskopische Untersuchung in Lösung (^{11}B -NMR: $\delta = -0.6$ ppm) als auch ein Strukturnachweis via Kristallstrukturanalyse bestätigen die erfolgreiche Umsetzung (Abbildung 14). Aufgrund der guten Löslichkeit gelingt es jedoch nicht, **22** analysenrein zu isolieren. Anschließende Reduktionsversuche mit Lithium in thf bzw. KC_8 in Benzol zeigen, dass auch hier ein 1,2-Azaboretidin (**23**) gebildet wird. Obwohl die ^{11}B -NMR-Verschiebung von **23** mit $\delta = 37.2$ ppm im Vergleich zu den vorherigen

Vierringsystemen deutlich Hochfeld-verschoben auftritt, kann in Kombination mit den ^1H -NMR-Daten die Bildung von **23** belegt werden (Schema 6).

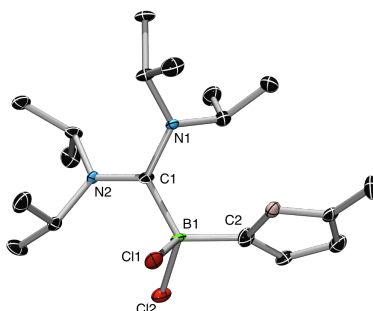


Abbildung 14: Molekülstruktur von **22** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ein cokrystallisiertes Benzolmolekül sowie Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Qualität der erhaltenen Daten ist für eine Diskussion der Bindungsparameter nicht ausreichend.

Ein weiterer interessanter Aspekt der ADC-Chemie und Teil dieser Untersuchungen ist mit der ungewöhnlichen Umlagerungsreaktion von **7** verbunden. Die hier beobachtete Mesityleneliminierung ist äußerst ungewöhnlich für derartige Spezies. Die vorherigen Befunde lassen vermuten, dass neben der Natur der Lewisbase vor allem die Art des Halogens und des borgebundenen Substituenten ausschlaggebend dafür ist, ob eine Umlagerung stattfindet. Deshalb wird zusätzlich untersucht, ob Veränderungen an der potentiellen Abgangsgruppe Einfluss auf die Cyclisierungsreaktion haben. Hierzu wird PhBBr_2 (**24**) mit ADC1 zu $\text{PhBBr}_2 \cdot \text{ADC1}$ (**25**) umgesetzt (Schema 7), dessen ^{11}B -NMR-Verschiebung ($\delta = -1.0$ ppm) im typischen Bereich von Boran-Carben-Addukten liegt. Anschließend wird eine Lösung von **25** in C_6D_6 über Nacht bei Raumtemperatur gelagert und danach erneut NMR-spektroskopisch untersucht. Hierbei wird eine geringe Tieffeldverschiebung des ^{11}B -NMR-Signals von $\delta = -1.0$ zu 0.7 ppm beobachtet (Abbildung 15).

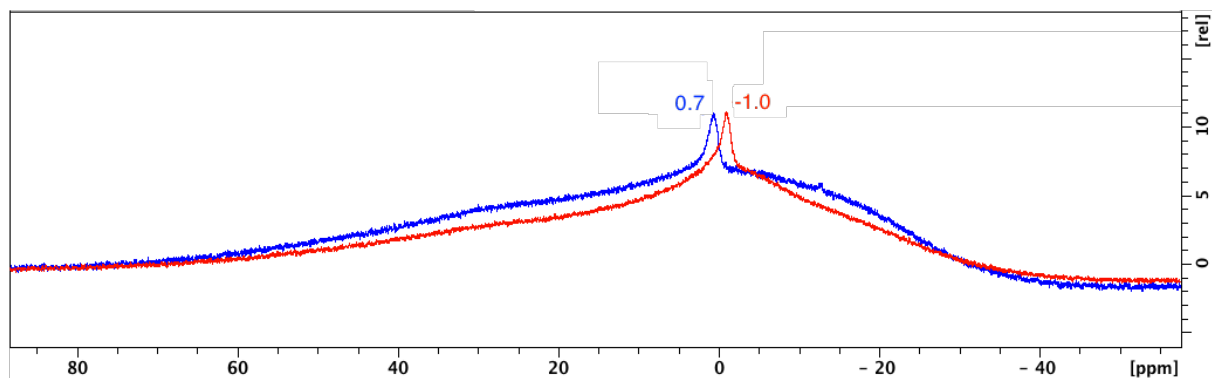
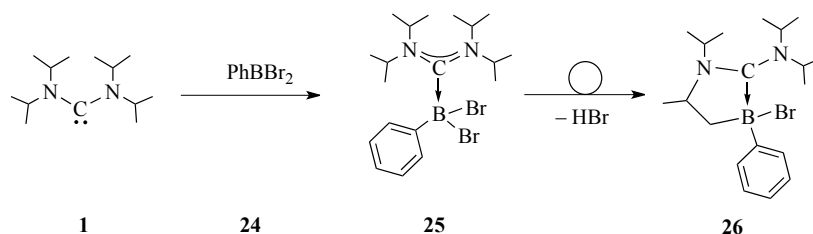


Abbildung 15: ^{11}B -NMR-Verschiebung von **25** (rot) und **26** (blau).

Auch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum deutet auf eine selektive Umwandlung von **25** hin, wobei jedoch die Gegenwart einer borgebundenen Phenylgruppe eine Umlagerung unter Benzoleliminierung ausschließen lässt. Die Aufspaltung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale der *iso*Propyl-Gruppen des Carbens lässt eine Cyclisierungsreaktion unter Beteiligung einer HBr-Eliminierung und Bildung des Heterocyclus **26** äußerst plausibel erscheinen (Schema 7). Diese Vermutung wird auch dadurch gestützt, dass derartige HBr-Eliminierungen bei Boran-Carben-Addukten bereits gut dokumentiert sind.^[17] Demnach hat die Natur der borgebundenen Liganden einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität der ADC1-Addukte. Während bei **7** die Eliminierung von Mesitylen bevorzugt ist, cyclisiert das Addukt **25** unter HBr-Eliminierung.



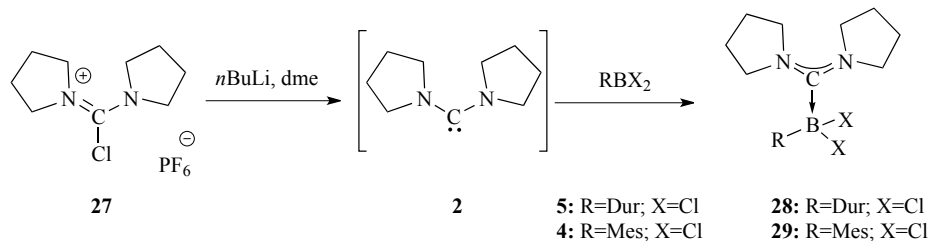
Schema 7: Darstellung von **25** und Umlagerung zu **26**.

Versuche zur Kristallisation und röntgenographischen Untersuchung von **26** scheitern aufgrund einer Zersetzungsreaktion zu $[\text{H}_2\text{NiPr}_2]\text{Br}$, welches vermutlich durch Reaktion des entstehenden HBr mit dem Cyclisierungsprodukt **26** gebildet wird.

1.2 Bis(pyrrolidino)carben (ADC2) – Darstellung von $\text{DurBCl}_2\cdot\text{ADC2}$ (**28**) und $\text{MesBCl}_2\cdot\text{ADC2}$ (**29**) und Reduktionsversuche

Der acyclische Aufbau in Kombination mit den NiPr_2 -Gruppen begünstigt im Falle des verwendeten ADC1 intramolekulare Reaktionen und Umlagerungsprozesse. Um das ganze Potential acyclischer Diaminocarbene einschätzen zu können, wird mit dem Bis(pyrrolidino)carben (ADC2) ein zweites ADC untersucht. Wie die meisten anderen ADC ist auch ADC2 nicht langzeitstabil und muss daher *in situ* dargestellt und umgehend weiter umgesetzt werden. Der Vorteil von ADC2 gegenüber ADC1 besteht in dessen Substitutionsmuster mit zwei Pyrrolidinresten, wodurch Umlagerungen und C–H-Aktivierungsreaktionen bei den entsprechenden Boran-Addukten deutlich erschwert werden.

Die Generierung von ADC2 erfolgt in Anlehnung an eine Literaturvorschrift bei -78°C *in situ* durch Umsetzung der Chloramidiniumvorstufe **27** mit *n*Butyllithium.^[37] Umgehende Umsetzung mit DurBCl₂ (**5**) liefert das Addukt **28** als farblosen Feststoff (Schema 8). Das ¹¹B-NMR-Spektrum von **28** zeigt eine Resonanz ($\delta = 3.6$ ppm) im typischen Bereich für vierfach-koordinierte Borverbindungen.



Schema 8: Darstellung der ADC2-Addukte **28** und **29**.

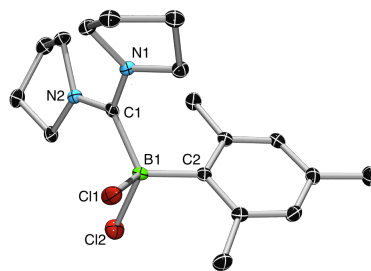


Abbildung 16: Molekülstruktur von **28** im Festkörper. Die atomaren Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Wasserstoffatome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: B1–C1 1.663(4), B1–C2 1.623(4), B1–Cl1 1.863(2), B1–Cl2 1.945(3), C1–N1 1.354(2), C1–N2 1.330(2); N1–C1–N2 116.2(2), C1–B1–C2 115.3(2).

Auch die analoge Umsetzung mit MesBCl₂ (**3**) liefert nach Aufarbeitung das ADC2-Addukt **29** in Form farbloser Kristalle (Schema 8), welches sowohl NMR-spektroskopisch (¹¹B-NMR: $\delta = 3.7$ ppm) als auch *via* Röntgenstrukturanalyse eindeutig charakterisiert werden kann (Abbildung 16). Erste Versuche zum Reduktionsverhalten der erhaltenen ADC2-Addukte gehen von **28** aus. Hierbei können jedoch keine Hinweise auf die Entstehung definierter Reaktionsprodukte erhalten werden. Auch die Variation von Reduktions- (KC₈, Li, Na, Mg(I)) und Lösungsmittel (C₆D₆, DME, thf) bringt keinen Erfolg. Offensichtlich ist die sterische Abschirmung und elektronische Stabilisierung durch dieses acyclische Carbene zur Isolierung stabiler niedervalenter Borspezies zu gering. Entfällt wie im Falle von ADC2 durch das Substitutionsmuster die Möglichkeit, reaktive Intermediate durch intramolekulare

Umlagerungs- oder Aktivierungsreaktionen zu stabilisieren, verlaufen Versuche zur Reduktion entsprechender Addukte (**28**, **29**) ergebnislos.

2 Silylene

Wie die acyclischen Diaminocarbone finden *N*-heterocyclische Silylene (NHSi) heute vor allem Anwendung als Liganden in der Übergangsmetallchemie^[38] und somit auch zunehmend in katalytischen Prozessen.^[39] Zudem sind zahlreiche Studien zur Reaktivität von NHSi gegenüber kleinen Molekülen bekannt.^[38b, 40] Im Vergleich zu NHC weisen *N*-heterocyclische Silylene eine geringere σ -Donor- und eine höhere π -Akzeptorfähigkeit auf, was mit dem kleineren N–E–N-Winkel (E = C, Si) zusammenhängt. Dieser führt aufgrund ungünstiger Orbitalwechselwirkungen zu einer schlechteren N–Si- π -Rückbindung.^[38a, 41] Im Bereich der Borchemie haben NHSi bislang kaum Beachtung gefunden und lediglich eine Studie zur Umsetzung eines *tert*-Butyl-substituierten NHSi mit B(C₆F₅)₃ ist bekannt. Hierbei beobachtete die Gruppe um *Denk*, dass ein zunächst gebildetes Addukt über eine Insertionsreaktion in ein Silylboran überführt wird.^[42] Aufgrund der großen Unterschiede in den elektronischen Eigenschaften bei vergleichbarem Strukturmotiv erscheinen NHSi als alternative Lewisbasen in der Borchemie jedoch äußerst relevant, weshalb im Folgenden deren Reaktivität gegenüber verschiedenen Boranen im Detail untersucht wird.

2.1 Silaborinine

2.1.1 Darstellung der Silaborinine durch Umsetzung von NHSi1 mit PhBCl₂ (31), PhBBr₂ (24) und BBr₃ (32)

Für diese Studien hat sich aufgrund des einfachen experimentellen Zugangs und der hohen Stabilität das NHSi 1,3-Bis(2,6-dimethylphenyl)-1,3-diaza-2-silacyclopent-4-en-2-yliden (NHSi1; **30**) als besonders geeignet erwiesen.^[43] Die erste Umsetzung von NHSi1 erfolgt im äquimolaren Verhältnis mit PhBCl₂ (**31**) und führt zunächst zu einer roten Lösung, welche jedoch innerhalb kurzer Zeit gelb wird (Schema 9). Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung zeigt eine selektive und quantitative Umsetzung zum 1,2-Silaborinin **33** mit einem ¹¹B-NMR-Signal bei $\delta = 39.9$ ppm, welches im typischen Bereich für dreifach-kordinierte Borzentren liegt. Zu keinem Zeitpunkt können spektroskopisch Hinweise auf die Bildung eines einfachen NHSi-Boran-Addukts erhalten werden. **33** kann als gelber Feststoff in guten Ausbeuten (81%) isoliert werden. Durch langsames Abdampfen einer Dichlormethanolösung werden geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten (Abbildung 17).

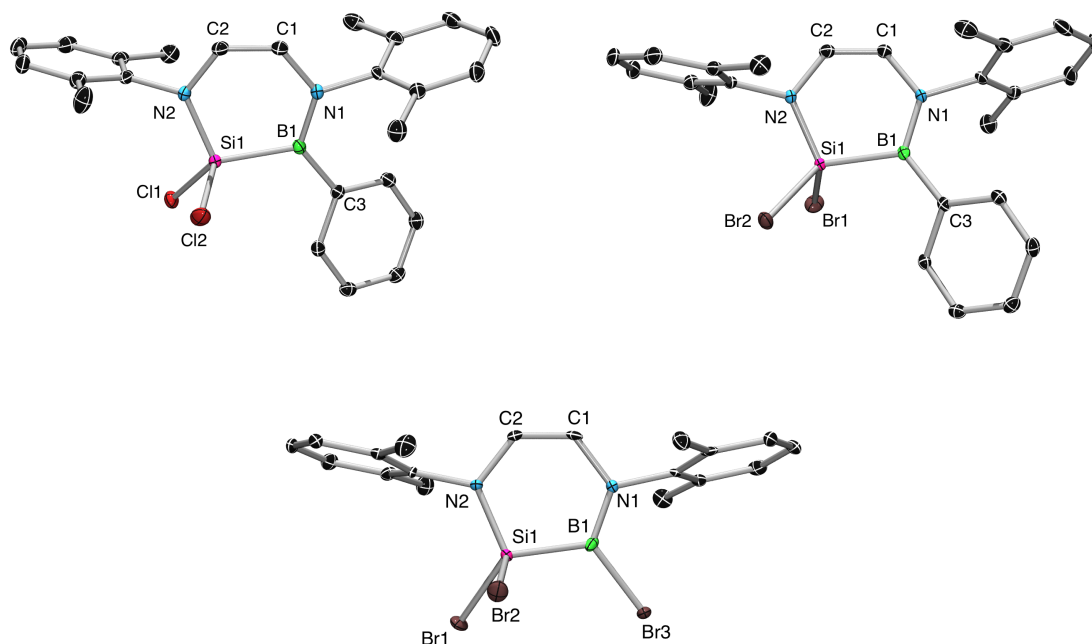
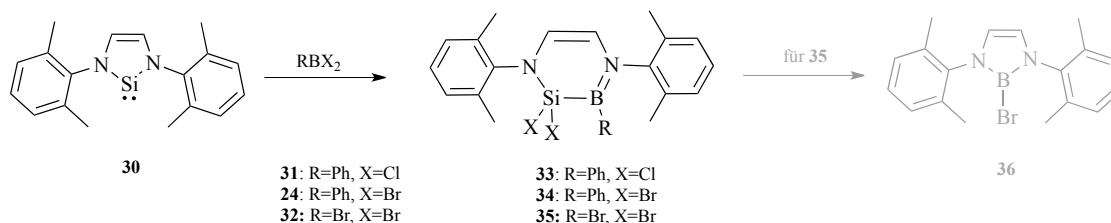


Abbildung 17: Molekülstrukturen von **33** (rechts), **34** (links) und **35** (unten mitte) im Festkörper. Die atomaren Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Wasserstoffatome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: **33**: Si1–B1 1.990(1), B1–C3 1.571(2), Si1–N2 1.715(1), B1–N1 1.413(2), Si1–Cl1 2.0795(5), Si1–Cl2 2.0532(6); B1–Si1–N2 105.35(6), N1–B1–Si1 111.7(1), N1–B1–C3 126.6(1); **34**: Si1–B1 1.991(2), B1–C3 1.567(3), Si1–N2 1.715(2), B1–N1 1.413(3), Si1–Br1 2.090(7), Si1–Br2 2.441(6); B1–Si1–N2 105.7(1), N1–B1–Si1 111.3(2), N1–B1–C3 126.6(2); **35**: Si1–B1 1.967(6), B1–Br3 1.942(5), Si1–N2 1.723(4), B1–N1 1.383(7), Si1–Br1 2.2437(14), Si1–Br2 2.199(14); B1–Si1–N2 103.2(4), N1–B1–Si1 118.0(4), N1–B1–Br3 122.2(4).

Die Molekülstruktur von **33** im Festkörper belegt, dass die Umsetzung von NHSi1 mit PhBCl₂ (**31**) mit einer doppelten Halogenverschiebung vom Bor- auf das Silylenzentrum und einer Insertion des verbleibenden Borylfragments in die Si–N-Bindung verbunden ist. Diese Reaktionssequenz führt letztendlich zu einer Ringerweiterung am NHSi unter Ausbildung der sechsgliedrigen Silaborininstruktur. Alle Bindungslängen des so erhaltenen 1,2-Silaborinins **33** liegen hierbei in den erwarteten Bereichen für kovalente Einfach- bzw Doppelbindungen. Der entstandene Sechsring ist jedoch nicht planar, was durch Bindungswinkel zwischen 105.35(6)° (N2–Si1–B1) und 127.08(1)° (C2–C1–N1), sowie Torsionswinkel zwischen 2.4(2)° (N1–C1–C2–N2) und -27.79(12)° (B1–Si1–N2–C2) verdeutlicht wird.

Analog werden durch Umsetzung von NHSi1 mit PhBBr₂ (**24**) bzw. BBr₃ (**32**) die 1,2-Silaborinine **34** und **35** erhalten (Schema 9). Die eindeutige Charakterisierung gelingt *via* NMR-Spektroskopie (¹¹B-NMR: **34** δ = 39.4 ppm; **35** δ = 35.5 ppm) und Kristallstrukturanalysen, wobei die erhaltenen Daten gut mit denen von **33** übereinstimmen (Abbildung 17).



Schema 9: Darstellung der Silaborinine **33-35** durch Umsetzung von NHSi1 mit den entsprechenden Boranen. Im Falle von **35** wird eine Zersetzung zu **36** beobachtet.

Im Gegensatz zu **33** und **34** erweist sich das Brom-substituierte Silaborinin **35** als relativ labil und alle Versuche, **35** in größerem Maßstab analysenrein zu isolieren, sind mit der Zersetzung zum Diazaborol **36** verbunden, welches kristallographisch untersucht werden konnte (Abbildung 18).

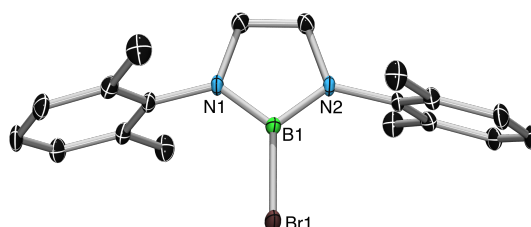
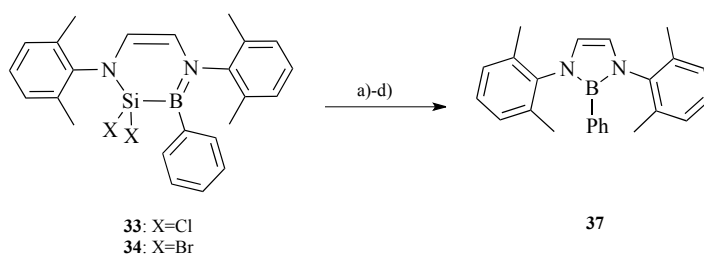


Abbildung 18: Molekülstruktur von **36** im Festkörper. Die atomaren Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Wasserstoffatome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–Br1 1.919(2), B1–N1 1.419(3), B1–N2 1.419(3); N1–B1–N2 107.22(18).

2.1.2 Reaktivität der Silaborinine – Reduktion und Versuche zur Adduktbildung

Aufgrund der Ringstruktur in Kombination mit den weiterhin vorhandenen Halogen-Substituenten stellen die erhaltenen Silaborinine **33-35** interessante Ausgangsverbindungen für nachfolgende Reduktionsexperimente dar. Hierzu werden **33** und **34** mit KC₈ in Benzol sowie mit Mg und Na in DME umgesetzt, teilweise auch im Ultraschallbad. In allen Fällen wird jedoch lediglich die Bildung des Diazaborols **37** beobachtet, wobei die Umsetzung mit

Mg auch unter Einsatz von Ultraschall bedeutend langsamer verläuft (Schema 10). Am schnellsten erfolgt die Umsetzung durch Reaktion von **33** mit Natrium in DME. Unter Zuhilfenahme des Ultraschallbads wird hier bereits nach 30 Minuten ein selektiver und vollständiger Umsatz erreicht. Die Umsetzungen mit Magnesium liefern zudem Kristalle, deren röntgenographische Untersuchung die Bildung von $\text{MgCl}_2 \cdot \text{DME}_2$ belegen. Demnach findet zunächst vermutlich eine Reduktion des Siliziumzentrums statt, wodurch eine instabile Zwischenstufe gebildet wird, welche unter Zersetzung in das Borol **37** übergeht. Bislang konnten keine spektroskopischen Hinweise auf die Natur dieser Zwischenstufe erhalten werden, weshalb keine Aussagen über den genaueren Reaktionsverlauf getroffen werden können.



Schema 10: Reduktion der Silaborinine **33** und **34**: a) KC_8 , C_6D_6 , <12h; b) Mg, DME, US, ~24h; c) Mg, DME, >5d; d) Na, DME, US, 30 min.

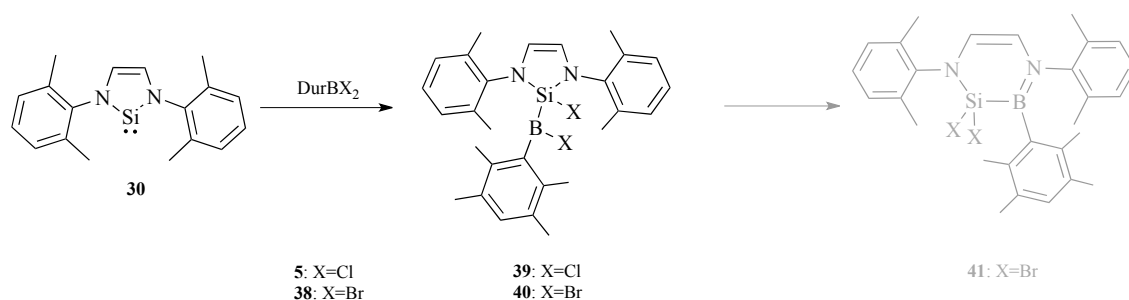
Zur Stabilisierung möglicher Reduktionsprodukte und zur Unterdrückung der Zersetzung zum Borol, wird auch die Adduktbildung der Silaborinine mit Lewisbasen untersucht. Trotz des lewisaciden Charakters des dreifach-koordinierten Boratoms ist bei der Reaktion von **34** mit dem acyclischen Carben ADC1 keine Umsetzung zu erkennen, was wahrscheinlich auf sterische Gründe zurückzuführen ist.

2.2 Silylborane

2.2.1 Synthese durch Umsetzung von DurBCl_2 (**5**) und DurBBr_2 (**38**) mit NHSi1

Um den Einfluss sterischer Faktoren auf die Reaktivität gegenüber NHSi1 einschätzen zu können, wird die Umsetzung von NHSi1 mit dem sterisch anspruchsvolleren Boran DurBCl_2 (**5**) untersucht (Schema 11). Im Gegensatz zu den Reaktionen mit PhBX_2 bleibt die intensiv rote Färbung der Reaktionslösung in diesem Fall bestehen. ^{11}B -NMR-spektroskopische Studien bestätigen, dass hier ein anderes Reaktionsprodukt mit einem breiten Signal bei $\delta = 81.2$ ppm entsteht, welches im Vergleich zu den Silaborininen **33-35**

deutlich Tieffeld-verschoben ist. Die chemische Verschiebung deutet dennoch auf die Gegenwart eines dreifach-koodinierten Borzentrums hin, weshalb erneut eine einfache Adduktbildung ausgeschlossen werden kann. Alle spektroskopischen Befunde in Lösung sowie die Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse belegen indes die selektive und quantitative Bildung des Silylborans **39** (Abbildung 19), welches in guten Ausbeuten (59%) durch Kristallisation aus Hexan isoliert und charakterisiert werden kann.



Schema 11: Darstellung der Silylborane **39** und **40**.

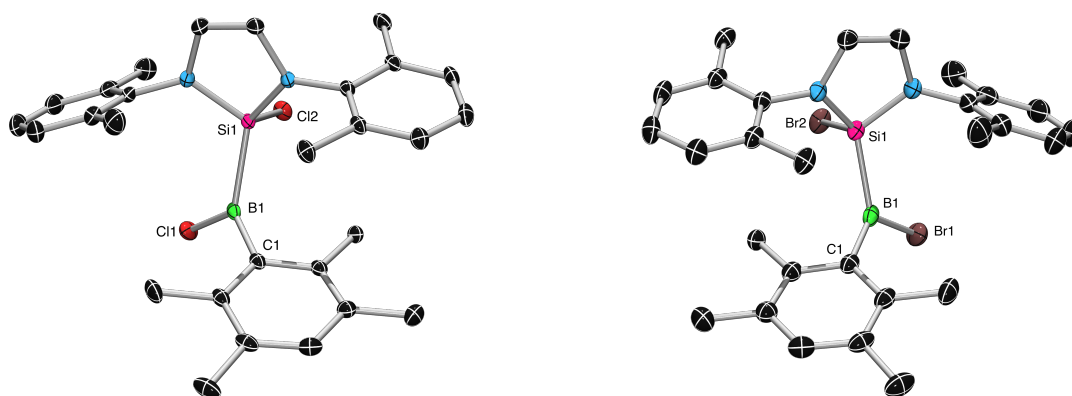


Abbildung 19: Molekülstruktur von **39** (rechts) und **40** (links) im Festkörper. Die atomaren Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und co-kristallisierte Lösungsmittelmoleküle (**39**: $\frac{1}{2}$ Hexanmolekül) nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **39**: B1–Si1 2.019(3), B1–C1 1.558(4), B1–Cl1 1.765(2), Si1–Cl2 2.1079(7); Si1–B1–C1 128.1(2), Si1–B1–Cl1 111.0(1), C1–B1–Cl1 120.8(2); **40**: B1–Si1 2.024(3), B1–C1 1.548(4), B1–Br1 1.925(2), Si1–Br2 2.2835(7); Si1–B1–C1 128.7(2), Si1–B1–Br1 110.3(1), C1–B1–Br1 121.0(2).

Demnach führt die Umsetzung von NHSi1 mit dem größerem DurBCl₂ (**5**) zu keiner Ringerweiterung, sondern nur zu einer Insertion des Silylens in eine der beiden B–Cl-Bindungen unter Ausbildung einer kovalenten B–Si-Bindung (B1–Si1 2.019(3) Å). Das

Boratom von **39** ist hierbei trigonal-planar koordiniert mit einer Winkelsumme von 359.9°. Alle weiteren Strukturparameter sind unauffällig und liegen in den erwarteten Bereichen.

Analog liefert die Umsetzung von NHSi1 mit DurBBr₂ (**38**) das entsprechende Silylboran **40** (Schema 11), welches in Form intensiv violetter Kristalle mit einer Ausbeute von (63%) isoliert werden kann. Sowohl die NMR-spektroskopischen Daten in Lösung (¹¹B-NMR: δ = 81.2 ppm) als auch die metrischen Parameter im Festkörper (Abbildung 19) zeigen eine hohe Übereinstimmung mit den Werten von **39**. Im Verlauf der Aufarbeitung von **41** können neben dem Hauptprodukt auch einzelne farblose Kristalle isoliert werden. Deren spektroskopische und kristallographische Untersuchung offenbart, dass bei der Umsetzung mit DurBBr₂ (**38**) in sehr geringen Mengen (<1%) auch das 1,2-Silaborinin **41** entsteht. Die Molekülstruktur von **41** im Festkörper bestätigt den ringförmigen Aufbau, wobei die Strukturparameter mit denen der Silaborinine **33-35** vergleichbar sind (Abbildung 20).

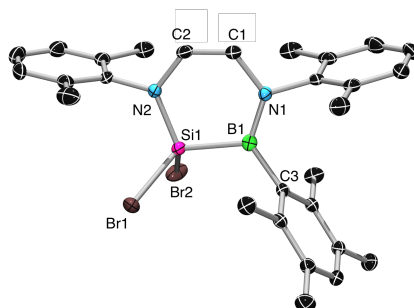


Abbildung 20: Molekülstruktur von **41** im Festkörper. Die atomaren Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Wasserstoffatome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: B1–Si1 2.001(3), B1–N1 1.404(3), B1–C3 1.581(4), Si1–N2 1.722(2), Si1–Br1 2.2463(8), Si1–Br2 2.2231(8); N1–B1–Si1 112.77(18), N2–Si1–B1 105.87(11), N1–B1–C3 126.5(2).

Die experimentellen Befunde deuten darauf hin, dass Silylborane vom Typ **39** und **40** als Zwischenstufen bei der Bildung der Silaborinine auftreten, wobei die Natur der gebildeten Reaktionsprodukte entscheidend von sterischen Effekten beeinflusst wird. Demnach sind die intermediär auftretenden Silylborane (**39/40**) nur mit sterisch anspruchsvollen Arylsubstituenten am Borzentrum (Duryl) zugänglich, während bei Verwendung der kleineren Phenyl- bzw. Brom-Substituenten ausschließlich Silaborinine (**33-35**) isoliert werden können. Dies wird weiterhin durch das kurzzeitige Auftreten einer deutlichen Rotfärbung zu Beginn der Synthese der Silaborinine **34** und **35** durch Umsetzung von PhBX₂ mit NHSi1 unterstützt.

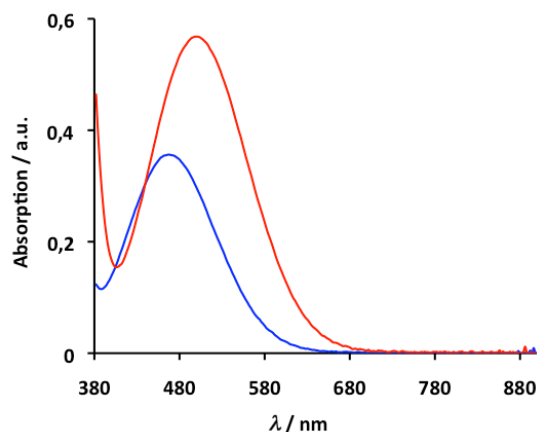


Abbildung 21: UV-Vis-Spektren von **39** (blau) und **40** (rot) in Benzol.

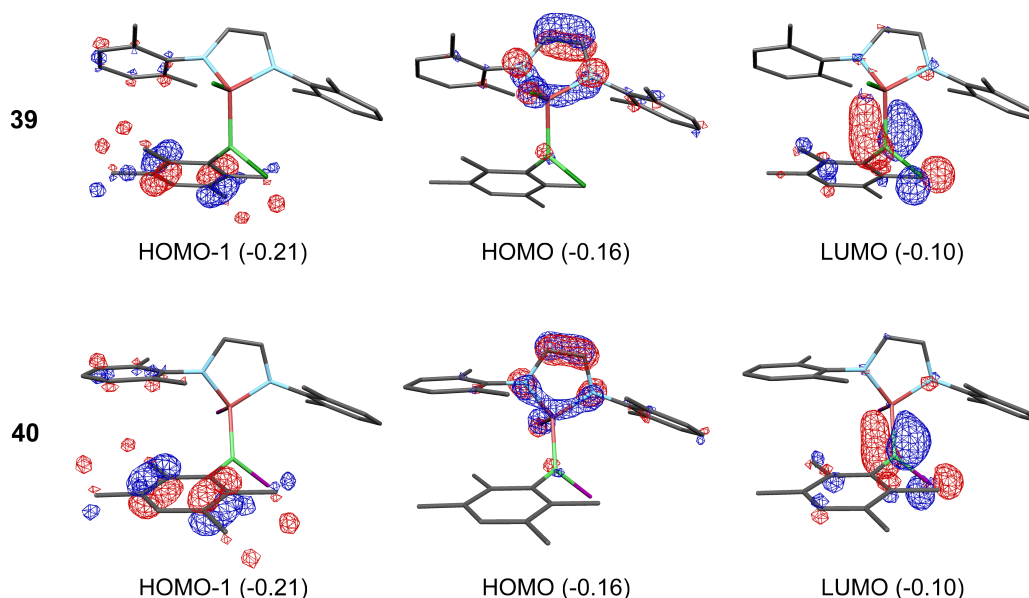


Abbildung 22: Ausgewählte, für das photophysikalische Verhalten von **39** (blau) und **40** (rot) relevante Molekülorbitale. Die zugehörigen Eigenwerte sind in Klammern in eV angegeben (M06L/def2-SVP).

Die intensive rote Farbe der Silylborane **39** und **40** ist bemerkenswert, weshalb die hierfür verantwortlichen elektronischen Hintergründe durch eine Kombination aus UV-Vis-Spektroskopie in Lösung (Benzol) und zeitabhängigen DFT-Rechnungen (TD-DFT; BP86/def2-SVP/Benzol) eingehend beleuchtet werden. Die niederenergetischsten Absorptionen der experimentell bestimmten UV-Vis-Spektren von **39** und **40** (Abbildung 21) werden hierbei bei $\lambda_{\text{max}} = 468 \text{ nm}$ (**39**) bzw. $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$ (**40**) beobachtet und sind den Rechnungen zufolge in beiden Fällen auf schwache elektronische Anregungen aus dem HOMO-1 in das LUMO zurückzuführen (**39**: $\lambda_{\text{calc}} = 452 \text{ nm}$; **40**: $\lambda_{\text{calc}} = 480 \text{ nm}$). Wie aus

Abbildung 22 hervorgeht, besteht das HOMO-1 von **39** und **40** zum Großteil aus Orbitalen von π -Symmetrie der borgebundenen Durylsubstituenten, während das LUMO hauptsächlich dem leeren p_z -Orbital der Borzentren zugeordnet werden kann.

Mit Hilfe detaillierter DFT-Rechnungen kann auch die Frage geklärt werden, warum bei Umsetzung von NHSi1 mit PhBX_2 sechsgliedrige Silaborinine (**33/34**) gebildet werden, und warum dieser Prozess bei Verwendung von DurBX_2 auf der Silylboranstufe (**39/40**) zum Stillstand kommt. Hierzu wurden zunächst mechanistische Studien zur Umsetzung von NHSi1 mit PhBBr_2 durchgeführt (M06L/def2-SVP). Ein plausibler Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 23 dargestellt. Der erste Schritt der Reaktion besteht demzufolge aus der Annäherung des Borans an das reaktive Silylenzentrum über den Übergangszustand **TS1** ($\Delta G^\ddagger = 7.8$ kcal/mol; B–Si 2.76 Å). Hierdurch wird das Silylen-Boran-Addukt **INT1** als Zwischenstufe in einem leicht exergonischen Prozess gebildet ($\Delta G = -1.8$ kcal/mol). Anschließend kommt es zu einer 1,2-Verschiebung eines der Halogensubstituenten vom Bor- auf das Siliciumzentrum unter Bildung des Silylborans **INT2** ($\Delta G = -4.2$ kcal/mol). Dieser Schritt erfolgt nahezu barriereelos über den Übergangszustand **TS2** ($\Delta G^\ddagger = 2.7$ kcal/mol; B–Si 1.96 Å, B–Br 2.37 Å, Si–Br 2.55 Å), in welchem ein Bromatom eine die B–Si-Bindung verbrückende Stellung einnimmt. Die kleine Aktivierungsbarriere der 1,2-Bromidwanderung steht jedoch auch im Einklang mit den experimentellen Befunden und dem Fehlen jeglicher spektroskopischer Hinweise für die Existenz eines einfachen Silylen-Boran-Addukts bei der Umsetzung von ArBX_2 mit NHSi1. Im letzten und geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dieser Reaktion wird das Silaborinin **34** durch eine Ringerweiterung gebildet, welche die 1,2-Verschiebung des zweiten borgebundenen Bromsubstituenten auf das Siliciumzentrum und die Insertion des reaktiven Borfragments in eine der Si–N-Bindungen von **INT2** beinhaltet. Dieser Prozess erweist sich als stark exergonisch ($\Delta G = -19.6$ kcal/mol) und verläuft nach einem konzertierten Mechanismus über den Übergangszustand **TS3**, in welchem die B–N-Bindung (1.45 Å) schon geknüpft, die Si–N-Bindung (3.00 Å) annähernd gebrochen und das Bromatom noch vorwiegend an das Borzentrum (1.98 Å) gebunden ist. Den Rechnungen zufolge ist **TS3** thermisch bereits bei Raumtemperatur zugänglich ($\Delta G^\ddagger = 14.5$ kcal/mol), weshalb das Silaborinin **34** die einzig isolierbare Spezies der Umsetzung von PhBBr_2 mit NHSi1 darstellt.

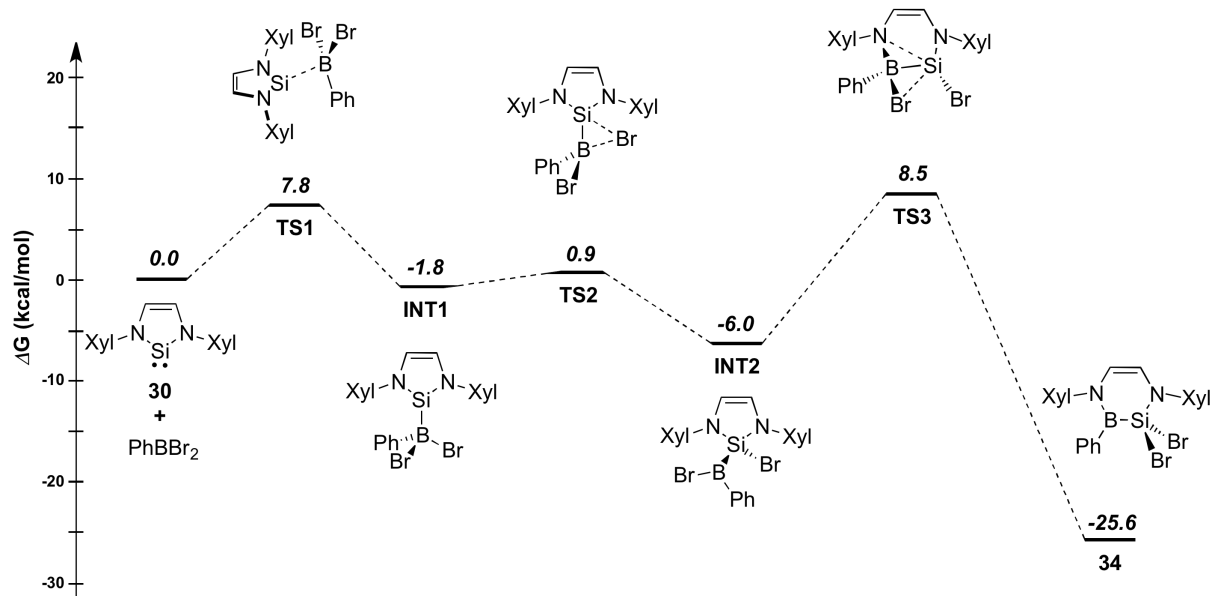


Abbildung 23: Energieprofil der Umsetzung von NHSi1 mit PhBBr₂ unter Bildung des Silaborinins **34** (M06L/def2-SVP). Die Differenzen der freien Energie ΔG sind in kcal/mol angegeben. Zwischenstufen sind mit INT und Übergangszustände mit TS gekennzeichnet.

Als nächstes wurde der Ringerweiterungsprozess auch für die Umsetzungen von PhBCl₂ und DurBX₂ (X = Cl, Br) mit NHSi1 quantenchemisch untersucht (Tabelle 1). Hierbei werden nahezu identische thermodynamische Parameter erhalten ($\Delta G = -18.4$ (**33**), -20.8 (**41**), -19.1 (**42**) kcal/mol), weshalb die Beobachtung verschiedener Reaktionsprodukte (Silylboran vs. Silaborinin) höchstwahrscheinlich auf kinetische Einflüsse zurückzuführen ist. Dies wird weiterhin durch Vergleich der berechneten Aktivierungsbarrieren für die einzelnen Reaktionen untermauert. Demnach führt eine Erhöhung der sterischen Abschirmung des Borzentrums durch Austausch von Phenyl ($\Delta G^\ddagger = 14.3$ (**33**), 14.5 (**34**) kcal/mol) gegen Duryl ($\Delta G^\ddagger = 24.8$ (**41**), 24.7 (**42**) kcal/mol) zu einer signifikanten Anhebung der Aktivierungsbarriere der Ringerweiterung um etwa 10 kcal/mol, weshalb die Duryl-substituierten Silaborinine **41** und **42** unter Standardbedingungen nicht zugänglich sind. Ähnliche theoretische Studien wurden bereits für verschiedene Insertions- und Ringerweiterungsreaktionen von NHCs mit Boranen und Silanen in der Literatur beschrieben. In diesen Fällen wurde jedoch keine konzertierte Ringerweiterung, sondern ein schrittweiser Reaktionsmechanismus aufgefunden (Insertion/Ringerweiterung, 1,2-Halogenwanderung).^[44] Alle Versuche, einen derartigen Mechanismus auf die Reaktivität von ArBX₂ gegenüber NHSi1 zu übertragen, verlaufen jedoch erfolglos und die Optimierung relevanter

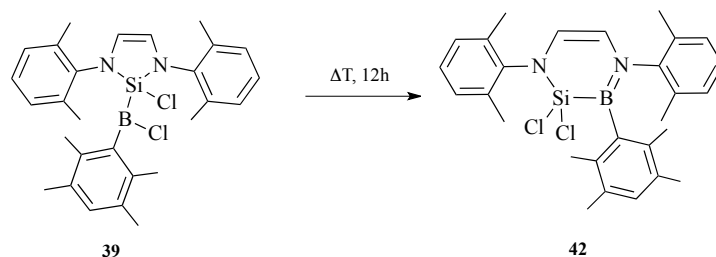
Übergangszustände und Zwischenstufen konvergiert in allen Fällen zu den Edukt- bzw. Produktstrukturen.

Tabelle 1: Freie Energien ΔG und Aktivierungsbarrieren ΔG^\ddagger (kcal/mol) für die Ringerweiterungsprozesse (Silylboran \rightarrow Silaborinin) der Umsetzungen von ArBX_2 mit NHSi1 (M06L/def2-SVP).

	ArBX_2	ΔG	ΔG^\ddagger
INT2' \rightarrow 33	PhBCl_2	-18.4	14.3
INT2 \rightarrow 34	PhBBr_2	-19.6	14.5
39 \rightarrow 42	DurBCl_2	-19.1	24.7
40 \rightarrow 41	DurBBr_2	-20.8	24.8

2.2.2 Umwandlung der Silylborane in die entsprechenden Silaborinine

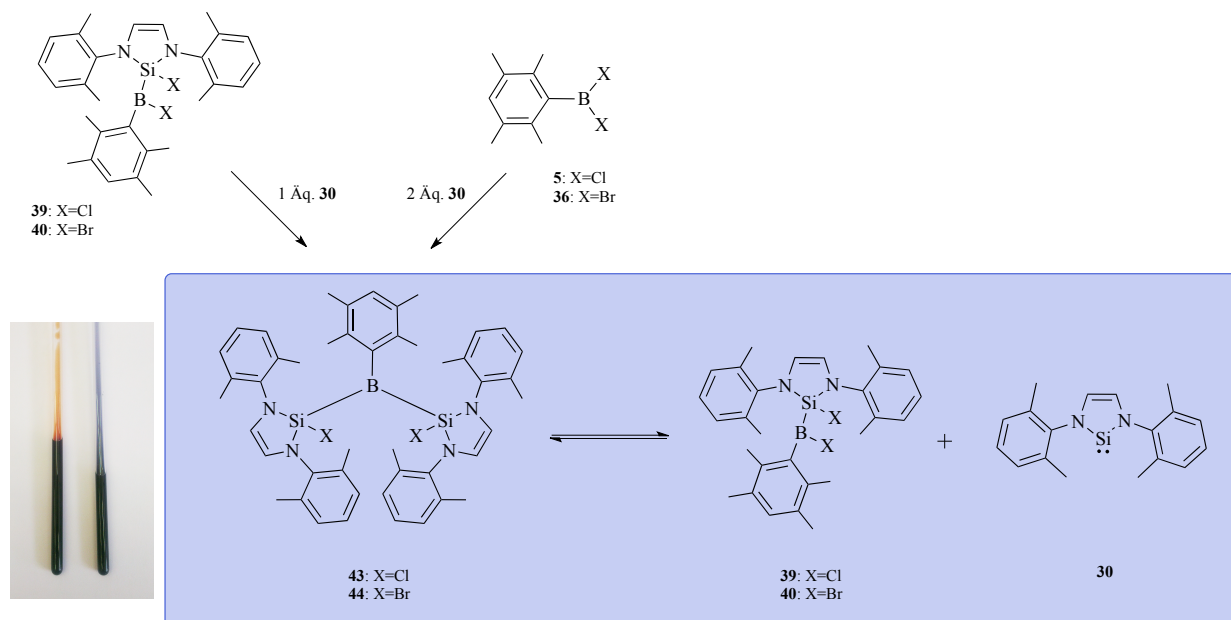
Die experimentellen Beobachtungen und theoretischen Befunde zeigen, dass Silylborane eine Zwischenstufe in der Reaktion zu Silaborininen sind und dass die Aktivierungsbarriere zur Umwandlung der Duryl-substituierten Silylborane **39** und **40** relativ hoch und deshalb bei RT nicht überwindbar ist. Deshalb wird im Folgenden untersucht, ob eine Umwandlung von **39** und **40** zu den jeweils entsprechenden Silaborininen **41** bzw. **42** forciert werden kann. Die Isolierung einzelner Kristalle von **41** belegt hierbei, dass dies prinzipiell möglich ist, auch wenn für das chlorierte Analogon **39** das entsprechende Silaborinin **42** bei RT nicht als Nebenprodukt beobachtet wird. Die Umwandlung zu **42** gelingt hier jedoch durch Refluxieren einer Toluollösung von **39** über mehrere Stunden (Schema 12), was mit einer Farbänderung von intensiv rot zu gelblich verbunden ist. Auch die NMR-spektroskopischen Daten bestätigen die Bildung von **42** (^{11}B -NMR: $\delta = 44.0$ ppm), wobei die Umsetzung nicht selektiv verläuft. Alle Versuche, **42** analysenrein zu isolieren, schlagen aus diesem Grunde fehl.



Schema 12: Umwandlung von **39** zum Silaborinin **42**.

2.2.3 Darstellung der Bis(silyl)borane

Die noch vorhandene B–X-Funktionalität der Silylborane **39** und **40** ermöglicht die Umsetzung mit einem weiteren Äquivalent NHSi1 unter Bildung der Bis(silyl)borane **43** und **44** (Schema 13). Beide Verbindungen können bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus gesättigten Hexanlösungen in Form von schwarz-blauen Kristallen isoliert und kristallographisch untersucht werden (Abbildung 24). Die Umsetzungen sind demnach mit einer 1,2-Verschiebung der verbliebenen Halogenatome von den Borzentren auf das zweite Silylen verbunden und die trigonal-planaren Boratome weisen je zwei Si–B-Bindungen auf (**43**: $2.052(2)\text{ \AA}$ (symmetrieezeugt); **44**: $2.049(3)\text{ \AA}$). Die intensiv blau gefärbten Lösungen beider Bis(silyl)borane zeigen ^{11}B -NMR-Signale im Bereich von 80-100 ppm, wobei im Fall von **44** zusätzlich eine Überlagerung durch das Eduktsignal beobachtet wird, was eine endgültige Zuordnung erschwert. Auch die NMR-Spektren von **43** weisen trotz einer äquimolaren Umsetzung eine 1:1-Mischung aus Edukt- und Produktsignalen auf. Zusätzlich sind die erhaltenen ^1H -NMR-Signalsätze von **43** und **44** ungewöhnlich breit, was auf ein dynamisches Verhalten in Lösung hinweist. Offensichtlich sind die Bis(silyl)borane in Lösung nicht stabil und liegen in einem Gleichgewicht mit den jeweiligen Silylboranen vor, was eine Reversibilität der Insertion des zweiten Silylens in die Halogen-Bor-Bindung vermuten lässt (Schema 13, blauer Kasten).



Schema 13: Darstellung der Bis(silyl)borane **43** und **44**. Beide Verbindungen liegen in Lösung im Gleichgewicht mit dem entsprechenden Silylboran und NHSi1 vor. Die Bildung wird von einer Farbänderung von Rot nach Blau begleitet.

Aufgrund dessen erfolgt die NMR-spektroskopische Charakterisierung von **43** und **44** bei -40°C , was die Detektion aussagekräftiger ^{11}B -NMR-Daten jedoch erschwert. Die genaue Zuordnung des ^{11}B -NMR-Signals von **43** gelingt dennoch durch Zugabe eines weiteren Äquivalents NHSi1 , wodurch das Gleichgewicht auf Seite des Bis(silyl)borans verschoben und lediglich das Produktsignal bei $\delta = 100 \text{ ppm}$ ($\omega_{1/2} = 2500 \text{ Hz}$) detektiert wird. Diese Strategie führt bei dem labileren **44** hingegen nicht zum Erfolg. Erst durch Festkörper- ^{11}B -NMR-spektroskopische Studien kann dessen chemische Verschiebung eindeutig bestimmt werden ($\delta = 99.2 \text{ ppm}$). Diese Stabilitätsunterschiede zeigen sich auch bei der Lagerung der Bis(silyl)borane als Feststoffe. Während **43** ohne Anzeichen von Zersetzung über Wochen stabil erscheint, ist bei **44** bereits nach einigen Tagen eine Farbänderung der zuvor schwarzbläulichen Kristalle nach Rot zu beobachten. Eine erneute kristallographische Untersuchung der Kristalle offenbart, dass es hier zu einer Zersetzung unter Bildung der Verbindung **45** kommt (Abbildung 25). Auch die UV-Vis-spektroskopische Charakterisierung von **43** und **44** scheitert an der mangelnden Stabilität in Lösung, wodurch ein Vergleich mit den Silylboranen **39** und **40** verwehrt bleibt. Beide Bis(silyl)borane können auch direkt durch Umsetzung ausgehend von den Duryl(dihalogen)boranen (**5** bzw. **38**) mit zwei Äquivalenten NHSi1 dargestellt werden (Schema 13).

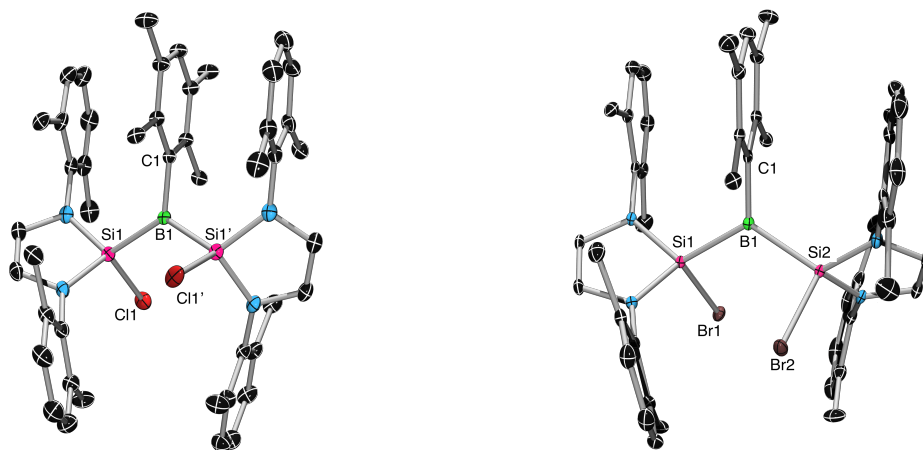


Abbildung 24: Molekülstrukturen von **43** (rechts) und **44** (links) im Festkörper. Die atomaren Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Wasserstoffatome dargestellt. Die asymmetrische Einheit von **44** enthält zwei unabhängige Moleküle, deren Bindungsparameter weitgehend übereinstimmen, weshalb nur ein Molekül dargestellt ist. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und –winkel [$^{\circ}$]: **43**: B1–Si1 2.025(2), B1–C1 1.579(6), Si1–Cl1 2.102(1); Si1–B1–Si1' 126.2(2), Si1–B1–C1 116.9(1); **44**: B1–Si1 2.052(3), B1–Si2 2.049(3), B1–C1 1.565(4), Si1–Br1 2.2815(7), Si2–Br2 2.2825(7), Si1–B1–Si2 120.14(13), Si1–B1–C1 120.80(17), Si2–B1–C1 119.04(7).

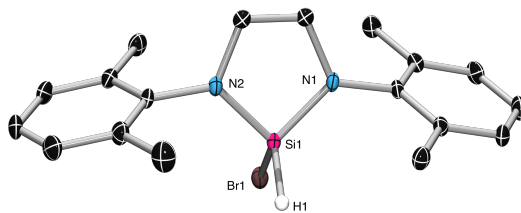


Abbildung 25: Molekülstruktur von **45** im Festkörper. Die atomaren Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur siliciumgebundene Wasserstoffatome dargestellt. Die Wasserstoffatome wurden ihren idealen geometrischen Positionen zugewiesen und in die Strukturberechnungen einbezogen. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Si–H1 1.37(2), Si–Br1 2.2531(7), Si1–N1 1.7099(19), Si1–N2 1.7091(19).

2.2.4 Reduktion der Silyl- und Bis(silyl)borane – C–H-Aktivierung

Die erhaltenen Silyl- und Bis(silyl)borane **39** und **40** bzw. **43** und **44** sind aufgrund der vorhandenen E–X-Funktionalitäten besonders interessant für nachfolgende Untersuchungen bezüglich des Reduktionsverhaltens. Vor allem die Reduktion der Silylborane **39** und **40** bietet formal das Potential, eine Silicium-Bor-Doppelbindung realisieren zu können, welche bislang kaum bekannt sind.^[45] Aus diesem Grund werden **39** und **40** mit verschiedenen Reduktionsmitteln (Li, KC_8) und in verschiedenen Lösungsmitteln (DME, Toluol, Benzol) umgesetzt, allerdings können in keinem Fall Hinweise auf die Entstehung definierter Reaktionsprodukte erhalten werden. Im Gegensatz dazu ist die Reduktion von **43** und **44** mit KC_8 mit einer umgehenden intensiven Violett-färbung der Reaktionsmischung verbunden. NMR-spektroskopische Untersuchungen belegen für beide Ansätze eine selektive und quantitative Umsetzung zu einem borhaltigen Produkt mit einem ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = -39$ ppm. Eine Isolierung und nähere Charakterisierung dieser farbigen Spezies scheitert jedoch an deren Instabilität. So verblasst die violette Farbe innerhalb weniger Stunden und die chemische Verschiebung der ^{11}B -NMR-Resonanz ändert sich quantitativ zu $\delta = -34.7$ ppm. Diese Befunde deuten darauf hin, dass es sich bei der farbigen Spezies lediglich um eine Zwischenstufe der Reduktion von **43** und **44** (Schema 14).

Aus den braunen Reaktionslösungen können jedoch farblose Kristalle des Reaktionsproduktes **46** erhalten werden. Einer Röntgenstrukturanalyse zufolge kann **46** als NHSi-stabilisiertes Silylboran betrachtet werden, dessen Bildung mit einer C–H-Aktivierung an einer der Xylylgruppen verbunden ist (Abbildung 26). Dieser Befund deutet darauf hin, dass die

Reduktion von **43** bzw. **44** zunächst mit der Bildung eines zweifach NHSi-stabilisierten Borylens verbunden ist, welches aufgrund der hohen Reaktivität jedoch nicht isolierbar ist und umgehend durch eine 1,2-Addition einer C–H-Funktionalität des NHSi-gebundenen Xylylliganden an die B–Si-Bindung stabilisiert wird. Eine derartige Spezies als Zwischenstufe erscheint auch in Anbetracht der starken Färbung der Reaktionsmischung und der zugehörigen ^{11}B -NMR-Verschiebung äußerst plausibel und deckt sich mit den Erkenntnissen anderer zweifach Lewisbasen-stabilsierter Arylborylene.^[46] **46** weist ein vierfach-koordiniertes Borzentrum mit einer B–H-Funktionalität (B1–H1 1.148(7) Å) und zwei unterschiedlichen Si–B-Bindungen auf, wobei die B1–Si2-Bindung zum Silylen (Si2–B1 1.965(3) Å) erwartungsgemäß kürzer ist als die zum Silylliganden (B1–Si1 1.988(3) Å).

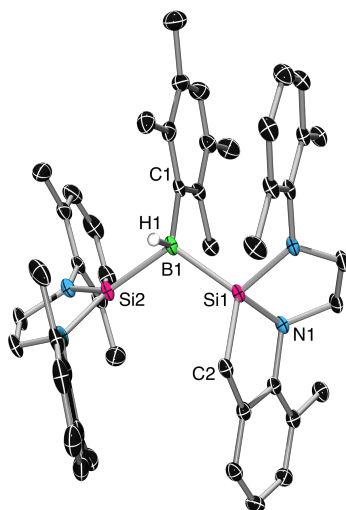
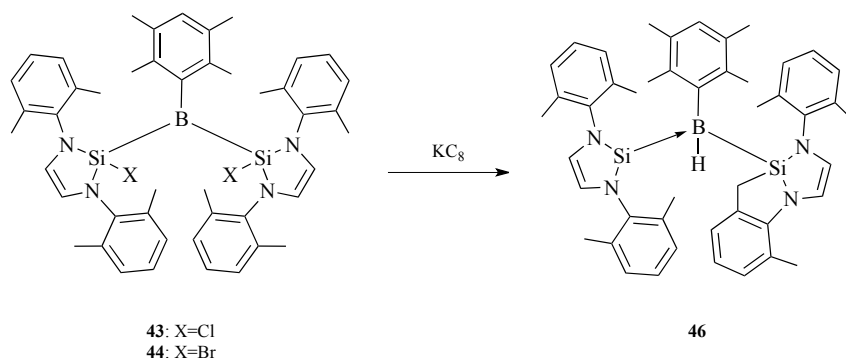


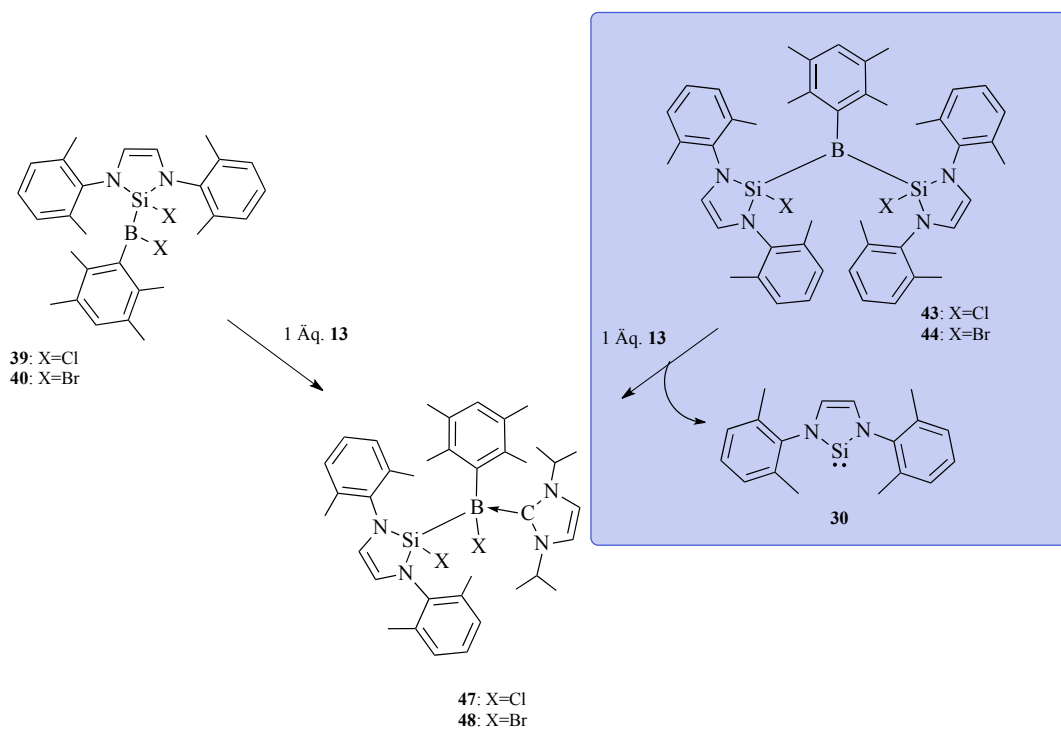
Abbildung 26: Molekülstruktur von **46** im Festkörper. Die atomaren Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur borgebundene Wasserstoffatome dargestellt. Die Wasserstoffatome wurden ihren idealen geometrischen Positionen zugewiesen und in die Strukturberechnungen einbezogen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: B1–H1 1.148(7), B1–Si1 1.988(3), B1–Si2 1.965(3), B1–C1 1.615(4), Si1–C2 1.894(3), Si1–N1 1.780(2); Si1–B1–Si2 115.08(14), N1–Si1–C2 93.16(10).



Schema 14: Reduktion von **43** bzw. **44** mit KC_8 in C_6D_6 .

2.2.5 Darstellung von Addukten der Silylborane und deren Reduktionsverhalten

Durch die Stabilisierung mit Carbenen konnten innerhalb der Borchemie bereits mehrfach neuartige, niedervalente Spezies generiert und isoliert werden, weshalb diese Strategie auch auf die erhaltenen Silyl- (**39**, **40**) und Bis(silyl)borane (**43**, **44**), welche nach wie vor elektronenarme, dreifach-koodinierte Borzentren aufweisen, übertragen werden soll. Erste Versuche diesbezüglich bedienen sich der Lewisbase IPr (**13**) (Schema 15). Die Darstellung des Addukts **47** gelingt durch eine stöchiometrische Reaktion des Silylborans **39** mit **13**. Nach Aufarbeitung kann **47** in Form farbloser Kristalle isoliert und vollständig in Lösung und im Festkörper charakterisiert werden. Das Boratom von **47** weist hierbei eine verzerrt-tetraedrische Umgebung auf, was auch durch die chemische Verschiebung des ^{11}B -NMR-Signals ($\delta = -6.2$ ppm) belegt wird. Die strukturellen Parameter der Festkörperstruktur von **47** sind unauffällig und liegen in den erwarteten Bereichen (Abbildung 27).



Schema 15: Darstellung von **47** und **48** durch Umsetzung von **39/40** mit IPr (**13**). Die Umsetzung von **43** bzw. **44** mit **13** führt unter Freisetzung von einem Äquivalent NHSiI ebenfalls zu den Addukten **47** und **48** (blauer Kasten).

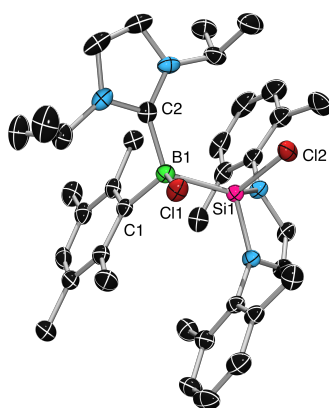


Abbildung 27: Molekülstruktur von **47** im Festkörper. Die atomaren Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Wasserstoffatome und co-kristallisierte Lösungsmittelmoleküle ($\frac{1}{2}$ Hexanmolekül) dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–Si1 2.078(3), B1–C1 1.646(4), B1–C2 1.640(4), B1–Cl1 1.941(3), Si1–Cl2 2.1348(11); Si1–B1–C2 122.8(2), C1–B1–C2 110.7(2), Si1–B1–C1 110.8(2).

Analog führt die Umsetzung des Brom-substituierten Silylborans **40** mit IPr (**13**) zum entsprechenden Addukt **48**. **48** kann jedoch nur NMR-spektroskopisch identifiziert werden (^{11}B -NMR: $\delta = -8.2$ ppm) und es gelingt nicht, dieses Addukt analysenrein zu isolieren. Aus diesem Grund beschränken sich nachfolgende Reduktionsversuche auf **47**. Die Umsetzung mit verschiedenen Reduktionsmitteln (Li, KC_8) und in verschiedenen Lösungsmitteln (C_6D_6 , thf, Toluol) führen hierbei zunächst zu einer Rotfärbung, welche jedoch nach wenigen Minuten bereits wieder verschwindet. NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionsansätze liefern in keinem Fall Hinweise auf die Entstehung eines definierten Reduktionsprodukts.

Zusätzlich wird die Umsetzung der Bis(silyl)borane **43** und **44** mit der Lewisbase IPr (**13**) untersucht. Die erhaltenen Daten aus den NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Reaktionslösungen legen offen, dass auch hier die bereits untersuchten Addukte **47** bzw. **48** entstehen (Schema 15). Die damit verbundene Reversibilität der Insertion eines Silylens in die Bor-Halogen-Bindung unter Freisetzung von einem Äquivalent NHSi1 deckt sich mit den bereits gemachten Beobachtungen bezüglich der Instabilität der Bis(silyl)borane in Lösung.

2.3 Umsetzung von NHSi1 mit TerBCl_2 (49)

Abschließend wird noch untersucht, welchen Einfluss eine weitere Erhöhung der sterischen Wechselwirkungen auf die Reaktivität von Monoboranen gegenüber Silylenen bewirkt. Hierzu wird das sterisch sehr anspruchsvolle TerBCl_2 (49) mit NHSi1 umgesetzt. Obwohl die Umsetzung mit einer leichten Violettfärbung der Lösung einhergeht, zeigt die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung keinerlei Hinweise für eine Reaktion. Abkühlen der Lösung führt zu einer deutlichen Farbintensivierung, was sich jedoch bei Erwärmen auf Raumtemperatur als reversibel herausstellt (Abbildung 28). Ein derartiges Verhalten könnte auf die Gegenwart eines frustrated lewis pair (FLP) hindeuten. Desweiteren ist die Möglichkeit von Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Systemen nicht auszuschließen. Auch eine Tieftemperatur-NMR-Studie liefert hier jedoch keine weiteren Anhaltspunkte. Dennoch bieten diese Beobachtungen einen interessanten Ansatzpunkt für weitergehende Untersuchungen.

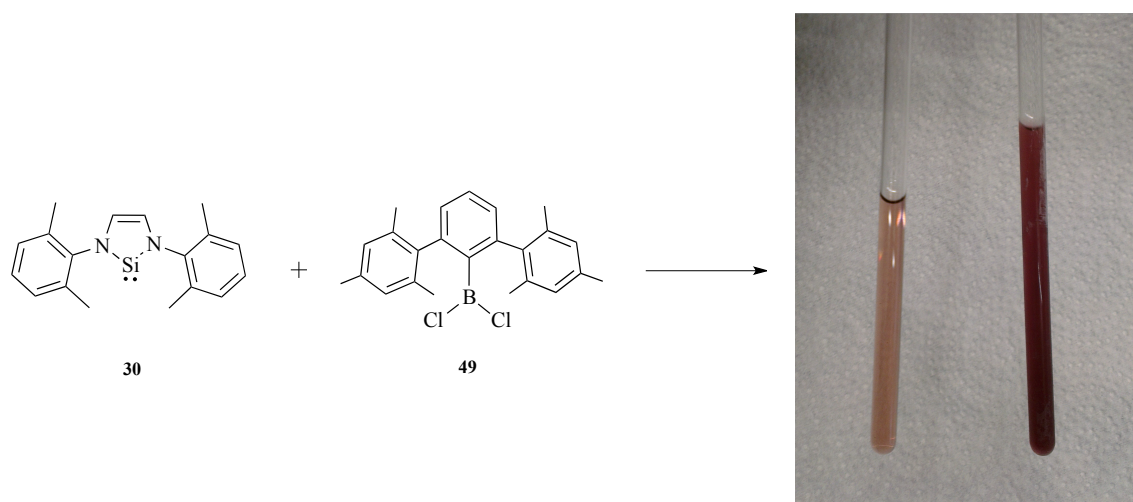


Abbildung 28: Reaktionslösung von TerBCl_2 (49) und NHSi1 bei RT (links) und bei -100°C (rechts).

3 Germylene

Im Gegensatz zu den verwandten *N*-heterocyclischen Silylenen sind *N*-heterocyclische Germylene (NHGe) deutlich weniger intensiv untersucht. Obwohl die ersten gesättigten Vertreter bereits 1985 durch *Meller et al* beschrieben wurden,^[47] stieg das Interesse an dieser Verbindungsklasse erst mit der Realisierung der ersten stabilen NHC. Die ersten analogen ungesättigten NHGe wurden kurze Zeit später von *Herrmann et al* dargestellt.^[48] Im Vergleich zu den NHC sind NHGe zwar deutlich schwächere σ -Donoren, besitzen jedoch hervorragende π -Akzeptoreigenschaften.^[49] Neben einigen Veröffentlichungen bezüglich der Anwendung in Dünnschichtverfahren^[48, 50] und bei der Bearbeitung von Silicium-Wafern^[50-51] finden sich auch Studien über Copolymerisationsreaktionen.^[52] Das Haupteinsatzgebiet von NHGe ist derzeit jedoch in der Übergangsmetallchemie und der Erzeugung neuartiger, katalytisch aktiver Spezies zu finden.^[48, 49b, 53] Die Reaktivität von *N*-heterocyclischen Germylenen gegenüber Boranen ist bislang hingegen weitgehend unerforscht. Aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse bei der Reaktivität von NHSi gegenüber Boranen werden im Folgenden analoge Studien mit NHGe als Lewisbasen durchgeführt.

3.1 Umsetzung von NHGe1 mit verschiedenen Boranen

Hierzu kommt zunächst das erstmals 1992 von *Herrmann et al* beschriebene ungesättigte *N,N*-Bis(*tert*-butyl)-1,3-diaza-2-germacyclopent-4-en-2-yliden (NHGe1; **50**) zum Einsatz, welches relativ einfach durch Umsetzung des entsprechenden lithiierten Diazadiens mit Germaniumdichlorid generiert und durch Sublimation analysenrein für nachfolgende Reaktivitätsstudien erhalten werden kann.^[48]

Die erste Umsetzung mit MesBCl₂ (**3**) führt hierbei augenblicklich zu einer orangefarbenen Reaktionslösung, welche ein ¹¹B-NMR-Signal bei $\delta = 24.9$ ppm zeigt (Schema 16). Dies deutet auf eine dreifach-Koordination des Boratoms hin und lässt gleichzeitig die Entstehung eines Germylborans als unwahrscheinlich erscheinen. Aus der Lösung können einzelne orangefarbene Kristalle isoliert werden, welche kristallographisch untersucht werden. Demnach handelt es sich um die literaturbekannte, ionische Verbindung **51**, welche bei dieser Umsetzung als Nebenprodukt anfällt. Durch Sublimation des Rückstandes kann das Diazaborol **52** als Hauptprodukt der Umsetzung isoliert und sowohl spektroskopisch in

Lösung als auch *via* Röntgenstrukturanalyse im Festkörper eindeutig charakterisiert werden (Abbildung 29).

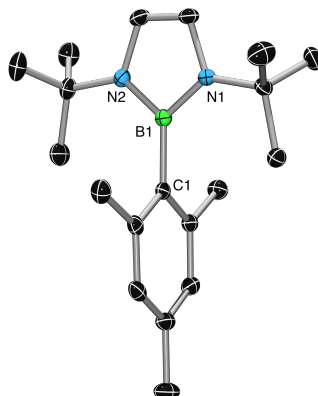
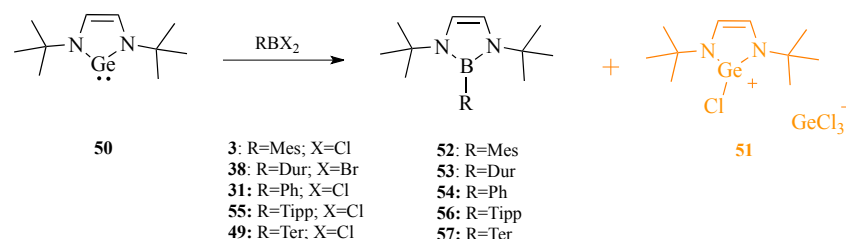


Abbildung 29: Molekülstruktur von **52** im Festkörper. Die Qualität der erhaltenen Daten ist für eine Diskussion der Bindungsparameter nicht ausreichend.

Offensichtlich sind eventuelle Gernylboran-Zwischenstufen im Gegensatz zu den Siliciumanaloga nicht stabil und eine Zersetzung unter Bildung eines Borols energetisch bevorzugt. Bislang konnten keine Hinweise auf Zwischenstufen jeglicher Art sowie zu mechanistischen Details erhalten werden. Bemerkenswert ist, dass trotz der Entstehung des Nebenprodukts **51** ein vollständiger Umsatz des Borans beobachtet wird, weshalb auch der Einsatz mehrerer Äquivalente an NHGeI zu keiner Veränderung des Reaktionsverlaufs führt. Auch die Natur der Halogen-Substituenten scheint keinen Einfluss auf den Reaktionsverlauf zu haben, wie nachfolgende Studien unter Variation des Borans zeigen. Die entsprechende Umsetzung von NHGeI mit DurBBBr_2 (**38**) führt somit zur Bildung des Borols **53** unter Entstehung des bromsubstituierten Analogons des Nebenprodukts **51**. Auch bei Verwendung des sterisch weniger anspruchsvollen PhBCl_2 (**31**) wird derselbe Reaktionsverlauf beobachtet. Erneut deutet die orangefarbene Lösung auf die Anwesenheit von **51** hin, während ein ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = 25.9$ ppm die Bildung des Borols **54** als Hauptprodukt belegt. Im Gegensatz dazu bedingen sterisch anspruchsvollere Borane eine deutliche Erhöhung der Reaktionsdauer (Tabelle 2). So zeigt die Umsetzung von TippBCl_2 (**55**) mit NHGeI erst nach mehreren Stunden erste Anzeichen für eine Reaktion, welche auch nach 24 Stunden noch nicht vollständig verlaufen ist. Dennoch bestätigt die erhaltene ^{11}B -NMR-Verschiebung bei $\delta = 24.7$ ppm die langsame Bildung des Diazaborols **56**. Im Verlauf der Umsetzung kann zudem ein weiteres ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = 43.0$ ppm beobachtet werden, dessen Intensität jedoch mit zunehmender Bildung von **56** abnimmt. Die chemische Verschiebung dieser

Spezies könnte auf eine den Silaborinen analoge, sechsgliedrige Zwischenstufe hindeuten, wobei eine Isolierung jedoch nicht gelingt. Diesem Trend folgend erweist sich die Umsetzung von NHGe1 mit dem größeren TerBCl₂ (**49**) als noch langsamer. Die Bildung des entsprechenden Borols **57** ist hier erst nach mehreren Stunden bei erhöhter Temperatur bzw. nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur zu beobachten. Trotz der deutlich gesenkten Reaktionsgeschwindigkeit können in diesem Fall spektroskopisch jedoch keine Hinweise auf etwaige Zwischenstufen erhalten werden.



Schema 16: Umsetzung von NHGe1 mit verschiedenen Boranen.

Tabelle 2: Reaktionszeiten für die Umsetzung von NHGe1 mit ArBX₂ und ¹¹B-NMR-Verschiebungen der jeweiligen Borole **52-57**.

	52	53	54	56	57
Reaktionsdauer	12 h	12 h	12 h	>24 h	>5 d
δ(¹¹B) in ppm	24.9	25.6	24.9	24.7	25

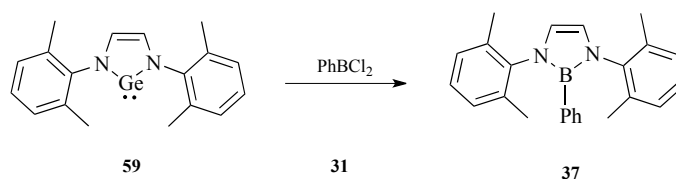
3.2 Reaktivität von NHGe2 gegenüber verschiedenen ArBX₂

Um eine bessere Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen der vorangegangenen Silylen-Studien zu gewährleisten, wird als nächstes die Reaktivität des strukturell analogen *N,N*-Bis(2,6-dimethylphenyl)-1,3-diaza-2-germacyclopent-4-en-2-ylidens (NHGe2, **59**) gegenüber verschiedenen ArBX₂ untersucht. Wie auch bei NHGe1 erfolgt die Synthese hier in Anlehnung an eine Literaturvorschrift über die Umsetzung der lithiierten Diazadien-Vorstufe mit GeCl₂•C₄H₈O₂.^[54]

3.2.1 Reaktion von NHGe2 mit PhBCl₂ (**31**)

Hierzu wird NHGe2 zunächst mit dem sterisch eher wenig anspruchsvollen PhBCl₂ (**31**) umgesetzt. Direkt nach Zugabe des Borans verfärbt sich die Reaktionslösung nach orangebraun, was erneut auf die Entstehung eines zu **51** vergleichbaren Nebenprodukts hindeutet.

NMR-spektroskopische Studien bestätigen den vollständigen Umsatz des Borans zum Diazaborol **37** mit einer ^{11}B -NMR-Verschiebung von $\delta = 24.5$ ppm (Schema 17). Zusätzlich wird in geringen Mengen ein Nebenprodukt bei $\delta = 40$ ppm beobachtet, welches jedoch nicht eindeutig identifiziert werden kann. Das Borol **37** hingegen kann durch Sublimation isoliert und sowohl spektroskopisch in Lösung als auch *via* Röntgenstrukturdiffraktometrie im Festkörper charakterisiert werden (Abbildung 30). Der Reaktionsverlauf erinnert somit an die Umsetzung von NHGe1 mit TippBCl_2 (**55**), bei welcher möglicherweise auch eine Germaborinin-Zwischenstufe ($\delta = 43.0$ ppm) beteiligt ist.



Schema 17: Umsetzung von NHGe2 mit PhBCl_2 (**31**).

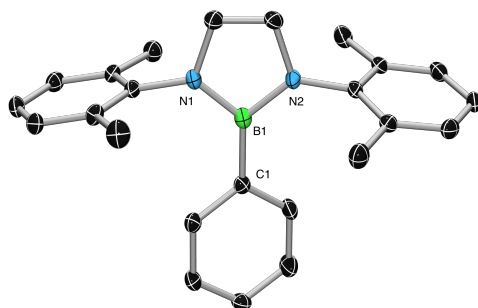
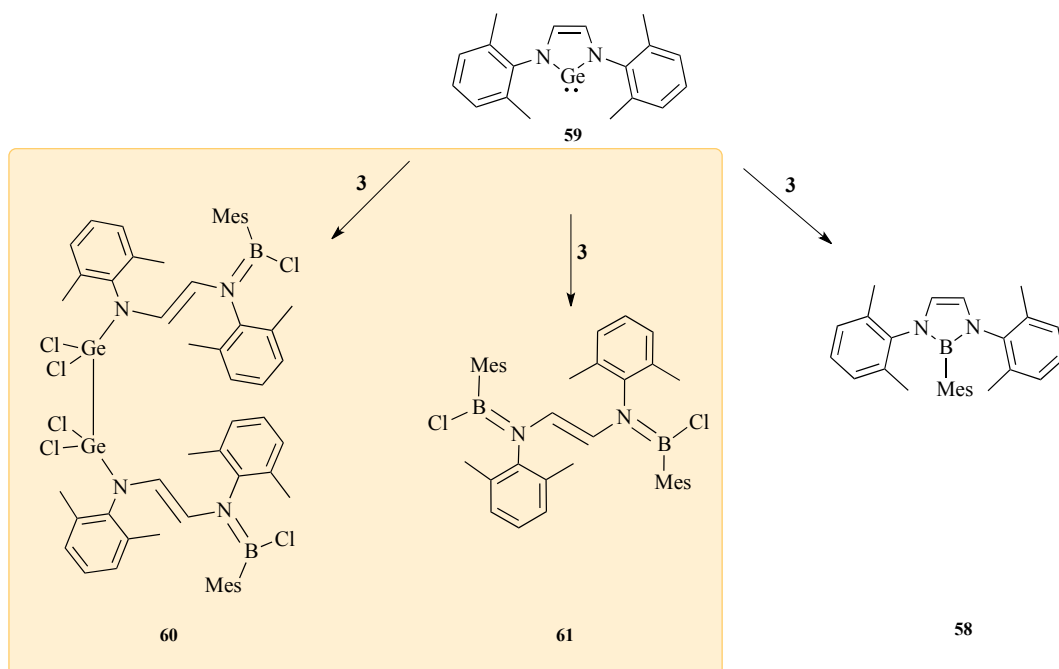


Abbildung 30: Molekülstruktur von **37** im Festkörper. Die atomaren Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Wasserstoffatome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: B1–C1 1.558(4), B1–N1 1.437(3), B1–N2 1.435(3); N1–B1–N2 103.9(2).

3.2.2 Umsetzung mit MesBCl_2 (**3**)

Durch Verwendung von MesBCl_2 (**3**) wird der Einfluss des sterischen Anspruchs auf die Umsetzung mit NHGe2 untersucht. Im Gegensatz zu den Befunden mit NHGe1 führt diese Variation bei NHGe2 zu einem deutlich anderem Reaktionsverlauf (Schema 18). Die NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle der äquimolaren Umsetzung nach 24 h zeigt ein borhaltiges Hauptprodukt mit einem breiten ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = 40.8$ ppm sowie geringe Mengen des Diazaborols **58** an. Aus der Reaktionslösung können farblose Kristalle isoliert

werden, welche kristallographisch untersucht werden. Das Hauptprodukt der Umsetzung ist demnach das Digerman **60** (Abbildung 31, links). Die chemische Verschiebung von **60** deutet zudem darauf hin, dass es sich bei den beobachteten Zwischenstufen (3.1, 3.2.1) nicht um Germaborinine, sondern um entsprechende Digermane handelt. Durch die größeren sterischen Wechselwirkungen wird eine Weiterreaktion zum Borol **58** in diesem Fall jedoch vermutlich durch eine höhere Aktivierungsenergie effizient gehemmt, weshalb **60** isoliert werden kann. Aufgrund der schlechten Qualität des erhaltenen kristallographischen Datensatzes wird der Ansatz umkristallisiert und die erhaltenen Kristalle erneut röntgendiffraktometrisch untersucht. Hierbei zeigt sich, dass **60** zumindest teilweise unter Zersetzung in das Bisboran **61** übergegangen ist (Abbildung 31, rechts). Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung der Kristalle belegt hierbei die Existenz einer Mischung beider Verbindungen (**60/61**), welche jedoch nicht aufgetrennt werden kann. Somit können weder **60** noch **61** analysenrein isoliert und vollständig charakterisiert werden. Aufgrund der großen Halbwertsbreite der $^{11}\text{B-NMR}$ -Signale ist zudem davon auszugehen, dass sich die Signale beider Spezies überlagern. Durch Sublimation gelingt es lediglich das Borol **58** zu isolieren und eindeutig zu charakterisieren, wobei die Strukturparameter im Bereich bekannter Diazaborole liegen (Abbildung 32).



Schema 18: Die Umsetzung von NGHe_2 mit MesBCl_2 (**3**) führt zu einem Gemisch aus den Verbindungen **60**, **61** und **58**.

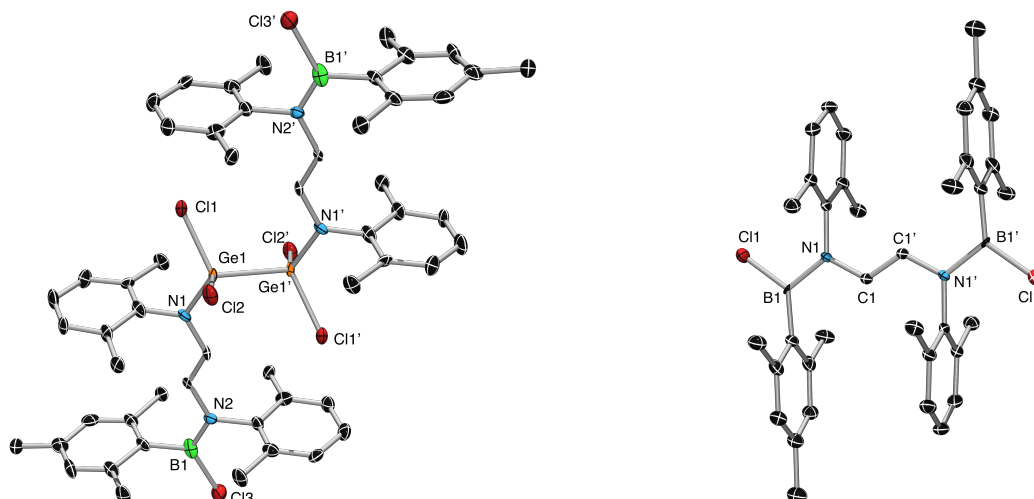


Abbildung 31: Molekülstrukturen von **60** (links) und **61** (rechts) im Festkörper. Die Qualität der erhaltenen Daten ist für eine Diskussion der Bindungsparameter nicht ausreichend.

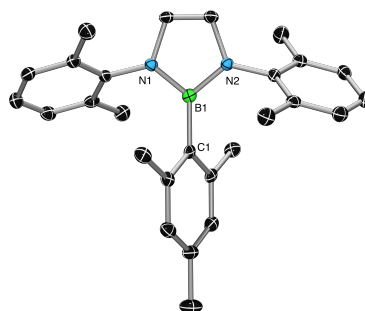
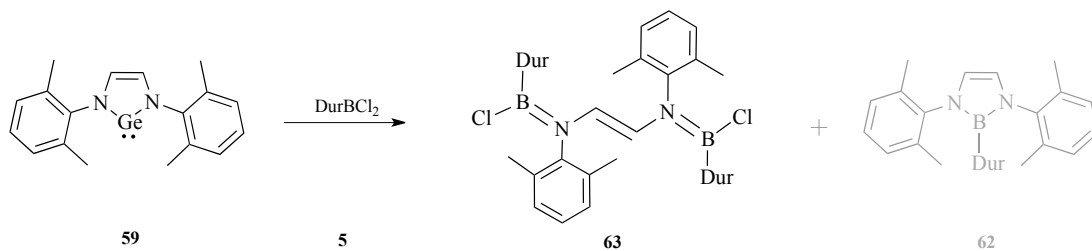


Abbildung 32: Molekülstruktur von **58** im Festkörper. Die atomaren Auslenkungselipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Wasserstoffatome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: B1–C1 1.568(3), B1–N1 1.437(3), B1–N2 1.440(3); N1–B1–N2 104.68(16).

3.2.3 Umsetzung mit DurBCl₂ (**5**)

Die Umsetzung mit dem sterisch ähnlich anspruchsvollen DurBCl₂ (**5**) zeigt NMR-spektroskopisch einen ähnlichen Reaktionsverlauf wie in 3.2.2 mit MesBCl₂ (**3**). Das ¹¹B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung deutet erneut auf die Bildung eines Hauptprodukts mit einer Verschiebung von $\delta = 40.5$ ppm sowie geringe Mengen des entsprechenden Borols **62** ($\delta = 27.8$ ppm) hin. Bei -30°C kann das Bisboran **63** als farbloser Feststoff abgetrennt und eindeutig durch NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden. (Abbildung 33). Die Boratome von **63** liegen trigonal-planar umgeben vor und sind durch eine Diamin-Einheit miteinander verknüpft. Bindungslängen und –winkel weisen keine

erwähnenswerten Besonderheiten auf. Die längere Lagerung von **63** ist hierbei jedoch stets mit einer Grünfärbung des Feststoffs verbunden, welche möglicherweise durch eine Verunreinigung mit einer spektroskopisch nicht nachweisbaren Germanium-haltigen Spezies verursacht wird. Im Gegensatz zu der Umsetzung mit MesBCl₂ (**3**) können hier keine Hinweise auf die Bildung eines Digermans (vgl. **60**) als Zwischenstufe erhalten werden, obwohl die hohe Halbwertsbreite des erhaltenen ¹¹B-NMR-Signals für **63** wie bei 3.2.2 (**60/61**) die Gegenwart einer Produktmischung aus Digerman und Bisboran nicht ausschließen lässt (Schema 19).



Schema 19: Umsetzung von NHGe₂ mit DurBCl₂ (**5**).

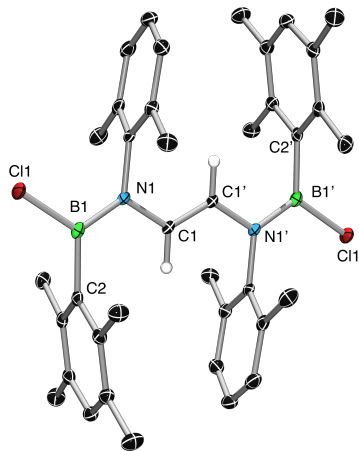


Abbildung 33: Molekülstruktur von **63** im Festkörper. Die atomaren Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur alkenylische Wasserstoffe dargestellt. Die Wasserstoffatome wurden ihren idealen geometrischen Positionen zugewiesen und in die Strukturberechnungen einbezogen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: B1–C2 1.568(2), B1–N1 1.404(2), B1–Cl1 1.7881(19), N1–C1 1.419(2); N1–B1–Cl1 117.79(13), B1–N1–C1 119.09(14).

3.2.4 Reaktion mit DurBBr₂ (**38**)

Der Einfluss des borgebundenen Halogen-Substituenten auf die Reaktivität von NHGe₂ gegenüber Boranen wird abschließend durch Umsetzung von NHGe₂ mit DurBBr₂ (**38**) untersucht. Bereits die vorangegangenen Studien mit den verwandten NHSi haben belegt, dass dieser nicht zu unterschätzen ist und einen nicht unbeachtlichen Effekt auf die Stabilität der erhaltenen Reaktionsprodukte hat (s. 2.1.1, 2.2.1, 2.2.3). Die Umsetzung von NHGe₂ mit DurBBr₂ (**38**) erfolgt in Hexan und wird NMR-spektroskopisch verfolgt (Schema 20). Analog zu der Reaktion mit MesBCl₂ (**3**; s. 3.2.2) wird ein Hauptprodukt mit einer breiten Resonanz im ¹¹B-NMR-Spektrum bei $\delta = 43.0$ ppm neben einem geringen Prozentsatz an entstandenem Borol (**62**, $\delta = 27.8$ ppm) beobachtet. Die Identität dieser Spezies kann jedoch mithilfe einer Kristallstrukturanalyse aufgeklärt werden (Abbildung 34). Die erhaltenen Daten offenbaren, dass es sich bei dem Hauptprodukt um das Imino-stabilisierte Germylen **64** handelt, während die Umsetzung mit dem chlorhaltigen MesBCl₂ (**3**) das Digerman **60** lieferte. Die spitzen Winkel um das Germaniumzentrum (N1–Ge1–Br1 93.94(5), N1–Ge1–Br2 92.31(5), Br1–Ge1–Br2 96.94(2)°) belegen hierbei die Gegenwart eines echten Germylens mit einem stereochemisch aktiven freien Elektronenpaar. Die Umsetzung ist zudem mit einer Wasserstoffabstraktion, vermutlich aus dem Lösungsmittel, und der Bildung einer C1=N1-Iminofunktion verbunden. (C1–C2 1.502(3), C1–N1 1.274(3) Å). **64** scheint jedoch in Lösung nicht stabil zu sein und auch die Untersuchung der Kristalle liefert somit keine sauberen NMR-Spektren. Somit kann das Germylen nicht vollständig charakterisiert werden.

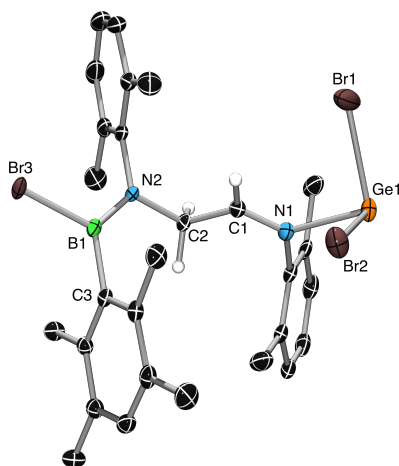


Abbildung 34: Molekülstruktur von **64** im Festkörper. Die atomaren Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur relevante Wasserstoffe dargestellt. Die Wasserstoffatome wurden ihren idealen geometrischen Positionen zugewiesen und in die Strukturberechnungen einbezogen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge1–N1 2.1418(19),

Ge1–Br1 2.4076(6), Ge–Br2 2.4135(6), B1–N2 1.393(3), B1–C3 1.570(3), B1–Br3 1.956(2), N1–C1 1.274(3), C1–C2 1.502(3), C2–N2 1.474(3); N1–Ge1–Br1 93.94(5), N1–Ge1–Br2 92.94(5), Br1–Ge1–Br2 96.94(2), N2–B1–Br3 117.8(16), N1–C1–C2 124.4(2), N2–C2–C1 113.27(18).

Im Verlauf der Versuche, **64** analysenrein zu isolieren, wird zusätzlich noch ein zweiter Reaktionspfad für die Umsetzung von NHGe₂ mit DurBBr₂ (**38**) aufgefunden. Trotz gleicher Reaktionsführung belegt eine Röntgenstrukturanalyse der erhaltenen Kristalle die Bildung der sechsgliedrigen Verbindung **65**. Der strukturelle Aufbau sowie die metrischen Parameter von **65** sind hierbei vergleichbar zu den Silaborininen **33-35** bzw. **41** und **42** (Abbildung 35).

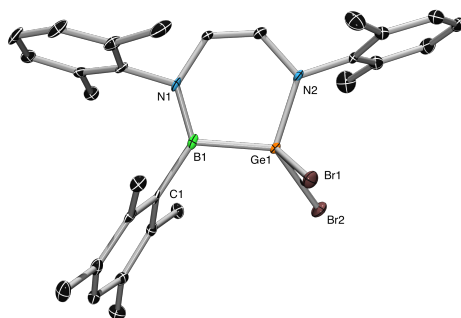
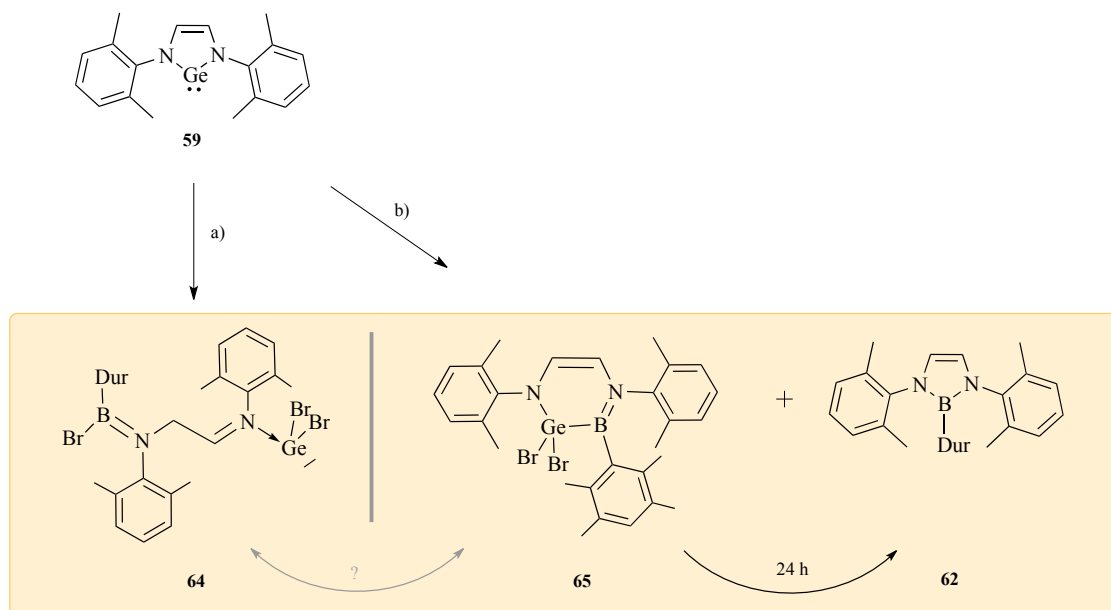


Abbildung 35: Molekülstruktur von **65** im Festkörper. Die atomaren Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Wasserstoffatome dargestellt. Die asymmetrische Einheit von **65** enthält fünf unabhängige Moleküle, deren Bindungsparameter weitgehend übereinstimmen, weshalb nur ein Molekül dargestellt ist. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ge1–B1 2.055(7), Ge1–Br1 2.3299(10), Ge1–Br2 2.3178(10), Ge1–N2 1.825(5), B1–C1 1.571(9), B1–N1 1.403(8); N1–B1–Ge1 121.1(4), B1–Ge1–N2 105.3(2).

¹¹B-NMR-spektroskopische Studien der Reaktionsmischung zeigen Signale bei $\delta = 43.8$ ppm für **65** sowie bei $\delta = 27.8$ ppm für das Diazaborol **62**. Nach einem Tag in Lösung wird jedoch eine vollständige Umsetzung des Germaborinins **65** zu **62** detektiert, was darauf schließen lässt, dass das Borinin **65** im Gegensatz zu den Silaborininen relativ instabil ist und nur als Zwischenstufe bei der Reaktion zum Borol auftritt. Inwieweit die beiden beobachteten Reaktionspfade (Germylen **64** vs. Germaborinin **65**) miteinander in Zusammenhang stehen bleibt unklar. Für die Aufstellung eines plausiblen Reaktionsmechanismus sind ebenso weitere Studien nötig, welche auch genauere Untersuchungen zur Bildung der Bisborane **61** und **63** mit einschließen. Die experimentellen Befunde lassen somit bislang noch die Frage offen, welchen Einfluss die äußeren Reaktionsbedingungen und die Natur der borgebundenen Halogene genau auf Verlauf und die Produktverteilung der jeweiligen Reaktionen ausüben.



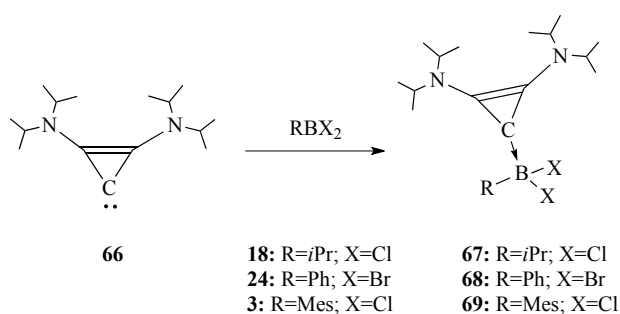
Schema 20: Umsetzung von NHGe₂ mit DurBBR₂ (**38**): a) **38**, ~4 h; b) **38**, 12 h.

4 Weitere Hauptgruppenelement-Lewisbasen

4.1 Cyclopropenyliden

Im Vergleich zu NHCs und cAACs ist die Klasse der Cyclopropenylidene (CPY) eher wenig untersucht. Zwar ist mit der Veröffentlichung des ersten stabilen und isolierbaren Vertreters, dem Bis(*diisopropylamino*)cyclopropenyliden (CPY1, **66**),^[55] das Interesse an diesen Lewisbasen stark angestiegen,^[56] die Anzahl an Studien bezüglich deren Anwendung ist bis dato jedoch überschaubar geblieben. Neben zahlreichen theoretischen Arbeiten zur der Stabilität und den elektronischen Eigenschaften^[57] liegt der Forschungsmittelpunkt auf der Verwendung von CPY in der Katalyse und als Übergangsmetallliganden.^[58] Über mögliche Anwendungen in der Borchemie sind neben einer Studie zur stabilisierenden Wirkung von CPY1 in der Synthese von Borylenen durch *Bertrand*^[59] bislang lediglich die Synthese und die katalytischen Eigenschaften einiger neutraler Boran-Addukte beschrieben.^[60] Durch Einsatz von Carbenen als stabilisierende Lewisbasen und die gezielte Variation deren elektronischer Eigenschaften konnten in den letzten Jahren jedoch zahlreiche ungewöhnliche und reaktive, niedervalente Borverbindungen realisiert werden, weshalb die Synthese von CPY-Boran-Addukten und deren Reaktivität im Folgenden näher untersucht wird.

4.1.1 Darstellung von Boran-CPY-Addukten



Schema 21: Umsetzung der Borane (**18**, **24**, **3**) zu den CPY-Boran-Addukten **67-69**.

Durch äquimolare Umsetzung von CPY1 mit *i*PrBCl₂ (**18**), PhBBr₂ (**24**) und MesBCl₂ (**3**) sind die Addukte **67-69** in Form farbloser bis leicht gelblicher Feststoffe in guten Ausbeuten zugänglich (Schema 21). Sowohl die ¹¹B-NMR-spektroskopischen Parameter (**67**: $\delta = 5.2$ ppm, **68**: $\delta = -3.8$ ppm, **69**: $\delta = 1.8$ ppm) als auch Kristallstrukturanalysen von **68** und **69** bestätigen hierbei die Bildung einfacher Addukte (Abbildung 36). Erwartungsgemäß

liegen die Boratome von **68** und **69** verzerrt tetraedrisch umgeben vor, wobei die B1–C1–Abstände (**68**: 1.596(3) Å; **69**: 1.6072(19) Å) vergleichbar zu denen anderer Addukte ausfallen. Wie bei den N–C–N-Winkeln der ADC1-Addukte sind die C2–C1–C3-Winkel mit 60.73(14)° (**68**) und 60.57(10)° (**69**) etwas größer als im freien CPY1 (57.19(16)°).^[55] Weder der sterische Anspruch der Borane, noch die Natur der Halogene scheinen einen bemerkenswerten Einfluss auf den Reaktionsverlauf und die Stabilität der Addukte zu haben.

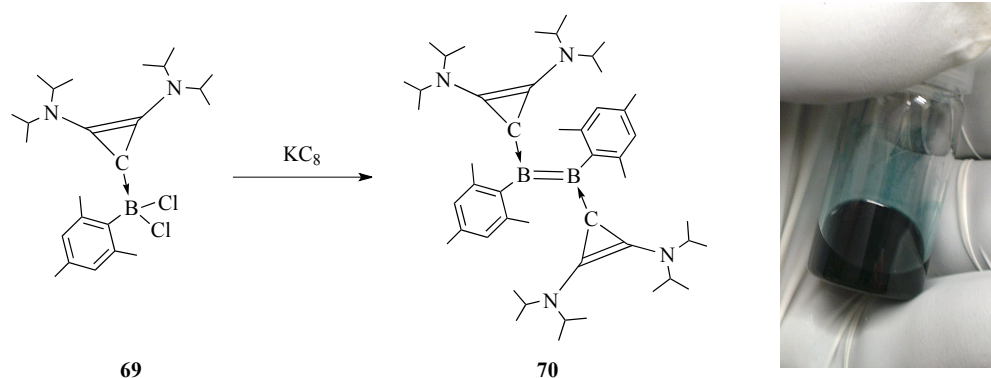


Abbildung 36: Molekülstrukturen von **68** (links) und **69** (rechts) im Festkörper. Die atomaren Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und co-kristallisierte Lösungsmittelmoleküle (**68**: je zwei Benzolmoleküle) nicht dargestellt. Die asymmetrische Einheit von **68** enthält zwei unabhängige Moleküle, deren Bindungsparameter weitgehend übereinstimmen, weshalb nur ein Molekül dargestellt ist. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **68**: B1–C1 1.596(3), B1–C4 1.600(3), B1–Br1 2.065(2), B1–Br2 2.076(2), C2–C1–C3 60.73(14); **69**: B1–C1 1.6072(19), B1–C4 1.613(2), B1–Cl1 1.8979(16), B1–Cl2 1.9107(16), C2–C1–C3 60.57(10).

4.1.2 Reduktionsversuche

Auch wenn die sterischen Eigenschaften der Borane bei der Adduktbildung selbst eine untergeordnete Rolle spielen, ist nicht auszuschließen, dass diese bei der Stabilisierung eventueller Reduktionsprodukte von entscheidender Bedeutung sind. Um dies näher zu beleuchten, wird das Reduktionsverhalten des sterisch wenig anspruchsvollen *i*PrBCl₂•CPY1 (**67**) im Vergleich zum stärker abgeschirmten MesBCl₂•CPY1 (**69**) untersucht. Die Umsetzung von **67** mit KC₈ führt zur Bildung eines Hauptprodukts mit einem ¹¹B-NMR-Signal bei δ = 40.0 ppm. Die Reaktion verläuft jedoch nicht selektiv und es können noch weitere Nebenprodukte detektiert werden. Eine Isolierung und eindeutige Charakterisierung des Hauptprodukts gelingt aus diesem Grund nicht.

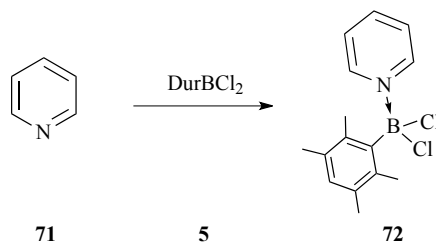
Bei einer analogen Umsetzung von **69** mit KC_8 tritt hingegen bereits nach kurzer Zeit eine intensive blaue Färbung ein, welche mit der Bildung eines borhaltigen Hauptprodukts mit einer ^{11}B -NMR-Verschiebung von $\delta = 25$ ppm verbunden ist, was auf die Entstehung des Diborens **70** hindeutet (Schema 22). **70** erweist sich jedoch als nicht stabil und kann weder isoliert, noch eindeutig charakterisiert werden. Alle Versuche zur Aufarbeitung von **70** auch bei tiefen Temperaturen (-70 °C) sind erfolglos und von dessen Zersetzung begleitet. Die Identität der Zersetzungsprodukte konnte bislang nicht geklärt werden. Denkbar wäre, dass es sich hierbei um eine intramolekulare Reaktion, wie etwa eine C–H-Aktivierung, handelt. Die Möglichkeit, **70** über Verbindungen durch *in situ* Abfangreaktionen näher zu untersuchen sollte im Falle nachfolgender Studien dennoch in Betracht gezogen werden.



Schema 22: Reduktion von **69** zum intensiv blauen Diboren **70**.

4.2 Darstellung und Reaktivität von Pyridin- und DMAP-Addukten

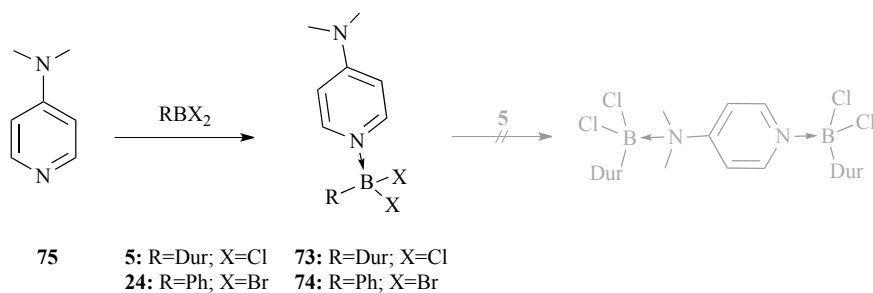
Obwohl Boran-Addukte mit Stickstoffbasen schon lange bekannt sind, sind relativ wenige Studien bezüglich der Adduktbildung von Dihalogenboranen mit solchen Lewisbasen beschrieben.^[61] Aus diesem Grund werden im Rahmen dieser Arbeit auch erste Versuche zur Synthese und Reaktivität von Stickstoffbasenaddukten von DurBCl_2 (**5**) und PhBBr_2 (**24**) angestellt.



Schema 23: Darstellung von $\text{DurBCl}_2\cdot\text{Pyr}$ (**72**).

Als erster Vertreter wird $\text{DurBCl}_2\cdot\text{Pyr}$ (**72**) durch die äquimolare Umsetzung des entsprechenden Borans mit Pyridin (**71**) dargestellt (Schema 23). Die eindeutige Charakterisierung von **72** gelingt sowohl in Lösung (NMR-Spektroskopie) als auch im Festkörper (Röntgenstrukturanalyse, Abbildung 37, links). Die chemische Verschiebung des ^{11}B -NMR-Signals liegt mit $\delta = 9.64$ ppm im typischen Bereich für vierfach koordinierte Borspezies und auch die metrischen Parameter der Festkörperstruktur weisen keine Besonderheiten auf.

Um den strukturellen und elektronischen Einfluss der Lewisbase und der borgebundenen Halogene auf die Eigenschaften und die Reaktivität derartiger Addukte zu untersuchen, werden zusätzlich die beiden Addukte $\text{DurBCl}_2\cdot\text{DMAP}$ (**73**) und $\text{PhBBr}_2\cdot\text{DMAP}$ (**74**) dargestellt (Schema 24). Erneut liegen die erhaltenen NMR-spektroskopischen Parameter (^{11}B -NMR: **73**: $\delta = 9.58$ ppm, **74**: $\delta = 4.33$ ppm) sowie Bindungslängen und -winkel von **73** im erwarteten Bereich (Abbildung 37, rechts). Bei der genaueren Analyse der NMR-spektroskopischen Daten von **73** und **74** fällt auf, dass in beiden Fällen ein weiterer Signalsatz geringer Intensität detektiert werden kann, welcher ein 2:1-Verhältnis von Base zu Boran andeutet. Die Isolierung und genauere Charakterisierung dieses möglichen Nebenprodukts gelingt jedoch nicht. Ebenso liefert die Umsetzung von $\text{DurBCl}_2\cdot\text{DMAP}$ (**73**) mit einem weiteren Äquivalent Boran NMR-spektroskopisch keine Hinweise auf eine doppelte Adduktbildung.



Schema 24: Darstellung der DMAP-Addukte **73** und **74**. Die doppelte Adduktbildung erfolgt nicht.

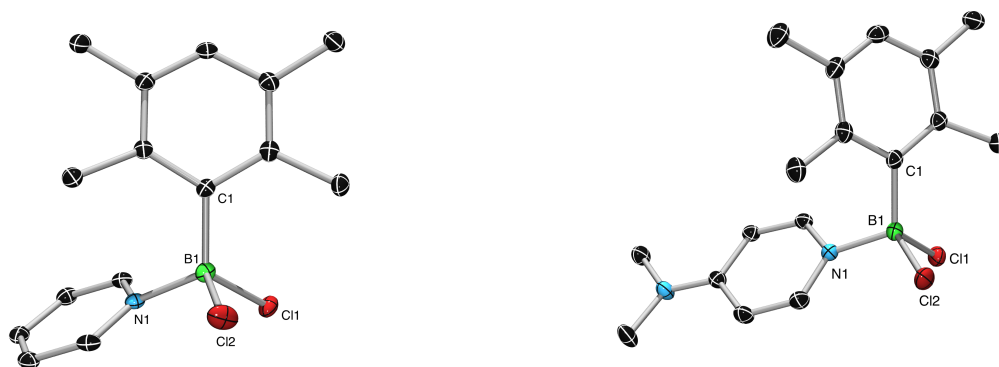
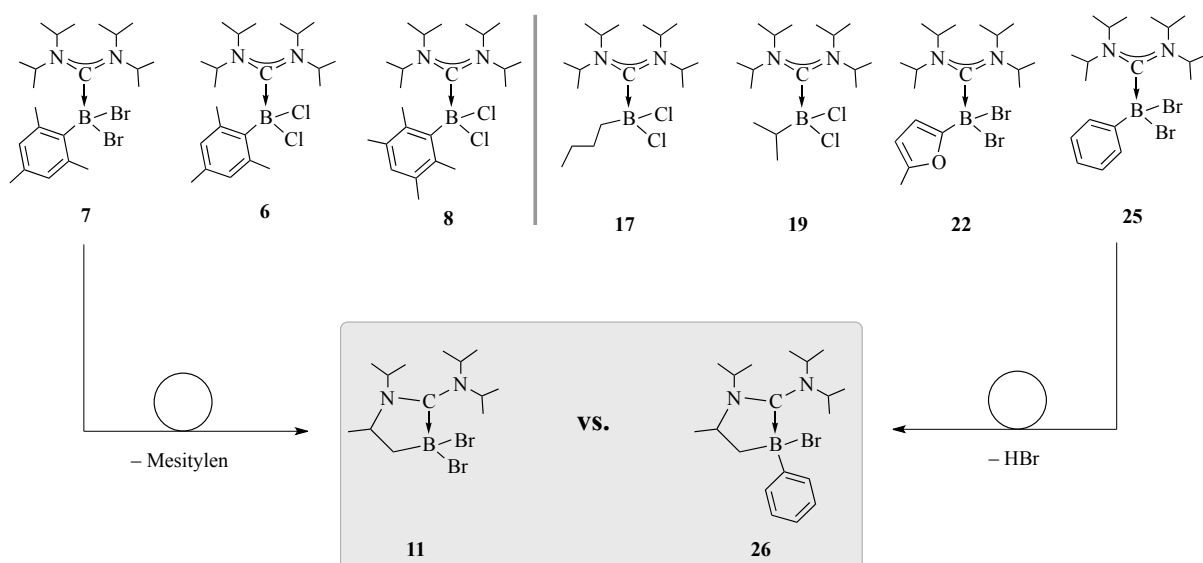


Abbildung 37: Molekülstrukturen von **72** (links) und **73** (rechts) im Festkörper. Die atomaren Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Wasserstoffatome dargestellt. Die asymmetrische Einheit von **72** enthält zwei unabhängige Moleküle, deren Bindungsparameter weitgehend übereinstimmen, weshalb nur ein Molekül dargestellt ist. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **72:** B1–N1 1.617(2), B1–C1 1.618(2), B1–Cl1 1.896(2), B1–Cl2 1.863(2); C1–B1–N1 111.64(13); **73:** B1–N1 1.587(2), B1–C1 1.620(2), B1–Cl1 1.8811(17), B1–Cl2 1.9116(18); C1–B1–N1 109.92(11).

Alle Versuche zur Reduktion der Addukte **72** und **74** verlaufen erfolglos, unabhängig von der Natur der Reduktions- und Lösungsmittel (KC_8 , Li, MgAn; C_6D_6 , thf, PhF). In keinem Fall können spektroskopische Hinweise auf die Bildung von definierten Reaktionsprodukten erhalten werden.

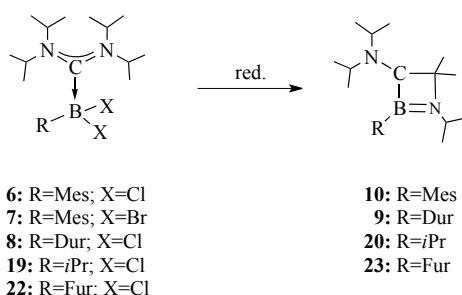
III Zusammenfassung

Der erste Teil der Arbeit befasste sich mit dem Einsatz alternativer Lewisbasen in der Borchemie. Hierzu wurde zunächst die Reaktivität acyclischer Carbene gegenüber Monoboranen untersucht. Durch Verwendung von ADC1 konnten die Addukte **6-8**, **17**, **19** und **22** dargestellt und zum Großteil vollständig charakterisiert werden (Schema 25). Im Verlauf der Aufarbeitung erwies sich hierbei $\text{MesBBr}_2 \cdot \text{ADC1}$ (**7**) als nicht stabil, sowohl in Lösung als auch im Festkörper. Demnach geht **7** eine Ringschlussreaktion *via* C–H-Aktivierung und Mesityleliminierung unter Bildung von **11** ein. Da derartige Eliminierungen für Borverbindungen sehr ungewöhnlich sind und die Umlagerung nur für das bromsubstituierte Addukt **7** beobachtet werden konnte, wurde zu Vergleichszwecken zudem $\text{PhBBr}_2 \cdot \text{ADC1}$ (**25**) dargestellt und hinsichtlich dessen Stabilität untersucht. Es hat sich gezeigt, dass auch **25** eine Umlagerungsreaktion in Lösung zum cyclischen Produkt **26** eingeht, welche jedoch mit einer für Borverbindungen eher typischen HBr-Eliminierung einhergeht. Im Gegensatz zu **11** ist **26** deutlich weniger stabil und zersetzt sich vermutlich HBr-katalysiert unter anderem zu $[\text{H}_2\text{NiPr}_2]\text{Br}$. Um den Einfluss der Lewisbase auf diese Cyclisierungen abschätzen zu können, wurden zudem die beiden Addukte $\text{DurBCl}_2 \cdot \text{IPr}$ (**15**) und $\text{MesBBr}_2 \cdot \text{IPr}$ (**14**) synthetisiert. Hier konnte keine Neigung zu intramolekularen Reaktionen beobachtet werden, was vermutlich auf die höhere Rigidität durch das ungesättigte Rückgrat zurückzuführen ist.



Schema 25: Dargestellte ADC1-Boran-Addukte **6-8**, **17**, **19**, **22** und **25** sowie Umlagerungsprodukte **11** und **26** aus den Addukten **7** und **25**.

Die Reduktion der erhaltenen ADC1-Addukte **6-8**, **19** und **22** mit verschiedenen Reduktionsmitteln führte selektiv zur Bildung der 1,2-Azaboretidine **9**, **10**, **20** und **23** (Schema 26). Berechnungen zum Mechanismus zeigten, dass die Reaktion vermutlich zunächst über eine hochreaktive Borylenspezies verläuft. Die Migration einer der $NiPr_2$ -Gruppen liefert anschließend eine carbenartige Zwischenstufe, welche über eine abschließende intramolekulare C–H-Aktivierung letztendlich in das cyclische Produkt übergeht. Die erhaltenen 1,2-Azaboretidine erwiesen sich als luftstabil und unbegrenzt lagerbar.

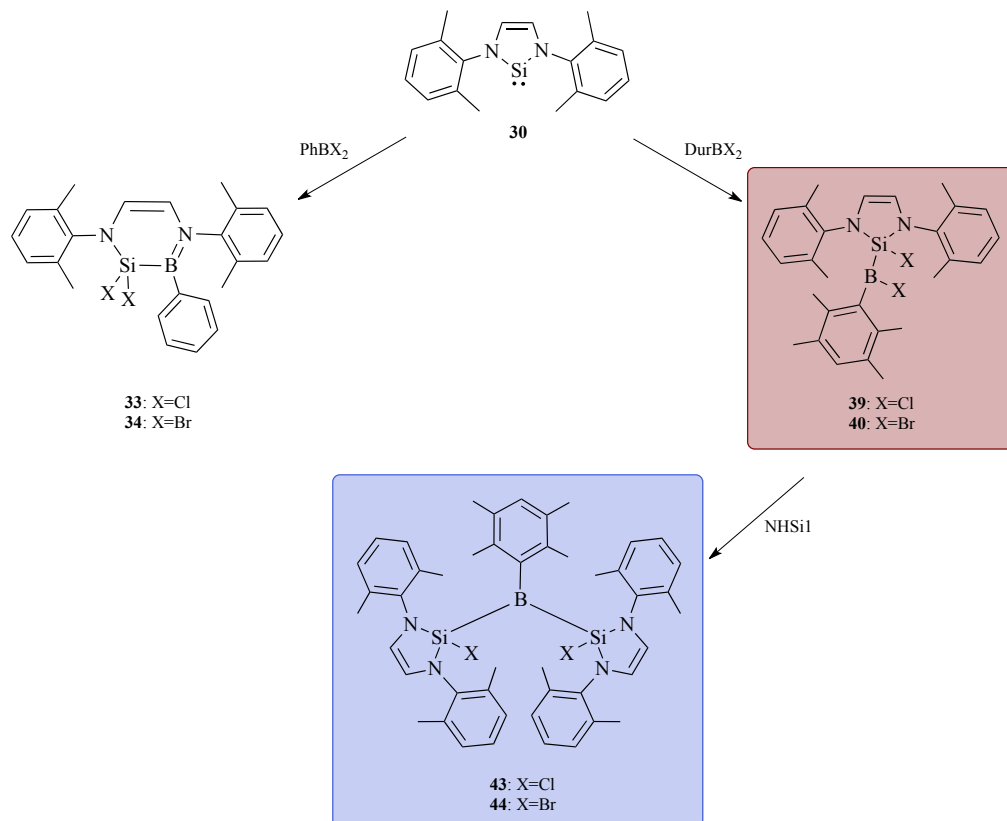


Schema 26: Darstellung der 1,2-Azaboretidine **9**, **10**, **20** und **23** durch Reduktion der entsprechenden ADC1-Addukte.

Die Reduktion des cyclischen Umlagerungsprodukts **11** lieferte erste NMR-spektroskopische Hinweise auf die Bildung des bicyclischen 1,2-Azaboretidins **12**, welches jedoch noch nicht vollständig und endgültig charakterisiert werden konnte. Um intramolekulare Reaktionen und Umlagerungen zu unterdrücken, wurde zudem der Einsatz des Pyrrolidino-substituierten ADC2 untersucht. Die Darstellung der Addukte DurBCl₂•ADC2 (**28**) und MesBCl₂•ADC2 (**29**) erfolgte hierbei durch Umsetzung des *in situ* generierten Carbens mit DurBCl₂ (**5**) bzw. MesBCl₂ (**3**). Erste Versuche bezüglich der Reduktion von **28** durch Umsetzung mit verschiedenen Reduktionsmitteln lieferten bislang keine Hinweise auf definierte Reaktionsprodukte.

Daneben wurde auch das Potential der schwereren Homologen der NHC als stabilisierende Lewisbasen in der Borchemie untersucht, wobei vor allem bei *N*-heterocyclischen Silylenen (NHSi) interessante Reaktivitäten beobachtet wurden. So führten die Umsetzungen von NHSi1 mit Dihalogenphenylboranen selektiv zur Bildung der beiden 1,2-Silaborinine **33** und **34** (Schema 27). Auch das sterisch weniger anspruchsvolle BBr₃ (**32**) lieferte zunächst das entsprechende 1,2-Silaborinin **35**, welches sich jedoch im Gegensatz zu **33** und **34** als weniger

stabil erwies und in das Diazaborol **36** überging. Die Reduktion der Phenyl-substituierten Silaborinine **33** und **34** mit verschiedenen Reduktionsmitteln mündeten stets in der Bildung des Diazaborols **37**, wobei keine Hinweise auf eventuelle Zwischenstufen erhalten wurden. Alle Versuche zur weiteren Stabilisierung der elektronenarmen Borzentren der Silaborinine durch Koordination an die Lewisbase ADC1 waren vermutlich aufgrund sterischer Wechselwirkungen erfolglos.



Schema 27: Die Umsetzung von NHSiI mit PhBX_2 führt zu Bildung der Silaborinine **33** und **34**, wohingegen beim Einsatz der sterisch anspruchsvolleren DurBX_2 die Reaktion auf Stufe der Silylborane **39** und **40** stoppt. Die Umsetzung von **39** und **40** mit einem weiteren Äquivalent NHSiI führt zur Bildung der Bis(silyl)borane **43** bzw. **44**.

Die Einführung sterisch anspruchsvollere Gruppen am Bor (DurBX_2) führte indes zu einem veränderten Reaktionsverlauf und zur Bildung der intensiv gefärbten Silylborane **39** und **40** als Hauptprodukte, welche analysenrein isoliert und vollständig charakterisiert werden konnten. Bei der Umsetzung von NHSiI mit DurBBR_2 (**38**) konnten zudem geringe Mengen des Silaborinins **41** erhalten werden, was zusammen mit den farblichen Veränderungen im Verlauf der Darstellung der Silaborinine **33** und **34** darauf hindeutet, dass Silylborane vom Typ **39** und **40** als Zwischenstufe bei der Bildung der Silaborinine auftreten.

Quantenchemische Berechnungen zum Mechanismus bestätigten einen Reaktionsverlauf, bei dem ein anfänglich gebildetes NHSi-Boran-Addukt barriereelos durch eine 1,2-Halogenwanderung in das entsprechende Silylboran übergeht, was sich auch mit dem Fehlen jeglicher spektroskopischer Hinweise auf die Existenz eines einfachen Addukts deckt. Ob eine spontane Weiterreaktion des Silylborans zum Silaborinin erfolgt, ist wiederum abhängig von der Aktivierungsbarriere, welche für die Duryl-substituierten Spezies signifikant höher ist. Daher ermöglichten unter Normalbedingungen nur die kleineren Phenylreste die Bildung von Silaborininen, wohingegen die Umwandlung der Silylborane **39** und **40** zu den Silaborininen **41** und **42** die Zuführung thermischer Energie benötigte. Aufgrund der intensiven Färbungen der Silylborane **39** und **40** wurden zudem UV-Vis-spektroskopische Studien sowie TD-DFT-Rechnungen durchgeführt. Demzufolge sind schwache elektronische Anregungen aus dem HOMO-1 (π -symmetrische Orbitale der Duryl-Substituenten) in das LUMO (p_z -Orbital des Borzentrums) verantwortlich für die Farbigkeit der Verbindungen.

Durch Umsetzung mit einem weiteren Äquivalent NHSiI konnten die erhaltenen Silylborane **39** und **40** in die Bis(silyl)borane **43** und **44** überführt werden (Schema 27). Beide Verbindungen erwiesen sich in Lösung als labil und liegen somit im Gleichgewicht mit dem jeweils entsprechenden Silylboran und einem Äquivalent NHSiI vor. Durch Verschiebung dieses Gleichgewichts auf Seite des Bis(silyl)borans bzw. Tieftemperatur- und Festkörper-NMR-Studien gelang dennoch die vollständige Charakterisierung. Die Labilität von **43** und **44** in Lösung verhinderte auch eine genauere Untersuchung der intensiven Farbigkeit mittels UV-Vis-Spektroskopie. Desweiteren konnte ein Einfluss der Natur der Halogene auf die Stabilität der Verbindungen beobachtet werden. Während **43** als Feststoff unbegrenzt lagerbar ist, neigt die bromsubstituierte Version **44** nach einigen Tagen zur Zersetzung.

Nachfolgende Studien haben sich mit dem Reduktionsverhalten der Silylborane **39/40** und der Bis(silyl)borane **44/45** beschäftigt. Während bei den Silylboranen keine Hinweise auf definierte Reaktionsprodukte erhalten wurden, konnte im Verlauf der Reduktion der Bis(silyl)borane eine intensive Färbung der Reaktionslösung beobachtet werden. Eine eindeutige Identifizierung dieser Spezies gelang jedoch nicht. Als Reaktionsprodukt konnte lediglich das farblose **46** isoliert und charakterisiert werden, welches vermutlich durch eine C–H-Aktivierungsreaktion einer zweifach NHSi-stabilisierten Borylenspezies gebildet wurde.

Die Umsetzung der Silylborane **39** und **40** mit IPr (**13**) war mit der Bildung der entsprechenden Addukte **47** bzw. **48** verbunden, welche auch durch Reaktion der Bis(silyl)borane **43** und **44** zugänglich waren. Dieser Befund verdeutlichte erneut sowohl deren Labilität in Lösung, als auch die Reversibilität der Silylen-Insertion in die B–X-Bindung. Abschließende Versuche zur Reduktion der Addukte **47** und **48** blieben hingegen erfolglos.

Die weitere Erhöhung des sterischen Anspruchs der borgebundenen Substituenten hin zu TerBCl_2 (**49**) verhinderte jegliche Art der zuvor beobachteten Reaktivitäten. Obwohl NMR-spektroskopische Studien keinen Hinweis auf eine Reaktion lieferten, war die Umsetzung von NHSi1 mit **49** augenscheinlich mit einer leichten Färbung der Reaktionslösung verbunden, welche durch Abkühlen deutlich intensiviert werden konnte, was die Bildung eines FLP andeuten könnte.

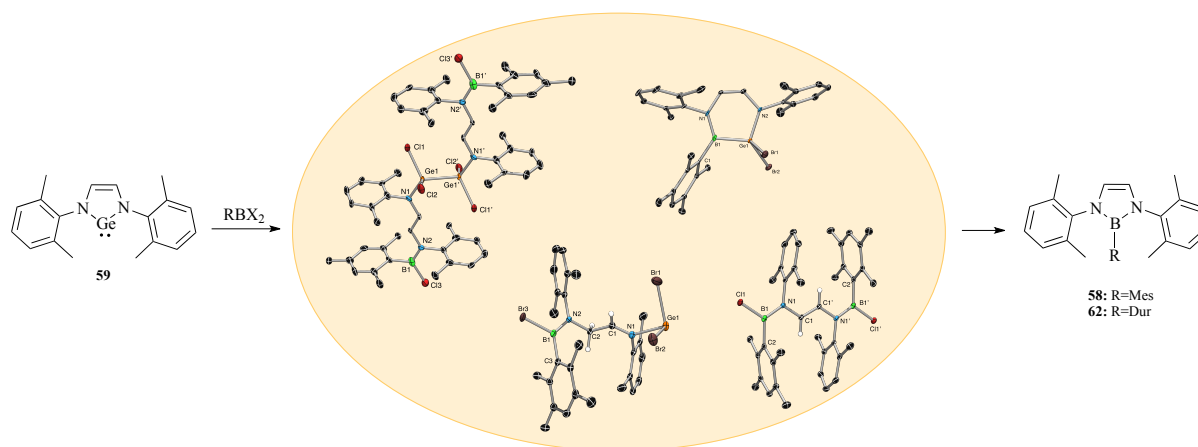
Aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse mit den NHSi wurde auch die Reaktivität von *N*-heterocyclischen Germylenen (NHGe) gegenüber Monoboranen untersucht. Hierbei zeigten die Umsetzungen von verschiedenen Dihalogenarylboranen mit dem *tert*-Butyl-substituierten NHGe1 , dass weder die Natur der Halogen-Substituenten noch der sterische Anspruch des Borans einen Einfluss auf den Reaktionsverlauf haben und in allen Fällen neben der Entstehung des literaturbekannten Nebenprodukts **51** (bzw. des brom-substituierten Analogons) die entsprechenden 2-Aryl-diazaborole (**52-57**) als Hauptprodukt erhalten werden (Tabelle 3). Lediglich für die sterisch sehr anspruchsvollen Borane TippBCl_2 (**55**) und TerBCl_2 (**49**) konnten neben einer deutlichen Erhöhung der Reaktionsdauer NMR-spektroskopisch Zwischenstufen detektiert werden.

Tabelle 3: Übersicht der verwendeten Borane, Reaktionszeiten und ^{11}B -NMR-Verschiebungen bei der Darstellung der Diazaborole **52-57**.

Diazaborol	52	53	54	56	57
Einges. Boran	MesBCl_2 (3)	DurBBr_2 (38)	PhBCl_2 (31)	TippBCl_2 (55)	TerBCl_2 (49)
Reaktionsdauer	12 h	12 h	12 h	>24 h	>5 d
$\delta(^{11}\text{B})$ in ppm	24.9	25.6	24.9	24.7	25

Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu den NHSi -Studien zu gewährleisten, wurden zudem analoge Versuche mit dem Xylyl-substituierten NHGe2 unternommen. So lieferte auch die Umsetzung von NHGe2 mit PhBCl_2 (**31**) wie bei den Reaktionen mit NHGe1 das

entsprechende 2-Phenyl-diazaborol **37** als Hauptprodukt der Reaktion. Allerdings konnte in diesem Fall die Gegenwart eines Nebenprodukts bzw. einer Zwischenstufe nachgewiesen werden, welche jedoch nicht isoliert und näher charakterisiert werden konnte. Die Erhöhung des sterischen Anspruchs des Borans hin zu MesBCl_2 (**3**) war mit einer Änderung der Reaktivität verbunden und das entsprechende Borol **58** trat lediglich als Nebenprodukt auf. Die zweifelsfreie Identifizierung des Hauptprodukts mit einer ^{11}B -NMR-Verschiebung von ~ 40 ppm gestaltete sich jedoch als schwierig, da aus zwei identischen Ansätzen zwei unterschiedliche Strukturen erhalten wurden. So konnte zum einen das Digerman **60** und zum anderen dessen Zersetzungsprodukt, das Bisboran **61**, isoliert und strukturell nachgewiesen werden. Eine genaue Aufklärung der Produktverhältnisse und des Reaktionsverlaufs schlug jedoch fehl, da lediglich das Nebenprodukt **58** analysenrein isoliert werden konnte. Eine analoge Umsetzung von NHGe_2 mit DurBCl_2 (**5**) lieferte das Bisboran **63** als Hauptprodukt, während die Umsetzung mit DurBBR_2 (**38**) zur Bildung eines Imino-stabilisierten Germylens (**64**) führte. Aus einer weiteren Umsetzung von NHGe_2 mit DurBBR_2 (**38**) konnte zudem das Germaborinin **65** isoliert und dessen Struktur im Festkörper bestimmt werden. In Lösung ist dieses nicht stabil und es konnte die Zersetzung zum Borol **62** beobachtet werden. Dies deutet darauf hin, dass die erhaltenen Strukturen Zwischenstufen bei der Bildung der jeweiligen Diazaborole darstellen (Schema 28). Inwieweit die Vielfalt an unterschiedlichen Strukturmotiven bei den Umsetzungen von NHGe_2 miteinander in Zusammenhang stehen, konnte bislang jedoch noch nicht geklärt werden.

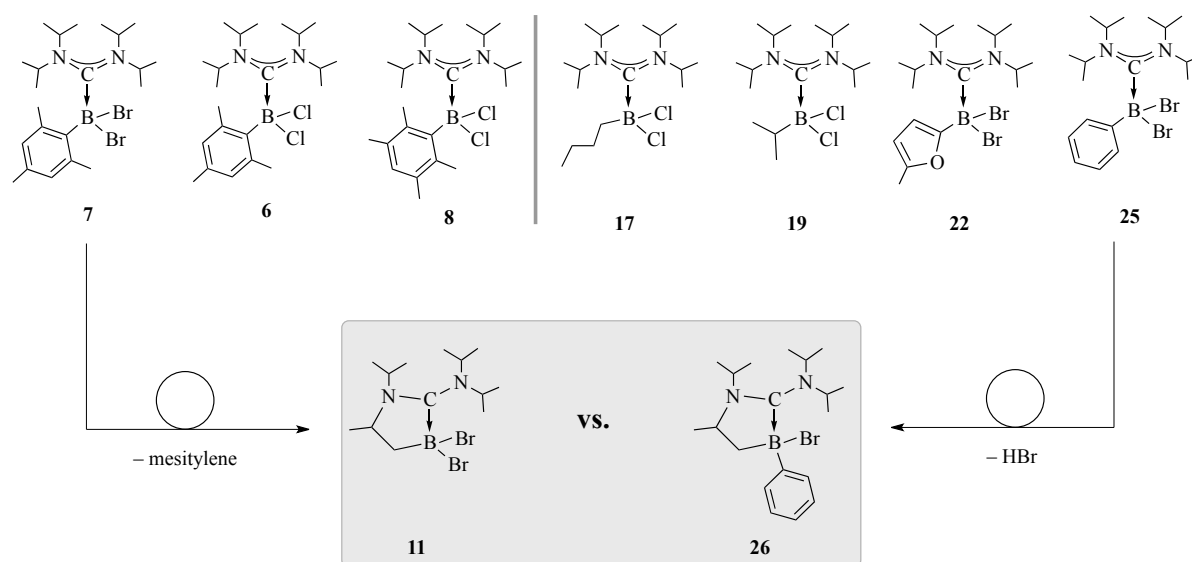


Schema 28: Umsetzung von NHGe_2 mit den sterisch anspruchsvolleren Boranen MesBCl_2 (**3**) und DurBX_2 (**5**: $\text{X}=\text{Cl}$; **38**: $\text{X}=\text{Br}$) führt zu einer Vielzahl an Produkten, welche vermutlich als Zwischenstufen bei der Bildung der Diazaborole (**58/62**) auftreten.

Anschließend wurden noch Untersuchungen bezüglich der Reaktivität von Cyclopropenyliden-Carbenen (CPY) sowie zweier Stickstoffbasen gegenüber Monoboranen unternommen. Die Darstellung der CPY1-Addukte **67-69** gelang hierbei problemlos. Erste Experimente zu deren Reduktionsverhalten lieferten im Falle von $\text{MesBCl}_2 \cdot \text{CPY1}$ (**69**) Hinweise auf die Entstehung des intensiv blaufarbenen Diborens **70**, welches aufgrund dessen Labilität jedoch nicht isoliert werden konnte. Durch Umsetzungen von ArBX_2 mit Pyridin (**71**) und DMAP (**75**) konnten zudem die einfachen Addukte (**72** bzw. **73** und **74**) dargestellt werden. Nachfolgende Studien zur Bildung eines Bisaddukts sowie zu deren Reduktionsverhalten verliefen hingegen erfolglos.

IV Summary

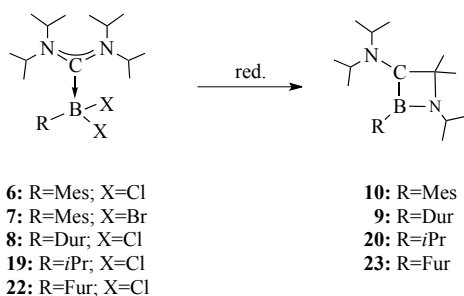
The first part of this work focussed on the application of uncommon lewis bases in boron chemistry. Initially the reactivity of acyclic carbenes towards monoboranes was studied in detail. With ADC1 the adducts **6-8**, **17**, **19** and **22** were readily accessible and could mostly be fully characterised (Scheme 1). Here, only MesBBr₂•ADC1 (**7**) proved to be labile both in solution and in the solid state, thus participating in a rearrangement process to eventually form the heterocycle **11** by C–H activation and elimination of mesitylene. Such elimination reactions are rather uncommon for boron species, for which reason PhBBr₂•ADC1 (**25**) was prepared for comparison. Subsequent studies showed that **25** is also subjected to a rearrangement reaction in solution affording boracycle **26** by HBr elimination in contrast, which is well documented in boron chemistry. The stability of **26** is significantly lower than that of **11**, and **26** decomposes presumably HBr-catalysed to yield [H₂NiPr₂]Br. To evaluate the impact of the lewis base on such cyclisation reactions, the adducts DurBCl₂•IPr (**15**) and MesBBr₂•IPr (**14**) were subsequently prepared. Presumably due to the higher rigidity of the unsaturated backbone of the NHC, no evidence for intramolecular reactions could be deduced in both cases.



Scheme 1: ADC1 adducts **6-8**, **17**, **19**, **22** and **25** and rearrangement products **11** and **26** obtained from the adducts **7** and **25**.

Reduction of the ADC1 adducts **6-8**, **19** and **22** using diverse reducing agents selectively afforded the 1,2-azaboretidines **9**, **10**, **20** and **23** (Scheme 2). According to mechanistic DFT

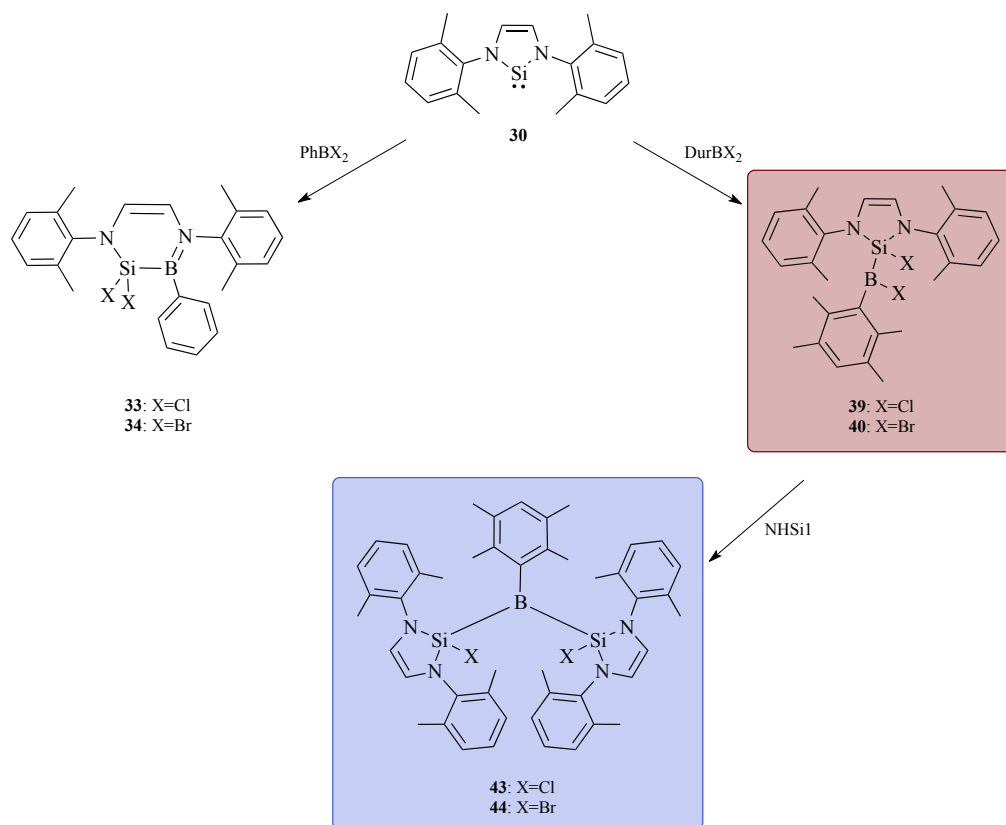
studies, these reactions most likely involve the initial formation of a highly reactive borylene species. Subsequently, the migration of one of the $NiPr_2$ -groups generates a carbene like intermediate, which is converted into the cyclic reaction products by an intramolecular C–H activation process. All obtained 1,2-azaboretidines proved to be indefinitely inert towards air and moisture.



Scheme 2: Reduction of ADC1 adducts to afford the 1,2-azaboretidines **9**, **10**, **20** and **23**.

Reduction of the cyclic rearrangement product **11** provided first NMR spectroscopic evidence for the existence of the bicyclic 1,2-azaboretidine **12**, which however could not be isolated and ambiguously characterised so far. In order to avoid intramolecular processes, the potential of the pyrrolidino substituted ADC2 as lewis base was also studied. Thus, the adducts DurBCl₂•ADC2 (**28**) and MesBCl₂•ADC2 (**29**) were readily prepared by reaction of the *in situ* generated carbene with DurBCl₂ (**5**) and MesBCl₂ (**3**) respectively. First experiments concerning the reactivity of **28** towards diverse reducing agents did not provide any evidence for the formation of well-defined reaction products.

Next, the capability of the heavier homologues of NHC's to act as stabilising lewis bases in boron chemistry was evaluated. Particularly *N*-heterocyclic silylenes (NHSi) revealed interesting reactivity patterns. Thus, reaction of NHSi1 with PhBX₂ (X=Cl; Br) enabled the isolation of the 1,2-silaborinines **33** and **34** (Scheme 3). Similar reaction of NHSi1 with the smaller BBr₃ (**32**) initially afforded the corresponding 1,2-silaborinine **35**, which however proved to be less stable than **33** and **34**, and was ready converted into diazaborole **36**. The reduction of the silaborinines **33** and **34** with a variety of reductants always led to the formation of diazaborol **37**, while no intermediates could be observed. All attempts to stabilise the electron deficient boron centers of the silaborinines by coordination with the lewis base ADC1 failed presumably due to steric interactions.



Scheme 3: Treatment of NHSi1 with PhBX₂ affords the silaborinines **33** and **34**, while the reaction with the larger DurBX₂ stops at the stage of the silylboranes **39** and **40**. Treatment of **39** and **40** with another equivalent of NHSi1 yields the bis(silyl)boranes **43** and **44** respectively.

With sterically more encumbered substituents at the boron (DurBX₂), a different reaction product was observed and the intensively coloured silylboranes **39** and **40** were isolated as main reaction products. In addition, the reaction of NHSi1 with DurBBR₂ (**38**) enabled the isolation of small amounts of the silaborinine **41**, which in combination with the colour changes observed during the synthesis of the silaborinines **33** and **34** strongly indicates that silylboranes of the type **39** and **40** respectively act as intermediates during silaborinine formation. Mechanistic DFT calculations are in agreement with these experimental findings and confirm a mechanism in which an initially formed NHSi borane adduct is converted almost barrierless into the corresponding silylborane by 1,2-halide migration, which is also consistent with the lack of any spectroscopic evidence for the existence of such a simple adduct. The subsequent transformation of the silylborane into a silaborinine, however, strongly depends on the activation barrier for this step, which is significantly higher for the duryl-substituted species. Thus, only the smaller phenyl-substituent enables the room temperature formation of silaborinines, while the conversion of the silylboranes **39** and **40**

into the silaborinines **41** and **42** requires the input of additional thermal energy. Due to their intensive colour, the silylboranes **39** and **40** were also studied by UV-Vis spectroscopy and TD-DFT calculations. Accordingly, weak electronic excitations from the HOMO-1 (π -type orbitals of the duryl-substituents) into the LUMO (empty p_z -orbital at the boron) are responsible for the colour of these species.

Treatment of the obtained silylboranes **39** and **40** with an additional equivalent of NHSi1 afforded the bis(silyl)boranes **43** and **44** (Scheme 3). Both compounds proved to be labile in solution, thus forming an equilibrium mixture with the corresponding silylboranes and free NHSi1. However, **43** and **44** could be fully characterised by chemically shifting the equilibrium to the side of the bis(silyl)borane or by means of low temperature and solid state NMR spectroscopic studies. The lability of **43** and **44** also precluded any UV-Vis spectroscopic studies regarding their intensive blue colour. In addition, the nature of the halides obviously exerts a strong influence on the stability of the received compounds. While **43** is indefinitely stable in the solid state, the bromo-substituted analogue **44** readily decomposed within a few days.

Subsequent studies focussed on the chemical reduction of the silylboranes **39/40** and the bis(silyl)boranes **43/44**. While no well-defined reaction product could be observed for the silylboranes, the reduction of the bis(silyl)boranes resulted in the formation of an intensively coloured reaction mixture. However, the nature of this coloured species could not be clarified so far, and solely the colourless species **46**, which was presumably formed by C–H activation of a doubly NHSi-stabilised borylene intermediate was isolated as the main product.

Reaction of the silylboranes **39** and **40** with IPr (**13**) afforded the corresponding adducts **47** and **48**, which were also accessible by reaction of the bis(silyl)boranes **43** and **44** with **13**. These findings further confirmed the lability of these species in solution, as well as the reversibility of the silylene insertion into the B–X bond. All attempts to reduce the adducts **47** and **48** were not successful.

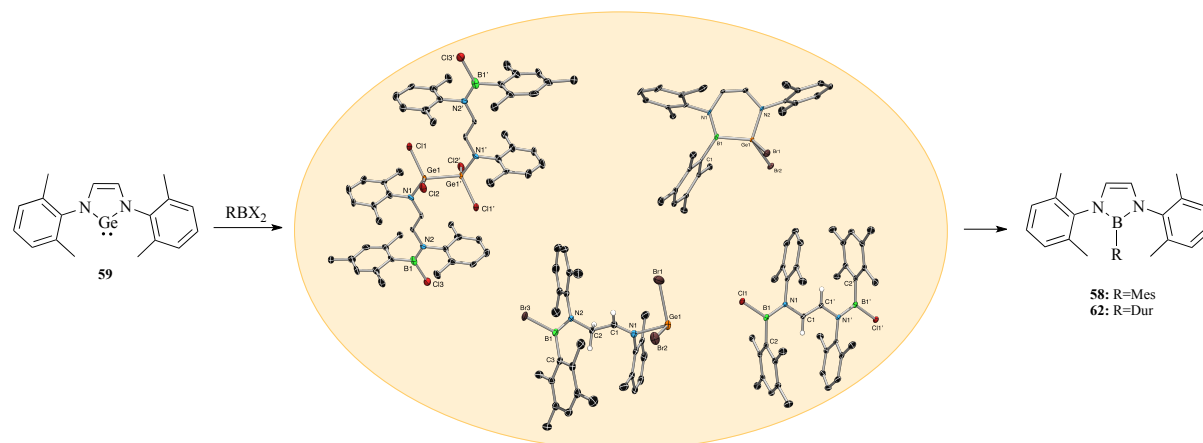
With the sterically more demanding TerBCl_2 (**49**) no comparable reactivity was observed at all. Even though NMR spectroscopic studies did not show any signs for a reaction, the treatment of NHSi1 with **49** was accompanied by a colour change of the reaction mixture, which clearly intensified at lower temperatures, thus suggesting the generation of a FLP.

With these findings in mind, the reactivity of *N*-heterocyclic germylenes (NHGe) towards mono boranes was also studied. Experiments with the *t*butyl-substituted NHGe1 and different ArBX₂ showed, that the outcome of the reaction is not affected by the nature of the halides or the steric requirements of the borane. In any case, the literature known side product **51** (or the bromo-substituted analogue respectively) was observed along with the formation of the corresponding 2-aryl-diazaboroles **52-57** as main reaction products (Table 1). Only for the larger boranes TippBCl₂ (**55**) and TerBCl₂ (**49**), longer reaction times were observed and potential intermediates could be detected by NMR spectroscopy.

Table 1: Summary of the used boranes, reaction times and ¹¹B-NMR signals during the preparation of the diazaboroles **52-57**.

Diazaborole	52	53	54	56	57
borane	MesBCl ₂ (3)	DurBBr ₂ (38)	PhBCl ₂ (31)	TippBCl ₂ (55)	TerBCl ₂ (49)
reaction time	12 h	12 h	12 h	>24 h	>5 d
δ(¹¹ B) in ppm	24.9	25.6	24.9	24.7	25

To improve the comparability of the results to the NHSi studies, the experiments described above were repeated using the xylyl-substituted NHGe2. Again, the reaction of NHGe2 with PhBCl₂ (**31**) afforded the corresponding 2-phenyl-diazaborole **37** as main product. However, in this case a side product or an intermediate was detected, even though its isolation and characterisation failed. When the sterically more demanding MesBCl₂ (**3**) was employed, a different reactivity was observed, and the corresponding borole **58** represented only a side product. The distinct identification of the main reaction product with a ¹¹B-NMR resonance at ~40 ppm proved to be complicated, because two different species were isolated and structurally characterised from two identical reactions, the digermane **60** and its decomposition product, the bisborane **61** respectively. Unfortunately, only the side product **58** could be isolated analytically pure, for which reason no detailed information about the reaction pathway and the product ratio could be deduced. While the reaction of NHGe2 with DurBCl₂ (**5**) afforded the bisborane **63** as main product, the treatment with DurBBr₂ (**38**) led to the formation of an imino-stabilised germylene (**64**). In addition, the germaborinine **65** could be isolated and structurally characterised from an identical reaction set-up, which strongly indicates all of these structures represent intermediates during the diazaborole formation (Scheme 4). However, to what extent those species are connected to each other mechanistically remains unknown so far.



Scheme 4: The treatment of NHGe₂ with MesBCl₂ (**3**) and DurBX₂ (**5**; X=Cl; **38**: X=Br) leads to a variety of products, which presumably act as intermediates during the formation of the diazaboroles (**58/62**).

Finally, the reactivity of cyclopropenyl carbenes (CPY) and nitrogen-based lewis bases towards mono-boranes was studied. Here, the synthesis of the CPY1 adducts **67-69** could be realized without any difficulties. First experiments regarding the reduction of these adducts were performed with MesBCl₂•CPY1 (**69**) and provided strong evidence for the formation of the intensely blue-coloured diborene **70**, which however could not be isolated due to its lability. Treatment of ArBX₂ with pyridine (**71**) and DMAP (**75**) afforded the single adducts **72** and **73/74** respectively. Subsequent studies on the formation of a bisadduct and the reduction chemistry of the obtained adducts remained without any results.

V Experimenteller Teil

Soweit nicht anders erwähnt wurden sämtliche Arbeitsschritte mittels Schlenk- und Kanülentechnik sowie der Verwendung von Gloveboxen der Firmen Inert und MBraun unter einer Argonatmosphäre ausgeführt. Deuterierte Lösungsmittel und Fluorbenzol wurden mittels Freeze-Pump-Thaw-Zyklen entgast und durch Lagerung über Molekularsieb 4 Å getrocknet. Benzol, thf und DME wurden über Kalium, Toluol über Natrium, Dichlormethan über P₂O₅ und Hexan und Pentan über einer Na/K Legierung getrocknet und nach dem Entgasen über Molekularsieb 4 Å aufbewahrt.

NMR-spektroskopische Untersuchungen wurden an einem Bruker Avance 500 (¹H: 500.13 MHz, ¹¹B: 160.46 MHz, ¹³C: 125.76 MHz, ²D: 76 MHz) und einem Bruker Avance 400 (¹H: 400.13 MHz, ¹¹B: 128.38 MHz, ¹³C: 100.61 MHz) NMR-Spektrometer bei Raumtemperatur vorgenommen. Die chemische Verschiebung ist in ppm angegeben und bezieht sich bei den ¹H-NMR-Spektren auf das Restprotonensignal und bei den ¹³C-NMR-Spektren auf die Kohlenstoffkerne des Lösungsmittels. Bei den ¹¹B-NMR-Spektren dient BF₃•OEt₂ als externer Standard. Festkörper-NMR-Daten wurden mit einem Bruker-DSX-400 Festkörper-NMR-Spektrometer (¹¹B: 128.4 MHz) mit einem Bottom-Layer-Rotor, gefüllt mit 50 mg der Probe, gemessen. Für die chemischen Verschiebungen wurde Adamantan als externer Standard verwendet.

UV-Vis-Absorptionsspektren wurden an einem JASCO-V6660 Spektrometer in Quarzglasküvetten unter Schutzgas aufgenommen.

Quantitative CHN-Messungen wurden an einem Elementar vario MICRO cube Instrument der Elementar Analysensysteme GmbH oder einem CHNS-932 der Firma Leco bei Bedarf unter Zugabe von Vanadiumoxid durchgeführt.

(*i*Pr₂N)₂C,^[31] MesBCl₂,^[62] DurBCl₂,^[63] 1,3-Bis(2,6-dimethylphenyl)-1,3-diaza-2-silacyclopent-4-en-2-yliden,^[43] *N,N*-Bis(*tert*butyl)-1,3-diaza-2-germacyclopent-4-en-2-yliden,^[48] *N,N*-Bis(2,6-dimethylphenyl)-1,3-diaza-2-germacyclopent-4-en-2-yliden,^[54] Bis(*diisopropylamino*)cyclopropenylyliden^[55] und Bis(pyrrolidino)carben^[37] (unter Variation

des Lösungsmittels von thf zu DME) wurden gemäß der entsprechenden Literaturvorschriften dargestellt.

MesBBr₂, *n*BuBCl₂, *i*PrBCl₂, TippBCl₂, TerBCl₂, 2-FurBCl₂, PhBCl₂, PhBBr₂, DurBBr₂, BBr₃, *N,N*-Diisopropylimidazol-2-ylidene, Mg(I) (=[-Mg(Nacnac)]₂), MgAn und DMAP wurden vom Arbeitskreis Braunschweig zur Verfügung gestellt.

Sämtliche weiteren Chemikalien wurden käuflich erworben und soweit nicht anders erwähnt ohne weitere Reinigung verwendet.

1 Acyclische Diaminocarbone (ADC)

1.1 Bis(diisopropylamino)carben (ADC1)

1.1.1 Darstellung von MesBCl₂•ADC1 (6), MesBBr₂•ADC1 (7) und DurBCl₂•ADC1 (8)

Darstellung von MesBCl₂•ADC1 (6)

Zu einer Lösung von ADC1 (35.6 mg; 0.17 mmol) in Benzol wird eine Lösung von MesBCl₂ (3; 33.9 mg; 0.17 mmol) in Benzol gegeben. Nach 15 min Rühren bei RT werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Hexan gewaschen und anschließend getrocknet. **6** wird als farbloser Feststoff isoliert (64.3 mg; 93%). Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturdiffraktometrie werden durch langsames Abdampfen einer konzentrierten Benzollösung erhalten.

¹H-NMR (400.13 MHz, C₆D₆): δ = 6.87 (s, 2H, Mes-CH), 4.65 (s, 4H, *i*Pr-CH), 2.78 (s, 6H, Mes-CH₃), 2.24 (s, 3H, Mes-CH₃), 1.03 (s, 24H, *i*Pr-CH₃).

¹³C-NMR (125.77 MHz, C₆D₆): δ = 139.9 (C_q), 134.9 (C_q), 130.5 (CH), 56.7 (CH), 25.6 (CH₃), 23.0 (CH₃), 20.9 (CH₃).

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): δ = 4.5.

EA (%) für C₂₂H₃₉BN₂Cl₂: ber. C 63.94, H 9.51, N 6.78; gef. C 64.39, H 9.65, N 6.64.

Darstellung von MesBBr₂•ADC1 (7)

Eine Lösung von ADC1 (50.0 mg; 0.24 mmol) in Hexan wird unter Rühren zu einer Lösung von MesBBr₂ (4; 68.2 mg; 0.24 mmol) in Pentan gegeben. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum wird **7** als farbloser Feststoff erhalten (115 mg; 97%).

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 6.86 (s, 2H, Mes-CH), 4.80 (s, 4H, *i*Pr-CH), 2.81 (s, 6H, Mes-CH₃), 2.22 (s, 3H, Mes-CH₃), 1.01 (s, 24H, *i*Pr-CH₃).

¹³C-NMR (125.76 MHz, C₆D₆): δ = 139.6 (C_q), 135.1 (C_q), 130.6 (CH), 57.4 (CH), 23.4 (CH₃), 22.9 (CH₃), 20.9 (CH₃).

¹¹B-NMR (160.46 MHz, C₆D₆): δ = -1.3.

EA (%) für C₂₂H₃₉BN₂Br₂: ber. C 52.62, H 7.83, N 5.58; gef. C 53.18, H 8.10, N 5.16.

Darstellung von DurBCl₂•ADC1 (8)

Eine Lösung von ADC1 (150 mg; 0.71 mmol) in Benzol wird zu einer Lösung von DurBCl₂ (5; 152 mg; 0.71 mmol) in Benzol gegeben. Nach 15 min Rühren bei RT werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum wird **8** als farbloser Feststoff erhalten (278 mg; 92%). Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden durch langsames Abdampfen einer konzentrierten Benzollösung erhalten.

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 6.89 (s, 1H, Dur-CH), 4.57 (s, 4H, *i*Pr-CH), 2.66 (s, 6H, Dur-CH₃), 2.21 (s, 6H, Dur-CH₃), 1.06 (s, 24H, *i*Pr-CH₃).

¹³C-NMR (125.76 MHz, C₆D₆): δ = 136.2 (C_q), 133.5 (C_q), 130.4 (CH), 56.7 (CH), 23.1 (CH₃), 21.2 (CH₃), 20.9 (CH₃).

¹¹B-NMR (160.46 MHz, C₆D₆): δ = 4.8.

EA (%) für C₂₃H₄₁BN₂Cl₂•0.5C₆H₆: ber. C 66.96, H 9.51, N 6.01; gef. C 66.37, H 9.72, N 6.07.

1.1.2 Darstellung der 1,2-Azaboretidine

Darstellung von 2-Duryl-[1,2-azaboretidin] (9)

Zu einer Lösung von **8** (20.0 mg; 0.05 mmol) in Benzol wird KC₈ (139 mg, 0.10 mmol) gegeben. Nach 1 h Rühren bei RT wird das Reaktionsgemisch filtriert und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit kaltem Pentan gewaschen und **9** als farbloser Feststoff isoliert (14.2 mg; 85%). Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden durch langsames Abdampfen einer konzentrierten Benzollösung erhalten.

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 6.88 (s, 1H, Dur-CH), 3.10 (m, 3H, *i*Pr-CH, ³J_{H-H} = 6.71 Hz), 2.98 (s, 1H, *i*Pr-CH), 2.42 (s, 3H, Dur-CH₃), 2.35 (s, 3H, Dur-CH₃), 2.15 (s, 6H, Dur-CH₃), 1.40 (s, 3H, CH₃), 1.29 (s, 3H, CH₃), 1.09 (d, 9H, *i*Pr-CH₃, ³J_{H-H} = 6.71 Hz), 0.98 (d, 3H, *i*Pr-CH₃, ³J_{H-H} = 6.71 Hz), 0.85 (br d, 3H, *i*Pr-CH₃, ³J_{H-H} = 5.31 Hz).

¹³C-NMR (125.76 MHz, C₆D₆): δ = 140.1 (C_q), 134.6 (C_q), 134.4 (C_q), 133.3 (C_q), 132.9 (C_q), 131.4 (CH), 70.4 (C_q), 61.1 (CH), 45.1 (CH), 26.7 (CH₃), 25.9 (CH₃), 24.3 (CH₃), 24.8 (CH₃), 21.3 (CH₃), 21.1 (CH₃), 19.9 (CH₃).

¹¹B-NMR (160.46 MHz, C₆D₆): δ = 45.0.

EA (%) für C₂₃H₄₁BN₂: ber. C 77.51, H 11.54, N 7.86; gef. C 77.81, H 11.52, N 7.46.

Darstellung von 2-Mesityl-[1,2-azaboretidin] (10)

Zu einer Lösung von **6** (113 mg; 0.07 mmol) in Benzol wird KC_8 (125 mg; 0.30 mmol) gegeben. Nach 1 h Rühren bei RT wird das Reaktionsgemisch filtriert und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. **10** wird als farbloses Öl erhalten (92.2 mg; 89%). Auf analoge Weise kann **10** ausgehend von **7** dargestellt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.82$ (br s, 1H, Mes-CH), 6.79 (br 2, 1H, Mes-CH), 3.10 (m, 3H, *i*Pr-CH, $^3J_{\text{H-H}} = 6.71$ Hz), 2.93 (s, 1H, *i*Pr-CH), 2.47 (s, 3H, Mes-CH₃), 2.41 (s, 3H, Mes-CH₃), 2.18 (s, 3H, Mes-CH₃), 1.38 (s, 3H, CH₃), 1.26 (s, 3H, CH₃), 1.08 (d, 6H, *i*Pr-CH₃, $^3J_{\text{H-H}} = 6.76$ Hz), 1.07 (d, 3H, *i*Pr-CH₃, $^3J_{\text{H-H}} = 6.76$ Hz), 0.95 (d, 3H, *i*Pr-CH₃, $^3J_{\text{H-H}} = 6.76$ Hz), 0.86 (br d, 3H, *i*Pr-CH₃, $^3J_{\text{H-H}} = 5.36$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, C_6D_6): $\delta = 140.1$ (C_q), 134.6 (C_q), 134.4 (C_q), 133.3 (C_q), 132.9 (C_q), 131.4 (CH), 70.4 (C_q), 61.1 (CH), 45.1 (CH), 26.7 (CH₃), 25.9 (CH₃), 24.3 (CH₃), 24.18 (CH₃), 21.3 (CH₃), 21.1 (CH₃), 19.9 (CH₃).

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.46 MHz, C_6D_6): $\delta = 44.9$.

EA (%) für $\text{C}_{22}\text{H}_{39}\text{BN}_2$: ber. C 77.18, H 11.48, N 8.18; gef. C 77.29, H 11.61, N 8.06.

1.1.3 Umlagerung von MesBBr₂•ADC1 (7) und ReduktionsversucheIsolierung von *cyclo*-1,5-[Br₂B-CH₂-(HCMe)-NiPr-CN*i*Pr₂] (11)

Durch langsames Abdampfen einer Benzollösung von **7** (56.0 mg, 0.19 mmol) über einen Zeitraum von 24 h werden gelbliche Kristalle erhalten. Durch Umkristallisation aus Benzol kann **11** in Form farbloser Kristalle isoliert werden (46.3 mg; 63%).

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.66$ (br s, 2H, CH), 3.76 (sept, 1H, CH, $^3J_{\text{H-H}} = 6.36$ Hz), 3.34 (sept, 1H, CH, $^3J_{\text{H-H}} = 6.73$ Hz), 2.09 (dd, 1H, CH₂, $^3J_{\text{H-H}} = 6.36$ Hz, $^2J_{\text{H-H}} = 14.33$ Hz), 1.45 (dd, 1H, CH₂, $^3J_{\text{H-H}} = 7.36$ Hz, $^2J_{\text{H-H}} = 14.33$ Hz), 1.13 (d, 3H, CH₃, $^3J_{\text{H-H}} = 7.36$ Hz), 1.11 (d, 9H, CH₃, $^3J_{\text{H-H}} = 7.36$ Hz), 0.89 (d, 3H, CH₃, $^3J_{\text{H-H}} = 6.36$ Hz), 0.87 (d, 3H, CH₃, $^3J_{\text{H-H}} = 6.73$ Hz), 0.82 (d, 3H, CH₃, $^3J_{\text{H-H}} = 6.73$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, C_6D_6): $\delta = 56.8$ (CH), 55.4 (CH), 54.8 (CH), 36.0 (CH₂), 24.8 (CH₃), 24.7 (CH₃), 21.4 (CH₃), 21.4 (CH₃), 20.5 (CH₃).

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.46 MHz, C_6D_6): $\delta = -3.4$.

EA (%) für $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{BN}_2\text{Br}_2$: ber. C 40.88, H 7.12, N 7.33; gef. C 41.48, H 7.23, N 7.48.

Umsetzung von **11** mit KC_8

In einem J. Young-NMR-Rohr wird eine Lösung von **11** (19.2 mg; 0.05 mmol) in C_6D_6 gelöst und mit einem Überschuss an KC_8 versetzt. Die Reaktionslösung färbt sich umgehend tief violett. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung liefert ^{11}B -NMR-Signale bei $\delta = 48$ und 29 ppm. Nach 24 h wird das Reaktionsgemisch filtriert und innerhalb von 5 h bei RT ist eine Verblässung der intensiven Farbe zu erkennen. Gleichzeitig nimmt die Intensität des Signals bei $\delta = 29$ ppm ab. Versuche zur Isolierung des Reduktionsprodukts schlagen fehl.

Umsetzung von **11** mit Lithium

Eine Lösung von **11** (15.0 mg; 0.04 mmol) in thf wird mit einem Überschuss an Lithium versetzt. Nach 2 h Rühren bei RT wird die rote Reaktionslösung NMR-spektroskopisch untersucht. Neben einem ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = 48$ ppm ist ein weiteres Signal bei $\delta = 16.4$ ppm zu beobachten, dessen Intensität im weiteren Reaktionsverlauf zunimmt. Die Isolierung der Reduktionsprodukte gelingt nicht.

1.1.4 Darstellung von $\text{MesBBr}_2 \cdot \text{IPr}$ (14**) und $\text{DurBCl}_2 \cdot \text{IPr}$ (**15**)**

Darstellung von $\text{MesBBr}_2 \cdot \text{IPr}$ (**14**)

In einem Schlenkrohr wird MesBBr_2 (**4**; 130 mg; 0.45 mmol) in Hexan gelöst und bei 0°C mit einer Hexanlösung von IPr (**13**; 68.0 mg; 0.45 mmol) versetzt. Nach Rühren über Nacht wird der entstandene Feststoff abfiltriert und mit Hexan gewaschen. **14** wird als farbloser, feinkristalliner Feststoff erhalten (179 mg; 91%). Geeignete Einkristalle für die röntgenographische Untersuchung werden aus einer 1:1 Hexan/PhF-Lösung erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.08$ (s, 2H, IPr-CH), 6.73 (s, 2H, Mes-CH), 5.50 (sept, 2H, IPr-CH $^3J_{\text{H-H}} = 6.69$ Hz), 2.24 (s, 6H, Mes- CH_3), 2.21 (s, 3H, Mes- CH_3), 1.27 (d, 12H, IPr- CH_3 , $^3J_{\text{H-H}} = 6.69$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 140.2$ (C_q), 136.3 (C_q), 130.6 (C_q), 117.6 (iPr-CH), 51.0 (iPr-CH), 24.5 (Mes- CH_3), 22.8 (iPr- CH_3), 20.7 (Mes- CH_3).

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.46 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -5.2$.

Darstellung von $\text{DurBCl}_2 \cdot \text{IPr}$ (**15**)

Zu einer Lösung von **5** (100 mg; 0.47 mmol) in Benzol wird IPr (**13**; 71.4 mg; 0.47 mmol) gegeben. Nach 1 h Rühren bei RT wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der

farblose Rückstand mit kaltem Hexan gewaschen. **15** wird als feinkristalliner, farbloser Feststoff erhalten (239 mg; 88%).

¹H-NMR (400.13 MHz, C₆D₆): δ = 6.92 (s, 1H, Dur-CH), 6.07 (s, 2H, IPr-CH), 5.51 (s, 2H, IPr-CH, ³J_{H-H} = 6.64 Hz), 2.42 (s, 6H, Dur-CH₃), 2.16 (s, 6H, Dur-CH₃), 0.86 (d, 12H, IPr-CH₃, ³J_{H-H} = 6.64 Hz).

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): δ = -5.3.

1.1.5 Versuche zur Darstellung und Reduktion weiterer ADC1-Boran-Addukte

Darstellung von *n*BuBCl₂•ADC1 (**17**)

Eine Lösung von ADC1 (30.6 mg; 0.14 mmol) in Benzol wird mit *n*BuBCl₂ (**16**; 20.0 mg; 0.14 mmol) versetzt. Nach 15 min wird die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht. Neben **17** werden zahlreiche Nebenprodukte detektiert, weshalb von Isolierungsversuchen abgesehen wird.

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): δ = 4.6.

Darstellung von *i*PrBCl₂•ADC1 (**19**)

Zu einer Lösung von ADC1 (34.0 mg; 0.16 mmol) in C₆D₆ wird *i*PrBCl₂ (**18**; 20.0 mg; 0.16 mmol) gegeben. Nach 15 min wird die Lösung filtriert und durch langsames Abdampfen des Filtrats kann **19** in Form gelblicher Kristalle erhalten werden.

¹H-NMR (400.13 MHz, C₆D₆): δ = 4.67 (s, 4H, CH), 2.11 (sept, 1H, *i*Pr-CH, ³J_{H-H} = 6.98 Hz), 1.43 (s, 6H, CH₃), 1.14 (d, *i*Pr-CH₃, ³J_{H-H} = 6.98 Hz).

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): δ = 7.8.

Umsetzung von **19** mit KC₈

In einem J. Young-NMR-Rohr wird **19** (10.0 mg, 0.03 mmol) in C₆D₆ gelöst und mit einem Überschuss an KC₈ versetzt. Nach 1 h wird die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht:

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): δ = 46.0 ppm.

Darstellung von FurBCl₂•ADC1 (**22**)

In einem J. Young-NMR-Rohr wird ADC1 (11.5 mg; 0.07 mmol) in C₆D₆ gelöst und mit FurBCl₂ (**21**; 15.0 mg; 0.07 mmol) versetzt. Die erhaltene Lösung wird NMR-

spektroskopisch untersucht. Durch langsames Abdampfen der Lösung werden Kristalle erhalten, über die ein Strukturnachweis *via* Röntgenstrukturdiffraktometrie erfolgt.

¹H-NMR (400.13 MHz, C₆D₆): δ = 6.94 (d, 1H, Fur-CH), 5.93 (q, 1H, Fur-CH), 4.65 (s, 4H, *i*Pr-CH), 2.15 (s, 3H, Fur-CH₃), 1.08 (d, 24H, *i*Pr-CH₃).

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): δ = -0.6.

Umsetzung von **22** zu **23** mit KC₈

In einem J. Young-NMR-Rohr wird **22** (10.0 mg; 0.03 mmol) in C₆D₆ mit einem Überschuss an KC₈ versetzt. Nach 1 h wird das Gemisch filtriert und die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht, wodurch die Bildung von **23** bestätigt werden kann.

¹H-NMR (400.13 MHz, C₆D₆): δ = 6.99 (d, 1H, Fur-CH), 6.02 (dd, 1H, Fur-CH), 3.23 (m, 3H, *i*Pr-CH), 2.94 (s, 1H, CH), 2.20 (s, 3H, Fur-CH₃), 1.53 (d, 3H, CH₃), 1.39 (s, 3H, CH₃), 1.38 (d, 3H, CH₃), 1.28 (s, 4H, CH₃), 1.23 (br s, 12H, CH₃).

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): δ = 37.0.

Umsetzung von **22** zu **23** mit Li

In einem J. Young-NMR-Rohr wird **22** (10.0 mg; 0.03 mmol) in thf mit einem Überschuss an Lithium versetzt. Nach 24 h wird das Gemisch NMR-spektroskopisch untersucht. Die erhaltenen Daten bestätigen die Bildung von **23** (s.o.).

Darstellung von PhBCl₂•ADC1 (**25**)

Zu einer Lösung von PhBBr₂ (**24**; 100 mg; 0.40 mmol) in Hexan wird ADC1 (85.7 mg; 0.40 mmol) gegeben. Durch Einengen der Reaktionslösung fällt **25** als farbloser Feststoff aus und wird nach dem Abfiltrieren im Vakuum getrocknet.

¹H-NMR (400.13 MHz, C₆D₆): δ = 8.15 (d, 2H, Ph-CH, ³J_{H-H} = 7.79 Hz), 7.29 (t, 2H, Ph-CH, ³J_{H-H} = 7.79 Hz), 7.11 (t, 1H, Ph-CH, ³J_{H-H} = 7.79 Hz), 4.63 (s, 4H, *i*Pr-CH, ³J_{H-H} = 7.02 Hz), 0.98 (d, 24H, *i*Pr-CH₃, ³J_{H-H} = 7.02 Hz).

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): δ = -1.0.

Umlagerung von **25** zu **26**

Eine Lösung von **25** in Benzol wird über einen Zeitraum von 12 h bei RT gelagert und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht, wodurch die Bildung von **26** belegt werden kann.

¹H-NMR (400.13 MHz, C₆D₆): δ = 7.98 (d, 2H, Ph-CH, ³J_{H-H} = 7.27 Hz), 7.37 (t, 2H, Ph-CH, ³J_{H-H} = 7.27 Hz), 7.22 (t, 1H, Ph-CH, ³J_{H-H} = 7.27 Hz), 4.21 (m, 3H, *i*Pr-CH), 3.41 (sept, 1H, CH, ³J_{H-H} = 6.82 Hz), 1.97 (dd, 1H, CH₂, ³J_{H-H} = 5.53 Hz), 1.33 (dd, 1H, CH₂, ³J_{H-H} = 6.61 Hz), 1.09 (d, 3H, CH₃, ³J_{H-H} = 6.72 Hz), 1.03 (d, 3H, CH₃, ³J_{H-H} = 6.28 Hz), 1.01 (d, 6H, CH₃, ³J_{H-H} = 6.82 Hz), 0.96 (d, 3H, CH₃, ³J_{H-H} = 6.82 Hz), 0.67 (br d, 6H, CH₃, ³J_{H-H} = 7.15 Hz).

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): δ = 0.7.

1.2 Bis(pyrrolidino)carben (ADC2)

1.2.1 Darstellung von DurBCl₂•ADC2 (28) und MesBCl₂•ADC2 (29)

Darstellung von DurBCl₂•ADC2 (28)

In einem Schlenkrohr wird **27** (150 mg; 0.45 mmol) in DME gelöst und auf -78°C gekühlt. Unter Rühren wird tropfenweise *n*BuLi (0.29 ml; 1.6 M in Hexan) zugegeben und anschließend 1 h bei -78°C gerührt. Daraufhin wird die Mischung unter Kühlung zu einer Lösung von DurBCl₂ (**5**; 96.9 mg; 0.45 mmol) in DME getropft und der Ansatz anschließend auf RT erwärmt. Nach 4.5 h wird der entstandene farblose Feststoff abgetrennt und mit Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum kann **28** als feinkristalliner farbloser Feststoff erhalten werden.

¹H-NMR (500.13 MHz, CD₂Cl₂): δ = 6.77 (s, 1H, Dur-CH), 3.54 (m, 8H, CH₂), 2.24 (s, 6H, Dur-CH₃), 2.14 (s, 6H, Dur-CH₃), 1.77 (m, 8H, CH₂).

¹³C-NMR (125.76 MHz, CD₂Cl₂): δ = 135.4 (C_q), 133.9 (C_q), 129.9 (CH), 54.6 (CH₂), 25.6 (CH₂), 20.8 (CH₃), 19.5 (CH₃).

¹¹B-NMR (160.46 MHz, CD₂Cl₂): δ = 3.6.

Darstellung von MesBCl₂•ADC2 (29)

In einem In einem Schlenkrohr wird **27** (150 mg; 0.45 mmol) in DME gelöst und auf -78°C gekühlt. Unter Rühren wird tropfenweise *n*BuLi (0.29 ml, 1.6 M in Hexan) zugegeben und anschließend 1 h bei -78°C gerührt. Daraufhin wird die Mischung unter Kühlung zu einer Lösung von MesBCl₂ (**3**; 96.6 mg; 0.45 mmol) in DME getropft und der Ansatz anschließend auf RT erwärmt. Nach 2 h bei RT wird die Lösung konzentriert und mit Hexan überschichtet. **29** wird in Form farbloser Kristalle erhalten, welche mit Hexan gewaschen werden.

¹H-NMR (400.13 MHz, CD₂Cl₂): δ = 6.69 (s, 2H, Mes-CH), 3.60 (m, 8H, CH₂), 2.36 (s, 6H, Mes-CH₃), 2.19 (s, 3H, Mes-CH₃), 1.81 (m, 8H, CH₂).

¹¹B-NMR (128.38 MHz, CD₂Cl₂): δ = 3.7.

1.2.2 Reduktionsversuche

Umsetzung von **28** mit KC₈

In einem J. Young-NMR-Rohr wird **28** (10.0 mg; 0.03 mmol) in C₆D₆ mit einem Überschuss an KC₈ umgesetzt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt keinerlei Hinweise auf die Entstehung definierter Reduktionsprodukte.

Umsetzung von **28** mit Li

In einem J. Young-NMR-Rohr wird **28** (10.0 mg; 0.03 mmol) in thf mit einem Überschuss an Lithium umgesetzt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt keinerlei Hinweise auf die Entstehung definierter Reduktionsprodukte.

Ein analoger Ansatz in DME liefert die gleichen Ergebnisse.

Umsetzung von **28** mit Na

In einem J. Young-NMR-Rohr wird **28** (10.0 mg; 0.03 mmol) in DME mit einem Überschuss an Natrium umgesetzt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt keinerlei Hinweise auf die Entstehung definierter Reduktionsprodukte.

Umsetzung von **28** mit Mg(I)

In einem J. Young-NMR-Rohr wird **28** (10.0 mg; 0.03 mmol) in thf mit Mg(I) (11.4 mg; 0.03 mmol) umgesetzt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt keinerlei Hinweise auf die Entstehung definierter Reduktionsprodukte.

2 Silylene

2.1 Silaborinine

2.1.1 Darstellung der Silaborinine

Darstellung von 1,1-Dichlor-2-phenyl-[1,2-silaborinin] (33)

NHSiI (50 mg; 0.17 mmol) wird mit PhBCl₂ (**31**; 27.1 mg; 0.17 mmol) in Benzol gelöst. Nach 30 min Rühren werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Hexan gewaschen und **33** wird als gelblicher Feststoff erhalten (62.1 mg; 81%).

¹H-NMR (500.13 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.27-7.23 (m, 3H, Ph-CH), 7.18-7.13 (m, 6H, Xyl-CH), 7.11-7.09 (m, 2H, Ph-CH), 5.70 (d, 1H, N-CH, ³J_{H-H} = 6.97 Hz), 5.33 (d, 1H, N-CH, ³J_{H-H} = 6.97 Hz), 2.41 (s, 6H, Xyl-CH₃), 2.23 (s, 6H, Xyl-CH₃).

¹³C-NMR (125.76 MHz, CD₂Cl₂): δ = 146.0 (C_q), 141.8 (C_q), 137.2 (C_q), 134.1 (C_q), 133.9 (Ph-CH), 129.9 (Ph-CH), 129.1 (Xyl-CH), 129.0 (Ph-CH), 127.9 (Xyl-CH), 127.7 (Xyl-CH), 127.5 (Xyl-CH), 19.1 (Xyl-CH₃), 18.3 (Xyl-CH₃).

¹¹B-NMR (128.38 MHz, CD₂Cl₂): δ = 39.9.

EA (%) für C₂₄H₂₅N₂BSiCl₂: ber. C 63.88, H 5.58, N 6.21; gef. C 63.79, H 5.60, N 6.05.

Darstellung von 1,1-Dibrom-2-phenyl-[1,2-silaborinin] (34)

NHSiI (200 mg; 0.68 mmol) wird mit PhBBR₂ (**24**; 169 mg; 0.68 mmol) in Benzol gelöst. Nach 30 min Rühren werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Hexan gewaschen und **34** wird als gelblicher Feststoff erhalten (271 mg; 74%).

¹H-NMR (500.13 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.31-7.24 (m, 3H, Ph-CH), 7.18-7.12 (m, 6H, Xyl-CH), 7.10-7.08 (m, 2H, Ph-CH), 5.72 (d, 1H, N-CH, ³J_{H-H} = 6.97 Hz), 5.40 (d, 1H, N-CH, ³J_{H-H} = 6.97 Hz), 2.42 (s, 6H, Xyl-CH₃), 2.23 (s, 6H, Xyl-CH₃).

¹³C-NMR (125.76 MHz, CD₂Cl₂): δ = 145.7 (C_q), 142.5 (C_q), 137.2 (C_q), 134.1 (C_q), 134.0 (Ph-CH), 129.9 (Ph-CH), 129.1 (Xyl-CH), 129.0 (Ph-CH), 127.9 (Xyl-CH), 127.7 (Xyl-CH), 127.5 (Xyl-CH), 19.6 (Xyl-CH₃), 18.4 (Xyl-CH₃).

¹¹B-NMR (128.38 MHz, CD₂Cl₂): δ = 39.4.

EA (%) für C₂₄H₂₅N₂BSiBr₂: ber. C 53.36, H 4.66, N 5.19; gef. C 53.19, H 4.65, N 5.38.

Darstellung von 1,1-Dibrom-2-bromo-[1,2-silaborinin] (35)

Zu einer Lösung von NHSi1 (51.0 mg; 0.17 mmol) in Benzol wird BBr_3 (**32**; 43.7 mg; 0.17 mmol, $\rho = 2.64 \text{ g/ml}$) getropft. Nach 1 h bei RT bildet sich ein gelblicher Feststoff, welcher abgetrennt und mit Hexan gewaschen wird. Die NMR-spektroskopische Untersuchung bestätigt die Bildung von **35**.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.18\text{-}7.15$ (m, 6H, Xyl-CH), 5.72 (d, 1H, N-CH, $^3J_{\text{H-H}} = 6.82 \text{ Hz}$), 5.38 (d, 1H, N-CH, $^3J_{\text{H-H}} = 6.82 \text{ Hz}$), 2.39 (s, 6H, Xyl- CH_3), 2.24 (s, 6H, Xyl- CH_3).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 35.4$.

Isolierung von 36

Der isolierte Feststoff einer analogen Reaktion wird bei 10^{-3} mbar und 80°C sublimiert. **36** wird als farbloses, kristallines Sublimat erhalten und NMR-spektroskopisch charakterisiert.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.04\text{-}6.95$ (m, 6H, Xyl-CH), 5.90 (d, 2H, N-CH), 2.17 (d, 12H, Xyl- CH_3).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6D_6): $\delta = 19.2$.

2.1.2 Versuche zur Reduktion und Adduktbildung

Reduktion von 34 mit KC_8

In einem J. Young-NMR-Rohr wird **34** (10.0 mg; $18.5 \mu\text{mol}$) in C_6D_6 mit einem Überschuss an KC_8 umgesetzt. Nach 12 h wird das Reaktionsgemisch NMR-spektroskopisch untersucht und die Bildung des Diazaborols **37** bestätigt.

NMR-Daten siehe **3.2.1**

Reduktion von 33 mit Mg und US

In einem J. Young-NMR-Rohr wird **33** (10.0 mg; $22.2 \mu\text{mol}$) in DME mit einem Überschuss Mg umgesetzt. Der Ansatz wird im US-Bad behandelt und wiederholt NMR-spektroskopisch untersucht. Nach ca. 24 h ist ein vollständiger Umsatz zu **37** zu beobachten.

Reduktion von 33 mit Mg

Eine Lösung von **33** (10.0 mg; $22.2 \mu\text{mol}$) in DME wird mit einem Überschuss an Mg bei RT gerührt. Der Ansatz wird wiederholt NMR-spektroskopisch untersucht. Selbst nach einem Zeitraum von über 5 d ist noch kein vollständiger Umsatz zu **37** zu erreichen.

Reduktion von **33** mit Na und US

In einem J Young-NMR-Rohr wird **33** (10.0 mg; 22.2 μmol) in DME mit einem Überschuss Na umgesetzt. Der Ansatz wird im US-Bad behandelt und wiederholt NMR-spektroskopisch untersucht. Nach 30 min ist ein vollständiger Umsatz zu **37** zu beobachten.

Umsetzung von **34** mit ADC1

In einem J. Young-NMR-Rohr wird **34** (21.6 mg; 0.04 mmol) in C_6D_6 mit ADC1 (8.6 mg; 0.04 mmol) versetzt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Lösung zeigt keinerlei Reaktion an.

2.2 Silylborane

2.2.1 Darstellung der Silylborane

Darstellung von Chloro-[(duryl)(silyl)boran] (**39**)

NHSi1 (50 mg; 0.17 mmol) wird mit DurBCl_2 (**5**; 36.8 mg, 0.17 mmol) in Benzol gelöst. Nach 30 min Rühren werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand in Hexan gelöst. Durch Kühlen auf -30°C wird **39** in Form tiefroter Kristalle erhalten (50.9 mg; 59%).

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.07\text{-}6.90$ (m, 6H, Xyl-CH), 6.81 (s, 1H, Dur-CH), 5.61 (s, 2H, N-CH), 2.78 (s, 6H, Xyl-CH₃), 2.12 (s, 6H, Xyl-CH₃), 1.94 (s, 6H, Dur-CH₃), 1.89 (s, 6H, Dur-CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, C_6D_6): $\delta = 140.8$ (C_q), 137.7 (C_q), 137.5 (C_q), 134.1 (Dur-CH), 133.5 (C_q), 133.4 (C_q), 128.9 (Xyl-CH), 128.4 (Xyl-CH), 126.6 (Xyl-CH), 118.5 (N-CH), 20.2 (Xyl-CH₃), 20.1 (Dur-CH₃), 18.9 (Dur-CH₃), 18.7 (Xyl-CH₃).

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.46 MHz, C_6D_6): $\delta = 81$ ($\omega_{1/2} = 971$ Hz).

EA (%) für $\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{SiBCl}_2 \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$: ber. 67.64, H 7.32, N 5.09; gef. C 67.43, H 7.30, N 5.28.

Darstellung von Bromo-[(duryl)(silyl)boran] (**40**)

NHSi1 (100 mg; 0.34 mmol) wird mit DurBBr_2 (**38**; 103.9 mg, 0.34 mmol) in Benzol gelöst. Nach 30 min Rühren werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der

Rückstand in Hexan gelöst. Durch Kühlen auf -30°C wird **40** in Form tiefroter Kristalle erhalten (128 mg; 63%).

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.99\text{--}6.79$ (m, 6H, Xyl-CH), 6.70 (s, 1H, Dur-CH), 5.50 (s, 2H, N-CH), 2.74 (s, 6H, Xyl-CH₃), 1.98 (s, 6H, Xyl-CH₃), 1.86 (s, 6H, Dur-CH₃), 1.84 (s, 6H, Dur-CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, C_6D_6): $\delta = 140.7$ (C_q), 137.7 (C_q), 137.5 (C_q), 134.2 (Dur-CH), 133.6 (C_q), 132.8 (C_q), 129.0 (Xyl-CH), 128.4 (Xyl-CH), 126.7 (Xyl-CH), 118.7 (N-CH), 20.9 (Xyl-CH₃), 20.8 (Dur-CH₃), 19.0 (Dur-CH₃), 18.7 (Xyl-CH₃).

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.46 MHz, C_6D_6): $\delta = 83$ ($\omega_{1/2} = 1010$ Hz).

EA (%) für $\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{SiBBr}_2 \cdot 0.5 \text{C}_6\text{H}_{14}$: ber. 58.24, H 6.31, N 4.38; gef. C 58.20, H 6.22, N 4.53.

Isolierung von 1,1-Dibromo-2-duryl-[1,2-silaborinin] (**41**)

Im Verlauf der oben beschriebenen Synthese von **40** können aus der Reaktionslösung in geringem Maße (<1%) farblose Kristalle isoliert werden. Die Charakterisierung belegt, dass es sich dabei um **41** handelt.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.16\text{--}6.95$ (m, 6H, Xyl-CH), 6.83 (s, 1H, Dur-CH), 5.69 (d, 1H, N-CH, $^3J_{\text{H-H}} = 6.97$ Hz), 5.40 (d, 1H, N-CH, $^3J_{\text{H-H}} = 6.97$ Hz), 2.47 (s, 6H, Xyl-CH₃), 2.28 (s, 6H, Xyl-CH₃), 2.21 (s, 6H, Dur-CH₃), 2.08 (s, 6H, Dur-CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, C_6D_6): $\delta = 137.3$ (C_q), 135.1 (C_q), 134.3 (C_q), 133.8 (C_q), 131.7 (Dur-CH), 129.1 (Xyl-CH), 128.8 (Xyl-CH), 127.5 (Xyl-CH), 22.1 (Dur-CH₃), 19.8 (Dur-CH₃), 19.6 (Xyl-CH₃), 19.2 (Dur-CH₃).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 44.1$.

2.2.2 Umwandlung von 39 zum Silaborinin 42

Eine Lösung von NHSi1 (100 mg; 0.34 mmol) und DurBCl₂ (**5**; 73.5 mg; 0.34 mmol) in Toluol wird für 12 h bis zum vollständigen Verschwinden der roten Färbung refluxiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mit Hexan gewaschen und NMR-spektroskopisch untersucht, wodurch die Bildung von **42** belegt werden kann.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 42.9$.

2.2.3 Reduktionsversuche und Adduktbildung

Umsetzung von 40 mit KC_8

In einem J. Young-NMR-Rohr wird **40** (10.0 mg; 16.7 μ mol) in C_6D_6 mit einem Überschuss an KC_8 umgesetzt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung liefert keinerlei Hinweise auf die Entstehung definierter Reaktionsprodukte.

Umsetzung von 39 mit KC_8

In einem J. Young-NMR-Rohr wird **39** (10.0 mg; 19.7 μ mol) in Toluol mit einem Überschuss an KC_8 umgesetzt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung liefert keinerlei Hinweise auf die Entstehung definierter Reaktionsprodukte. Eine analoge Umsetzung in C_6D_6 führt zum gleichen Ergebnis.

Umsetzung von 39 mit Lithium

In einem J. Young-NMR-Rohr wird **39** (10.0 mg; 19.7 μ mol) in DME mit einem Überschuss an Lithium umgesetzt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung liefert keinerlei Hinweise auf die Entstehung definierter Reaktionsprodukte.

Darstellung von Chloro-[(duryl)(silyl)boran]•IPr (**47**)

Eine Lösung von **39** (100 mg; 0.19 mmol) in Benzol wird mit IPr (**13**; 30.0 mg; 0.19 mmol) versetzt. Die Lösung wird mit Pentan überschichtet und nach 24 h bei RT kann **47** in Form farbloser Kristalle isoliert werden (51.0 mg; 39%).

1H -NMR (400.13 MHz, C_6D_6): δ = 7.06-6.84 (m, 6H, Xyl-CH), 5.97 (s, 2H, IPr-N-CH), 5.58 (d, 1H, N-CH, $^3J_{H-H}$ = 3.36 Hz), 5.51 (d, 1H, N-CH, $^3J_{H-H}$ = 3.36 Hz), 4.92 (br s, 2H, IPr-CH), 3.09 (s, 3H, Xyl-CH₃), 2.64 (s, 3H, Xyl-CH₃), 2.17 (s, 3H, CH₃), 2.14 (s, 9H, CH₃), 1.78 (br s, 6H, IPr-CH₃), 0.86 (s, 3H, CH₃), 0.84 (s, 3H, CH₃), 0.74 (br s, 6H, IPr-CH₃).

^{13}C -NMR (125.76 MHz, C_6D_6): δ = 145.7 (C_q), 144.8 (C_q), 140.6 (C_q), 140.1 (C_q), 138.8 (C_q), 137.9 (C_q), 131.2 (CH), 129.0 (CH), 128.8 (CH), 128.7 (CH), 128.5 (CH), 128.4 (CH), 125.8 (CH), 119.6 (CH), 118.6 (CH), 116.4 (CH), 51.2 (CH), 22.7 (CH₃), 22.1 (CH₃), 21.8 (CH₃), 20.9 (CH₃), 19.6 (CH₃).

^{11}B -NMR (128.38 MHz, C_6D_6): δ = -6.2.

EA (%) für $C_{37}H_{49}N_4SiBCl_2 \cdot 0.5 C_6H_6$: ber. C 68.76, H 7.50, N 8.02; gef. C 68.44, H 7.49, N 8.45.

Darstellung von Bromo-[(duryl)(silyl)boran]•IPr (**48**)

In einem J. Young-NMR-Rohr wird **40** (15.0 mg; 25.0 μmol) in C_6D_6 mit IPr (**13**; 3.83 mg; 25.0 μmol) versetzt. Die Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht und die Bildung von **48** belegt. Es gelingt nicht, **48** analysenrein zu isolieren.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6D_6): $\delta = -8.2$.

Umsetzung von **47** mit KC_8

In einem J. Young-NMR-Rohr wird **47** (10.0 mg; 15.2 μmol) in C_6D_6 mit einem Überschuss an KC_8 umgesetzt. Die zunächst rote Reaktionslösung färbt sich innerhalb kurzer Zeit bräunlich und eine NMR-spektroskopische Untersuchung liefert keinerlei Hinweise auf die Entstehung definierter Reaktionsprodukte. Eine analoge Umsetzung in Toluol liefert gleiche Ergebnisse.

Umsetzung von **47** mit Lithium

In einem J. Young-NMR-Rohr wird **47** (10.0 mg; 15.2 μmol) in thf mit einem Überschuss an Lithium umgesetzt. Die zunächst rote Reaktionslösung färbt sich innerhalb kurzer Zeit bräunlich und eine NMR-spektroskopische Untersuchung liefert keinerlei Hinweise auf die Entstehung definierter Reaktionsprodukte.

2.3 Bis(silyl)borane

2.3.1 Darstellung der Bis(silyl)borane

Darstellung von [Bis(2-chlorosilyl)(durylboran)] (**43**)

Eine Lösung von NHSi1 (100 mg; 0.34 mmol) und DurBCl_2 (**5**; 36.7 mg; 0.17 mmol) in Benzol wird für 30 min bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Hexan gelöst. Durch Kühlen auf -30°C kann **43** in Form schwarz-blauer Kristalle erhalten werden (84.0 mg; 62%).

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, $\text{Tol-}d_8$, 233 K): $\delta = 6.97\text{-}6.56$ (m, 12H, Xyl-CH), 6.40 (s, 1H, Dur-CH), 5.23 (s, 4H, N-CH), 2.19 (br s, 24H, Xyl- CH_3), 1.71 (s, 6H, Dur- CH_3), 1.56 (s, 6H, Dur- CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, Tol- d_8 , 233 K): $\delta = 143.4$ (C_q), 141.6 (C_q), 137.8 (C_q), 133.7 (C_q), 131.3 (Dur-CH), 129.1 (Xyl-CH), 128.1 (Xyl-CH), 126.4 (Xyl-CH), 118.1 (N-CH), 22.9 (Dur- CH_3), 19.7 (Xyl- CH_3), 19.6 (Xyl- CH_3), 18.6 (Dur- CH_3).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6D_6): $\delta = 100$ ($\omega_{1/2} = 2500$ Hz).

EA (%) für $\text{C}_{46}\text{H}_{53}\text{N}_4\text{Si}_2\text{BCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$: ber. C 70.49, H 7.62, N 6.32; gef. C 70.21, H 7.50, N 6.46.

Darstellung von [Bis(2-bromosilyl)(durylboran)] (44)

Eine Lösung von NHSi1 (100 mg; 0.34 mmol) und DurBBr_2 (**38**, 51.9 mg; 0.17 mmol) in Benzol wird für 30 min bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Hexan gelöst. Durch Kühlen auf -30°C kann **44** in Form schwarz-blauer Kristalle erhalten werden (91.5 mg; 61%).

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, Tol- d_8 , 233 K): $\delta = 6.99$ -6.59 (m, 12H, Xyl-CH), 6.44 (s, 1H, Dur-CH), 5.24 (s, 4H, N-CH), 2.24 (br s, 24H, Xyl- CH_3), 1.77 (s, 6H, Dur- CH_3), 1.72 (s, 6H, Dur- CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, Tol- d_8 , 233 K): $\delta = 142.1$ (C_q), 141.9 (C_q), 137.8 (C_q), 133.6 (C_q), 131.3 (Dur-CH), 129.0 (Xyl-CH), 128.1 (Xyl-CH), 126.5 (Xyl-CH), 118.3 (N-CH), 23.7 (Dur- CH_3), 19.9 (Xyl- CH_3), 18.8 (Dur- CH_3).

$^{11}\text{B-VACP/MAS-NMR}$ (128.38 MHz, 15 kHz): $\delta = 99.2$.

EA (%) für $\text{C}_{46}\text{H}_{53}\text{N}_4\text{Si}_2\text{BBr}_2$: ber. C 62.17, H 6.01, N 6.30; gef. C 61.49, H 6.26, N 6.27.

2.3.2 Adduktbildung und Reduktionsversuche

Umsetzung von 43 mit IPr (13)

In einem J. Young-NMR-Rohr wird **43** (10.0 mg; 12.5 μmol) in C_6D_6 mit IPr (**13**; 1.9 mg; 12.5 μmol) umgesetzt. Die erhaltene Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht und die erhaltenen Daten belegen die Entstehung von **47** (siehe 2.2.3) und freiem NHSi1 .

Umsetzung von 44 mit IPr (13)

In einem J. Young-NMR-Rohr wird **44** (10.0 mg; 11.3 μmol) in C_6D_6 mit IPr (**13**; 1.71 mg; 11.3 μmol) umgesetzt. Die erhaltene Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht und die erhaltenen Daten belegen die Entstehung von **48** (siehe 2.2.3) und freiem NHSi1 .

Reduktion von **43** mit KC_8

In einem J. Young-NMR-Rohr wird **43** (10.0 mg; 12.5 μmol) in C_6D_6 mit einem Überschuss an KC_8 umgesetzt. Die Reaktionsmischung färbt sich umgehend intensiv violett und eine NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt ein ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = -38.4$ ppm. Das überschüssige KC_8 wird abfiltriert und die Reaktionslösung färbt sich innerhalb von 2 h braun. Die erneute NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt ein ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = -34.7$ ppm. Durch langsames Abdampfen der Lösung können geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturdiffraktometrie erhalten werden, welche die Bildung von **46** anzeigt.

Reduktion von **44** mit KC_8

Eine analoge Umsetzung von **44** mit KC_8 führt zu identischen Ergebnissen.

2.4 Umsetzung von NHSi1 mit TerBCl_2 (49**)**

In einem J. Young-NMR-Rohr wird NHSi1 (10.0 mg; 0.03 mmol) in Toluol- d_8 mit TerBCl_2 (**49**; 13.5 mg; 0.03 mmol) versetzt. Die leicht violette Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht, zeigt jedoch keinerlei Hinweise auf eine Reaktion. Der Ansatz wird auf -90°C gekühlt, woraufhin eine Intensivierung der Violettfärbung auftritt. Eine erneute NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt jedoch wiederum keinerlei Hinweise auf eine Reaktion.

3 Germylene

3.1 NHGe1

Darstellung von 2-Mesityl-diazaborol (52)

In einem Schlenkrohr wird NHGe1 (100 mg; 0.42 mmol) mit MesBCl₂ (**3**; 83.4 mg; 0.42 mmol) in Benzol gelöst und über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wird der entstandene Feststoff durch Filtration abgetrennt und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Durch Sublimation des Rückstands bei 80°C und 10⁻³ mbar wird **52** in Form eines farblosen, kristallinen Feststoffs erhalten (75.5 mg; 61%).

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 6.81 (s, 2H, Mes-CH), 6.45 (s, 2H, CH), 2.32 (s, 6H, Mes-CH₃), 2.21 (s, 3H, Mes-CH₃), 1.18 (s, 18H, *t*Bu-CH₃).

¹³C-NMR (125.76 MHz, C₆D₆): δ = 140.6 (C_q), 136.9 (C_q), 127.5 (Mes-CH), 114.2 (CH), 53.2 (C_q), 31.8 (*t*Bu-CH₃), 23.9 (*o*-Mes-CH₃), 21.4 (*p*-Mes-CH₃).

¹¹B-NMR (160.46 MHz, C₆D₆): δ = 24.9.

EA (%) für C₁₉H₃₁N₂B: ber. C 76.51, H 10.48, N 9.39; gef. C 76.01, H 10.47, N 9.27.

Darstellung von 2-Duryl-diazaborol (53)

In einem Schlenkrohr wird NHGe1 (100 mg; 0.42 mmol) mit DurBBr₂ (**38**; 126.1 mg; 0.42 mmol) in Benzol gelöst und über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand bei 50°C und 10⁻³ mbar sublimiert. **53** wird in Form eines farblosen, kristallinen Feststoffs erhalten (81.7 mg; 63%).

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 6.90 (s, 1H, Dur-CH), 6.47 (s, 2H, CH), 2.23 (s, 6H, Dur-CH₃), 2.14 (s, 6H, Dur-CH₃), 1.18 (s, 18H, *t*Bu-CH₃).

¹³C-NMR (125.76 MHz, C₆D₆): δ = 136.5 (C_q), 133.0 (C_q), 131.3 (Dur-CH), 113.9 (CH), 53.1 (C_q), 31.7 (*t*Bu-CH₃), 21.6 (*o*-Dur-CH₃), 20.0 (*m*-Dur-CH₃).

¹¹B-NMR (160.46 MHz, C₆D₆): δ = 25.6.

Darstellung von 2-Phenyl-diazaborol (54)

In einem J. Young-NMR-Rohr wird NHGe1 (10.0 mg; 41.5 μmol) mit PhBCl₂ (**31**; 6.60 mg; 41.5 μmol) in C₆D₆ gelöst. Nach 12 h bei RT werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht, wodurch die Bildung von **54** belegt wird.

¹H-NMR (400.13 MHz, C₆D₆): δ = 7.56-7.54 (m, 2H, Ph-CH), 7.22-7.17 (m, 3H, Ph-CH), 6.45 (s, 2H, CH), 1.20 (s, 18H, *t*Bu-CH₃).

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): δ = 25.9.

Umsetzung von NHGe1 mit TippBCl₂ (55)

In einem J. Young-NMR-Rohr wird NHGe1 (15.9 mg; 66.0 μmol) mit TippBCl₂ (55; 19.0 mg; 66.0 μmol) in C₆D₆ umgesetzt. Neben der Anwesenheit einer Zwischenstufe (¹¹B-NMR: δ = 43 ppm) kann nach 24 h die Bildung von **56** NMR-spektroskopisch bestätigt werden.

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): δ = 24.7.

Umsetzung von NHGe1 mit TerBCl₂ (49)

In einem J. Young-NMR-Rohr wird NHGe1 (8.84 mg; 36.7 μmol) mit TerBCl₂ (49; 14.5 mg; 36.7 μmol) in C₆D₆ umgesetzt. Nach mehreren Tagen bei RT kann NMR-spektroskopisch die beginnende Bildung von **57** bestätigt werden.

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): δ = 25.0.

3.2 NHGe2

3.2.1 Darstellung von 2-Phenyl-diazaborol (37)

In einem Schlenkrohr wird NHGe2 (100 mg; 0.29 mmol) mit PhBCl₂ (31; 47.1 mg; 0.29 mmol) in Benzol gelöst und über Nacht bei RT gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand bei 80°C und 10⁻³ mbar sublimiert. **37** wird in Form eines farblosen, feinkristallinen Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 7.20-7.18 (m, 2H, Ph-CH), 7.07-7.01 (m, 6H, Xyl-CH), 6.90-6.88 (m, 3H, Ph-CH), 6.06 (s, 2H, CH), 2.18 (s, 12H, Xyl-CH₃).

¹³C-NMR (125.76 MHz, C₆D₆): δ = 142.6 (C_q), 135.8 (C_q), 132.5 (Ph-CH), 128.7 (Xyl-CH), 128.1 (Ph-CH), 126.9 (Xyl-CH), 18.3 (Xyl-CH₃).

¹¹B-NMR (160.46 MHz, C₆D₆): δ = 24.5.

3.2.2 Umsetzung mit MesBCl₂ (3)

In einem Schlenkrohr wird NHGe₂ (100 mg; 0.29 mmol) mit MesBCl₂ (3; 58.3 mg; 0.29 mmol) in Benzol gelöst und über Nacht gerührt. Nach einer NMR-spektroskopischen Untersuchung (¹¹B-NMR: $\delta = \text{br } 41, 27.5 \text{ ppm}$) werden durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels Kristalle von **60** erhalten und röntgenographisch sowie NMR-spektroskopisch untersucht. Diese werden aus Benzol umkristallisiert, wodurch **61** isoliert und röntgenographisch sowie NMR-spektroskopisch untersucht werden kann. Durch Entfernen des Lösungsmittels der Reaktionslösung im Vakuum und Sublimation des Rückstands bei 80°C und 10⁻³ mbar kann **58** als farbloser Feststoff erhalten werden. Durch langsames Abdampfen einer Benzollösung werden geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten.

58:

¹H-NMR (400.13 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.08\text{-}7.01$ (m, 6H, Xyl-CH), 6.71 (s, 2H, Mes-CH), 6.51 (s, 2H, CH), 2.22 (s, 12H, Xyl-CH₃), 2.19 (s, 6H, Mes-CH₃), 2.14 (s, 3H, Mes-CH₃).

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): $\delta = 27.4$.

3.2.3 Umsetzung mit DurBCl₂ (5)

In einem Schlenkrohr wird NHGe₂ (100 mg; 0.29 mmol) mit DurBCl₂ (5; 63.8 mg; 0.29 mmol) in Benzol gelöst und über Nacht bei RT gerührt. Die Lösung wird spektroskopisch untersucht und anschließend bei -30°C gelagert. Der ausgefallene Feststoff wird abgetrennt und mit Pentan gewaschen, um **63** in Form eines farblosen Feststoffs zu erhalten. Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse werden durch langsames Abdampfen einer Benzollösung erhalten.

¹H-NMR (400.13 MHz, C₆D₆): $\delta = 6.81\text{-}6.77$ (m, 8H, Xyl-CH, Dur-CH), 5.46 (s, 2H, CH), 2.15 (s, 12H, Xyl-CH₃), 2.13 (s, 12H, Dur-CH₃), 2.02 (s, 12H, Dur-CH₃).

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): $\delta = 40.5$.

3.2.4 Umsetzung mit DurBBBr₂ (38)

In einem Schlenkrohr wird NHGe₂ (100 mg; 0.30 mmol) mit DurBBBr₂ (38; 90.2 mg; 0.30 mmol) in Hexan gelöst und für 4 h bei RT gerührt. Nach einer NMR-spektroskopischen Reaktionskontrolle wird die Lösung anschließend über Nacht bei -30°C

gelagert. Die röntgenographische Untersuchung der so erhaltenen farblosen Kristalle belegt die Bildung von **64**. Aufgrund der Instabilität von **64** in Lösung gelingt die vollständige Charakterisierung nicht.

Aus einem weiteren, identischen Reaktionsansatz werden durch Kristallisation bei -30°C erneut farblose Kristalle erhalten, welche sich jedoch als **65** erweisen. **65** erweist sich in Lösung als nicht stabil und reagiert innerhalb von 24 h vollständig zu **62** weiter.

65:

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.16$ (m, 3H, Xyl-CH), 6.99 (m, 3H, Xyl-CH), 6.87 (s, 1H- Dur-CH), 5.90 (d, 1H, CH, $^3J_{\text{H-H}} = 7.35$ Hz), 5.18 (d, 1H, CH, $^3J_{\text{H-H}} = 7.35$ Hz), 2.48 (s, 6H, Xyl- CH_3), 2.30 (s, 6H, Xyl- CH_3), 2.24 (s, 6H, Dur- CH_3), 2.09 (s, 6H, Dur- CH_3).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 43.8$.

62:

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.00$ (s, 6H, Xyl-CH), 6.76 (s, 1H, Dur-CH), 6.40 (s, 2H, CH), 2.15 (s, 12H, Xyl- CH_3), 1.98 (s, 6H, Dur- CH_3), 1.91 (s, 6H, Dur- CH_3).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 27.8$.

4 Weitere Hauptgruppenelement-Lewisbasen

4.1 CPY

4.1.1 Darstellung der Addukte

Darstellung von $i\text{PrBCl}_2\cdot\text{CPY1}$ (**67**)

In einem J. Young-NMR-Rohr wird CPY1 (10.0 mg; 42.3 μmol) mit $i\text{PrBCl}_2$ (**18**; 10.5 mg; 42.3 μmol) in Benzol gelöst. Nach 15 min werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und **67** als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.64\text{-}2.94$ (v br, 4H, CH), 1.52 (s, 6H, CH_3), 1.44-0-31 (v br, 24H, CH_3).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.2$.

Darstellung von $\text{PhBBr}_2\cdot\text{CPY1}$ (**68**)

In einem Schlenkrohr wird CPY1 (47.7 mg; 0.20 mmol) mit PhBBr_2 (**24**; 50.0 mg; 0.20 mmol) in Pentan gerührt. Nach 1 h wird der entstandene Feststoff abfiltriert und mit Hexan gewaschen. **68** wird als leicht gelblicher Feststoff erhalten. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden durch langsames Abdampfen einer Benzollösung erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.28$ (d, 2H, Ph-CH), 7.32 (t, 3H, Ph-CH), 4.43-3.03 (v br, 4H, $i\text{Pr-CH}$), 1.11-0.51 (v br, 24H, $i\text{Pr-CH}_3$).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6D_6): $\delta = -3.8$.

Darstellung von $\text{MesBCl}_2\cdot\text{CPY1}$ (**69**)

In einem Schlenkrohr wird CPY1 (117.7 mg; 0.50 mmol) mit MesBCl_2 (**24**; 100 mg; 0.50 mmol) in Pentan gerührt. Nach 1 h wird der entstandene Feststoff abfiltriert und mit Pentan gewaschen. **69** wird als leicht gelblicher Feststoff erhalten (179 mg; 82 %). Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturdiffraktometrie werden durch langsames Abdampfen einer Benzollösung erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.91$ (s, 2H, Mes-CH), 3.59 (br s, 4H, $i\text{Pr-CH}$), 2.85 (s, 6H, Mes- CH_3), 2.27 (s, 3H, Mes- CH_3), 0.95 (br s, 24H, $i\text{Pr-CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, C_6D_6): $\delta = 141.2$ (C_q), 134.5 (C_q), 129.8 (Mes-CH), 51.7 ($i\text{Pr-CH}$), 24.9 ($o\text{-Mes-CH}_3$), 20.8 ($i\text{Pr-CH}_3$), 20.6 ($p\text{-Mes-CH}_3$).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.8$.

EA (%) für $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{BCl}_2$: ber. C 65.92, H 8.99, N 6.41; gef. C 66.13, H 9.00, N 6.60.

4.1.2 Reduktionsversuche

Umsetzung von 67 mit KC_8 :

In einem J. Young-NMR-Rohr wird **67** (10 mg, 28 μmol) in C_6D_6 mit einem Überschuss an KC_8 umgesetzt. Die Reaktionslösung wird NMR-spektroskopisch untersucht. Alle Versuche zur Isolierung des Hauptprodukts schlagen fehl.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6D_6): $\delta = 40.0$.

Umsetzung von 69 mit KC_8 :

In einem J. Young-NMR-Rohr wird **69** (10 mg, 23 μmol) in C_6D_6 mit KC_8 (9.3 mg; 69 μmol) umgesetzt. Die Reaktionslösung wird NMR-spektroskopisch untersucht. Alle Versuche zur Isolierung des Reduktionsprodukts **70** schlagen fehl.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.11$ (s, 4H, Mes-CH), 3.68 (v br, 8H, *iPr*-CH), 2.81 (s, 12H, Mes- CH_3), 2.44 (s, 6H, Mes- CH_3), 0.92 (br d, 48H, *iPr*- CH_3).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6D_6): $\delta = 25.0$.

4.2 Stickstoff-basierte Lewisbasen

4.2.1 Darstellung der Addukte

Darstellung von $\text{DurBCl}_2\cdot\text{Pyr}$ (**72**)

In einem Schlenkrohr wird DurBCl_2 (**5**; 50.0 mg; 0.23 mmol) in Hexan gelöst und mit Pyridin (**71**; 18.4 mg; 0.23 mmol) versetzt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit Hexan gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum wird **72** als farbloser feinkristalliner Feststoff erhalten. Geeignete Einkristalle werden durch langsames Abdampfen einer Benzollösung erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.65$ (d, 2H, Pyr-CH), 6.97 (s, 1H, Dur-CH), 6.53 (t, 1H, Pyr-CH), 6.14 (t, 2H, Pyr-CH), 2.23 (s, 6H, Dur- CH_3), 2.16 (s, 6H, Dur- CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, C_6D_6): $\delta = 145.0$ (Pyr-CH), 140.7 (Pyr-CH), 138.6 (C_q), 133.9 (C_q), 131.4 (Dur-CH), 124.8 (Pyr-CH), 20.8 (Dur- CH_3), 20.7 (Dur- CH_3).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6D_6): $\delta = 9.6$.

EA (%) für $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{BCl}_2$: ber. C 61.67, H 6.52, N 4.44; gef. 61.27, H 6.17, 4.76.

Darstellung von $\text{DurBCl}_2\cdot\text{DMAP}$ (73)

In einem Schlenkrohr wird DurBCl_2 (**5**; 47.5 mg; 0.22 mmol) mit DMAP (**75**; 26.9 mg; 0.22 mmol) in Benzol gelöst. Der ausgefallene Feststoff wird aus DCM umkristallisiert um **73** in Form farbloser Kristalle zu erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.32$ (d, 2H, DMAP-CH), 6.86 (s, 1H, Dur-CH), 6.59 (d, 2H, DMAP-CH), 3.14 (s, 6H, DMAP-CH_3), 2.16 (s, 6H, Dur-CH_3), 2.06 (s, 6H, Dur-CH_3).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 9.6$.

Darstellung von $\text{PhBBr}_2\cdot\text{DMAP}$ (74)

In einem Schlenkrohr wird PhBBr_2 (**24**; 47.5 mg; 0.22 mmol) mit DMAP (**75**; 26.9 mg; 0.22 mmol) in Benzol gelöst. Der ausgefallene Feststoff wird aus DCM umkristallisiert um **74** in Form farbloser Kristalle zu erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.43$ (d, 2H, DMAP-CH), 7.96 (d, 2H, Ph-CH), 7.28 (m, 3H, Ph-CH), 6.59 (d, 2H, DMAP-CH), 3.15 (s, 6H, DMAP-CH_3).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 4.3$.

4.2.2 Reduktionsversuche

Umsetzung von $\text{DurBCl}_2\cdot\text{Pyr}$ (72) mit KC_8

In einem J. Young-NMR-Rohr wird $\text{DurBCl}_2\cdot\text{Pyr}$ (**72**; 10.0 mg; 34.0 μmol) in C_6D_6 mit einem Überschuss an KC_8 versetzt. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsgemisches liefert keinerlei Hinweise auf die Entstehung definierter Reaktionsprodukte.

Umsetzung von $\text{PhBBr}_2\cdot\text{DMAP}$ (74) mit MgAn

In einem J. Young-NMR-Rohr wird $\text{PhBBr}_2\cdot\text{DMAP}$ (**74**; 10.0 mg; 27.0 μmol) in thf mit MgAn (22.6 mg; 54.0 μmol) versetzt. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsgemisches liefert keinerlei Hinweise auf die Entstehung definierter Reaktionsprodukte.

Umsetzung von PhBBr₂•DMAP (74) mit Li

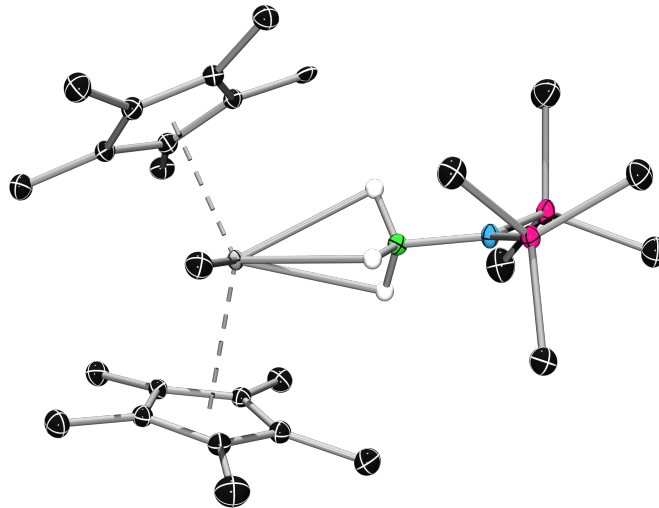
In einem J. Young-NMR-Rohr wird PhBBr₂•DMAP (74; 10.0 mg; 27.0 μmol) in thf mit einem Überschuss an Lithium versetzt. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsgemisches liefert keinerlei Hinweise auf die Entstehung definierter Reaktionsprodukte.

Umsetzung von PhBBr₂•DMAP (74) mit KC₈

In einem J. Young-NMR-Rohr wird PhBBr₂•DMAP (74; 10.0 mg; 27.0 μmol) in PhF mit einem Überschuss an KC₈ versetzt. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsgemisches liefert keinerlei Hinweise auf die Entstehung definierter Reaktionsprodukte.

TEIL 2

Reaktivität von Lanthanoid- und Actinoidkomplexen gegenüber Boranen



I Einleitung

Die Gruppe der Lanthanoide nimmt wie die Gruppe der Actinoide eine besondere Stellung im Periodensystem ein. Die Besonderheit dieser Elemente liegt im Vorhandensein besetzter f-Orbitale (Abbildung 38). Im Falle der Lanthanoide sind die f-Orbitale durch die 6s und 5p Orbitale jedoch stark abgeschirmt, wodurch diese nur selten direkt an Bindungen beteiligt sind. Die stabilste Oxidationsstufe ist hierbei +3, da hier die 6s und 5d Orbitale unbesetzt vorliegen. Zusätzlich kommt hier die sogenannte Lanthanoidenkontraktion zum Tragen. Die diffusen f-Elektronen werden nur unvollständig durch die 5s- und 5p-Orbitale abgeschirmt, weshalb diese bei steigender Kernladung zunehmend fester und kernnäher gebunden werden. Dies führt zu einer Verkleinerung der Ionenradien bei steigender Kernladungszahl, wodurch sich die Lanthanoide in ihren chemischen Eigenschaften stärker ähneln. In einigen Fällen werden in Abhängigkeit der Elektronenkonfiguration auch +4 (Cer, Praesodym, Neodym, Terbium, Dysprosium) sowie +2 (Samarium, Europium, Thulium, Ytterbium) als Oxidationsstufen beobachtet, wobei vor allem Ce^{4+} - und Sm^{2+} -Ionen eine besondere Bedeutung als Oxidations- bzw. Reduktionsmittel zukommt.^[64]

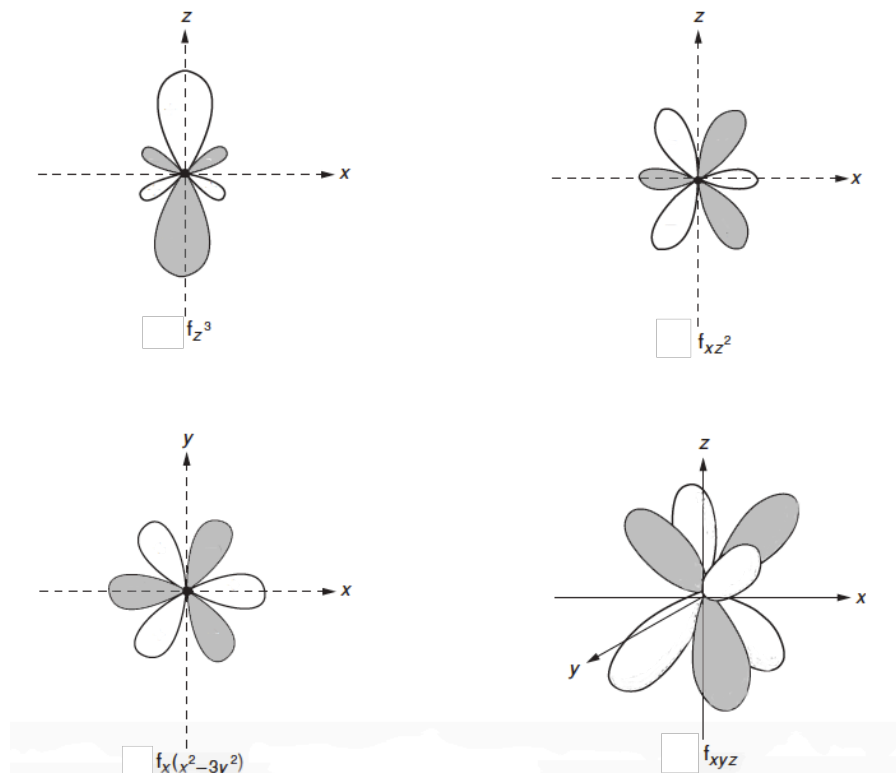


Abbildung 38: Graphische Darstellung der f-Orbitale.

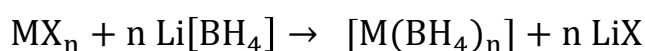
Neben ihrer Relevanz in der Grundlagenforschung finden Verbindungen der f-Elemente, insbesondere metallorganische Spezies, heute vorwiegend Anwendung in der Katalyse. Eine herausragende Stellung nehmen hierbei Cyclopentadienylkomplexe ein, welche bereits seit den 1950ern durch die Arbeiten von *Wilkinson* bekannt sind.^[65] Seither haben sich derartige Komplexe als Katalysatoren vor allem in Polymerisationsreaktionen, aber auch in Hydrosilylierungen^[66] und Hydroaminierungen^[66a-c, 67] bewährt.

Eine spezielle Verbindungsklasse der f-Elemente stellen die Hydridoborate dar. Bereits während des Manhattan-Projekts wurden die Darstellung und die Eigenschaften von anorganischen Actinoidhydridoboraten des Typs $[\text{Ac}(\text{BH}_4)_4]$ intensiv untersucht. Aufgrund der hohen Flüchtigkeit erwies sich hierbei $[\text{U}(\text{BH}_4)_4]$ als vielversprechende Ausgangssubstanz zur ^{235}U -Anreicherung.^[68] Heute sind neben Uran- auch noch tetravalente Hydridoboratkomplexe weiterer Actinoide wie Thorium, Protactinium, Neptunium und Plutonium bekannt.^[69] Im Gegensatz dazu sind trivalente Vertreter dieser Spezies bis heute sehr rar und nur von Uran bekannt, was vor allem mit deren schwierigem experimentellen Zugang in Zusammenhang steht.^[70]

Nur wenig später wurden auch Hydridoboratkomplexe der Lanthanoide realisiert, wobei hier hauptsächlich Spezies vom dominierenden Typ $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$ ^[71] beobachtet werden und Vertreter der Zusammensetzung $\text{Ln}(\text{BH}_4)_2$ ^[72] eher die Ausnahme darstellen.

Sowohl die trivalenten Spezies der Actinoidkomplexe, als auch die meisten Hydridoborate der Lanthanoide weisen zudem überwiegend stabilisierende Wechselwirkungen zu koordinierenden Lösungsmitteln wie thf oder Pyridin bzw. zu Lewisbasen wie Phosphanen auf.^[73]

Die Darstellung der Hydridoborate erfolgt im Allgemeinen meist über eine Salzeliminierungsreaktion ausgehend von den Halogenverbindungen:



Prinzipiell sind zwei verschiedene Bindungsmodi möglich. Bei einem tridentaten Strukturmotiv ist die BH_4 -Einheit über drei verbrückende Wasserstoffatome an das Metall koordiniert, wohingegen die Koordination bei bidentaten Komplexen nur über zwei

Wasserstoffatome erfolgt (Abbildung 39). Der letztere Typ wird hierbei vor allem bei verbrückenden BH_4 -Liganden beobachtet, während die tridentate Koordination bei terminalen BH_4 -Gruppen bevorzugt wird. Während den bidentat gebundenen Einheiten eine Analogie zu Allylliganden bescheinigt wird, werden tridentat gebundene BH_4 -Liganden hinsichtlich ihrer Bindungsfähigkeiten analog zu den Cp-Liganden eingestuft.^[74]



Abbildung 39: In Boraten auftretende Struktur motive: tridentat (links) und bidentat (rechts).

Aufgrund der vielversprechenden Eigenschaften der BH_4 -Liganden wuchs das Interesse an metallorganischen Hydridoborat-Komplexen der Lanthanoide und Actinoide rasch an. Bis heute sind hier vor allem Komplexe mit Cyclopentadienyl- und Stickstoff-basierten Liganden eingehend untersucht, wobei Bis(cyclopentadienyl)hydridoboratkomplexe der Lanthanoide bereits seit den 70er Jahren bekannt sind.^[75] Zudem sind in der Literatur auch Verbindungen der Form $[\text{Cp}^*\text{Ln}(\text{BH}_4)_2]$ ^[74, 76] sowie die Verbindung $[\text{CpSm}(\text{BH}_4)(\text{thf})_2]$ beschrieben.^[72a]

Die metallorganische Chemie der Actinoide wird allgemein stark vom Element Uran dominiert. Für Cyclopentadienylhydridoboratkomplexe sind hierbei verschiedene Typen wie $[\text{CpU}(\text{BH}_4)_3]$ ^[77], $[\text{Cp}_2\text{U}(\text{BH}_4)_2]$ ^[78] und $[\text{Cp}_3\text{U}(\text{BH}_4)]$ ^[79] zugänglich, wohingegen für Thorium lediglich die Verbindungen $[\text{Cp}_3\text{Th}(\text{BH}_4)]$ ^[80] und $[\text{Cp}_2\text{Th}(\text{BH}_4)_2]$ ^[81] realisiert wurden.

Allen diesen Spezies gemein ist die Gegenwart des unsubstituierten BH_4 -Liganden. Beispiele von Hydridoboratkomplexen mit einem abweichenden Substitutionsmuster am Borzentrum sind hingegen sehr selten. So finden sich in der Literatur neben anorganischen Komplexen des Typs $[\text{M}(\text{BH}_3\text{Me})_n]$ (für $\text{M} = \text{U}$,^[82] Th ,^[82b] Np ,^[82b] Pa ,^[83] Lu ,^[84] Yb ,^[84] Ho ,^[84] $n = 3, 4$) nur eine kleine Anzahl an metallorganischen Spezies mit Hydridoborat-Liganden der Form BH_3R ($\text{R} = \text{Me}$,^[85] Et ,^[86] Ph ^[86]) bzw. mit dem HBBN-Liganden.^[87] Eine Sonderstellung kommt hierbei die Verbindung $[\text{Cp}^*_2\text{La}(\text{HBEt}_3)]$ zu, bei der zusätzlich auch zwei Wasserstoffatome der Ethylreste eine verbrückende Stellung zum Metall einnehmen.^[88]

Während sich die Hydridoborate der Lanthanoide bereits vielfach als Katalysatoren in Polymerisationsreaktionen bewährt haben, sind bis dato kaum experimentelle Studien zu

Actinoid-Boratkomplexen bekannt, welche sich zudem lediglich auf $[\text{U}(\text{BH}_3\text{R})_4]^{[89]}$ und Uranamidoboratkomplexe beschränken.^[90]

Vorangegangene Arbeiten im Arbeitskreis haben gezeigt, dass durch die Umsetzung von Urankomplexen des Typs $[\text{Cp}^{\text{R}}_2\text{UMe}_2]$ (Cp^{R} = Pentamethylcyclopentadienyl, 1,2,4-Tri-*tert*-butylcyclopentadienyl) mit dem Aminoboran $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ selektiv entsprechende Hydridoborate dargestellt werden können (Abbildung 40). Die Beobachtung von $\text{H}(\text{Me})\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ als Nebenprodukt deutet zudem darauf hin, dass die Bildung des Hydridoborats über einen Methyl-Wasserstoff-Austausch am Uranzentrum *via* σ -Bindungsmetathese verläuft. Dabei beeinflusst der sterische Anspruch der Cp-Liganden am Uran maßgeblich die Natur der entstehenden Boratkomplexe.^[91]

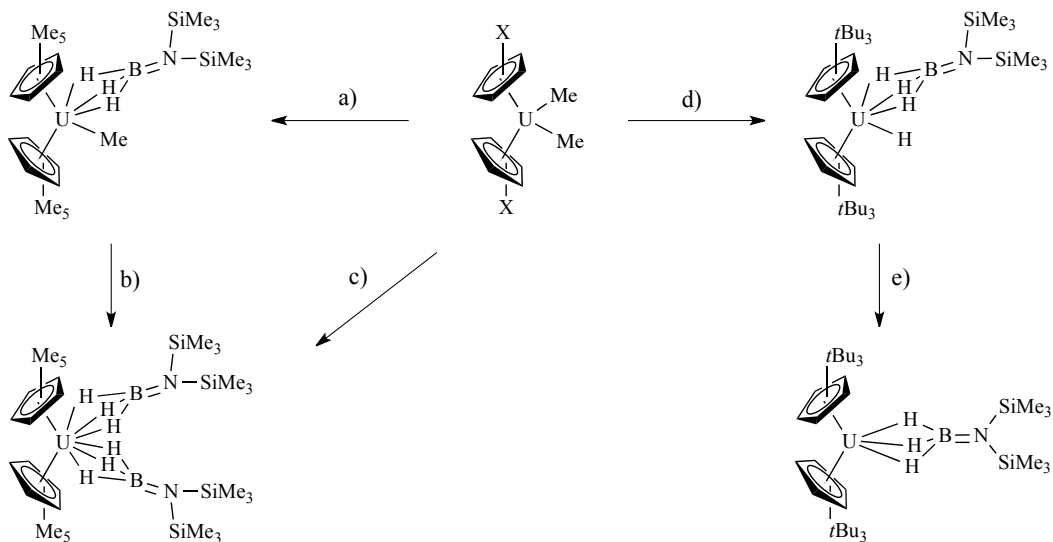


Abbildung 40: Darstellung der Uranboratkomplexe: a) 2 $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$, RT; b) 2 $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$, RT; c) 4 $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$, RT; d) 3 $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$, RT; e) *hv*, RT.

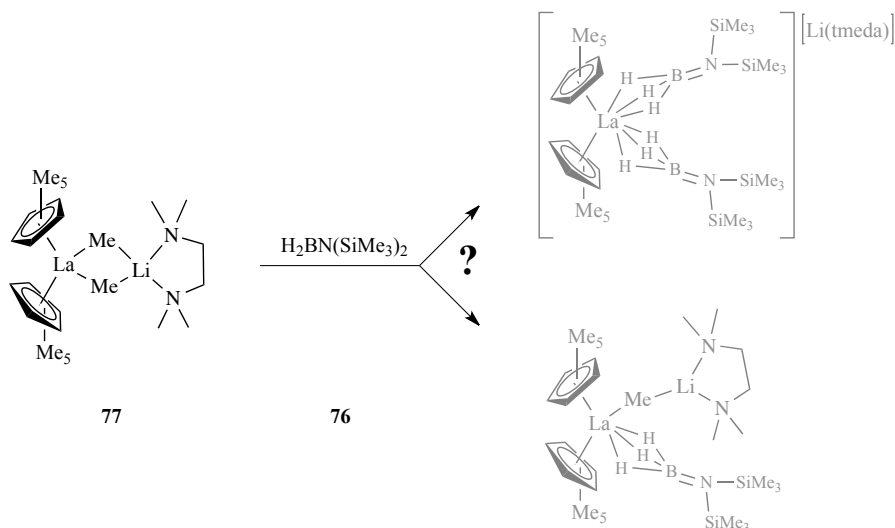
II Ergebnisse und Diskussionen

Aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse bezüglich der beschriebenen Uran-Boratkomplexe beschäftigt sich dieser Teil der Arbeit mit der Synthese analoger Spezies der Lanthanoide sowie von Thorium. Im Fokus liegt zudem die Reaktivität der erhaltenen Verbindungen.

1 Darstellung von borhaltigen Lanthanoidkomplexen

1.1 Umsetzung von $[\text{Cp}^*_2\text{LaMe}_2]\text{Li}\cdot\text{tmeda}$ (77) mit $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (76)

Eine detaillierte Literaturrecherche offenbart, dass die Auswahl an geeigneten Ausgangsverbindungen für derartige Reaktivitätsstudien im Bereich der Lanthanoide überschaubar ist. Aufgrund des ähnlichen Strukturmotivs gehen erste Versuche zur Darstellung von Boratkomplexen deshalb von der Verbindung $[\text{Cp}^*_2\text{LaMe}_2]\text{Li}\cdot\text{tmeda}$ (77) aus. Die Synthese von 77 erfolgt hierbei nach einer Literaturvorschrift von *Schumann* über die chlorierte Vorstufe.^[92] Wegen des ionischen Charakters wird 77 zunächst im polaren Lösungsmittel thf mit $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (76) umgesetzt (Schema 29). Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt neben dem Signal bei $\delta = 52.7$ ppm für das erwartete Nebenprodukt $\text{H}(\text{Me})\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (78), welches bereits bei den Umsetzungen mit den Urankomplexen beobachtet wurde, ein Quartett bei $\delta = -8.2$ ppm. Zusammen mit der Entstehung von 78 weist dies auf die Bildung eines Boratkomplexes hin. Ein weiteres breites ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = 31$ ppm sowie das ^1H -NMR-Spektrum deuten jedoch auch auf einen signifikanten Anteil an Zersetzung der Edukte hin, weshalb die Umsetzung in einem anderen Lösungsmittel (Fluorbenzol) wiederholt wird. Auch in diesem Fall ist jedoch das ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = 31$ ppm zu beobachten, wenngleich dieses weniger stark ausgeprägt erscheint. Allerdings wird hier anstelle des erwarteten Quartetts bei $\delta = -8.2$ ppm nur ein breites Signal im Bereich von $\delta = -9$ ppm ohne die charakteristische Aufspaltung aufgefunden. Somit deuten die erhaltenen NMR-spektroskopischen Parameter zwar auf die Bildung eines entsprechenden Boratkomplexes hin, sämtliche Versuche eine definierte Spezies zu isolieren scheitern jedoch, weshalb bislang keine eindeutigen Aussagen über die Natur des Reaktionsprodukts gemacht werden können.



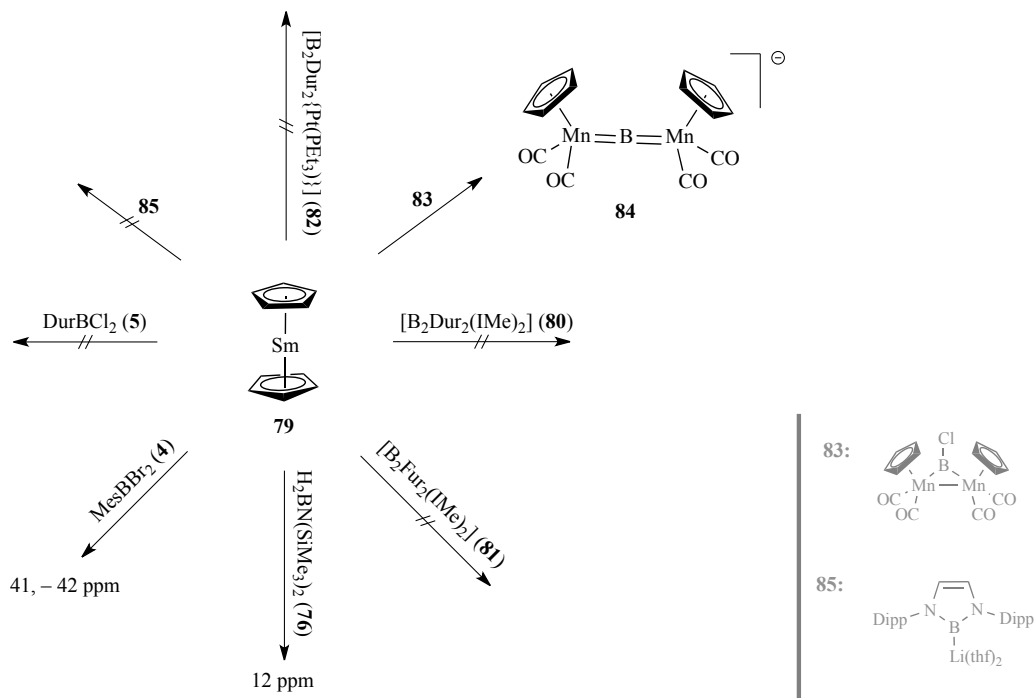
Schema 29: Umsetzung von $[\text{Cp}^*_2\text{LaMe}_2]\text{Li}\cdot\text{tmeda}$ (**77**) mit $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**76**).

1.2 Reaktionen von $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}]$ (**79**) mit borbasierten Verbindungen

Verbindungen der f-Elemente mit einer direkten Metall-Bor-Bindung sind bis heute eine Rarität und die einzigen bekannten Beispiele in der Literatur beschränken sich auf Spezies mit ionischem Bindungscharakter.^[93] Aus diesem Grund werden die Studien zur Darstellung von Boratkomplexen der f-Elemente durch Untersuchungen zur Reaktivität von Lanthanoidkomplexen gegenüber verschiedenen Borverbindungen ergänzt (Schema 30). Aus früheren Arbeiten im Arbeitskreis ist bekannt, dass Übergangsmetallkomplexe neben der Stabilisierung von Boryl- und Borylenfragmenten auch side-on-koordinierte Diborene als Liganden aufweisen können. Eine derartige η^2 -Koordination konnte sowohl für Münzmetallhalogenide,^[19, 94] als auch erfolgreich für einen Platinkomplex realisiert werden.^[95] Im Rahmen der Lanthanoidchemie erscheint hierbei $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}]$ (**79**) als geeigneter Komplex für derartige Experimente.^[96] Hierzu wird **79** zunächst mit dem Diboren $[\text{B}_2\text{Dur}_2\cdot(\text{IME})_2]$ (**80**) umgesetzt, wobei die NMR-spektroskopischen Untersuchungen auch unter Einsatz drastischerer Reaktionsbedingungen ($h\nu$, ΔT) keine Hinweise auf eine Reaktion liefern. Aus diesem Grund wird anschließend das reaktivere Diboren $[\text{B}_2\text{Fur}_2\cdot(\text{IME})_2]$ (**81**) mit **79** umgesetzt. Erneut ist jedoch unter Normalbedingungen zunächst keine Reaktion zu beobachten und jede Veränderung der Reaktionsbedingungen führt lediglich zur Zersetzung. Auch nach Umsetzung von **79** mit dem äußerst reaktiven Platin-Diborenkomplex **82** kann kein Borsignal mehr detektiert werden, was auf die Zersetzung des Edukts schließen lässt.

Im Gegensatz dazu demonstriert die Reaktion von **79** mit dem verbrückenden Borylenkomplex **83** die reduzierende Wirkung von $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}]$ (**79**). Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung indiziert mit einem breiten Signal bei $\delta = 130$ ppm, dass **83** in den anionischen Metallborylenkomplex **84** überführt wird, wobei jedoch auch noch Ausgangsverbindung **83** zu beobachten ist. Das ^1H -NMR-Spektrum belegt zudem den vollständigen Umsatz von **79**, und das trotz stöchiometrischer Reaktionsführung. Diese Befunde lassen demnach vermuten, dass **79** nicht nur als Reduktionsmittel fungiert, sondern sich auch zum Teil zersetzt bzw. Nebenreaktionen eingeht.

Die Umsetzung von **79** mit der Boryllithium-Verbindung **85** ist zwar optisch mit einer Veränderung der Reaktionslösung hinsichtlich der Farbigkeit verbunden, die NMR-spektroskopische Untersuchung liefert jedoch keinerlei Hinweis auf eine Reaktion.



Schema 30: Umsetzungen von $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}]$ (**79**) mit verschiedenen Borverbindungen.

Im Gegensatz dazu liefert die Umsetzung von **79** mit dem Aminoboran **76** einen neuen NMR-Signalsatz, wobei das ^{11}B -NMR-Spektrum auf eine selektive und quantitative Reaktion zu einer neuen borhaltigen Spezies mit einer breiten ^{11}B -NMR-Resonanz bei $\delta = 12$ ppm hindeutet. Im ^1H -NMR-Spektrum fallen vor allem zwei Signale bei $\delta = 1.71$ und 0.72 ppm auf, welche vermutlich den Cp^* -Liganden und den SiMe_3 -Gruppen zuzuordnen sind. Die Isolierung und eindeutige Charakterisierung des Produkts ist jedoch bislang nicht gelungen.

Die Umsetzung von **79** mit DurBCl_2 (**5**) ist mit der umgehenden Bildung einer ockerfarbenen Reaktionslösung verbunden. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen belegen jedoch einen nur geringen Umsatz des Borans zu einer neuen Spezies mit einem ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = 72.0$ ppm. Erneut verlaufen alle Versuche zur Isolierung eines definierten Reaktionsprodukts erfolglos. Um einen höheren Umsatz zu erreichen, wird **79** in einem weiteren Ansatz mit dem reaktiveren MesBBr_2 (**4**) umgesetzt. In diesem Fall wird eine rote Lösung erhalten, die neben dem Edukt zwei weitere borhaltige Spezies mit ^{11}B -NMR-Verschiebungen bei $\delta = 41$ und -42 ppm enthält. Weder das ^1H -NMR-Spektrum, noch Versuche zur Isolierung geben jedoch Aufschluss über die Zusammensetzung möglicher Produkte.

1.3 Darstellung von Lutetiumboratkomplexen

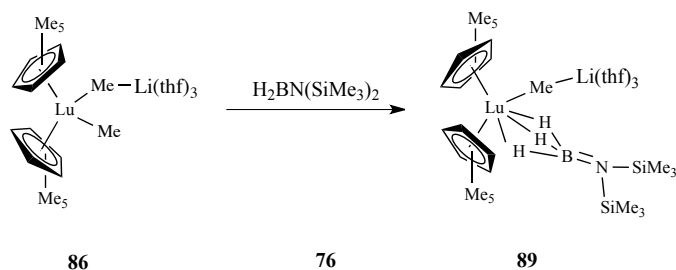
Die unter 1.1 beschriebenen Versuche zur Umsetzung des Lanthanoidkomplexes **77** mit $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**76**) belegen, dass die Darstellung von Lanthanoid-Boratkomplexen durchaus möglich erscheint, auch wenn eine Isolierung und eindeutige Charakterisierung nicht bewerkstelligt werden konnte. Aus diesem Grund werden im Folgenden analoge Experimente zur Realisierung ähnlicher Lutetiumboratkomplexe vorgestellt.

1.3.1 Reaktion von $[\text{Cp}^*_2\text{LuMe}_2]\text{Li}\cdot\text{thf}_3$ (**86**) mit $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**76**), H_2BDur (**87**) und H_2BTipp (**88**)

Hierzu wird zunächst die literaturbekannte Verbindung $[\text{Cp}^*_2\text{LuMe}_2]\text{Li}\cdot\text{thf}_3$ (**86**) dargestellt, deren Substitutionsmuster durch die Ähnlichkeit zu den in der Einleitung beschriebenen Urankomplexen für dahingehende Versuche vielversprechend erscheint.^[97]

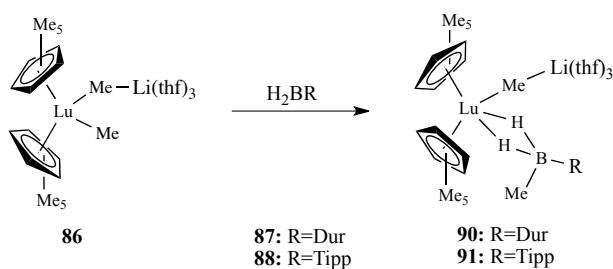
Zunächst wird **86** hierbei mit einem Überschuss an **76** umgesetzt (Schema 31). Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung deutet durch ein Quartett bei $\delta = -8.1$ ppm die Bildung eines Boratkomplexes an, was weiterhin durch die Gegenwart des bekannten Nebenprodukts **78** ($\delta = 52.7$ ppm) belegt wird. Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten lassen jedoch nicht zweifelsfrei erkennen, ob es sich um einen einfach oder zweifach Borat-substituierten Komplex handelt. Da die Umsetzung von **86** mit nur zwei Äquivalenten **76** die gleichen Ergebnisse liefert, ist davon auszugehen, dass ungeachtet der Stöchiometrie selektiv das Monoborat **89** gebildet wird. Ob die am Lutetiumzentrum verbleibende Methylgruppe

durch eine σ -Bindungsmetathese mit einem Wasserstoff ausgetauscht wird, kann aus den erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten bislang nicht eindeutig ermittelt werden.



Schema 31: Umsetzung von **86** mit $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**76**).

Um den Einfluss des Substitutionsmusters am Borzentrum auf den Reaktionsverlauf aufzuklären, wird **86** anschließend mit H_2BDur (**87**) umgesetzt. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung deutet einen selektiven und quantitativen Umsatz von **87** unter Bildung einer borhaltigen Spezies mit einem Triplettssignal bei $\delta = -22.2$ ppm an, was auf die Gegenwart eines bidentat gebundenen Boratliganden am Lutetiumzentrum hinweist. Diese Vermutung wird auch durch ^1H -NMR-Spektroskopie weiter untermauert. Interessanterweise wird bei dieser Umsetzung kein charakteristisches methyliertes Nebenprodukt der Form $\text{H}(\text{Me})\text{BDur}$ beobachtet. Die ^1H -NMR-spektroskopischen Daten offenbaren mit einem Signal bei $\delta = 0.63$ ppm vielmehr eine borgebundene Methylgruppe neben zwei weiteren borgebundenen Wasserstoffen an. Zusammen mit dem ^1H -NMR-Signal bei $\delta = -0.63$ ppm für eine metallgebundene Methylgruppe legen die NMR-spektroskopischen Studien somit die Bildung des einfach Borat-substituierten Lutetiumkomplexes **90** nahe (Schema 32). Demzufolge findet in diesem Fall direkt nach der Bildung einer Lu–H-Bindung durch einen Methyl-Wasserstoff-Austausch *via* σ -Bindungsmetathese die Insertion des entstehenden Methylborans in ebendiese statt.

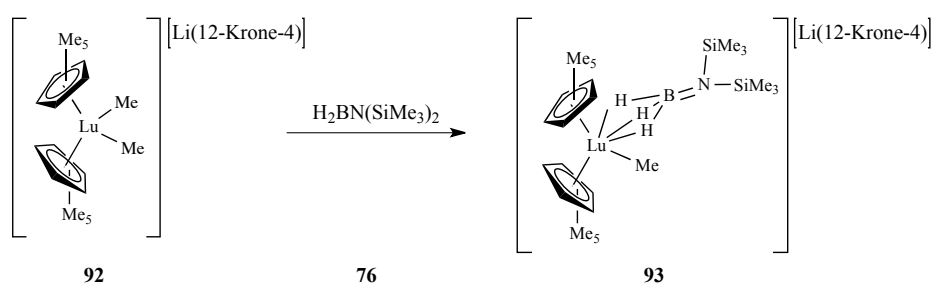


Schema 32: Darstellung der einfach Borat-substituierten Lutetiumkomplexe **90** und **91**.

Analoge Befunde werden bei der Umsetzung von **86** mit dem sterisch anspruchsvolleren H₂BTipp (**88**) erhalten. Auch hier bestätigen die ¹¹B-NMR- ($\delta = -22.8$ ppm) und die ¹H-NMR-spektroskopischen Parameter die Generierung des einfachen Hydridoborates **91**. In beiden Fällen gelingt die strukturelle Charakterisierung der Boratkomplexe *via* Röntgenstrukturdiffraktometrie bislang nicht.

1.3.2 Umsetzung von [Cp*₂LuMe₂][Li(12-Krone-4)] (**92**) zu Boratkomplexen

In den vorangegangenen Experimenten konnte jeweils nur die Substitution einer der beiden metallgebundenen Methylgruppen durch einen Boratliganden erreicht werden, was eventuell mit der starken Koordination des Li-Gegenions verbunden ist. Um gegebenenfalls eine zweite Substitution zu erleichtern, werden auch Versuche mit [Cp*₂LuMe₂][Li(12-Krone-4)] (**92**), welches als solvens-separiertes Ionenpaar vorliegt, durchgeführt.^[97] Hierzu wird **92** zunächst mit zwei Äquivalenten H₂BN(SiMe₃)₂ (**76**) in deuteriertem Benzol umgesetzt (Schema 33), was zur Bildung des Hydridoborates **93** führt. Im ¹¹B-NMR-Spektrum wird ein entsprechendes Quartett bei $\delta = -11.7$ ppm für **93**, sowie ein Signal für das charakteristische Nebenprodukt **78** beobachtet. Die Umsetzung verläuft jedoch bei RT nicht quantitativ und kann auch durch längere Reaktionszeiten (bis zu 15 h), durch Erhitzen auf 60°C, durch Einsatz eines Überschusses an Boran bzw. durch Variation des Lösungsmittels nicht vervollständigt werden.



Schema 33: Umsetzung von [Cp*₂LuMe₂][Li(12-Krone-4)] (**92**) mit H₂BN(SiMe₃)₂ (**76**).

Die Molekülstruktur von **93** im Festkörper kann durch eine Kristallstrukturanalyse geeigneter Einkristalle, welche aus einer Umsetzung von **92** und vier Äquivalenten Boran in Fluorbenzol erhalten werden, bestimmt werden (Abbildung 41). Für eine genauere Diskussion der Bindungsparameter sind die erhaltenen Daten jedoch nicht ausreichend, dennoch kann die Bildung des einfach Borat-substituierten Komplexes **93** bestätigt werden. Somit ist auch

ausgehend von **92** unter den verwendeten Reaktionsbedingungen keine zweifach-Substitution zu erreichen. Weitere Versuche diesbezüglich, sowie eine vollständige Charakterisierung von **93** stehen noch aus.

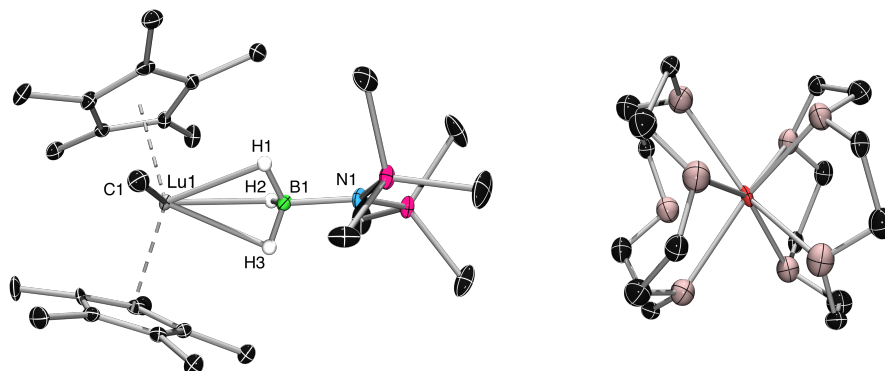


Abbildung 41: Molekülstruktur von **93** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur borgebundene Wasserstoffatome dargestellt. Die Wasserstoffatome wurden ihren idealen geometrischen Positionen zugewiesen und in die Strukturberechnungen einbezogen. Die Qualität der erhaltenen Daten ist für eine Diskussion der Bindungsparameter nicht ausreichend.

Die Umsetzung von **92** mit H_2BDur (**87**) in DME verläuft deutlich unselektiver und neben dem Signal eines Boratkomplexes bei $\delta = -23.8$ ppm sind noch weitere Resonanzen im ^{11}B -NMR-Spektrum zu erkennen. Aus diesem Grund wird von weiteren Versuchen mit **87** abgesehen.

2 Thoriumboratkomplexe

2.1 Reaktivität von $[\text{Cp}^*_2\text{ThMe}_2]$ (**95**) gegenüber verschiedenen Boranen

2.1.1 Darstellung von $[\text{Cp}^*_2\text{Th}(\text{Me})\{\text{H}_3\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**96**), $[\text{Cp}^*_2\text{Th}\{\text{H}_3\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (**97**) und Deuterierungsversuche

Versuche zur Darstellung von Thoriumboratkomplexen gehen zunächst von $[\text{Cp}^*_2\text{ThMe}_2]$ (**95**) aus, welches nach Literaturvorschrift ausgehend von $\text{ThCl}_4(\text{dme})_2$ dargestellt wird.^[98] Wie vorangegangene Studien zu analogen Urankomplexen gezeigt haben, sind derartige Umsetzungen immer mit der Bildung eines Äquivalents an $\text{H}(\text{Me})\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**78**) als Nebenprodukt verbunden, weshalb die Darstellung von $[\text{Cp}^*_2\text{Th}(\text{Me})\{\text{H}_3\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**96**) durch Umsetzung von **95** mit zwei Äquivalenten **76** in Benzol erfolgt (Schema 34). Nach Aufarbeitung wird **96** in hohen Ausbeuten erhalten und kann vollständig charakterisiert werden. Ein Quartett bei $\delta = 5.5$ ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum belegt hierbei die Gegenwart von drei borgebundenen Wasserstoffatomen, während ein Singlett bei $\delta = 0.47$ ppm im ^1H -NMR-Spektrum von **96** eindeutig der verbliebenen Methylgruppe am Thorium zuzuordnen ist. Weiterhin können die verbrückenden Wasserstoffatome zwischen Bor und Thorium als ein sehr breites Quartett zwischen $\delta = 2.0$ und 2.7 ppm beobachtet werden.

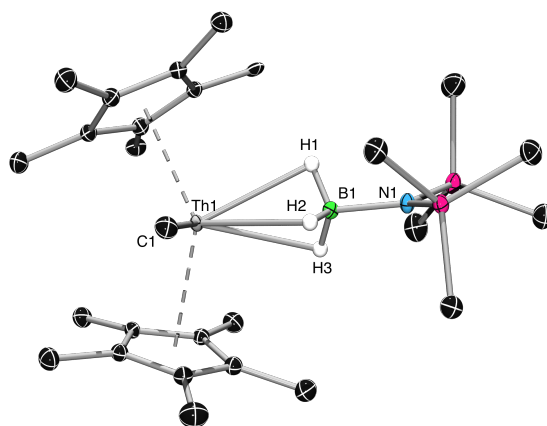
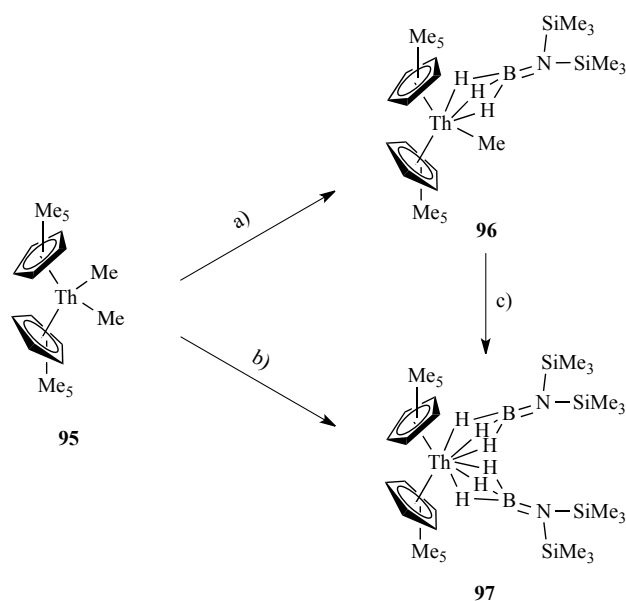


Abbildung 42: Molekülstruktur von **96** im Festkörper. Die atomaren Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur borgebundene Wasserstoffatome dargestellt. Die Wasserstoffatome wurden ihren idealen geometrischen Positionen zugewiesen und in die Strukturberechnungen einbezogen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Th1–C1 2.491(5), Th1–B1 2.634(5), B1–N1 1.488(7); Th1–B1–N1 179.7 (3).

Aus einer konzentrierten Toluollösung können bei -70°C geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden, welche das aus den NMR-spektroskopischen Daten abgeleitete Strukturmotiv bestätigt. Der Th–B-Abstand liegt hierbei mit $2.634(5)$ Å im Bereich bekannter Actinoid-Boratkomplexe,^[91, 99] und auch der Doppelbindungscharakter der B1–N1-Bindung bleibt erhalten ($1.488(7)$ Å). Eine nahezu lineare Anordnung des Boratliganden (Th1–B1–N1 $179.7(3)^{\circ}$) deutet auf ein tridentates Bindungsmotiv mit drei verbrückenden Wasserstoffatomen hin (Abbildung 42).



Schema 34: Darstellung der Thoriumboratkomplexe **96** und **97**. a) 2 Äq. $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$, RT, Benzol; b) 4 Äq. $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$, RT, Benzol; c) 2 Äq. $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$, RT, Benzol.

Die Substitution beider Methylgruppen am Thoriumzentrum unter Bildung von $[\text{Cp}^*_2\text{Th}\{\text{H}_3\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (**97**) kann quantitativ durch die Umsetzung von **95** mit vier Äquivalenten $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**76**) sowie durch Reaktion des einfach Borat-substituierten Komplexes **96** mit zwei weiteren Äquivalenten **76** realisiert werden (Schema 34). Auch hierbei kann das Produkt **97** relativ einfach durch Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum analysenrein isoliert werden. Erwartungsgemäß zeigt das ^{11}B -NMR-Spektrum von **97** ein Quartett bei $\delta = 3.8$ ppm, wobei die chemische Verschiebung im Bereich der zuvor gemessenen Boratverbindungen liegt. Die Gegenwart zweier Boratliganden wird durch ^1H -NMR-Spektroskopie eindeutig belegt. So zeigt das ^1H -NMR-Spektrum neben einem breiten Quartett zwischen $\delta = 3.3$ und 3.9 ppm mit einem Integral von 6 für die

verbrückenden Wasserstoffe ein Singlett für die SiMe_3 -Gruppen bei $\delta = 0.42$ ppm mit einem Integral von 36, was die Existenz zweier Boratliganden am Thorium belegt.

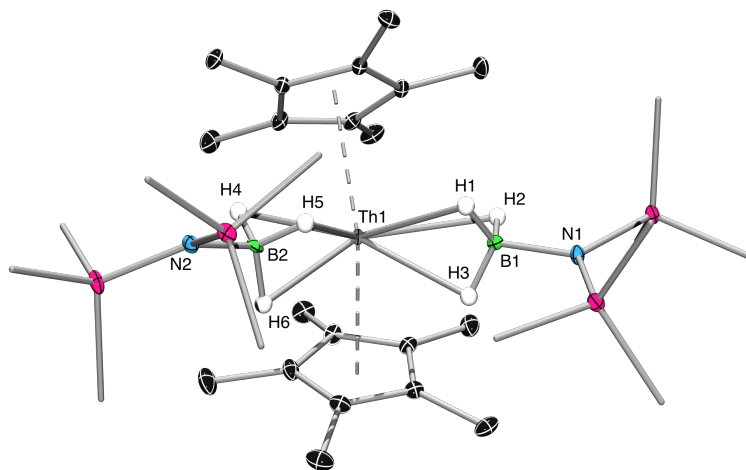


Abbildung 43: Molekülstruktur von **97** im Festkörper. Die atomaren Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur borgebundene Wasserstoffatome dargestellt. Die Wasserstoffatome wurden ihren idealen geometrischen Positionen zugewiesen und in die Strukturberechnungen einbezogen. Die asymmetrische Einheit von **97** enthält fünf unabhängige Moleküle, deren Bindungsparameter weitgehend übereinstimmen, weshalb nur ein Molekül dargestellt ist. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Th1–B1 2.636(5), Th1–B2 2.652(5), B1–N1 1.506(6), B2–N2 1.493(6); Th1–B1–N1 175.2(3), Th2–B2–N2 172.8(3).

Auch in diesem Fall gelingt der endgültige Strukturnachweis durch eine Röntgenstrukturanalyse an geeigneten Einkristallen von **97** (Abbildung 43). Die Th–B–Abstände sind hierbei vergleichbar zu dem in **96** gefundenen Wert (Th1–B1 2.636(5) Å; Th1–B2 2.652(5) Å). Im Gegensatz zu **96** weisen die Boratliganden von **97** eine geringe Abweichung von einer linearen Anordnung (Th1–B1–N1 175.2(3)°; Th1–B2–N2 172.8(3)°) auf, was vermutlich auf sterische Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Dennoch kann auch bei **97** von einem tridentaten Strukturmotiv mit je drei verbrückenden Wasserstoffatomen ausgegangen werden.

Da ein eindeutiger Nachweis von metallgebundenen Wasserstoffatomen durch Röntgenstrukturanalyse äußerst schwer ist, wurden zusätzlich noch Deuterierungsexperimente durchgeführt. Auf diese Weise kann die Gegenwart verbrückender Wasserstoffatome zwischen Thorium und Bor zusätzlich bestätigt werden. Hierzu wird **95** im NMR-Maßstab mit dem deuterierten Boran-Analogon $\text{D}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**98**) zum Bisborat **99** umgesetzt. Das

^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt ein im Vergleich zur nicht deuterierten Spezies **97** geringfügig Tieffeld-verschobenes Singlett bei $\delta = 2.6$ ppm. Aufgrund der geringen D–B-Kopplung in Kombination mit der gefundenen Halbwertsbreite der Borresonanz ist bei **99** jedoch keine Aufspaltung des Signals in ein Quartett zu beobachten. Die borgebundenen Deuteriumatome werden im ^2D -NMR-Spektrum bei $\delta = 3.66$ ppm detektiert. Die deutliche Verringerung der Halbwertsbreite dieses Signals im ^{11}B -entkoppelten ^2D -NMR-Spektrum veranschaulicht zusätzlich die verbrückende Stellung der Deuteriumatome zwischen Bor und Thorium. (Abbildung 44).

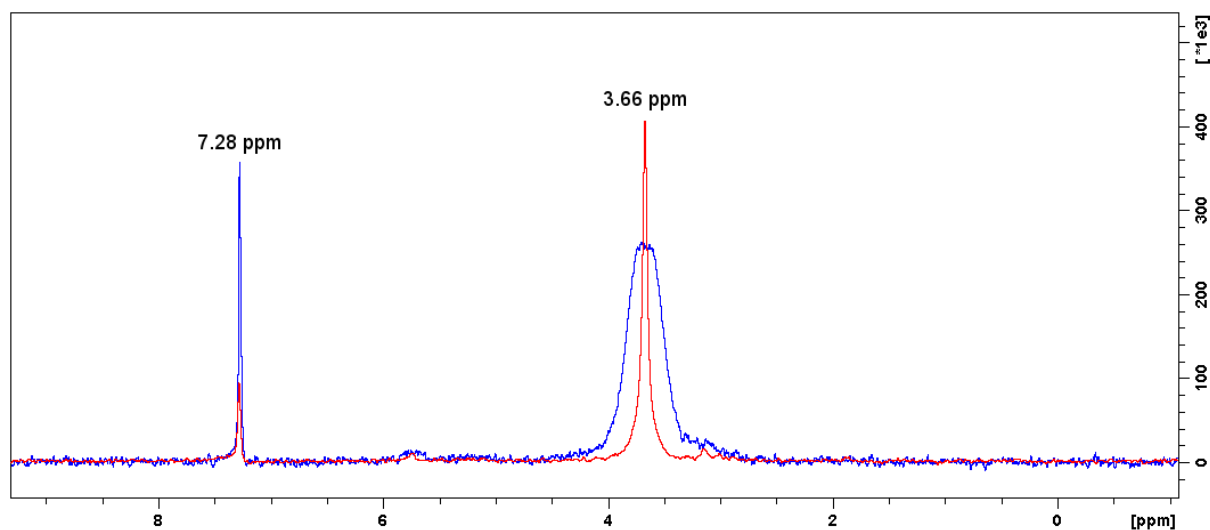


Abbildung 44: ^2D -NMR Spektrum von $[\text{Cp}^*_2\text{Th}\{\text{D}_3\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (**99**). Blau: ^{11}B -gekoppelt; rot: ^{11}B -entkoppelt.

2.1.2 Darstellung von $[\text{Cp}^*_2\text{Th}\{\text{H}_2(\text{Me})\text{BTipp}\}_2]$ (**100**)

Der sterische und elektronische Einfluss des Borans auf die Reaktivität gegenüber $[\text{Cp}^*_2\text{ThMe}_2]$ (**95**) wird durch Umsetzung mit zunächst zwei Äquivalenten H_2BTipp (**88**) in Toluol untersucht. Nach Aufarbeitung kann durch Kristallisation bei -30°C ein farbloser Feststoff isoliert und per NMR-Spektroskopie untersucht werden. Im Gegensatz zu den Ergebnissen bei den Lanthanoiden wird hierbei ein breites ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = -0.1$ ppm ohne Aufspaltung detektiert, dessen chemische Verschiebung zusammen mit dem ^1H -NMR-Spektrum jedoch dennoch auf die Bildung des zweifach Borat-substituierten Komplexes $[\text{Cp}^*_2\text{Th}\{\text{H}_2(\text{Me})\text{BTipp}\}_2]$ (**100**) hindeutet (Schema 35). Wie auch bei **91** scheint somit der Boratligand über zwei verbrückende Wasserstoffatome ans Thoriumzentrum gebunden und durch entsprechende doppelte Insertion zweier Boranmoleküle in die zuvor durch

σ -Bindungsmetathese gebildeten Th–H-Bindungen entstanden zu sein. Die $^1\text{H-NMR}$ -Signale der borgebundenen Methylgruppen werden hierbei bei $\delta = 0.36$ ppm beobachtet. Anders als im Fall des Aminoborans **76** sind hier also nur zwei Äquivalente Boran nötig, um einen vollständigen Umsatz von $[\text{Cp}^*_2\text{ThMe}_2]$ (**95**) zu **100** zu erzielen.

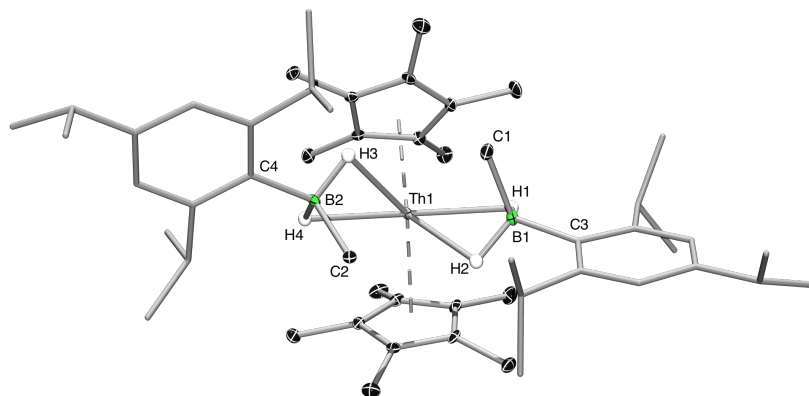
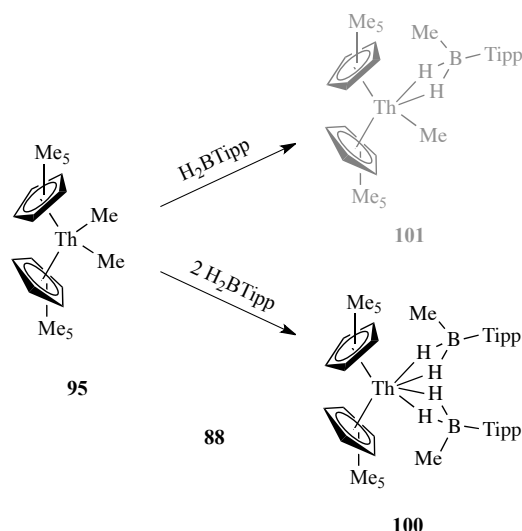


Abbildung 45: Molekülstruktur von **100** im Festkörper. Die atomaren Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur borgebundene Wasserstoffatome dargestellt. Die Wasserstoffatome wurden ihren idealen geometrischen Positionen zugewiesen und in die Strukturberechnungen einbezogen. Die asymmetrische Einheit von **100** enthält zwei unabhängige Moleküle, deren Bindungsparameter weitgehend übereinstimmen, weshalb nur ein Molekül dargestellt ist. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Th1–B1 2.744(6), Th1–B2 2.746(6), B1–C1 1.635(7), B2–C2 1.647(7); Th1–B1–C3 162.9(4), Th1–B2–C4 162.7(3), Th1–B1–C1 86.1(3), Th1–B2–C2 86.4(3).

Durch langsames Abdampfen einer Benzollösung von **100** können geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abbildung 45). Die Molekülstruktur von **100** im Festkörper bestätigt die Gegenwart zweier Boratliganden sowie zweier borgebundener Methylgruppen (B1–C1 1.635(7) Å; B2–C2 1.647(7) Å). Vermutlich aufgrund sterischer Wechselwirkungen sind die gemessenen Th–B-Abstände mit 2.744(6) Å und 2.746(6) Å im Vergleich zu **96** (2.634(5) Å) und **97** (2.636(5) Å, 2.652(5) Å) leicht verlängert. Zusammen mit der etwas stärkeren Abweichung der Boratliganden von einer linearen Anordnung (Th1–B1–C3 162.9(4)°; Th1–B2–C4 162.7(3)°) deutet dies auf ein bidentates Strukturmotiv mit zwei verbrückenden Wasserstoffatomen hin.



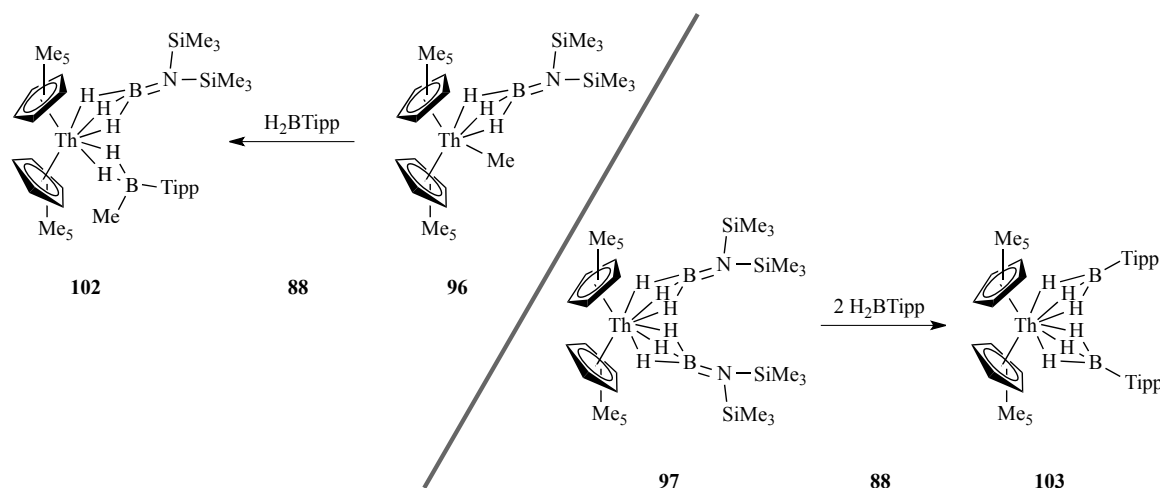
Schema 35: Umsetzungen von $[\text{Cp}^*_2\text{ThMe}_2]$ (**95**) mit H_2BTipp (**88**).

NMR-spektroskopischen Studien der 1:1-Umsetzung von **95** mit H_2BTipp (**88**) zufolge ist auch der einfach Borat-substituierte Komplex **101** zugänglich (Schema 35). Die Synthese von **101** verläuft jedoch nicht selektiv und es kann auch ein geringer Anteil des doppelt substituierten Komplexes **100** nachgewiesen werden. Zudem weisen die NMR-spektroskopischen Daten auf eine weitere Nebenreaktion des Borans hin, weshalb kein vollständiger Umsatz an **95** erreicht werden kann. Durch Kristallisation kann bei -30°C ein farbloser Feststoff isoliert werden, welcher jedoch als der zweifach-substituierte Komplex **100** identifiziert wird. Die gezielte Isolierung und eindeutige Charakterisierung von **101** gelingt nicht.

2.1.3 Reaktivität der Boratkomplexe

Im Folgenden werden erste Studien zur Reaktivität der erhaltenen Thoriumkomplexe **96**, **97** und **100** vorgestellt, da derartige Untersuchungen bislang kaum beschrieben sind. Hierzu wird zunächst versucht, gemischte Bisboratkomplexe zu generieren. Die Umsetzung von $[\text{Cp}^*_2\text{Th}(\text{Me})\{\text{H}_3\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**96**) mit einem Äquivalent H_2BTipp (**88**) verläuft laut NMR-Spektroskopie hierbei selektiv und quantitativ (Schema 36). Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt nun zwei Signale bei $\delta = 0.7$ ppm für die $\text{H}_2(\text{Me})\text{BTipp}$ -Einheit und bei $\delta = 4.5$ ppm für das $\text{H}_3\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ -Fragment, wobei letzteres im Vergleich zu **96** ($\delta = 5.5$ ppm) nur geringfügig verschoben auftritt. Diese Befunde lassen die Bildung des unsymmetrischen Komplexes $[\text{Cp}^*_2\text{Th}\{\text{H}_3\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\{\text{H}_2(\text{Me})\text{BTipp}\}]$ (**102**) äußerst

plausibel erscheinen. Die eindeutige Identifizierung von **102** durch eine Röntgenstrukturanalyse steht jedoch noch aus, da es bisher nicht möglich war, geeignete Einkristalle der Verbindung zu erhalten.

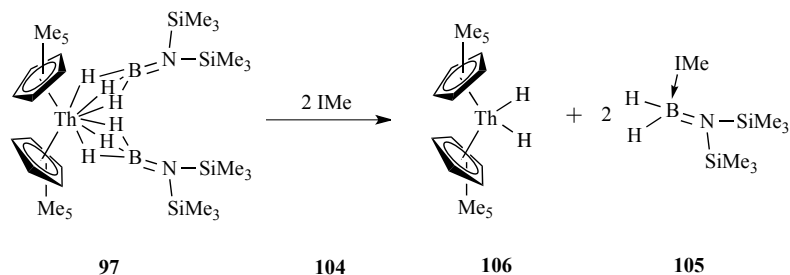


Schema 36: Umsetzung der Boratkomplexe **96** und **97** mit H_2BTipp (**88**).

Durch Umsetzung von $[\text{Cp}^*_2\text{Th}\{\text{H}_3\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (**97**) mit zwei Äquivalenten H_2BTipp (**88**) wird zudem untersucht, ob ein Austausch der Boratliganden möglich ist (Schema 36). Das ^{11}B -NMR-Spektrum belegt hierbei bereits direkt nach Zugabe des Borans die Entstehung von freiem $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**76**) sowie die Bildung des Bisboratkomplexes **103** mit zwei H_3BTipp -Liganden ($\delta = -3.3$ ppm). Die Reaktion verläuft jedoch nicht quantitativ und kann auch durch Erhitzen auf 60°C nicht vervollständigt werden. Auch die Zugabe eines Überschusses an H_2BTipp (**88**) erzielt nicht die gewünschte Wirkung. Somit kann **103** nicht analysenrein isoliert und zweifelsfrei nachgewiesen werden.

Eine weitere interessante Reaktivität des Boratliganden wird bei Umsetzung mit starken Lewisbasen beobachtet. In einer Versuchsreihe wird untersucht, ob die Zugabe eines Carbens zu den erhaltenen Boratkomplexen Einfluss auf die Art der Verknüpfung zwischen dem Boratom und dem Metallzentrum nimmt. So ist die Reaktion von $[\text{Cp}^*_2\text{Th}\{\text{H}_3\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (**97**) mit *N,N*-Dimethylimidazol-2-yliden (IME, **104**) mit der Freisetzung von $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**76**) und Bildung des IME-Boran-Addukts **105** verbunden, welches anhand eines ^{11}B -NMR-Signals bei $\delta = -18.8$ ppm in Form eines Triplets eindeutig nachgewiesen werden kann (Schema 37). Auch das ^1H -NMR-Spektrum zeigt Signale, die $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\cdot\text{IME}$ (**105**) zugeordnet werden können. Demzufolge sollte diese Umsetzung

auch zur Bildung von $[\text{Cp}^*_2\text{ThH}_2]_2$ (**106**) führen, welches NMR-spektroskopisch zwar identifiziert, jedoch bislang nicht isoliert und zweifelsfrei nachgewiesen werden kann.



Schema 37: Umsetzung von **97** mit IMe (**104**).

Um die Entstehung des Addukts **105** weiter zu untermauern, wird in einem Kontrollexperiment $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**76**) mit einem Äquivalent IMe (**104**) umgesetzt. Die NMR-spektroskopischen Parameter bestätigen hierbei die quantitative Bildung von $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{IMe}$ (**105**).

Auch die Umsetzung von $[\text{Cp}^*_2\text{Th}\{\text{H}_2(\text{Me})\text{BTipp}\}_2]$ (**100**) mit IMe (**104**) liefert vermutlich das entsprechende IMe-Boran-Addukt mit einem Dublett im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta = -15.6$ ppm. Allerdings liefert das ^1H -NMR-Spektrum auch deutliche Hinweise auf Zersetzungsreaktionen, weshalb von weiteren Versuchen diesbezüglich abgesehen wird.

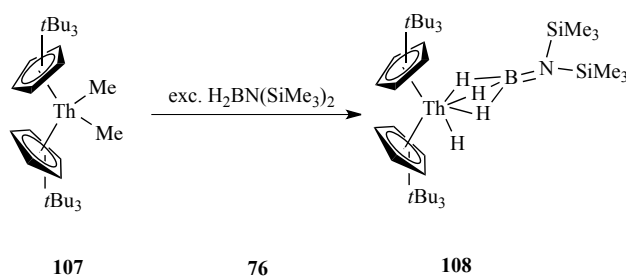
2.2 Reaktivität von $[\text{Cp}^*_2\text{ThMe}_2]$ (**107**) gegenüber verschiedenen Boranen

Um auch den sterischen Einfluss der thoriumgebundenen Liganden auf die Reaktivität gegenüber Boranen in diese Studie mit einzubeziehen, kommt im Folgenden $[\text{Cp}^*_2\text{ThMe}_2]$ (**107**) als Ausgangskomplex zum Einsatz.^[100] Durch die drei *tert*-Butylgruppen an den Cp-Ringen ist das Metallzentrum hier zusätzlich stark abgeschirmt, was sich auch in der beobachteten Reaktivität widerspiegeln sollte.

2.2.1 Darstellung von $[\text{Cp}^*_2\text{Th}(\text{H})\{\text{H}_3\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**108**)

Die Umsetzung von $[\text{Cp}^*_2\text{ThMe}_2]$ (**107**) mit einem Überschuss an $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**76**) resultiert in der Bildung des einfach Borat-substituierten Hydridokomplexes $[\text{Cp}^*_2\text{Th}(\text{H})\{\text{H}_3\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**108**) (Schema 38). Wie bei der Synthese von **96** und **97** wird auch hier die Entstehung des Nebenprodukts **78** beobachtet. Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **108** zeigt erwartungsgemäß ein Quartett bei $\delta = 6.0$ ppm, dessen chemische Verschiebung vergleichbar zu den für **96** und **97** gefundenen Werten ist. Das thoriumgebundene Hydrid

wird im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = 16.31$ ppm aufgefunden. Somit scheint der sterische Anspruch der $\text{Cp}^\#$ -Liganden eine zweifache Borat-Substitution effektiv zu unterbinden.



Schema 38: Darstellung von $[\text{Cp}^\#_2\text{Th(H)}\{\text{H}_3\text{BN(SiMe}_3)_2\}]$ (**108**).

Die Befunde deuten darauf hin, dass der Methyl-Wasserstoff-Austausch durch σ -Bindungsmetathese der erste Schritt bei der Koordination der Boratliganden und die sterische Hinderung in **108** zu groß für eine zweite Substitution ist. Eine Röntgenstrukturanalyse der Verbindung belegt das vermutete Strukturmotiv (Abbildung 46). Neben einem nahezu linear gebundenen Boratliganden ($\text{Th1-B1-N1 } 177.2(2)^\circ$) wird am Thorium keine Methylgruppe mehr beobachtet. Da **108** aufgrund dessen magnetischer Eigenschaften jedoch immer noch eine Oxidationsstufe von +IV für das Thoriumzentrum aufweist, muss dieses einen zusätzlichen Hydridliganden tragen, welcher NMR-spektroskopisch in Lösung bereits nachgewiesen werden konnte. Der Th1-B1-Abstand ist mit $2.619(3) \text{ \AA}$ zudem vergleichbar zu den Th(IV)-Spezies **96** und **97**.

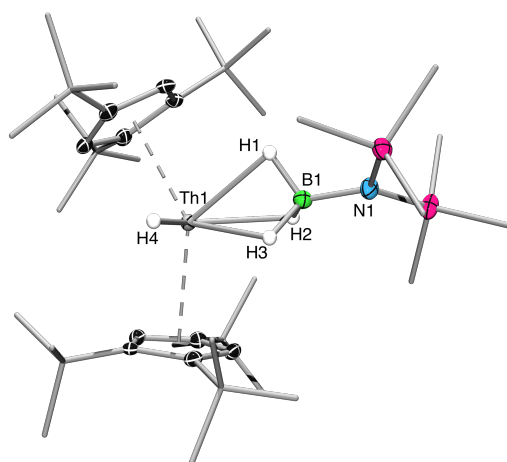
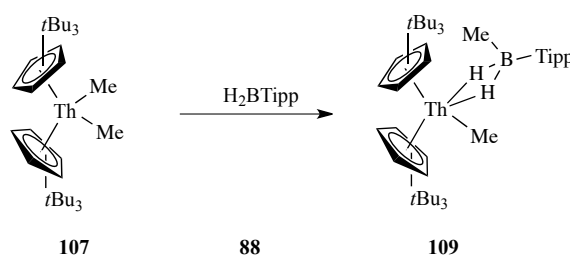


Abbildung 46: Molekülstruktur von **108** im Festkörper. Die atomaren Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur borgebundene Wasserstoffatome dargestellt. Die Wasserstoffatome wurden ihren idealen geometrischen Positionen zugewiesen und in die Strukturberechnungen einbezogen. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Th1-B1 $2.619(3)$, B1-N1 $1.485(4)$; Th1-B1-N1 $177.2(2)$.

2.2.2 Synthese von $[\text{Cp}^{\#}_2\text{Th}(\text{Me})\{\text{H}_2(\text{Me})\text{BTipp}\}]$ (**109**)

Zusätzlich zur Variation des Cp-Liganden soll gleichzeitig auch der sterische Anspruch des Borans hin zu H_2BTipp (**88**) erhöht werden. Die stöchiometrische Umsetzung von $[\text{Cp}^{\#}_2\text{ThMe}_2]$ (**107**) mit einem Äquivalent **88** führt hierbei zur Bildung des einfach Borat-substituierten Komplexes $[\text{Cp}^{\#}_2\text{Th}(\text{Me})\{\text{H}_2(\text{Me})\text{BTipp}\}]$ (**109**, Schema 39), welcher eindeutig durch NMR-Spektroskopie identifiziert werden kann. So liegt die chemische Verschiebung des ^{11}B -NMR-Signals von **109** mit $\delta = 1.9$ ppm im Bereich des zuvor dargestellten zweifach Borat-substituierten Komplexes **100** ($\delta = -0.1$ ppm). Zudem können sowohl die borgebundene Methylgruppe ($\delta = 0.53$ ppm), als auch die am Thorium verbleibende Methylgruppe ($\delta = 1.06$ ppm) eindeutig im ^1H -NMR-Spektrum zugeordnet werden. Bislang konnte die Molekülstruktur von **109** im Festkörper noch nicht bestätigt werden.



Schema 39: Umsetzung von **107** mit H_2BTipp (**88**).

Die Umsetzung von **107** mit zwei Äquivalenten H_2BTipp (**88**) liefert hingegen einen komplizierteren Sachverhalt. Obwohl das ^1H -NMR-Spektrum die Bildung des einfach Borat-substituierten Komplexes **109** andeutet, zeigt das ^{11}B -NMR-Spektrum die Gegenwart dreier borhaltiger Spezies bei $\delta = 28.0$ ppm, $\delta = 1.9$ ppm und $\delta = -1.0$ ppm an. Hierbei ist das Signal bei $\delta = 1.9$ ppm eindeutig dem Komplex **109** zuzuordnen. Die Identität des Nebenprodukts mit einem ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = 28.0$ ppm kann hingegen erst durch eine Röntgenstrukturanalyse zu freiem $\text{H}(\text{Me})\text{BTipp}$ (**110**) bestimmt werden (Abbildung 47), welches im Festkörper als Dimer vorliegt. Aufgrund der schlechten Qualität des Datensatzes ist jedoch eine Diskussion der Strukturparameter nicht möglich.

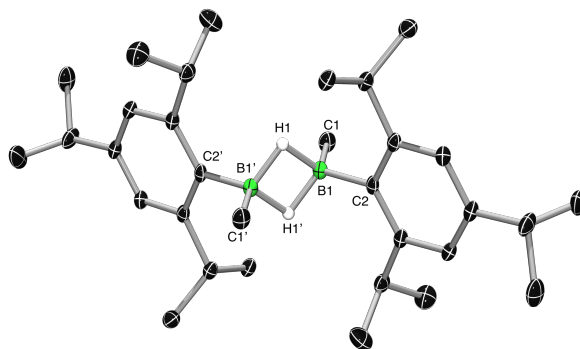


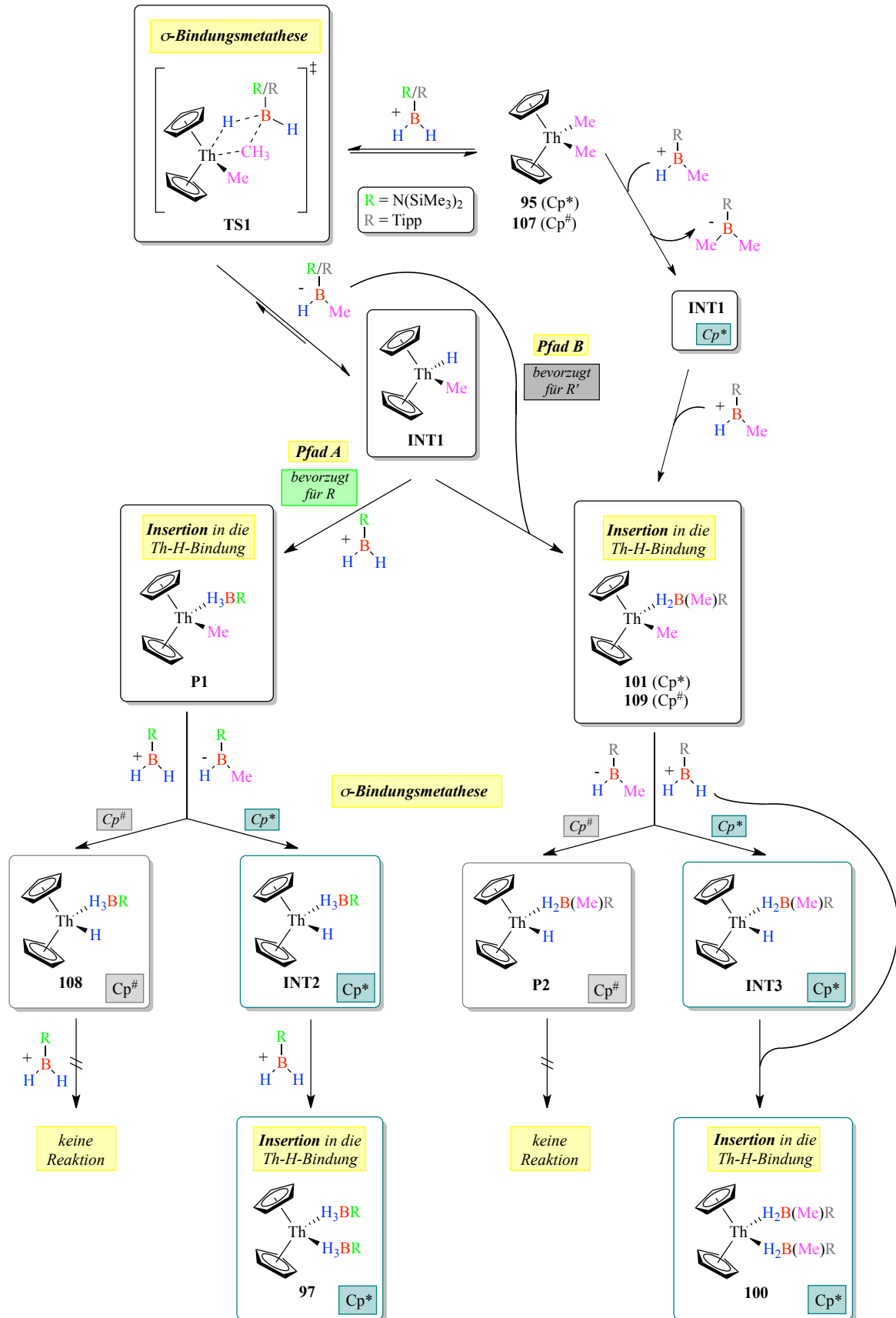
Abbildung 47: Molekülstruktur von **110** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur borgebundene Wasserstoffatome dargestellt. Die Wasserstoffatome wurden ihren idealen geometrischen Positionen zugewiesen und in die Strukturberechnungen einbezogen. Die Qualität der erhaltenen Daten ist für eine Diskussion der Bindungsparameter nicht ausreichend.

Da die Bildung einer zweifach Borat-substituierten Spezies aus sterischen Gründen eher unwahrscheinlich ist und aufgrund der Beobachtung von H(Me)BTipp (**110**) als Nebenprodukt, ist die ^{11}B -NMR-Resonanz bei $\delta = -1.0$ ppm vermutlich einem einfach Borat-substituierten Hydridokomplex, vergleichbar zu **108**, zuzuordnen. Somit scheint im Falle von **107** nach der Koordination des ersten Boratliganden zwar noch ein zweiter Methyl-Wasserstoff-Austausch stattzufinden, aufgrund der sterischen Überfrachtung wird die Anlagerung einer zweiten $\text{H}_2(\text{Me})\text{Tipp}$ -Einheit ans Metallzentrum jedoch verhindert.

Anschließend wird das Nebenprodukt H(Me)BTipp (**110**) mit $[\text{Cp}^*_2\text{ThMe}_2]$ (**95**) umgesetzt, was zur Bildung des einfach Borat-substituierten Komplexes $[\text{Cp}^*_2\text{Th}(\text{Me})\{\text{H}_2(\text{Me})\text{BTipp}\}]$ (**101**) und des Nebenprodukts Me_2BTipp (**111**) führt, wobei letzteres im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta = 89.8$ ppm detektiert wird. Dieser Befund deutet darauf hin, dass für H(Me)BTipp (**110**) die σ -Bindungsmetathese bevorzugt ist. Offensichtlich ist bei dieser Reaktion das entstandene Me_2BTipp (**111**) nicht dazu in der Lage, in die generierte Th–H-Bindung zu insertieren, weshalb auch hier nur der bereits bekannte Komplex **101** beobachtet werden kann.

2.3 Mechanistische Überlegungen

Unter Einbeziehung aller experimentellen Befunde kann somit ein erster plausibler Mechanismus für die Reaktivität von Boranen gegenüber Thorium-Methyl-Komplexen aufgestellt werden (Schema 40). Demnach besteht der erste Schritt in allen Fällen aus einem Methyl-Wasserstoff-Austausch durch σ -Bindungsmetathese am Thoriumzentrum von **95** und **107** unter Freisetzung der methylierten Borane H(Me)BR ($\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_2)_2$ bzw. Tipp) und Bildung der Zwischenstufe **INT1**. Während **INT1** bislang nicht NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann, können die Borane H(Me)BR an mehreren Stellen beobachtet werden und entstehen bei Umsetzung mit $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**76**) immer in stöchiometrischen Mengen. Im zweiten Reaktionsschritt kommt es anschließend zu einer Insertion der Borane in die Th–H-Bindung von **INT1**, wobei die Natur der Reaktionsprodukte von den elektronischen und sterischen Einflüssen der Substituenten R bestimmt wird. Offensichtlich ist für $\text{R} = \text{Tipp}$ eine direkte Insertion des methylierten Borans H(Me)BTipp (**110**) gegenüber der Reaktion von **INT1** mit einem zweiten Äquivalent H_2BTipp (**88**) bevorzugt, wodurch die Spezies **101** und **109** gebildet werden (**B**, Schema 40). Im Gegensatz dazu scheint für $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ das methylierte Boran $\text{H(Me)BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**78**) nicht so gut für eine Insertion in die Th–H-Bindung geeignet zu sein, weshalb **INT1** mit einem zweiten Äquivalent $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**76**) unter Bildung der Monoborate **P1** (Cp^* : **96**) reagiert (**Pfad A**, Schema 40). Der weitere Reaktionsverlauf ist vermutlich wieder unabhängig von der Natur des Borans H_2BR . Demzufolge ist die Umsetzung der Monoborate **96**, **101** und **109** erneut mit einem Methyl-Wasserstoff-Austausch durch σ -Bindungsmetathese an der verbleibenden Th–Me-Funktionalität unter Bildung der entsprechenden einfach Borat-substituierten Hydridokomplexe (**108**, **INT2**, **P2**, **INT3**) verbunden. An dieser Stelle kommt der sterische Anspruch der thoriumgebundenen Cp-Liganden zum Tragen und für $\text{Cp} = \text{Cp}^\#$ scheinen diese Spezies unabhängig von der Natur des Borans stabil zu sein (**108**, **P2**), wobei für $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ das Produkt (**108**) isoliert und vollständig charakterisiert und für $\text{R} = \text{Tipp}$ (**P2**) zumindest in Lösung NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. In beiden Fällen kann keine zweite Insertion eines Borans in die Th–H-Bindung erreicht werden. Für die kleineren Derivate mit $\text{Cp} = \text{Cp}^*$ (**INT2**, **INT3**) hingegen wird hier, wie schon nach dem ersten Reaktionsschritt, die Insertion eines zweiten Äquivalents $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**76**, **INT2**) bzw. des reaktiveren methylierten Borans H(Me)BTipp (**110**, **INT3**) unter Bildung der Bisborate **97** und **100** beobachtet.



Schema 40: Graphische Darstellung eines möglichen Reaktionsverlaufs bei den Reaktionen von Thoriumkomplexen mit den eingesetzten Hydridoboranen.

In diese Betrachtung passen auch die Ergebnisse zur Umsetzung von $[\text{Cp}^*_2\text{ThMe}_2]$ (**95**) mit dem methylierten Boran $\text{H}(\text{Me})\text{BTipp}$ (**110**), welche zunächst mit der Freisetzung von Me_2BTipp (**111**) durch σ -Bindungsmetathese und Bildung von **INT1** verbunden ist. Im zweiten Schritt ist dann die Insertion eines zweiten Moleküls $\text{H}(\text{Me})\text{BTipp}$ (**110**) gegenüber der Insertion von Me_2BTipp (**111**) in die Th–H-Bindung bevorzugt, weshalb erneut das Monoborat **101** gebildet wird.

2.4 Umsetzungen von $[\text{Cp}^*_2\text{Th}\{\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3\}_2]$ (**112**) mit Boranen

Neben den sterischen und elektronischen Einflüssen des Borans und der Cp-Liganden wird auch die Abhängigkeit der Reaktivität von Thoriumkomplexen gegenüber Boranen von der Natur des Th-gebundenen Alkyliliganden untersucht. Hierzu wird der *neo*Pentyl-substituierte Komplex $[\text{Cp}^*_2\text{Th}\{\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3\}_2]$ (**112**) als Ausgangsverbindung für einige Studien ausgewählt.^[98] Bei der Umsetzung von **112** mit zwei Äquivalenten $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**76**) wird ein ähnlicher Reaktionsverlauf wie bei $[\text{Cp}^*_2\text{ThMe}_2]$ (**95**) beobachtet. So zeigt das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ein Signal bei $\delta = 53$ ppm für das Nebenprodukt $\text{H}\{\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3\}\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**113**) sowie ein Quartett im erwarteten Bereich bei $\delta = 6.2$ ppm, welches die Entstehung eines Boratkomplexes anzeigt. Laut ^1H -NMR-Spektrum verläuft die Umsetzung jedoch nicht vollständig und nur die Hälfte an **112** wird verbraucht, weshalb die Reaktion mit einem Überschuss an **76** wiederholt wird. Obwohl NMR-spektroskopische Studien den quantitativen Umsatz von **112** andeuten, ist jedoch vermutlich lediglich ein Boratligand an das Thorium gebunden. Die Isolierung und eindeutige Identifizierung dieser Spezies ist bislang noch nicht gelungen, weshalb insbesondere die Frage, ob das Thoriumzentrum eine *neo*Pentylgruppe oder einen Hydridliganden aufweist, noch geklärt werden muss.

Die analoge Umsetzung von **112** mit zwei Äquivalenten H_2BTipp (**88**) führt erst nach Erwärmen der Reaktionslösung auf 60°C zu einer Reaktion und zur Entstehung eines neuen Signals bei $\delta = -2.2$ ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum, dessen chemische Verschiebung im typischen Bereich verwandter Thoriumboratkomplexe liegt. Erneut verläuft die Umsetzung laut ^1H -NMR-Spektrum jedoch nicht vollständig. Alle NMR-spektroskopischen Daten deuten zwar darauf hin, dass in diesem Fall der zweifach Borat-substituierte Komplex $[\text{Cp}^*_2\text{Th}\{\text{H}_2(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)\text{BTipp}\}_2]$ (**114**) entsteht, ein endgültiger Strukturbeleg steht jedoch

noch aus. Dennoch hat die Alkylgruppe am Thoriumzentrum vermutlich lediglich Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, nicht jedoch auf die Natur der entstehenden Produkte.

III Zusammenfassung

Ein Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit der Realisierung von Boratkomplexen der Lanthanoide bzw. der Generierung von borhaltigen Lanthanoidspezies. Hierbei verlief die Darstellung eines Lanthanboratkomplexes durch Umsetzung von $[\text{Cp}^*_2\text{LaMe}_2]\text{Li}\cdot\text{tmeda}$ (**77**) mit $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**76**) NMR-spektroskopischen Untersuchungen zufolge erfolgreich, wobei jedoch die Isolierung eines definierten Reaktionsprodukts nicht gelang. Aus den Umsetzungen von $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}]$ (**79**) mit diversen Borverbindungen konnten keine definierten Reaktionsprodukte isoliert und vollständig charakterisiert werden. Während in vielen Fällen keinerlei Umsetzung zu beobachten war, wurde die reduktive Wirkung von **79** bei den Reaktionen mit Halogenboranen deutlich. Lediglich die Umsetzung mit $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**76**) führte selektiv zur Bildung eines neuen borhaltigen Produkts mit einem Borsignal bei $\delta = 13$ ppm, welches jedoch nicht eindeutig identifiziert werden konnte.

Im Gegensatz dazu konnten die Lutetiumboratkomplexe **89-91** durch Umsetzung von $[\text{Cp}^*_2\text{LuMe}_2]\text{Li}\cdot\text{thf}_3$ (**86**) mit $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**76**), H_2BDur (**87**) und H_2BTipp (**88**) generiert und NMR-spektroskopisch eindeutig charakterisiert werden, wobei diese bislang noch nicht isoliert und *via* Röntgenstrukturdiffraktometrie untersucht werden konnten. Ein struktureller Beleg für die Darstellung des einfach Borat-substituierten Lutetiumkomplexes **93** konnte jedoch erstmals durch Umsetzung des solvens-separierten Ionenpaars $[\text{Cp}^*_2\text{LuMe}_2][\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2]$ (**92**) mit $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**76**) erhalten werden (Abbildung 48). Alle bisherigen Befunde deuten hierbei darauf hin, dass es unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht möglich ist, eine zweifach Borat-substituierte Spezies zu generieren.

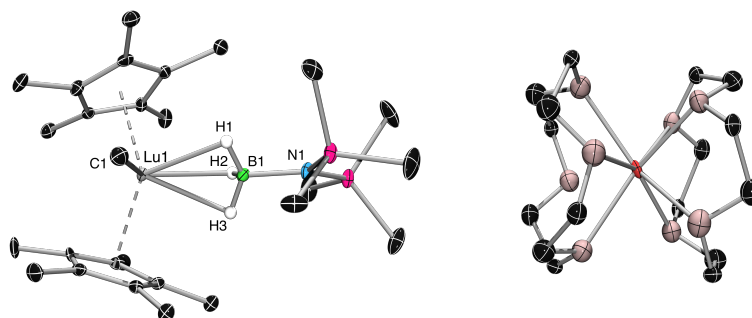
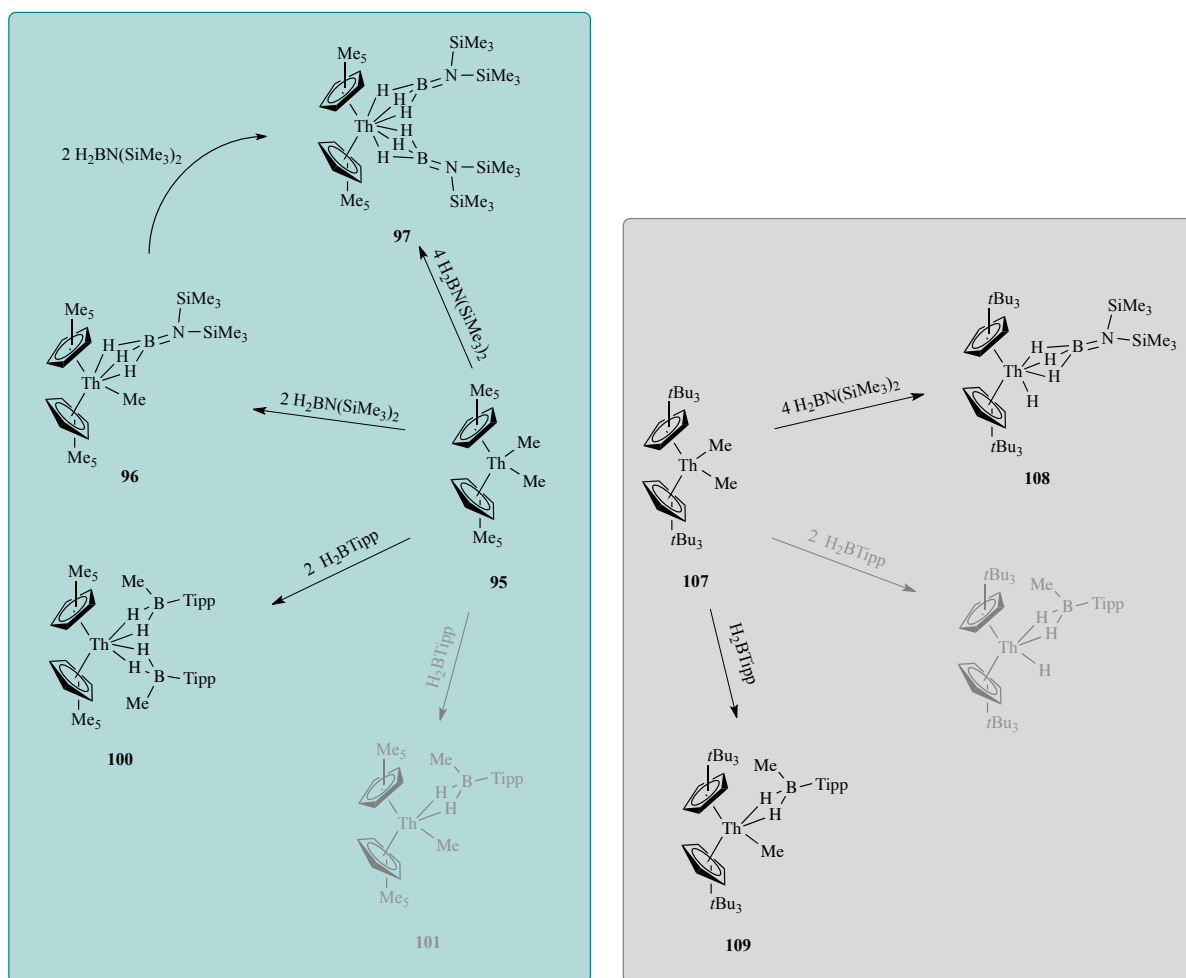


Abbildung 48: Struktureller Nachweis des einfach Borat-substituierten Lutetiumkomplexes **93**.

Im Vergleich zu den Lanthanoiden konnten die Thoriumboratkomplexe **96** und **97** problemlos in guten Ausbeuten isoliert und vollständig charakterisiert werden. Hierbei war der zweifach

Borat-substituierte Komplexe **97** sowohl durch Umsetzung von $[\text{Cp}^*_2\text{ThMe}_2]$ (**95**) mit vier Äquivalenten $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**76**) als auch über die Reaktion von **96** mit zwei Äquivalenten Boran zugänglich. Durch Verwendung sterisch anspruchsvollerer $\text{Cp}^\#$ -Liganden am Thorium in Form von $[\text{Cp}^\#_2\text{ThMe}_2]$ (**107**) konnte zudem der Hydridokomplex $[\text{Cp}^\#_2\text{Th}(\text{H})\{\text{H}_3\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**108**) dargestellt werden. Aufgrund sterischer Effekte gelingt die Einführung eines zweiten Boratliganden hier nicht und die Umsetzung von **107** mit einem Überschuss $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**76**) kommt nach dem zweiten Methyl-Wasserstoff-Austausch durch σ -Bindungsmetathese zum Stillstand.



Scheme 41: Umsetzung der Thoriumkomplexe **95** und **107** mit $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**76**) und H_2BTipp (**88**).

Im Rahmen der Umsetzung von **95** mit zwei Äquivalenten H_2BTipp (**88**) ist zudem die Isolierung und Charakterisierung des zweifach Borat-substituierten Komplexes $[\text{Cp}^*_2\text{Th}\{\text{H}_2(\text{Me})\text{BTipp}\}_2]$ (**100**) gelungen. In diesem Fall wurde hierbei kein zu $\text{H}(\text{Me})\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**78**) analoges Nebenprodukt beobachtet. Die Methylgruppe des Thoriums ist in **100** demnach direkt am Boratliganden gebunden. Trotz NMR-spektroskopischer

Hinweise auf die Entstehung des einfach Borat-substituierten Komplexes **101** bei 1:1-Umsetzung von **95** mit H_2BTipp (**88**) sind bislang alle Versuche, diesen zu isolieren, fehlgeschlagen.

Auch die Umsetzung von $[\text{Cp}^{\#}_2\text{ThMe}_2]$ (**107**) mit H_2BTipp (**88**) lieferte nur einfach Borat-substituierte Komplexe. Während die Verwendung von einem Äquivalent H_2BTipp (**88**) die Generierung von $[\text{Cp}^{\#}_2\text{Th}(\text{Me})\{\text{H}_2(\text{Me})\text{BTipp}\}]$ (**109**) ermöglichte, führte der Einsatz von zwei Äquivalenten zur Bildung einer Mischung aus **109**, freiem $\text{H}(\text{Me})\text{BTipp}$ (**110**) und vermutlich einer zu **108** analogen Hydridspezies (Schema 41). Hierbei konnte bislang nur das Nebenprodukt **110** isoliert und charakterisiert werden.

Desweiteren wurde auch die Reaktivität der erhaltenen Hydridoborate **96**, **97** und **100** untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass die Umsetzung des Bisborates **97** mit H_2BTipp (**88**) mit der Freisetzung von $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**76**) verbunden ist, wodurch vermutlich $[\text{Cp}^*_2\text{Th}\{\text{H}_3\text{BTipp}\}_2]$ (**103**) gebildet wird. Diese Austauschreaktion verläuft jedoch unter keinen Bedingungen vollständig, weshalb die genaue Natur des Reaktionsprodukts bislang nicht abschließend geklärt werden konnte.

Analog deuten die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten der Umsetzung des Monoborats **96** mit einem Äquivalent H_2BTipp (**88**) auf die Entstehung des gemischten Boratkomplexes $[\text{Cp}^*_2\text{Th}\{\text{H}_3\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\{\text{H}_2(\text{Me})\text{BTipp}\}]$ (**102**) hin, welcher bislang jedoch nicht analysenrein isoliert und vollständig charakterisiert werden konnte.

Auch die Umsetzungen von **97** und **100** mit IMe (**104**) resultierten in der Freisetzung der entsprechenden Borane, welche in Form ihrer NHC-Boran-Addukte eindeutig nachgewiesen werden konnten. Als zweites Reaktionsprodukt konnte hierbei $[\text{Cp}^*_2\text{ThH}_2]$ (**106**) NMR-spektroskopisch beobachtet werden.

Eine ähnliche Reaktivität wie $[\text{Cp}^*_2\text{ThMe}_2]$ (**95**) zeigt auch der *neo*Pentyl-substituierte Thoriumkomplex **112**. Durch Umsetzung mit $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**76**) und H_2BTipp (**88**) konnten auch hier Boratkomplexe generiert werden. Die bislang erhaltenen Befunde waren jedoch nicht ausreichend, um endgültige Aussagen zum strukturellen Aufbau dieser Spezies zu machen.

IV Summary

The second part of this work dealt with the realization of borate complexes of the lanthanides and the generation of boron-containing lanthanide species. According to NMR spectroscopy, the reaction of $[\text{Cp}^*_2\text{LaMe}_2]\text{Li}\cdot\text{tmeda}$ (**77**) with $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**78**) afforded a lanthanum borate complex, which however could not be isolated. Similarly, no well-defined species was accessible for the reaction of $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}]$ (**79**) with different boron compounds. While in most cases no reaction could be observed, the high reduction potential of **79** was demonstrated in reactions with halide-substituted boranes. Here, only the reaction with $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**76**) led to the selective formation of a new boron-containing species with a ^{11}B -NMR resonance at $\delta = 13$ ppm, which could not be identified yet.

By contrast, the lutetium borate complexes **89-91** could readily be generated by reaction of $[\text{Cp}^*_2\text{LuMe}_2]\text{Li}\cdot\text{thf}_3$ (**86**) with $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**76**), H_2BDur (**87**) and H_2BTipp (**88**), and characterised by NMR spectroscopy. However, isolation and structural characterisation of these species failed so far. The first structural evidence for the formation of a monoborate substituted lutetium complex (**93**) was obtained by using the solvent-separated ion pair $[\text{Cp}^*_2\text{LuMe}_2][\text{Li}(12\text{-crown-4})_2]$ (**92**) (Figure 1). To date, all results indicate that a bisborate-substituted species can not be generated under the chosen reaction conditions.

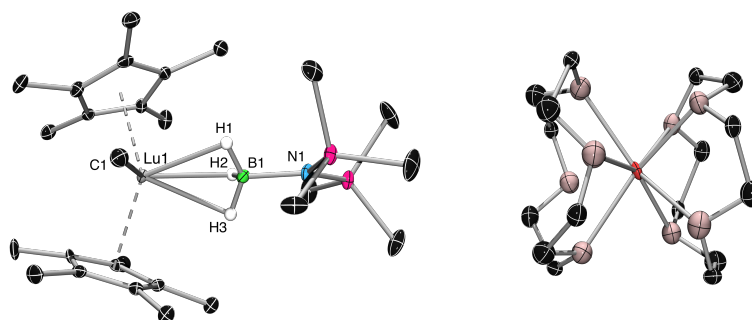
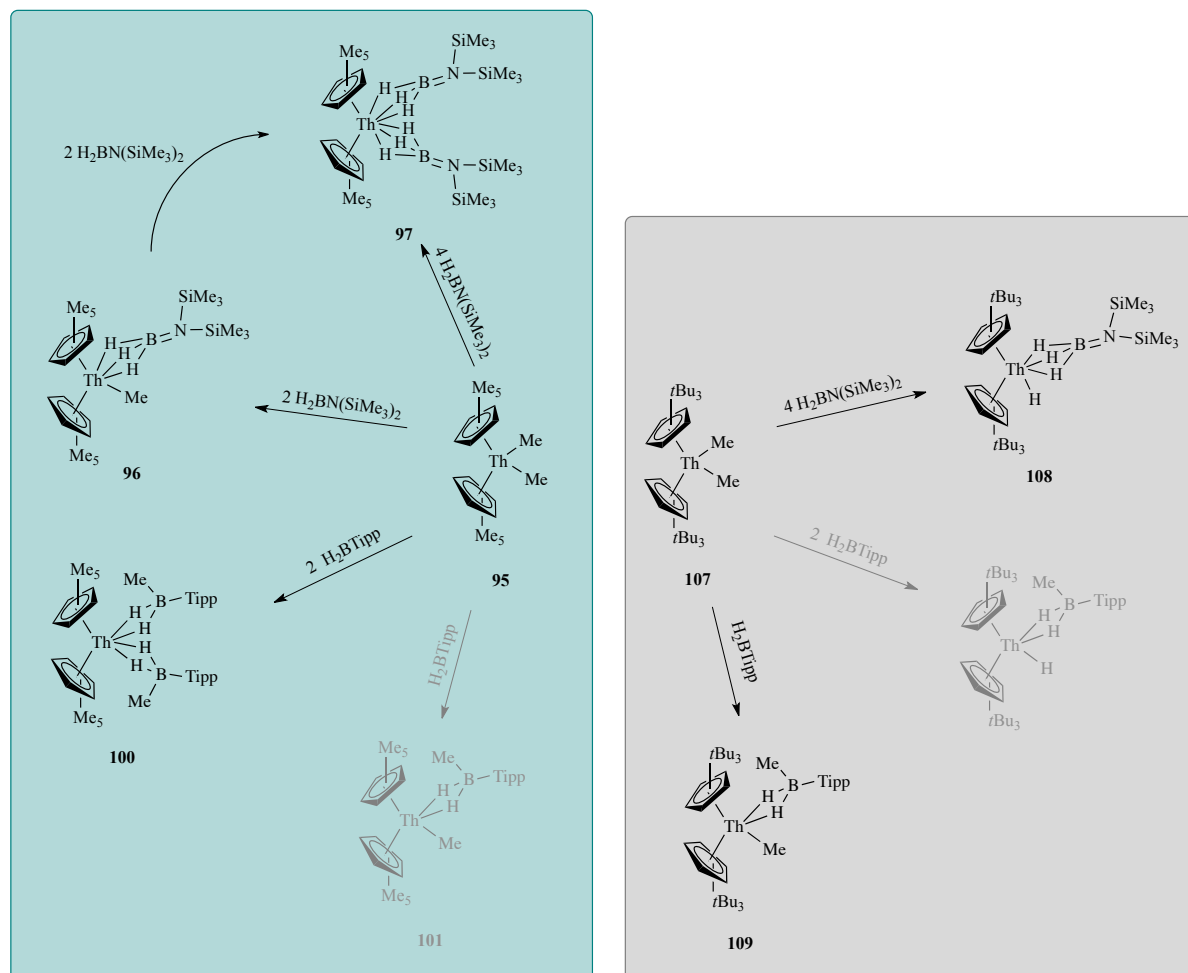


Figure 1: Structural evidence for the formation of the monoborate substituted lutetium complex **93**.

In comparison to the lanthanides, the synthesis of the thorium borate complexes **96** and **97** proceeded without difficulty, and both complexes were isolated in good yields and fully characterised. Here, the bisborate-substituted complex **97** could be obtained either by reaction of $[\text{Cp}^*_2\text{ThMe}_2]$ (**95**) with four equivalents of $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**76**), or by treatment of **96** with two equivalents of the borane. Introduction of the larger $\text{Cp}^\#$ -ligands at the thorium center by treating $[\text{Cp}^\#_2\text{ThMe}_2]$ (**107**) with $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**76**) enabled the isolation of the hydrido

complex $[\text{Cp}^{\#}_2\text{Th}(\text{H})\{\text{H}_3\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**108**). The coordination of a second borate ligand to the thorium center is not feasible due to steric hindrance, and the reaction of **107** with an excess of **76** stops after the second methyl-hydride exchange *via* σ -bond metathesis.



Scheme 5: Reaction of the thorium complexes **95** and **107** with $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**76**) and H_2BTipp (**88**).

The reaction of **95** with two equivalents of H_2BTipp (**88**) selectively afforded the bisborate-substituted complex $[\text{Cp}^{\#}_2\text{Th}\{\text{H}_2(\text{Me})\text{BTipp}\}_2]$ (**100**), which were fully characterised both in solution and in the solid state. In this case, no side product analogous to $\text{H}(\text{Me})\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**78**) was observed, and the methyl group of the thorium is now directly bound to the boron center of the borate ligand in **100**. Despite strong NMR spectroscopic evidence for the formation of the monoborate-substituted complex **101** during a 1:1 reaction of **95** with H_2BTipp (**88**), all attempts to isolate this species consistently failed.

Also, treatment of $[\text{Cp}^{\#}_2\text{ThMe}_2]$ (**107**) with H_2BTipp (**88**) exclusively afforded a monoborate-substituted species. While the reaction with one equivalent H_2BTipp (**88**) yielded $[\text{Cp}^{\#}_2\text{Th}(\text{Me})\{\text{H}_2(\text{Me})\text{BTipp}\}]$ (**109**), the treatment with two equivalents led to a mixture of

109, free H(Me)BTipp (**110**) and presumably a hydride species analogous to **108** (Scheme 5). So far, only the side product **110** could be isolated and characterised.

Furthermore, first studies on the reactivity of the obtained hydridoborate complexes **96**, **97** and **100** were conducted. Thus, the reaction of the bisborate **97** with H₂BTipp (**88**) is accompanied by the liberation of H₂BN(SiMe₃)₂ (**76**) and most likely by the formation of [Cp*₂Th{H₃BTipp}] (**103**). However, this process is not quantitative under any conditions, for which reason the exact nature of the reaction product could not be clarified yet.

In addition, NMR spectroscopic studies on the reaction of the monoborate-substituted complex **96** with one equivalent of H₂BTipp (**88**) indicated the formation of the mixed borate complex [Cp*₂Th{H₃BN(SiMe₃)₂}{H₂(Me)BTipp}] (**102**), which however could not be isolated and structurally characterised so far.

Similarly, the treatment of **97** and **100** with IMe (**104**) resulted in the liberation of the corresponding boranes, which were clearly identified as the respective NHC borane adducts. Furthermore, [Cp*₂ThH₂] (**106**) was identified by NMR spectroscopy as second reaction product.

A reactivity comparable to [Cp*₂ThMe₂] (**95**) was observed for the *neopentyl*-substituted thorium complex **112**, and its reaction with H₂BN(SiMe₃)₂ (**76**) and H₂BTipp (**88**) also afforded borate complexes. However, the received information is not sufficient to predict structural details of these species.

V Experimenteller Teil

Soweit nicht anders erwähnt, wurden sämtliche Arbeitsschritte mittels Schlenk- und Kanülentechnik sowie der Verwendung von Gloveboxen der Firmen Inert und MBraun unter einer Argonatmosphäre ausgeführt. Deuterierte Lösungsmittel und Fluorbenzol wurden mittels Freeze-Pump-Thaw-Zyklen entgast und durch Lagerung über Molekularsieb 4 Å getrocknet. Benzol, thf und DME wurden über Kalium, Toluol und tmeda über Natrium und Hexan und Pentan über einer Na/K Legierung getrocknet und nach dem Entgasen über Molekularsieb 4 Å aufbewahrt.

NMR-spektroskopische Untersuchungen wurden an Bruker Avance 500 (^1H : 500.13 MHz, ^{11}B : 160.46 MHz, ^{13}C : 125.76 MHz, ^2D : 76 MHz) und Bruker Avance 400 (^1H : 400.13 MHz, ^{11}B : 128.38 MHz, ^{13}C : 100.61 MHz) NMR-Spektrometern bei Raumtemperatur vorgenommen. Die chemische Verschiebung ist in ppm angegeben und bezieht sich bei den ^1H -NMR-Spektren auf das Restprotonensignal und bei den ^{13}C -NMR-Spektren auf die Kohlenstoffkerne des Lösungsmittels. Bei den ^{11}B -NMR-Spektren dient $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ als externer Standard.

Quantitative CHN-Messungen wurden an einem Elementar vario MICRO cube Instrument der Elementar Analysensysteme GmbH oder einem CHNS-932 der Firma Leco bei Bedarf unter Zugabe von Vanadiumoxid durchgeführt.

$[\text{Cp}^*_2\text{LaMe}_2]\text{Li} \cdot \text{tmeda}$,^[92] $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}]$,^[96] $[\text{Cp}^*_2\text{LuMe}_2]\text{Li} \cdot \text{thf}_3$,^[97] $[\text{Cp}^*_2\text{LuMe}_2][\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2]$,^[97] $[\text{Cp}^*_2\text{ThMe}_2]$,^[98] $[\text{Cp}^\#_2\text{ThMe}_2]$,^[100] $[\text{Cp}^*_2\text{Th}\{(\text{CH}_2(\text{CH}_3)_3)_2\}]$,^[98] $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$,^[101] DurBCl_2 ^[63] und H_2BDur ^[102] wurden nach entsprechenden Literaturvorschriften dargestellt.

Die Verbindungen $[\text{B}_2\text{Dur}_2 \cdot \text{IME}_2]$, $[\text{B}_2\text{Pyr}_2 \cdot \text{IME}_2]$, $\text{cis}-[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{B}(\text{Mes})\}_2]$, $[\{\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2\text{BCl}]$, $[\{(\text{CHNDipp})_2\text{B}\}\text{Li}(\text{thf})_2]$, MesBBr_2 , H_2BTipp , $\text{D}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ und IME wurden vom Arbeitskreis Braunschweig zur Verfügung gestellt.

Alle weiteren Chemikalien wurden käuflich erworben und, soweit nicht anders beschrieben, ohne weitere Reinigung verwendet.

1 Lanthanoidkomplexe

1.1 Umsetzung von $[\text{Cp}^*_2\text{LaMe}_2]\text{Li}\cdot\text{tmeda}$ (**77**) mit $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**76**)

In einem J. Young-NMR-Rohr wird **77** (10.0 mg; 0.02 mmol) mit $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**76**; 15.4 mg; 0.09 mmol) in $\text{thf-}d_8$ umgesetzt. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung belegt die Entstehung von $\text{H}(\text{Me})\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**78**) sowie die Bildung einer borhaltigen Spezies mit einem Quartett bei $\delta = -8.2$ ppm, was auf die Gegenwart eines Boratkomplexes hindeutet. Weder langsames Abdampfen der Reaktionslösung noch die Variation des Lösungsmittels zu PhF ermöglicht die Isolierung eines analysenreinen Produkts.

1.2 Umsetzung von $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}]$ (**79**) mit borbasierten Verbindungen

Umsetzung mit $[\text{B}_2\text{Dur}_2\cdot\text{IME}_2]$ (**80**)

In einem J. Young-NMR-Rohr wird **79** (10.0 mg; 0.02 mmol) in C_6D_6 mit $[\text{B}_2\text{Dur}_2\cdot\text{IME}_2]$ (**80**; 11.5 mg; 0.02 mmol) versetzt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Lösung liefert keinerlei Hinweise auf eine Reaktion. Auch nach Bestrahlung (20 min) bzw. Erhitzen auf 60°C (2 d) wird keine Umsetzung beobachtet.

Umsetzung mit $[\text{B}_2\text{Fur}_2\cdot\text{IME}_2]$ (**81**)

In einem J. Young-NMR-Rohr wird **79** (10.0 mg; 0.02 mmol) in C_6D_6 mit $[\text{B}_2\text{Fur}_2\cdot\text{IME}_2]$ (**81**; 9.0 mg; 0.02 mmol) versetzt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Lösung liefert keinerlei Hinweise auf eine Reaktion. Nach 24 h bei 60°C können lediglich Hinweise auf Zersetzung detektiert werden.

Umsetzung mit $\text{cis-}[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{B}(\text{Mes})\}_2]$ (**82**)

In einem J. Young-NMR-Rohr wird **79** (1.5 mg; $3.6 \mu\text{mol}$) in C_6D_6 mit $\text{cis-}[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{B}(\text{Mes})\}_2]$ (**82**; 2.5 mg; $3.6 \mu\text{mol}$) versetzt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Lösung deutet auf lediglich Zersetzung hin.

Umsetzung mit $[\{\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2\text{BCl}]$ (**83**)

In einem J. Young-NMR-Rohr wird **79** (5.3 mg; $13 \mu\text{mol}$) in C_6D_6 mit $[\{\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2\text{BCl}]$ (**83**; 2.5 mg; $36 \mu\text{mol}$) versetzt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung belegt die Bildung

von $[B=\{Mn(Cp)(CO)_2\}_2]^-$ (**84**), wobei kein vollständiger Umsatz erreicht wird. Längere Reaktionszeit sowie die erneute Zugabe von **79** (5.3 mg; 13 μ mol) führen nicht zum vollständigen Umsatz.

Umsetzung mit $[{(CHNDipp)_2B}Li(thf)_2]$ (**85**)

In einem J. Young-NMR-Rohr wird **79** (5.6 mg; 13 μ mol) in C_6D_6 mit $[{(CHNDipp)_2B}Li(thf)_2]$ (**85**; 7.1 mg; 13 μ mol) versetzt. Die anfänglich rote Lösung verfärbt sich innerhalb kurzer Zeit nach braun. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsgemisches liefert jedoch keinerlei Hinweise auf eine Umsetzung.

Umsetzung mit $H_2BN(SiMe_3)_2$ (**76**)

In einem J. Young-NMR-Rohr wird **79** (6.5 mg; 15 μ mol) in C_6D_6 mit $H_2BN(SiMe_3)_2$ (**76**; 2.7 mg; 15 μ mol) versetzt. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Lösung deutet die Bildung eines definierten Reaktionsprodukts mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 13$ ppm an. Die Isolierung eines analysenreinen Produkts durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels gelingt nicht.

Umsetzung mit $DurBCl_2$ (**5**)

In einem J. Young-NMR-Rohr wird **79** (7.3 mg; 17 μ mol) in C_6D_6 mit $DurBCl_2$ (**5**; 3.6 mg; 17 μ mol) versetzt. Das ^{11}B -NMR Spektrum zeigt, dass lediglich ein geringer Anteil an Boran zu einem nicht näher definierbaren Produkt mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 72$ ppm umgesetzt wird.

Umsetzung mit $MesBBr_2$ (**4**)

In einem J. Young NMR Rohr wird **79** (10 mg; 24 μ mol) in C_6D_6 mit $MesBBr_2$ (**4**; 6.9 mg; 24 μ mol) versetzt. Die Reaktionslösung färbt sich umgehend rot, wobei das ^{11}B -NMR-Spektrum zwei neue Signale bei $\delta = 41$ und -42 ppm aufweist. Versuche zur Isolierung eines definierten Reaktionsprodukts führen jedoch nur zur Bildung eines unlöslichen Rückstands.

1.3 Lutetiumboratkomplexe

1.3.1 Umsetzungen von $[\text{Cp}^*_2\text{LuMe}_2]\text{Li}\cdot\text{thf}_3$ (**86**) mit verschiedenen Boranen

Umsetzung mit $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**76**)

In einem J. Young-NMR-Rohr wird **86** (10 mg; 14 μmol) in C_6D_6 mit zwei Äquivalenten $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**76**; 4.7 mg; 27 μmol) umgesetzt. Die Bildung eines Boratkomplexes sowie des Nebenprodukts $\text{H}(\text{Me})\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**78**) kann per ^{11}B -NMR-Spektroskopie bestätigt werden. Das Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum führt jedoch nur zur Bildung eines unlöslichen Rückstands.

^{11}B -NMR (128.38 MHz, C_6D_6): $\delta = -8.1$ (q, $^1J_{\text{B-H}} = 74.6$ Hz).

In einem weiteren Ansatz werden zu einer Lösung von **86** (100 mg; 0.14 mmol) in PhF fünf Äquivalente $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**76**; 124 mg; 0.72 mmol) gegeben. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung zeigt die gleichen Spezies wie im vorherigen Ansatz. Auch in diesem Fall führt das Entfernen der flüchtigen Bestandteile lediglich zur Bildung eines unlöslichen Feststoffes.

Umsetzung mit H_2BDur (**87**)

In einem J. Young-NMR-Rohr wird **86** (10 mg; 14 μmol) in C_6D_6 mit H_2BDur (**87**; 2.1 mg; 14 μmol) versetzt. NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigen die Bildung des Hydridoborates **90**. Die Isolierung in analysenreiner Form gelingt nicht.

^1H -NMR (400.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.79$ (s, 1H, Dur-CH), 3.36 (br s, 12H, thf- CH_2), 2.71 (s, 12H, Dur- CH_3), 2.28 (s, 6H, Dur- CH_3), 2.00 (s, 30H, Cp- CH_3), 1.24 (br s, 6H, thf- CH_2), 0.63 (br s, 3H, B- CH_3), -0.63 (s, 3H, Lu- CH_3).

^{11}B -NMR (128.38 MHz, C_6D_6): $\delta = -22.2$ (t, $^1J_{\text{B-H}} = 69.5$ Hz).

Umsetzung mit H_2BTipp (**88**)

In einem J. Young NMR Rohr wird **86** (10 mg; 14 μmol) in C_6D_6 mit H_2BTipp (**88**; 3.1 mg; 14 μmol) versetzt. Spektroskopische Untersuchungen der Lösung bestätigen die Bildung des Hydridoborates **91**. Die Isolierung in analysenreiner Form gelingt nicht.

^1H -NMR (400.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.21$ (s, 2H, Mes-CH), 4.22 (m, 2H, *i*Pr-CH), 2.94 (m, 1H, *i*Pr-CH), 3.33 (br s, 12H, thf- CH_2), 2.00 (s, 30H, Cp- CH_3), 1.52 (d, , 12H, *i*Pr- CH_3 , $^2J_{\text{H-H}} =$

6.94 Hz), 1.36 (d, 6H, *i*Pr-CH₃, ²J_{H-H} = 6.94 Hz), 1.22 (br s, 12H, thf-CH₂), 0.61 (br s, 3H, B-CH₃), -0.63 (s, 3H, Lu-CH₃).

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): δ = -22.8 (t, ¹J_{B-H} = 69.0 Hz).

1.3.2 Umsetzungen von [Cp*₂LuMe₂][Li(12-Krone-4)₂] (**92**) mit H₂BN(SiMe₃)₂ (**76**)

In einem J. Young-NMR-Rohr wird **92** (10 mg; 12 μmol) in C₆D₆ mit zwei Äquivalenten H₂BN(SiMe₃)₂ (**76**; 4.1 mg; 24 μmol) versetzt und nach 2 h NMR-spektroskopisch untersucht. Im ¹¹B-NMR-Spektrum wird neben dem Edukt und dem Nebenprodukt **76** ein Quartett für den Monoboratkomplex **93** detektiert, welcher jedoch nicht isoliert werden kann.

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): δ = -11.7 (q, ¹J_{B-H} = 76.3 Hz).

In einem weiteren Ansatz wird **92** (100 mg; 0.12 mmol) mit vier Äquivalenten **76** (83.0 mg; 0.48 mmol) in PhF umgesetzt. Die ¹¹B-NMR-spektroskopische Untersuchung der Lösung zeigt identische Signale wie beim vorherigen Ansatz. Die Reaktionslösung wird eingeeengt und mit Pentan überschichtet, wodurch einzelne Kristalle erhalten werden, die per Röntgenstrukturdiffraktometrie untersucht werden. Die Isolierung einer größeren Menge analysenreinen Produkts gelingt jedoch nicht.

2 Thoriumkomplexe

2.1 Reaktivität von $[\text{Cp}^*_2\text{ThMe}_2]$ (**95**) gegenüber verschiedenen Boranen

2.1.1 Umsetzungen mit $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**76**)

Darstellung von $[\text{Cp}^*_2\text{Th}(\text{Me})\{\text{H}_3\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**96**)

In einem Schlenkrohr wird **95** (100 mg; 0.18 mmol) in Benzol gelöst und mit einer Lösung von $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**76**; 65.0 mg; 0.38 mmol) in Benzol versetzt. Nach 15 min Rühren bei RT werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, wodurch **96** als farbloser Feststoff isoliert wird. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden aus einer konzentrierten Toluollösung bei -30°C erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.36$ (br q, 3H, BH_3 , $^1J_{\text{B-H}} = 77.4$ Hz), 2.01 (s, 30H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 0.48 (s, 3H, Th-CH_3), 0.35 (s, 36H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.77 MHz, C_6D_6): $\delta = 124.6$ (s, $\text{Cp}^*\text{-C}_q$), 54.9 (s, Th-CH_3), 11.73 (s, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 3.38 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.0$ (q, $^1J_{\text{B-H}} = 77.4$ Hz).

EA (%) für $\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{BNSi}_2\text{Th}$: ber. C 46.88, H 7.87, N 2.02; gef. C 46.90, 8.12, N 2.16.

Darstellung von $[\text{Cp}^*_2\text{Th}\{\text{H}_3\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (**97**)

In einem Schlenkrohr wird **95** (100 mg; 0.18 mmol) in Benzol gelöst und mit einer Lösung von $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**76**; 163 mg; 0.94 mmol) in Benzol versetzt. Nach 15 min Rühren bei RT werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, wodurch **97** wird als farbloser Feststoff isoliert wird. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden aus einer konzentrierten Toluollösung bei -30°C erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.62$ (br q, 6H, BH_3 , $^1J_{\text{B-H}} = 75.5$ Hz), 2.17 (s, 30H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 0.43 (s, 36H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.77 MHz, C_6D_6): $\delta = 127.7$ (s, $\text{Cp}^*\text{-C}_q$), 12.86 (s, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 3.95 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.8$ (q, $^1J_{\text{B-H}} = 75.5$ Hz).

EA (%) für $\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{B}_2\text{N}_2\text{Si}_4\text{Th}$: ber. C 45.17, H 8.53, N 3.29; gef. C 44.77, H 8.24, N 2.98.

Darstellung von $[\text{Cp}^*_2\text{Th}\{\text{D}_3\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (**99**)

Die Darstellung von **99** erfolgt durch Umsetzung von **95** (15.0 mg; 0.03 mmol) mit $\text{D}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**98**; 21.0 mg; 0.12 mmol) in Benzol. Nach 15 min werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand in C_6D_6 gelöst. **99** wird NMR-spektroskopisch charakterisiert.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.17$ (s, 30H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 0.42 (s, 36H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^2\text{D-NMR}$ (76.77 MHz, C_6H_6): $\delta = 3.66$ (s).

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.46 MHz, C_6H_6): $\delta = 2.6$ (br s).

2.1.2 Umsetzungen mit H_2BTipp (88**)**Darstellung von $[\text{Cp}^*_2\text{Th}\{\text{H}_2(\text{Me})\text{BTipp}\}_2]$ (**100**)

In einem Schlenkrohr wird **95** (30.0 mg; 56.0 μmol) mit H_2BTipp (**88**; 24.4 mg; 0.11 mmol) in Benzol gerührt. Nach 15 min bei RT wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Pentan gelöst. Durch die Lagerung der konzentrierten Lösung bei -30°C kann **100** als farbloser Feststoff isoliert werden. Langsames Abdampfen einer konzentrierten Benzollösung von **100** ergibt geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.32$ (s, 4H, Tip-CH), 4.28 (br s, 4H, BH_2), 3.63 (br s, 4H, *o*-iPr-CH), 2.96 (sept, 2H, *p*-iPr-CH, $^3J_{\text{H-H}} = 6.93$ Hz), 2.06 (s, 30H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 1.58 (br s, 12H, *o*-iPr- CH_3), 1.48 (br s, 12H, *o*-iPr- CH_3), 1.36 (d, 12H, *p*-iPr- CH_3 , $^3J_{\text{H-H}} = 6.93$ Hz), 0.37 (s, 6H, B- CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.77 MHz, C_6D_6): $\delta = 152.0$ (s, C_q), 146.4 (s, C_q), 143.9 (s, C_q), 128.6 (s, C_q), 120.9 (s, CH_{arom}), 34.8 (s, *i*Pr-CH), 32.4 (s, *i*Pr-CH), 27.5 (s, *i*Pr- CH_3), 24.7 (s, *i*Pr- CH_3), 24.6 (s, *i*Pr- CH_3), 12.7 (s, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 3.40 (s, B- CH_3).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.1$ (br s).

EA (%) für $\text{C}_{52}\text{H}_{86}\text{B}_2\text{Th}$: ber. C 64.73, H 8.98; gef. C 64.44, H 8.97.

Darstellung von $[\text{Cp}^*_2\text{Th}(\text{Me})\{\text{H}_2(\text{Me})\text{BTipp}\}]$ (**101**)

In einem Schlenkrohr wird **95** (30.0 mg; 56.0 μmol) in Benzol gelöst und mit H_2BTipp (**88**; 12.2 mg; 56.0 μmol) versetzt. Nach 1 h Rühren bei RT wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Die erhaltenen Daten deuten auf die Gegenwart einer Mischung von **101** mit geringen Mengen an zweifach Borat-

substituierten Komplex **100** sowie eines weiteren undefinierten Zersetzungsprodukts hin, weshalb die analysenreine Isolierung von **101** nicht gelingt.

¹H-NMR (400.13 MHz, C₆D₆): δ = 7.25 (s, 2H, CH_{arom}), 4.25 (br s, 4H, BH₂), 3.58 (sept, 2H, *i*Pr-CH, ³J_{H-H} = 6.88 Hz), 2.93 (sept, 1H, *i*Pr-CH, ³J_{H-H} = 6.88 Hz), 1.99 (s, 30H, Cp*-CH₃), 1.48 (d, 12H, *i*Pr-CH₃, ³J_{H-H} = 6.88 Hz), 1.34 (d, 6H, *i*Pr-CH₃, ³J_{H-H} = 6.88 Hz), 0.42 (s, 3H, Th-CH₃), 0.14 (br t, 3H, B-CH₃).

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): δ = -1.8 (s).

2.1.3 Reaktivität der erhaltenen Boratkomplexe

Umsetzung von [Cp*₂Th(Me){H₃BN(SiMe₃)₂}] (**96**) mit H₂BTipp (**88**)

In einem J. Young-NMR-Rohr wird **96** (2.3 mg; 3.3 μmol) in C₆D₆ mit H₂BTipp (**88**; 0.7 mg; 3.3 μmol) versetzt. Die Reaktionslösung wird NMR-spektroskopisch untersucht und die erhaltenen Daten deuten auf die Bildung des gemischten Bisboratkomplexes **102** hin, welcher jedoch nicht analysenrein isoliert werden kann.

¹H-NMR (400.13 MHz, C₆D₆): δ = 7.33 (s, 2H, CH_{arom}), 3.66 (v br, 6H, BH₂, *i*Pr-CH (überlagert)), 2.98 (sept, 1H, *i*Pr-CH), 2.11 (br s, 30H, Cp*-CH₃), 1.61 (s, 6H, *i*Pr-CH₃), 1.46 (s, 6H, *i*Pr-CH₃), 1.38 (s, 6H, *i*Pr-CH₃), 0.52 (br t, 3H, B-CH₃), 0.41 (s, 18H, Si(CH₃)₂).

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): δ = 4.5 (br q), 0.8 (br s).

Umsetzung von [Cp*₂Th{H₃BN(SiMe₃)₂}₂] (**97**) mit H₂BTipp (**88**)

In einem J. Young-NMR-Rohr wird **97** (10 mg; 12 μmol) mit H₂BTipp (**88**; 5.1 mg; 24 μmol) in C₆D₆ umgesetzt und die Reaktionslösung NMR-spektroskopisch untersucht. Das ¹¹B-NMR-Spektrum belegt die Freisetzung von H₂BN(SiMe₃)₂ (**76**) sowie die Bildung einer Borat-substituierten Spezies **103**, wobei selbst nach Erhitzen der Lösung auf 60°C bzw. nach Zugabe eines weiteren Äquivalents **76** kein vollständiger Umsatz erreicht wird.

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): δ = -3.4 (br s).

Umsetzung von [Cp*₂Th{H₃BN(SiMe₃)₂}₂] (**97**) mit IMe (**104**)

In einem J. Young-NMR-Rohr wird **97** (10 mg; 12 μmol) in C₆D₆ mit IMe (**104**; 2.3 mg; 24 μmol) versetzt. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung zeigt die Bildung von H₂BN(SiMe₃)₂•IMe (**105**) an.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.53$ (s, 2H, IMe-CH), 3.25 (s, 6H, IMe- CH_3), 2.97 (br t, 2H, BH_2 , $^1J_{\text{B-H}} = 89.53$ Hz), 0.39 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6D_6): $\delta = 18.8$ (t, $^1J_{\text{B-H}} = 89.53$ Hz).

Umsetzung von $[\text{Cp}^*_2\text{Th}\{\text{H}_2(\text{Me})\text{BTipp}\}_2]$ (**100**) mit IMe (**104**)

In einem J. Young-NMR-Rohr wird **100** (10 mg; 10 μmol) in C_6D_6 mit IMe (**104**; 4.5 mg; 20 μmol) versetzt und die Reaktionslösung wird NMR-spektroskopisch untersucht. Das erhaltene $^{11}\text{B-NMR}$ -Signal deutet die Entstehung eines NHC-Boran-Addukts an, allerdings gelingt die Isolierung eines definierten Reaktionsprodukts nicht.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6D_6): $\delta = -15.7$ (d, $^1J_{\text{B-H}} = 81.71$ Hz).

2.2 Reaktivität von $[\text{Cp}^\#_2\text{ThMe}_2]$ (**107**) gegenüber verschiedenen Boranen

2.2.1 Umsetzung mit $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**76**)

Darstellung von $[\text{Cp}^\#_2\text{Th}(\text{H})\{\text{H}_3\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**108**)

In einem Schlenkrohr wird **107** (50.0 mg; 0.07 mmol) in Benzol mit $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**76**; 47.5 mg; 0.27 mmol) versetzt. Nach 15 min Rühren bei RT werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt, wodurch **108** als farbloser Feststoff isoliert werden kann. Aus einer konzentrierten Toluollösung von **108** können bei -30°C geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 16.31$ (br s, Th-H), 5.98 (m, 4H, $\text{Cp}^\#$ -CH), 2.09 (br q, 3H, BH_3), 1.57 (s, 18H, $\text{Cp}^\#$ - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.51 (s, 18H, $\text{Cp}^\#$ - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.48 (s, 18H, $\text{Cp}^\#$ - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.38 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.0$ (q, $^1J_{\text{B-H}} = 76.54$ Hz).

2.2.2 Umsetzungen mit H_2BTipp (**88**)

Darstellung von $[\text{Cp}^\#_2\text{Th}(\text{Me})\{\text{H}_2(\text{Me})\text{BTipp}\}]$ (**109**)

In einem J. Young NMR Rohr wird **107** (15 mg; 21 μmol) in C_6D_6 mit H_2BTipp (**88**; 4.5 mg; 21 μmol) versetzt. Die Bildung von **109** kann NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.24$ (s, 2H, Tip-CH), 6.30 (dd, 4H, $\text{Cp}^\#$ -CH, $^2J_{\text{H-H}} = 34.09$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 3.41$ Hz), 3.66 (sept, 2H, *o*-iPr-CH), 3.39 (br s, 2H, BH_2), 2.94 (sept, 1H, *p*-

iPr-CH), 1.49 (s, 18H, Cp[#]-C(CH₃)₃), 1.44 (s, 18H, Cp[#]-C(CH₃)₃), 1.49 (br d, 12H, *p-iPr-CH*₃), 1.35 (br d, 6H, *p-iPr-CH*₃), 1.33 (s, 18H, Cp[#]-C(CH₃)₃), 1.06 (s, 3H, Th-CH₃), 0.53 (br t, 3H, B-CH₃).

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): δ = 1.9 (s).

In einem weiteren Ansatz wird **107** (40 mg; 55 μmol) in einem Schlenkrohr mit zwei Äquivalenten H₂BTipp (**88**; 23.7 mg; 0.11 mmol) in Benzol umgesetzt. Nach 30 min wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Das ¹¹B-NMR-Spektrum zeigt Signale bei δ = 28.0, 1.9 und -1.0 ppm.

Der Rückstand wird in Toluol gelöst und bei -30°C gelagert, wodurch das Nebenprodukt H(Me)BTipp (**110**) in Form farbloser Kristalle isoliert und charakterisiert werden kann.

¹H-NMR (400.13 MHz, C₆D₆): δ = 7.19 (s, 2H, CH_{arom}), 3.01 (sept, 2H, *o-iPr-CH*, ³J_{H-H} = 6.79 Hz), 2.99 (br s, 1H, BH), 2.87 (sept, 1H, *p-iPr-CH*, ³J_{H-H} = 6.79 Hz), 1.41 (d, 6H, *o-iPr-CH*₃, ³J_{H-H} = 6.79 Hz), 1.33 (d, 6H, *o-iPr-CH*₃, ³J_{H-H} = 6.79 Hz), 1.28 (d, 6H, *o-iPr-CH*₃, ³J_{H-H} = 6.79 Hz), 0.61 (br s, 3H, B-CH₃).

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): δ = 28.0 (br s).

In einem weiteren Ansatz wird **107** (30 mg; 41 μmol) in einem Schlenkrohr mit vier Äquivalenten H₂BTipp (**88**; 44.5 mg; 0.21 mmol) in C₆D₆ umgesetzt und die Reaktionslösung nach 3 h bei RT NMR-spektroskopisch untersucht. Das ¹¹B-NMR-Spektrum zeigt neben der Resonanz des Nebenprodukts **110** zwei weitere Signale bei δ = 18.0 und -2.5 ppm, wobei lediglich **110** in kristalliner Form isoliert werden kann.

Umsetzung von H(Me)BTipp (**110**) mit [Cp*₂ThMe₂] (**95**)

In einem J. Young-NMR-Rohr wird **95** (8.1 mg; 15 μmol) mit H(Me)BTipp (**110**; 7.0 mg; 30 μmol) in C₆D₆ umgesetzt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung zeigt die Entstehung von Me₂BTipp (**111**) und [Cp*₂Th(Me){H₂(Me)BTipp}] (**101**) an. Die Trennung der beiden Stoffe gelang bisher nicht.

111:

¹H-NMR (400.13 MHz, C₆D₆): δ = 7.06 (s, 2H, CH_{arom}), 2.83 (sept, 1H, *p-iPr-CH*, ³J_{H-H} = 6.76 Hz), 2.24 (sept, 2H, *o-iPr-CH*, ³J_{H-H} = 6.76 Hz), 1.27 (d, 6H, *p-iPr-CH*₃, ³J_{H-H} = 6.76 Hz), 1.22 (d, 12H, *o-iPr-CH*₃, ³J_{H-H} = 6.76 Hz), 1.17 (s, 6H, B-CH₃).

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): δ = 89 (v br s).

101:

¹H-NMR (400.13 MHz, C₆D₆): δ = 7.25 (s, 2H, CH_{arom}), 3.59 (sept, 2H, o-*i*Pr-CH, ³J_{H-H} = 6.76 Hz), 3.33 (v br s, 2H, BH₂), 2.93 (sept, 1H, p-*i*Pr-CH, ³J_{H-H} = 6.76 Hz), 1.98 (s, 30H, Cp*-CH₃), 1.48 (d, 12H, o-*i*Pr-CH₃, ³J_{H-H} = 6.76 Hz), 1.35 (d, 6H, p-*i*Pr-CH₃, ³J_{H-H} = 6.76 Hz), 0.42 (s, 3H, Th-CH₃), 0.15 (br t, 3H, B-CH₃).

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): δ = -1.76 (br s).

2.3 Reaktivität von [Cp*₂Th{CH₂C(CH₃)₃}₂] (**112**) gegenüber verschiedenen Boranen

2.3.1 Umsetzungen mit H₂BN(SiMe₃)₂ (**76**)

In einem J. Young-NMR-Rohr wird **112** (50 mg; 78 μmol) in C₆D₆ mit H₂BN(SiMe₃)₂ (**76**; 26.9 mg; 0.16 mmol) versetzt. Die ¹¹B-NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung zeigt die Entstehung von H{CH₂C(CH₃)₃}BN(SiMe₃)₂ (**113**) (δ = 53 ppm) sowie eines Hydridoborates an, wobei kein quantitativer Umsatz erreicht wird. Aufgrund der komplexen Mischung gelingt die Isolierung und eindeutige Identifizierung des Boratkomplexes nicht.

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): δ = 6.2 (q, ¹J_{B-H} = 76.98 Hz).

In einem weiteren Ansatz wird **112** (10 mg; 16 μmol) in einem J. Young-NMR-Rohr mit einem Überschuss H₂BN(SiMe₃)₂ (**76**; 14 mg; 80 μmol) in C₆D₆ umgesetzt, wodurch ein vollständiger Umsatz von **112** erreicht wird. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Lösung liefert hierbei die gleichen Signale wie bei der vorangegangenen Umsetzung. Die Isolierung eines analysenreinen Produkts gelingt jedoch erneut nicht.

2.3.2 Umsetzung mit H₂BTipp (**88**)

In einem J. Young-NMR-Rohr wird **112** (10.0 mg; 16 μmol) in C₆D₆ mit H₂BTipp (**88**; 6.77 mg; 31 μmol) versetzt. Die Reaktionslösung wird für 1 h auf 60°C erwärmt und anschließend spektroskopisch untersucht.

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): δ = -2.0 (br).

VI Literaturverzeichnis

- [1] J. L. Gay-Lussac, *Mem. Phys. Chim. Soc. D'Arcueil* **1809**, 2, 211.
- [2] a) C. W. Hamilton, R. T. Baker, A. Staubitz, I. Manners, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 279; b) A. Staubitz, A. P. M. Robertson, I. Manners, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4079.
- [3] A. Besson, *C. R. Chim.* **1890**, 110, 516.
- [4] a) R. W. Rudolph, R. W. Parry, C. F. Farran, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 723; b) E. L. Gamble, P. Gilmont, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 717.
- [5] a) A. B. Burg, R. I. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 3872; b) A. Staubitz, A. P. M. Robertson, M. E. Sloan, I. Manners, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4023.
- [6] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361.
- [7] a) A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5530; b) X. Bantreil, S. P. Nolan, *Nat. Protoc.* **2011**, 6, 69; c) N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis-Stuttgart* **1993**, 561; d) N. M. Scott, R. Dorta, E. D. Stevens, A. Correa, L. Cavallo, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3516; e) T. Schaub, U. Radius, A. Brucks, M. P. Choules, M. T. Olsen, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Synth.* **2010**, 35, 78.
- [8] A. J. Arduengo, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11027.
- [9] a) P. Bazinet, T.-G. Ong, J. S. O'Brien, N. Lavoie, E. Bell, G. P. A. Yap, I. Korobkov, D. S. Richeson, **2007**, 26, 2885; b) R. W. Alder, M. E. Blake, C. Bortolotti, S. Bufali, C. P. Butts, E. Linehan, J. M. Oliva, A. Guy Orpen, M. J. Quayle, *Chem. Commun.* **1999**, 241; c) M. Mayr, K. Wurst, K.-H. Ongania, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1256; d) E. Despagnet-Ayoub, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 10198.
- [10] a) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem., Int. Edit.* **2008**, 47, 3122; b) M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Edit.* **2010**, 49, 8810; c) O. Schuster, L. R. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3445.
- [11] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, J. Kreuzberg, R. Boese, A. H. Maulitz, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 2041.
- [12] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, P. V. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12412.
- [13] Y. Z. Wang, B. Quillian, P. R. Wei, Y. M. Xie, C. S. Wannere, R. B. King, H. F. Schaefer, P. V. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 3298.
- [14] J. Monot, A. Solovyev, H. Bonin-Dubarle, É. Derat, D. P. Curran, M. Robert, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 9166.
- [15] P. Bissinger, H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, *Angew. Chem., Int. Edit.* **2011**, 50, 4704.
- [16] Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 12326.
- [17] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kupfer, K. Radacki, K. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 19044.
- [18] R. Kinjo, B. Donnadiou, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, 333, 610.
- [19] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem., Int. Edit.* **2012**, 51, 9931.
- [20] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, 336, 1420.
- [21] H. Braunschweig, A. Damme, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kupfer, K. Radacki, *Angew. Chem., Int. Edit.* **2012**, 51, 6267.
- [22] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem., Int. Edit.* **2014**, 53, 5689.
- [23] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Horl, A. K. Phukan, F. Pinzner, S. Ullrich, *Angew. Chem., Int. Edit.* **2014**, 53, 3241.
- [24] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, I. Krummenacher, A. K. Phukan, K. Radacki, S. Sugawara, *Angew. Chem., Int. Edit.* **2014**, 53, 7360.

- [25] a) S.-H. Ueng, A. Solovyev, X. Yuan, S. J. Geib, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, M. Newcomb, J. C. Walton, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11256; b) J. C. Walton, M. M. Brahmi, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, Q. Chu, S.-H. Ueng, A. Solovyev, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2350; c) J. C. Walton, M. M. Brahmi, J. Monot, L. Fensterbank, M. Malacria, D. P. Curran, E. Lacôte, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10312.
- [26] J. Bohnke, H. Braunschweig, W. C. Ewing, C. Horl, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. Vargas, *Angew. Chem., Int. Edit.* **2014**, *53*, 9082.
- [27] J. Bohnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem., Int. Edit.* **2015**, *54*, 4469.
- [28] J. Bohnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, J. Mies, *Angew. Chem., Int. Edit.* **2015**, *54*, 13801.
- [29] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, C. Horl, I. Krummenacher, T. Kupfer, *Angew. Chem., Int. Edit.* **2015**, *54*, 359.
- [30] 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.
- [31] R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, A. G. Orpen, *Angew. Chem., Int. Edit.* **1996**, *35*, 1121.
- [32] a) C. Bartolome, Z. Ramiro, D. Garcia-Cuadrado, P. Perez-Galan, M. Raducan, C. Bour, A. M. Echavarren, P. Espinet, *Organometallics* **2010**, *29*, 951; b) C. Bartolome, Z. Ramiro, P. Perez-Galan, C. Bour, M. Raducan, A. M. Echavarren, P. Espinet, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11391; c) V. P. Boyarskiy, K. V. Luzyanin, V. Y. Kukushkin, *Coordin. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 2029; d) B. Dhudshia, A. N. Thadani, *Chem. Commun.* **2006**, 668; e) D. Kremzow, G. Seidel, C. W. Lehmann, A. Furstner, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1833; f) A. Pazio, K. Woźniak, K. Grella, B. Trzaskowski, **2015**, *34*, 563; g) H. Seo, B. P. Roberts, K. A. Abboud, K. M. Merz, S. W. Hong, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4860; h) L. M. Slaughter, *Acs. Catal.* **2012**, *2*, 1802; i) A. G. Tskhovrebov, K. V. Luzyanin, M. L. Kuznetsov, V. N. Sorokoumov, I. A. Balova, M. Haukka, V. Y. Kukushkin, *Organometallics* **2011**, *30*, 863; j) J. Vignolle, X. Cattoen, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3333.
- [33] T. Schulz, C. Farber, M. Leibold, C. Bruhn, W. Baumann, D. Selent, T. Porsch, M. C. Holthausen, U. Siemeling, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6834.
- [34] a) D. Poliakov, A. Rogalyov, I. Shevchenko, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 6798; b) D. Poliakov, A. Rogalyov, I. Shevchenko, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 5805.
- [35] T. Schulz, M. Leibold, C. Farber, M. Maurer, T. Porsch, M. C. Holthausen, U. Siemeling, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9123.
- [36] a) S. Channareddy, B. Glaser, E. P. Mayer, H. Noth, S. W. Helm, *Chem. Ber.-Recl.* **1993**, *126*, 1119; b) M. Suginome, T. Fukuda, Y. Ito, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *643*, 508.
- [37] D. R. Snead, I. Ghiviriga, K. A. Abboud, S. Hong, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3274.
- [38] a) M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 354; b) B. Blom, M. Stoelzel, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 40; c) M. Denk, R. K. Hayashi, R. West, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 33; d) S. H. A. Petri, D. Eikenberg, B. Neumann, H.-G. Stammer, P. Jutzi, **1999**, *18*, 2615; e) G. W. Tan, B. Blom, D. Gallego, M. Driess, *Organometallics* **2014**, *33*, 363.
- [39] a) B. Blom, D. Gallego, M. Driess, *Inorg. Chem. Front.* **2014**, *1*, 134; b) M. Stoelzel, C. Prasang, B. Blom, M. Driess, *Aust. J. Chem.* **2013**, *66*, 1163; c) M. Zhang, X. L. Liu, C. J. Shi, C. R. Ren, Y. Q. Ding, H. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1755.
- [40] S. L. Yao, Y. Xiong, M. Driess, *Organometallics* **2011**, *30*, 1748.
- [41] D. S. McGuinness, B. F. Yates, K. J. Cavell, **2002**, *21*, 5408.
- [42] N. Metzler, M. Denk, *Chem. Commun.* **1996**, 2657.
- [43] P. Zark, A. Schafer, A. Mitra, D. Haase, W. Saak, R. West, T. Muller, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 398.
- [44] a) K. J. Iversen, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 11035; b) K. J. Iversen, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, *Organometallics* **2013**, *32*, 6209; c) M. R. Momeni, E. Rivard, A. Brown, *Organometallics* **2013**, *32*, 6201; d) D. Schmidt, J. H. J. Berthel, S. Pietsch, U. Radius, *Angew. Chem., Int. Edit.* **2012**, *51*, 8881.

- [45] a) N. Nakata, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 422; b) Y. Suzuki, S. Ishida, S. Sato, H. Isobe, T. Iwamoto, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, n/a.
- [46] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, M. Nutz, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, Q. Ye, *Nature* **2015**, *522*, 327.
- [47] A. Meller, C. P. Grabe, *Chem. Ber.-Recl.* **1985**, *118*, 2020.
- [48] W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F. R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem., Int. Edit.* **1992**, *31*, 1485.
- [49] a) O. Kuhl, *Coordin. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 411; b) F. Ullah, O. Kuhl, G. Baior, T. Veszpremi, P. G. Jones, J. Heinicke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 221; c) O. Kuhl, K. Lifson, W. Langel, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2336; d) A. K. Guha, A. K. Phukan, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 3830.
- [50] S. Veprek, J. Prokop, F. Glatz, R. Merica, F. R. Klingan, W. A. Herrmann, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 825.
- [51] J. Prokop, R. Merica, F. Glatz, S. Veprek, F. R. Klingan, W. A. Herrmann, *J. Non-Cryst. Solids* **1996**, *198*, 1026.
- [52] a) S. Kobayashi, S. I. Shoda, S. Cao, S. Iwata, M. Abe, K. Yajima, K. Yagi, M. Hiraishi, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **1994**, *A31*, 1835; b) S. Kobayashi, S. Iwata, M. Hiraishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6047; c) H. Takano, M. Hiraishi, S. Yaguchi, S. Iwata, S. Shoda, S. Kobayashi, *Polym. J.* **2016**, *48*, 969.
- [53] a) O. Kuhl, P. Lonneck, J. Heinicke, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2836; b) J. T. York, V. G. Young, W. B. Tolman, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4191.
- [54] R. J. Baker, C. Jones, D. P. Mills, G. A. Pierce, M. Waugh, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 427.
- [55] V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadiu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2006**, *312*, 722.
- [56] D. Holschumacher, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Chem. Commun.* **2007**, 3661.
- [57] a) L. E. Johnson, D. B. Dupre, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 11066; b) L. E. Johnson, D. B. DuPre, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 7448; c) G. Kuchenbeiser, B. Donnadiu, G. Bertrand, *Abstr. Pap. Am. Chem. S.* **2008**, 236; d) W. W. Schoeller, G. D. Frey, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4711.
- [58] a) Y. D. Bidal, M. Lesieur, M. Melaimi, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, G. Bertrand, C. S. J. Cazin, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4778; b) J. W. Dube, Y. Y. Zheng, W. Thiel, M. Alcarazo, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6869; c) G. Kuchenbeiser, B. Donnadiu, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 899; d) J. Petuskova, H. Bruns, M. Alcarazo, *Angew. Chem., Int. Edit.* **2011**, *50*, 3799; e) M. M. D. Wilde, M. Gravel, *Angew. Chem., Int. Edit.* **2013**, *52*, 12651; f) H. A. Malik, G. J. Sormunen, J. Montgomery, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6304.
- [59] D. A. Ruiz, M. Melaimi, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7837.
- [60] B. S. N. Huchenski, M. R. Adams, R. McDonald, M. J. Ferguson, A. W. H. Speed, **2016**, *35*, 3101.
- [61] a) P. Jutzi, B. Krato, M. Hursthouse, A. J. Howes, *Chem. Ber.-Recl.* **1987**, *120*, 1091; b) S. Popp, K. Ruth, H. W. Lerner, M. Bolte, *Acta. Crystallogr. C.* **2012**, *68*, O226; c) W. L. Fielder, M. M. Chamberlain, C. A. Brown, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 2154; d) N. J. Hill, J. A. Moore, M. Findlater, A. H. Cowley, *Chem. Commun.* **2005**, 5462; e) A. Meller, Maringge, W. G. Maresch, *Monatsh. Chem.* **1974**, *105*, 637; f) E. F. Mooney, M. A. Qaseem, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1968**, *30*, 1439; g) S. U. Sheikh, *J. Therm. Anal.* **1980**, *18*, 299.
- [62] W. Schacht, D. Kaufmann, *Chem. Ber.-Recl.* **1987**, *120*, 1331.
- [63] A. Eckert, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2064.
- [64] S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, Wiley, West Sussex, **2006**.
- [65] a) G. Wilkinson, J. M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6210; b) J. M. Birmingham, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 42.
- [66] a) J. G. Brennan, A. Sella, in *Organometallic Chemistry: Volume 34, Vol. 34*, The Royal Society of Chemistry, **2008**, pp. 111; b) F. T. Edelman, *Coordin. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1834; c) F. T. Edelman, *Coordin. Chem. Rev.* **2016**, *318*, 29; d) P. L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 337.
- [67] a) F. T. Edelman, *Coordin. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1151; b) C. I., T. D. Tilley, *Organometallics* **2001**, *20*, 5598.

- [68] S. R. Daly, G. S. Girolami, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5157.
- [69] a) R. H. Banks, N. M. Edelstein, R. R. Rietz, D. H. Templeton, A. Zalkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1957; b) H. R. Hoekstra, J. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2488.
- [70] a) D. C. Moody, J. D. Odom, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1979**, *41*, 533; b) D. Männig, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *543*, 66.
- [71] a) F. Yuan, Y. Tang, H. Quian, *J. Rare Earths* **2005**, *23*, 547; b) E. Zange, *Chem. Ber.-Recl.* **1960**, *93*, 652; c) T. Sato, K. Miwa, Y. Nakamori, K. Ohoyama, H. W. Li, T. Noritake, M. Aoki, S. I. Towata, S. I. Orimo, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*; d) J. H. Morris, W. E. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 245.
- [72] a) F. Jaroschik, F. Bonnet, X. F. Le Goff, L. Ricard, F. Nief, M. Visseaux, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6761; b) V. D. Makhaev, A. P. Borisov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1999**, *44*, 1411; c) J. P. White, H. B. Deng, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2337.
- [73] a) H. J. Wasserman, D. C. Moody, R. T. Paine, R. R. Ryan, K. V. Salazar, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 533; b) H. J. Wasserman, D. C. Moody, R. R. Ryan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 532.
- [74] M. Mancini, P. Bougeard, R. C. Burns, M. Mlekuz, B. G. Sayer, J. I. A. Thompson, M. J. Mcglinchey, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1072.
- [75] a) T. J. Marks, G. W. Grynkewich, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1302; b) H. Schumann, W. Genthe, N. Bruncks, J. Pickardt, *Organometallics* **1982**, *1*, 1194.
- [76] a) F. Bonnet, C. D. Violante, P. Roussel, A. Mortreux, M. Visseaux, *Chem. Commun.* **2009**, 3380; b) S. M. Cendrowski-Guillaume, G. Le Gland, M. Nierlich, M. Ephritikhine, *Organometallics* **2000**, *19*, 5654.
- [77] a) D. Baudry, P. Charpin, M. Ephritikhine, G. Folcher, J. Lambard, M. Lance, M. Nierlich, J. Vigner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1553; b) D. Baudry, M. Ephritikhine, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *349*, 123.
- [78] P. Zanella, G. Depaoli, G. Bombieri, G. Zanotti, R. Rossi, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *142*, C21.
- [79] M. L. Anderson, L. R. Crisler, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *17*, 345.
- [80] a) R. v. Ammon, B. Kanellakopulos, R. D. Fischer, P. Laubereau, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1969**, *5*, 219; b) T. J. Marks, L. A. Shimp, J. R. Kolb, W. J. Kennelly, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2540.
- [81] P. Zanella, N. Brianese, U. Casellato, F. Ossola, M. Porchia, G. Rossetto, R. Graziani, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *144*, 129.
- [82] a) H. I. Schlesinger, H. C. Brown, L. Horvitz, A. C. Bond, L. D. Tuck, A. O. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 222; b) R. Shinomoto, E. Gamp, N. M. Edelstein, D. H. Templeton, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2351.
- [83] W. K. Kot, N. M. Edelstein, *New J. Chem.* **1995**, *19*, 641.
- [84] R. Shinomoto, A. Zalkin, N. M. Edelstein, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *139*, 97.
- [85] G. Rossetto, M. Porchia, F. Ossola, P. Zanella, R. D. Fischer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1460.
- [86] T. J. Marks, J. R. Kolb, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 27.
- [87] a) P. Zanella, F. Ossola, M. Porchia, G. Rossetto, A. C. Villa, C. Guastini, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *323*, 295; b) X. N. Chen, S. Y. Lim, C. E. Plecnik, S. M. Liu, E. A. Meyers, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 692.
- [88] W. J. Evans, J. M. Perotti, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5820.
- [89] C. Villiers, M. Ephritikhine, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 979.
- [90] S. M. Mansell, F. Bonnet, M. Visseaux, P. L. Arnold, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 9033.
- [91] H. Braunschweig, A. Gackstatter, T. Kupfer, K. Radacki, S. Franke, K. Meyer, K. Fucke, M. H. Lemee-Cailleau, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8022.
- [92] H. Schumann, I. Albrecht, J. Loebel, E. Hahn, M. B. Hossain, D. Vanderhelm, *Organometallics* **1986**, *5*, 1296.
- [93] a) S. H. Li, J. H. Cheng, Y. H. Chen, M. Nishiura, Z. M. Hou, *Angew. Chem., Int. Edit.* **2011**, *50*, 6360; b) L. M. A. Saleh, K. H. Birjumar, A. V. Protchenko, A. D. Schwarz, S. Aldridge, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3836.

-
- [94] P. Bissinger, A. Steffen, A. Vargas, R. D. Dewhurst, A. Damme, H. Braunschweig, *Angew. Chem., Int Edit.* **2015**, *54*, 4362.
- [95] a) N. Arnold, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 76; b) H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 115.
- [96] W. J. Evans, L. A. Hughes, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1986**, *5*, 1285.
- [97] R. K. Thomson, M. J. Monreal, J. D. Masuda, B. L. Scott, J. L. Kiplinger, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 3966.
- [98] P. J. Fagan, J. M. Manriquez, E. A. Maatta, A. M. Seyam, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6650.
- [99] M. Ephritikhine, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2193.
- [100] W. S. Ren, G. F. Zi, D. C. Fang, M. D. Walter, *Chem. Eur J.* **2011**, *17*, 12669.
- [101] a) B. Anand, H. Noth, H. Schwenk-Kircher, A. Troll, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3186; b) W. R. Nutt, R. L. Wells, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2469.
- [102] N. Arnold, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2016**.

Anhang

1 Quantenchemische Methoden

1.1 Mechanistische DFT-Studien zur Bildung von **9**

Die quantenchemischen Rechnungen wurden mit dem Gaussian 09 Programmpaket (Revision D.01) durchgeführt.^[1] Die Geometrien aller beteiligten Grundzustände, Zwischenstufen und Übergangszustände wurden unter Verwendung des B3LYP-Funktional in Verbindung mit 6-311G(d)-Basissätzen ohne Symmetrieeinschränkungen optimiert. Übergangszustände wurden mit dem QST2-Ansatz lokalisiert. Die elektronische Natur der Grundzustände und Zwischenstufen (keine imaginäre Frequenz) bzw. der Übergangszustände (eine imaginäre Frequenz) wurde durch Frequenzanalysen der optimierten Geometrien verifiziert. Die imaginären Schwingungsfrequenzen der Übergangszustände wurden zudem auf deren Beteiligung am Reaktionspfad hin überprüft.

Tabelle A1: Berechnete Energien E und freie Energien G (a.u.) aller potenziell an der Bildung von **9** beteiligten Spezies (B3LYP/6-311G(d)). Die elektronischen Energien E sind Nullpunktsenergie-korrigiert.

	E	G
INT1	-1035.059990	-1035.122279
INT2	-1035.061963	-1035.122623
INT3	-1035.121643	-1035.184034
TS1	-1035.091784	-1035.153595
9	-1035.146750	-1035.207921

1.2 Mechanistische DFT-Studien relevant zur Bildung der Silylborane (**39,40**) und Silaborinine (**33,34,41,42**) sowie TD-DFT-Studien an **39** und **40**

Die quantenchemischen Rechnungen wurden mit dem Gaussian 09 Programmpaket (Revision D.01) durchgeführt.^[1] Die Geometrien aller beteiligten Grundzustände, Zwischenstufen und Übergangszustände wurden unter Verwendung des M06L-Funktional in Verbindung mit

def2-SVP-Basissätzen ohne Symmetrieeinschränkungen optimiert. Für die Silylborane **39** und **40** wurden zusätzlich Strukturoptimierungen auf dem BP86/def2-SVP-Niveau durchgeführt, wobei beide Funktionale nahezu identische Minimageometrien lieferten. Übergangszustände wurden entweder mit dem QST3-Ansatz (**TS2**) oder durch Optimierung vordefinierter Strukturmodelle (OPT=TS; **TS1**, **TS3**) lokalisiert. Die elektronische Anregung der Silylborane **39** und **40** wurde mit Hilfe der Standard-TD-DFT-Methode des Gaussian 09 Programmpakets unter Verwendung des BP86-Funktional untersucht. Die chemischen ^{11}B -NMR-Verschiebungen wurden mit der GIAO-Methode berechnet und auf gasförmiges B_2H_6 referenziert (die Umrechnung auf den üblichen ^{11}B -NMR-Standard $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ erfolgte mit Hilfe des experimentell ermittelten Wertes $\delta = 16.6$ ppm für B_2H_6 in Lösung).^[2] Die graphische Darstellung relevanter Molekülorbitale wurde mit Molekel 5.4 erzeugt.^[3]

Tabelle A2: Freie Energien G (a.u.) aller potenziell an der Bildung der Silaborinine **33**, **34**, **41** und **42** beteiligten Spezies (M06L/def2-SVP). Die imaginären Frequenzen der Übergangszustände sind in cm^{-1} angegeben.

	G	imaginäre Frequenzen
NHSi1	-1095.938611	-
PhBBr₂	-5403.809880	-
TS1	-6499.73046	-131.50
INT1	-6499.751309	-
TS2	-6499.746956	-156.65
INT2	-6499.758041	-
TS3	-6499.734963	-98.75
34	-6499.789293	-
INT2'	-2272.387697	-
TS3^{INT2'}	-2272.364974	-119.09
33	-2272.417005	-
39	-2429.412570	-
TS3³⁹	-2429.375921	-59.86
42	-2429.445715	-
40	-6656.784282	-
TS3⁴⁰	-6656.744747	-84.85
41	-6656.817415	-

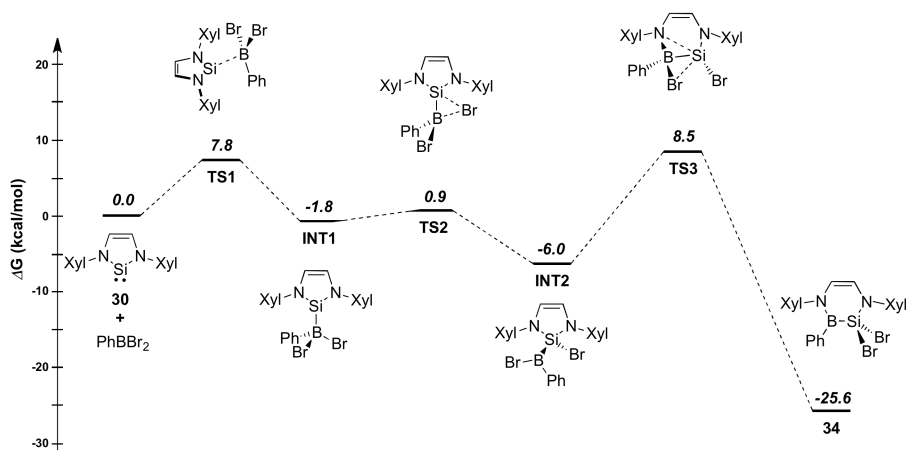


Abbildung A1: Energieprofil der Umsetzung von NHSi1 mit PhBBr_2 unter Bildung des Silaborinins **34** (M06L/def2-SVP). Die Differenzen der freien Energie ΔG sind in kcal/mol angegeben. Zwischenstufen sind mit **INT** und Übergangszustände mit **TS** gekennzeichnet.

- [1] Gaussian 09, Revision **D.01**, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [2] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer, Berlin, **1978**.
- [3] U. Varetto, *MOLEKEL 5.4*, Swiss National Supercomputing Centre, Manno (Switzerland), **2009**.

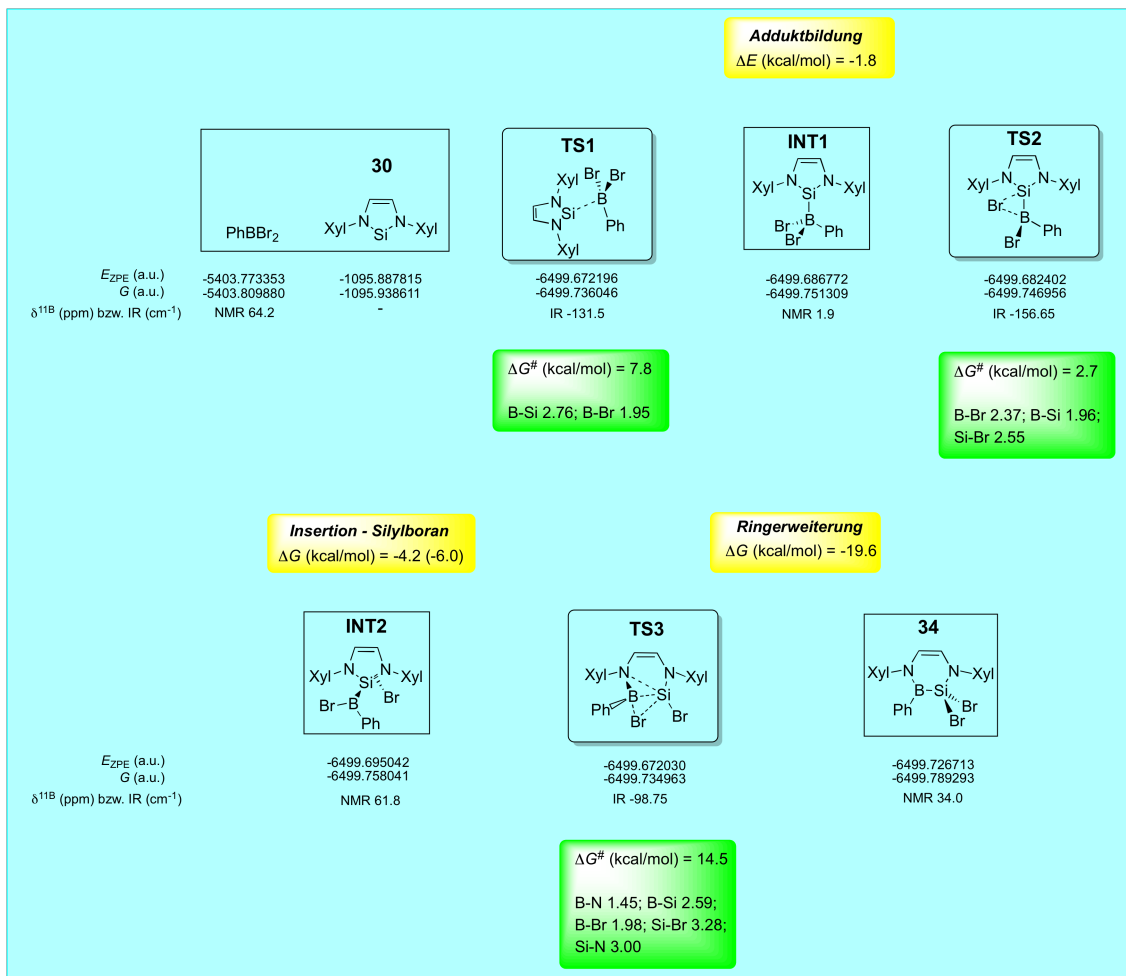


Abbildung A2: Für die Reaktion von NHSil mit PhBBr₂ relevante Spezies und Parameter (M06L/def2-SVP). Die elektronischen Energien E sind Nullpunktenergie-korrigiert. Bindungslängen sind in Å angegeben.

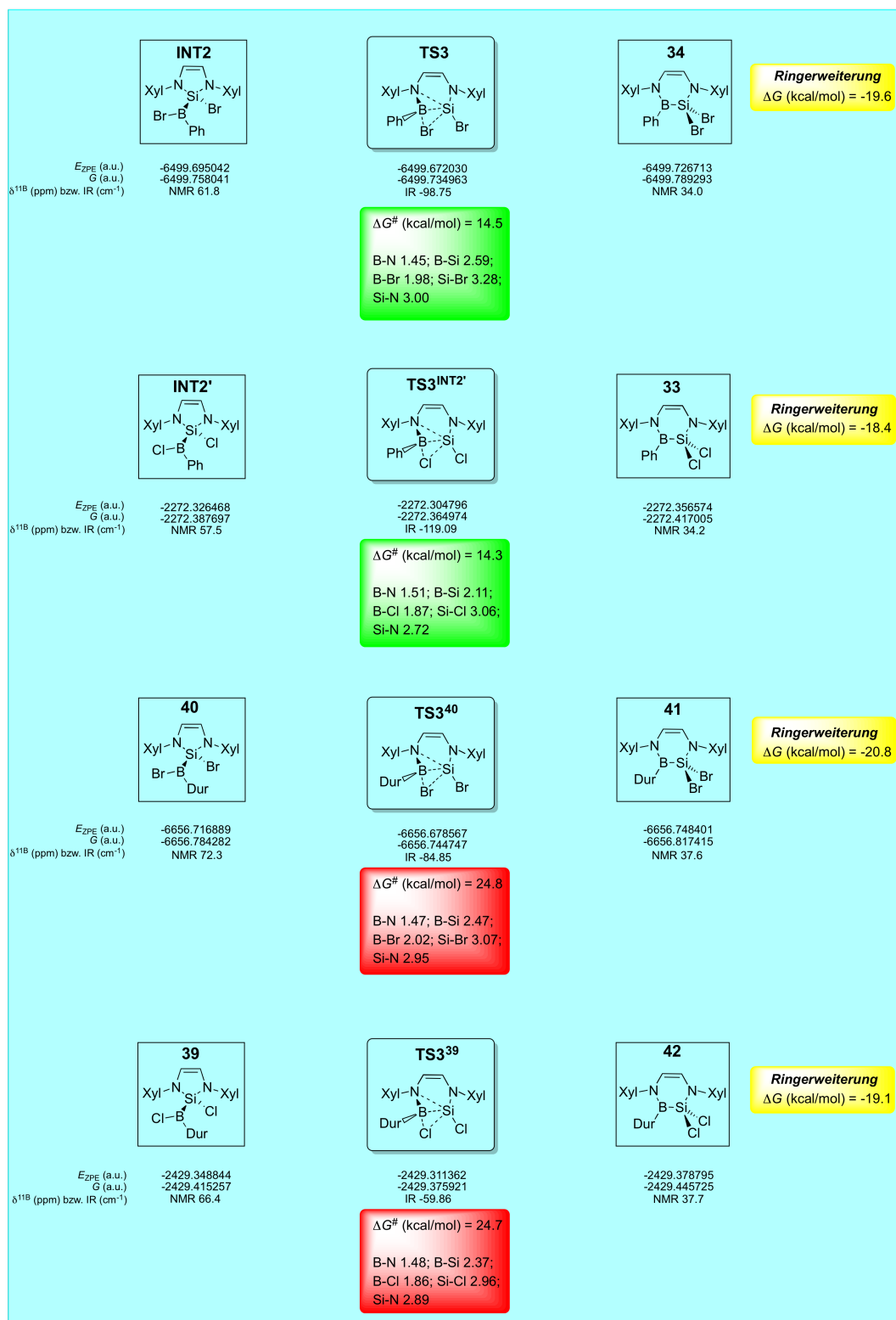


Abbildung A3: Für die Bildung der Silaborinine **33**, **34**, **41** und **42** (Ringerweiterungsschritt) relevante Spezies und Parameter (M06L/def2-SVP). Die elektronischen Energien E sind Nullpunktsenergie-korrigiert. Bindungslängen sind in Å angegeben.

2 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

2.1 Allgemeine Ausführungen

Die kristallographischen Daten wurden entweder an einem BRUKER X8-APEX II Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor, Mehrspiegel- (6, 8, 9, 14, 15, 19, 28, 35, 37, 39, 40, 41, 43, 45, 46, 52, 58, 60, 63, 64, 69, 71, 73, 96, 100, 108 und 110) bzw. Graphitmonochromator (47, 61, 65, 93 und 97) und NONIUS FR-591 Drehanodengenerator unter Verwendung von MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) oder an einem BRUKER D8 QUEST Diffraktometer mit CMOS-Flächendetektor, Mehrspiegelmonochromator und I μ S Microfocus-Quelle unter Verwendung von MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) (11, 22, 33, 34, 36, 44 und 68) durchgeführt. Die Molekülstrukturen wurden unter Verwendung intrinsischer Phasenmethoden gelöst (SHELXT),^[1] nach der Methode *full-matrix least-squares on F^2* mit dem SHELXL-Softwarepaket^[2] verfeinert und mit Fourier-Techniken erweitert. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Allen Wasserstoffatome wurden idealisierte geometrische Positionen zugewiesen und diese in die Berechnung der Strukturfaktoren mit einbezogen. Kristallographische Daten veröffentlichter Verbindungen wurden im *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) hinterlegt und können unter www.ccdc.uk/data_request/cif abgerufen werden.

Die Elementarzellen von 14 und 40 enthielten co-kristallisierte Lösungsmittelmoleküle (14: PhF; 40: 0.5 Hexan), welche mit Hilfe des PLATON-Programms (SQUEEZE)^[3] entfernt wurden.

Die Kristalle von 36 und 110 waren pseudo-merohedrale Zwillinge mit um 180° um die [1 0 0]- (36) bzw. [0 1 0]-Achse (110) zueinander gerichteten Domänen. Die BASF-Parameter wurden hierbei auf 49% (36) bzw. 21% (110) verfeinert.

[1] G. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *A71*, 3.

[2] G. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112.

[3] A.L. Spek, *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 9.

2.2 Daten und Parameter der Molekülstrukturbestimmung

Tabelle A3: Parameter und Kristalldaten der Strukturbestimmung der Verbindungen **6**, **8** und **9**.

Verbindung	6	8	9
CCDC-Nummer	1042592	1042591	1042594
Empirische Formel	C ₂₂ H ₃₉ BCl ₂ N ₂	C ₂₆ H ₄₄ BCl ₂ N ₂	C ₂₃ H ₄₁ BN ₂
M [g/mol]	413.26	466.34	356.39
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Radiation λ (Å)	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	8.4091(17)	8.7727(11)	8.8938(17)
<i>b</i> [Å]	23.915(5)	16.781(2)	9.258(2)
<i>c</i> [Å]	13.429(3)	18.220(2)	15.064(3)
α [Å]	90.00	90.00	73.468(12)
β [Å]	91.008(7)	91.317(5)	79.717(9)
γ [Å]	90.00	90.00	77.485(8)
Volumen [Å ³]	2700.2(10)	2681.6(6)	1151.7(5)
<i>Z</i>	4	4	2
Berechnete Dichte [Mg/m ³]	1.017	1.155	1.028
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.249	0.258	0.058
<i>F</i> (000)	896	1012	396
Beugungsbereich	1.70 to 26.37°	1.65 to 26.37°	1.421 to 26.021°
Gemessene Reflexe	5521	24972	22668
Unabhängige Reflexe	5521	5472	4534
Min./Max. Transmission	0.6195/0.7454	0.5713/0.7454	0.6326/0.7454
Vefinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/ Einschränkungen	5521 / 255 / 0	5472 / 292 / 0	4534 / 377 / 498
GOF von <i>F</i> ²	0.912	1.021	1.026
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0662, wR ² = 0.2268	R ₁ = 0.0400, wR ² = 0.0986	R ₁ = 0.0549, wR ² = 0.1291
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0963, wR ² = 0.2453	R ₁ = 0.0513, wR ² = 0.1066	R ₁ = 0.0861, wR ² = 0.1422
Max./Min. Restelektronendichte [e \cdot Å ⁻³]	0.812 / -0.655	0.839 / -0.330	0.276 / -0.204

Tabelle A4: Parameter und Kristalldaten der Strukturbestimmung der Verbindungen **11**, **14** und **15**.

Verbindung	11	14	15
CCDC-Nummer	1042593		
Empirische Formel	C ₁₃ H ₂₈ BBr ₂ N ₂	C ₁₈ H ₂₇ BBr ₂ N ₂	C ₁₉ H ₂₉ BCl ₂ N ₂
M [g/mol]	383.00	442.04	367.15
Temperatur [K]	100(2)	296(2)	100(2)
Radiation λ (Å)	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	7.1189(6)	8.696(5)	9.805(8)
<i>b</i> [Å]	15.9168(14)	25.952(14)	14.214(12)
<i>c</i> [Å]	15.0043(12)	11.259(6)	15.239(15)
α [Å]	90.00	90	90.00
β [Å]	91.677(3)	104.38(3)	105.57(3)
γ [Å]	90.00	90	90.00
Volumen [Å ³]	1699.4(2)	2461(2)	2046(3)
<i>Z</i>	4	4	4
Berechnete Dichte [Mg/m ³]	1.497	1.193	1.192
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.758	3.294	0.320
<i>F</i> (000)	780	896	784
Beugungsbereich	1.87 to 26.37°	2.025 to 26.502°	1.99 to 26.37°
Gemessene Reflexe	32098	5064	26582
Unabhängige Reflexe	3473	5064	4189
Min./Max. Transmission	0.5241/0.7455	0.4608/0.6465	0.5357/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/ Einschränkungen	3473 / 170 / 0	5064 / 215 / 0	4189 / 225 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.059	1.092	1.033
Finale R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0216, wR ² = 0.0570	R ₁ = 0.0337, wR ² = 0.0788	R ₁ = 0.0375, wR ² = 0.0958
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0234, wR ² = 0.0578	R ₁ = 0.0412, wR ² = 0.0809	R ₁ = 0.0438, wR ² = 0.0998
Max./Min. Restelektronendichte [e•Å ⁻³]	0.599 / -1.113	0.784 / -0.647	0.830 / -0.318

Tabelle A5: Parameter und Kristalldaten der Strukturbestimmung der Verbindungen **19**, **22** und **28**.

Verbindung	19	22	28
CCDC-Nummer			Cu240
Empirische Formel	C ₁₆ H ₃₅ BCl ₂ N ₂	C ₂₁ H ₃₆ BCl ₂ N ₂ O	C ₁₈ H ₂₇ BCl ₂ N ₂
M [g/mol]	337.17	331.38	353.13
Temperatur [K]	296(2)	100(2)	100(2)
Radiation λ (Å)	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2/ <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	7.876(2)	8.5861(17)	7.6618(3)
<i>b</i> [Å]	15.953(4)	9.6333(19)	9.9215(4)
<i>c</i> [Å]	15.615(4)	27.970(5)	13.1614(5)
α [Å]	90	90	69.193(2)
β [Å]	94.320(11)	95.671(6)	73.993(2)
γ [Å]	90	90	85.288(2)
Volumen [Å ³]	1956.5(9)	2302.1(8)	898.84(6)
<i>Z</i>	4	5	2
Berechnete Dichte [Mg/m ³]	1.145	1.195	1.305
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.329	0.295	0.362
<i>F</i> (000)	736	892	376
Beugungsbereich	1.828 to 26.839°	2.237 to 26.392°	1.72 to 26.39°
Gemessene Reflexe	32590	30984	47223
Unabhängige Reflexe	4174	4684	3671
Min./Max. Transmission	0.6488/0.7454	0.6263/0.7454	0.6717/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/ Einschränkungen	4174 / 200 / 96	4684 / 253 / 30	3671 / 211 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.053	1.119	1.038
Finale R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0385, wR ² = 0.0958	R ₁ = 0.1264, wR ² = 0.3047	R ₁ = 0.0507, wR ² = 0.1300
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0464, wR ² = 0.1007	R ₁ = 0.1662, wR ² = 0.3242	R ₁ = 0.0543, wR ² = 0.1330
Max./Min. Restelektronendichte [e•Å ⁻³]	0.510 / -0.429	0.832 / -0.662	1.498 / -1.102

Tabelle A6: Parameter und Kristalldaten der Strukturbestimmung der Verbindungen **33-35**.

Verbindung	33	34	35
CCDC-Nummer	1496533	1496534	
Empirische Formel	C ₂₄ H ₂₅ BCl ₂ N ₂ Si	C ₂₄ H ₂₅ BBr ₂ N ₂ Si	C ₁₈ H ₂₀ BBr ₃ N ₂ Si
M [g/mol]	451.26	540.18	542.99
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	256(2)
Radiation λ (Å)	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> 21/ <i>c</i>	<i>P</i> 21/ <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	14.8300(4)	15.0668(6)	37.551(3)
<i>b</i> [Å]	8.4832(2)	8.6274(3)	8.2083(5)
<i>c</i> [Å]	19.2186(6)	19.1655(7)	13.6204(12)
α [Å]	90	90	90
β [Å]	109.4210(10)	109.2970(10)	101.817(3)
γ [Å]	90	90	90
Volumen [Å ³]	2280.24(11)	2351.31(15)	4109.3(5)
<i>Z</i>	4	4	8
Berechnete Dichte [Mg/m ³]	1.314	1.526	1.755
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.351	3.512	5.952
<i>F</i> (000)	944	1088	2128
Beugungsbereich	2.235 to 26.757°	2.234 to 26.779°	1.108 to 26.338°
Gemessene Reflexe	38993	28675	21687
Unabhängige Reflexe	4860	5006	4176
Min./Max. Transmission	0.6958/0.7454	0.6064/0.7454	0.4092/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/ Einschränkungen	4860 / 275 / 0	5006 / 275 / 0	4176 / 230 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.044	1.064	1.137
Finale R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0296, wR ² = 0.0735	R ₁ = 0.0249, wR ² = 0.0594	R ₁ = 0.0444, wR ² = 0.1011
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0359, wR ² = 0.0770	R ₁ = 0.0326, wR ² = 0.0621	R ₁ = 0.0526, wR ² = 0.1037
Max./Min. Restelektronendichte [e•Å ⁻³]	0.343 / -0.312	0.454 / -0.383	1.161 / -0.663

Tabelle A7: Parameter und Kristalldaten der Strukturbestimmung der Verbindungen **36**, **39** und **40**.

Verbindung	36	39	40
CCDC-Nummer		1496530	1496535
Empirische Formel	C ₁₈ H ₂₀ BBrN ₂	C ₂₈ H ₃₃ BCl ₂ N ₂ Si	C ₂₈ H ₃₃ BBr ₂ N ₂ Si
M [g/mol]	355.08	507.36	596.28
Temperatur [K]	100(2)	296(2)	296(2)
Radiation λ (Å)	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	7.5729(3)	10.6751(10)	10.676(2)
<i>b</i> [Å]	8.0926(4)	11.9797(11)	12.077(2)
<i>c</i> [Å]	15.4920(7)	12.9712(11)	13.056(3)
α [Å]	86.242(2)	82.609(4)	82.786(7)
β [Å]	78.160(2)	68.376(3)	68.306(7)
γ [Å]	64.2410(10)	74.211(3)	74.438(7)
Volumen [Å ³]	836.58(7)	1483.1(2)	1506.0(5)
<i>Z</i>	2	2	2
Berechnete Dichte [Mg/m ³]	1.410	1.136	1.315
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.454	0.277	2.749
<i>F</i> (000)	364	536	608
Beugungsbereich	2.688 to 26.443°	1.690 to 26.403°	1.679 to 26.429°
Gemessene Reflexe	3448	22971	65829
Unabhängige Reflexe	3448	6042	6194
Min./Max. Transmission	0.565101/0.745372	0.6183/0.7454	0.5980/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/ Einschränkungen	3448 / 204 / 0	6042 / 343 / 0	6194 / 315 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.255	1.041	1.045
Finale R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0344, wR ² = 0.0863	R ₁ = 0.0483, wR ² = 0.1353	R ₁ = 0.0283, wR ² = 0.0742
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0356, wR ² = 0.0873	R ₁ = 0.0517, wR ² = 0.1383	R ₁ = 0.0352, wR ² = 0.0773
Max./Min. Restelektronendichte [e•Å ⁻³]	0.840 / -1.043	1.229 / -0.732	1.241 / -0.532

Tabelle A8: Parameter und Kristalldaten der Strukturbestimmung der Verbindungen **41**, **43** und **44**.

Verbindung	41	43	44
CCDC-Nummer	14965311	1496532	1496536
Empirische Formel	C ₂₈ H ₃₃ BBr ₂ N ₂ Si	C ₄₆ H ₅₃ BCl ₂ N ₄ Si ₂	C ₄₆ H ₅₃ BBr ₂ N ₄ Si ₂
M [g/mol]	596.28	799.81	888.73
Temperatur [K]	103(2)	296(2)	100(2)
Radiation λ (Å)	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> 21/ <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 21/ <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	20.2028(9)	19.413(3)	20.7239(9)
<i>b</i> [Å]	8.6217(4)	13.2700(17)	19.3794(9)
<i>c</i> [Å]	15.8332(7)	17.207(2)	23.1176(9)
α [Å]	90	90	90
β [Å]	92.4427(15)	108.153(4)	109.5890(10)
γ [Å]	90	90	90
Volumen [Å ³]	2755.4(2)	4212.0(10)	8747.0(7)
<i>Z</i>	4	4	8
Berechnete Dichte [Mg/m ³]	1.437	1.261	1.350
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.005	0.249	1.945
<i>F</i> (000)	1216	1696	3680
Beugungsbereich	1.009 to 26.396°	1.890 to 26.479°	2.241 to 26.784°
Gemessene Reflexe	35030	76264	519193
Unabhängige Reflexe	5638	4336	18635
Min./Max. Transmission	0.6149/0.7454	0.6081/0.7454	0.6146/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/ Einschränkungen	5638 / 315 / 0	4336 / 256 / 0	18635 / 1015 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.021	1.137	1.056
Finale R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0327, wR ² = 0.0783	R ₁ = 0.0704, wR ² = 0.1879	R ₁ = 0.0375, wR ² = 0.0755
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0466, wR ² = 0.0838	R ₁ = 0.0785, wR ² = 0.1976	R ₁ = 0.0645, wR ² = 0.0852
Max./Min. Restelektronendichte [e \cdot Å ⁻³]	1.150 / -0.755	1.033 / -0.483	1.506 / -0.495

Tabelle A9: Parameter und Kristalldaten der Strukturbestimmung der Verbindungen **45-47**.

Verbindung	45	46	47
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C ₁₈ H ₂₁ BrN ₂ Si	C ₄₆ H ₅₃ BN ₄ Si ₂	C ₄₀ H ₅₂ BCl ₂ N ₄ Si
M [g/mol]	373.37	728.91	698.65
Temperatur [K]	296(2)	296(2)	100(2)
Radiation λ (Å)	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	14.915(2)	10.976(6)	39.477(4)
<i>b</i> [Å]	7.5788(11)	11.163(6)	11.3273(13)
<i>c</i> [Å]	16.451(2)	19.326(12)	18.684(2)
α [Å]	90	98.12(2)	90
β [Å]	112.472(4)	91.72(3)	113.184(3)
γ [Å]	90	117.91(3)	90
Volumen [Å ³]	1718.3(4)	2059(2)	7680.3(15)
<i>Z</i>	4	2	8
Berechnete Dichte [Mg/m ³]	1.443	1.176	1.208
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.460	0.123	0.234
<i>F</i> (000)	768	780	2984
Beugungsbereich	2.517 to 26.397°	2.097 to 26.455°	1.883 to 26.454°
Gemessene Reflexe	37922	49706	67127
Unabhängige Reflexe	3515	8408	7907
Min./Max. Transmission	0.5574/0.7454	0.5320/0.7454	0.5862/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/ Einschränkungen	3515 / 206 / 0	8408 / 492 / 1	7907 / 460 / 36
GOF von <i>F</i> ²	1.083	1.043	1.006
Finale R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0304, wR ² = 0.0725	R ₁ = 0.0569, wR ² = 0.1415	R ₁ = 0.0535, wR ² = 0.1186
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0377, wR ² = 0.0755	R ₁ = 0.0728, wR ² = 0.1501	R ₁ = 0.1089, wR ² = 0.1426
Max./Min. Restelektronendichte [e•Å ⁻³]	1.415 / -0.331	1.275 / -0.340	0.565 / -0.559

Tabelle A10: Parameter und Kristalldaten der Strukturbestimmung der Verbindungen **52**, **37** und **60**.

Verbindung	52	37	60
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C ₁₉ H ₃₁ BN ₂	C ₂₄ H ₂₅ BN ₂	C ₅₄ H ₆₂ B ₂ Cl ₆ Ge ₂ N ₄
M [g/mol]	298.27	352.27	1146.57
Temperatur [K]	100(2)	296(2)	103(2)
Radiation λ (Å)	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Orthorhombic	Triclinic
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>Pbca</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	14.4599(9)	8.5089(10)	8.542(4)
<i>b</i> [Å]	11.5281(7)	16.921(3)	9.877(4)
<i>c</i> [Å]	11.5027(8)	27.742(4)	17.404(8)
α [Å]	90	90	79.95(2)
β [Å]	102.291(2)	90	85.113(15)
γ [Å]	90	90	74.675(16)
Volumen [Å ³]	1873.5(2)	3994.1(9)	1393.3(10)
<i>Z</i>	4	8	1
Berechnete Dichte [Mg/m ³]	1.057	1.172	1.367
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.061	0.068	1.405
<i>F</i> (000)	656	1504	590
Beugungsbereich	2.280 to 26.401°	2.407 to 26.457°	1.189 to 26.467°
Gemessene Reflexe	11808	15191	9160
Unabhängige Reflexe	3485	4104	4860
Min./Max. Transmission	0.5862/0.7454	0.5391/0.7454	0.5369/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/ Einschränkungen	3485 / 208 / 0	4104 / 248 / 0	4860 / 314 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.059	0.980	1.142
Finale R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0611, wR ² = 0.1420	R ₁ = 0.0628, wR ² = 0.1338	R ₁ = 0.1331, wR ² = 0.3027
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0916, wR ² = 0.1599	R ₁ = 0.1256, wR ² = 0.1590	R ₁ = 0.1664, wR ² = 0.3181
Max./Min. Restelektronendichte [e•Å ⁻³]	0.243 / -0.271	0.261 / -0.252	1.768 / -1.691

Tabelle A11: Parameter und Kristalldaten der Strukturbestimmung der Verbindungen **61**, **58** und **63**.

Verbindung	61	58	63
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C ₃₆ H ₄₂ B ₂ Cl ₂ N ₂	C ₂₇ H ₃₁ BN ₂	C ₃₈ H ₄₆ B ₂ Cl ₂ N ₂
M [g/mol]	595.23	394.35	623.29
Temperatur [K]	100(2)	296(2)	296(2)
Radiation λ (Å)	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	Orthorhombic	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>Cmca</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> [Å]	11.0237(5)	8.4555(7)	18.3528(15)
<i>b</i> [Å]	17.9136(7)	19.5731(17)	8.6283(7)
<i>c</i> [Å]	16.4456(8)	13.6433(13)	22.2714(17)
α [Å]	90	90	90
β [Å]	90	93.108(4)	99.705(3)
γ [Å]	90	90	90
Volumen [Å ³]	3247.6(3)	2254.6(3)	3476.3(5)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte [Mg/m ³]	1.217	1.162	1.191
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.228	0.067	0.216
<i>F</i> (000)	1264	848	1328
Beugungsbereich	2.274 to 26.427°	1.821 to 26.419°	1.855 to 26.417°
Gemessene Reflexe	16988	23066	21167
Unabhängige Reflexe	1770	4616	3571
Min./Max. Transmission	0.6900/0.7454	0.5975/0.7454	0.4085/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/ Einschränkungen	1770 / 112 / 0	4616 / 278 / 0	3571 / 205 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.077	1.026	1.047
Finale R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0790, wR ² = 0.2313	R ₁ = 0.0520, wR ² = 0.1381	R ₁ = 0.0426, wR ² = 0.1080
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0958, wR ² = 0.2465	R ₁ = 0.1024, wR ² = 0.1641	R ₁ = 0.0518, wR ² = 0.1140
Max./Min. Restelektronendichte [e•Å ⁻³]	1.529 / -0.609	0.324 / -0.321	0.400 / -0.265

Tabelle A12: Parameter und Kristalldaten der Strukturbestimmung der Verbindungen **64**, **65** und **68**.

Verbindung	64	65	68
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C ₂₈ H ₃₄ BBr ₃ GeN ₂	C ₂₈ H ₃₃ BBr ₂ GeN ₂	C ₃₃ H ₄₅ BBr ₂ N ₂
M [g/mol]	721.70	640.78	640.34
Temperatur [K]	296(2)	296(2)	100(2)
Radiation λ (Å)	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	14.259(4)	8.3466(19)	23.6124(10)
<i>b</i> [Å]	8.5626(15)	21.289(5)	14.4427(5)
<i>c</i> [Å]	24.293(5)	39.916(10)	19.7292(9)
α [Å]	90	79.137(14)	90
β [Å]	95.014(13)	85.821(7)	101.108(2)
γ [Å]	90	87.182(9)	90
Volumen [Å ³]	2954.6(11)	6942(3)	6602.1(5)
<i>Z</i>	4	10	8
Berechnete Dichte [Mg/m ³]	1.622	1.533	1.288
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	5.113	4.000	2.478
<i>F</i> (000)	1432	3220	2656
Beugungsbereich	1.434 to 26.373°	1.553 to 26.420°	2.254 to 26.767°
Gemessene Reflexe	53376	153233	295686
Unabhängige Reflexe	6021	28511	14059
Min./Max. Transmission	0.5360/0.7454	0.5631/0.7454	0.6535/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/ Einschränkungen	6021 / 324 / 0	28511 / 1571 / 0	14059 / 701 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.055	1.086	1.079
Finale R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0245, wR ² = 0.0576	R ₁ = 0.0640, wR ² = 0.1262	R ₁ = 0.0314, wR ² = 0.0595
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0306, wR ² = 0.0603	R ₁ = 0.1007, wR ² = 0.1399	R ₁ = 0.0484, wR ² = 0.0644
Max./Min. Restelektronendichte [e•Å ⁻³]	1.388 / -0.831	2.187 / -1.033	0.469 / -0.409

Tabelle A13: Parameter und Kristalldaten der Strukturbestimmung der Verbindungen **69**, **71** und **73**.

Verbindung	69	71	73
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C ₂₄ H ₃₉ BCl ₂ N ₂	C ₁₅ H ₁₈ BCl ₂ N	C ₁₇ H ₂₃ BCl ₂ N ₂
M [g/mol]	437.28	294.01	337.08
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	103(2)
Radiation λ (Å)	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	Tetragonal	Triclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>I</i> 41/ <i>a</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 21/ <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	17.0449(14)	8.5860(17)	13.9001(7)
<i>b</i> [Å]	17.0449(14)	12.863(3)	8.9074(5)
<i>c</i> [Å]	36.658(4)	13.930(3)	15.3908(8)
α [Å]	90	80.477(8)	90
β [Å]	90	80.407(8)	114.9599(16)
γ [Å]	90	78.106(7)	90
Volumen [Å ³]	10650(2)	1470.6(5)	1727.62(16)
<i>Z</i>	16	4	4
Berechnete Dichte [Mg/m ³]	1.091	1.328	1.296
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.256	0.426	0.373
<i>F</i> (000)	3776	616	712
Beugungsbereich	1.317 to 26.387°	1.496 to 26.388°	1.659 to 26.400°
Gemessene Reflexe	171549	25130	39247
Unabhängige Reflexe	5462	6011	3543
Min./Max. Transmission	0.6207/0.7454	0.5776/0.7454	0.6258/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/ Einschränkungen	5462 / 273 / 0	6011 / 351 / 0	3543 / 205 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.049	1.072	1.047
Finale R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0388, wR ² = 0.0982	R ₁ = 0.0420, wR ² = 0.1127	R ₁ = 0.0331, wR ² = 0.0898
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0436, wR ² = 0.1023	R ₁ = 0.0466, wR ² = 0.1166	R ₁ = 0.0358, wR ² = 0.0920
Max./Min. Restelektronendichte [e•Å ⁻³]	0.660 / -0.422	0.437 / -0.321	1.085 / -0.191

Tabelle A14: Parameter und Kristalldaten der Strukturbestimmung der Verbindungen **93**, **96** und **97**.

Verbindung	93	96	97
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C ₅₅ H ₉₃ BF ₂ LiLuNO ₈ Si ₂	C ₂₇ H ₅₄ BNSi ₂ Th	C ₃₂ H ₇₂ B ₂ N ₂ Si ₄ Th
M [g/mol]	1183.20	691.74	850.93
Temperatur [K]	100(2)	296(2)	296(2)
Radiation λ (Å)	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	10.4410(6)	8.868(4)	23.685(5)
<i>b</i> [Å]	13.5506(7)	37.047(14)	57.222(13)
<i>c</i> [Å]	21.5246(11)	10.163(4)	16.019(4)
α [Å]	79.194(2)	90	90
β [Å]	83.735(2)	110.799(12)	106.385(7)
γ [Å]	89.406(2)	90	90
Volumen [Å ³]	2973.3(3)	3121(2)	20830(8)
<i>Z</i>	2	4	20
Berechnete Dichte [Mg/m ³]	1.322	1.472	1.357
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.756	4.868	3.716
<i>F</i> (000)	1238	1384	8680
Beugungsbereich	1.53 to 26.37°	2.199 to 26.456°	1.372 to 26.433°
Gemessene Reflexe	49222	58729	271035
Unabhängige Reflexe	12136	6424	42649
Min./Max. Transmission	0.5850/0.7454	0.4453/0.7454	0.2396/0.3772
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/ Einschränkungen	12136 / 666 / 270	6424 / 306 / 168	42649 / 1956 / 741
GOF von <i>F</i> ²	2.722	1.285	1.121
Finale R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.1056, wR ² = 0.3125	R ₁ = 0.0326, wR ² = 0.0686	R ₁ = 0.0423, wR ² = 0.0755
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1117, wR ² = 0.3203	R ₁ = 0.0353, wR ² = 0.0695	R ₁ = 0.0575, wR ² = 0.0805
Max./Min. Restelektronendichte [e•Å ⁻³]	23.467 / -1.605	1.763 / -2.933	2.796 / -2.194

Tabelle A15: Parameter und Kristalldaten der Strukturbestimmung der Verbindungen **100**, **108** und **110**.

Verbindung	100	108	110
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C ₅₂ H ₈₆ B ₂ Th	C ₄₀ H ₇₉ BNSi ₂ Th	C ₁₆ H ₂₇ B
M [g/mol]	964.87	873.07	230.18
Temperatur [K]	103(2)	100(2)	296(2)
Radiation λ (Å)	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Raumgruppe	<i>P2/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P$\bar{1}$</i>
<i>a</i> [Å]	23.1746(14)	18.7451(9)	9.3277(8)
<i>b</i> [Å]	19.8755(13)	11.5856(5)	10.5738(11)
<i>c</i> [Å]	21.4465(14)	20.2706(9)	15.9080(16)
α [Å]	90.00	90.00	90.568(5)
β [Å]	91.658(2)	96.0770(10)	100.333(4)
γ [Å]	90.00	90.00	93.105(4)
Volumen [Å ³]	9874.3(11)	4377.5(3)	1541.0(3)
<i>Z</i>	8	4	4
Berechnete Dichte [Mg/m ³]	1.298	1.325	0.992
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.052	3.487	0.054
<i>F</i> (000)	3984	1796	512
Beugungsbereich	1.40 to 26.37°	1.09 to 26.76°	1.301 to 26.490°
Gemessene Reflexe	93077	33237	6929
Unabhängige Reflexe	20179	9324	6929
Min./Max. Transmission	0.5750/0.7454	0.6239/0.7454	0.473027/0.745371
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/ Einschränkungen	20179 / 1071 / 44	9324 / 442 / 0	6929 / 329 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.028	1.020	1.022
Finale R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0425, wR ² = 0.0933	R ₁ = 0.0237, wR ² = 0.0479	R ₁ = 0.0785, wR ² = 0.1710
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0675, wR ² = 0.1061	R ₁ = 0.0373, wR ² = 0.0516	R ₁ = 0.1327, wR ² = 0.2027
Max./Min. Restelektronendichte [e•Å ⁻³]	2.996 / -1.617	1.932 / -0.576	0.282 / -0.215