

Julius-Maximilians-Universität
Würzburg

The seal of the Julius-Maximilians-Universität Würzburg is a large, circular emblem in the background. It features a central shield with various symbols, including a crown and a cross. The shield is flanked by two figures, possibly saints or historical figures, holding staffs. The entire seal is surrounded by a decorative border with the Latin text 'SIGILLUM UNIVERSITATIS HERBIPOLENSIS'.

**Synthese und Reaktivität von
niedervalenten Bor(I)-Verbindungen**

*Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades*

Dominic Auerhammer

Würzburg 2017

Synthese und Reaktivität von niedervalenten Bor(I)-Verbindungen

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

vorgelegt von

Dominic Auerhammer

aus Mutlangen

Würzburg 2017

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am:

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

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

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquium:

- 1.Prüfer:** Prof. Dr. Holger Braunschweig
- 2.Prüfer:** Prof. Dr. Maik Finze
- 3.Prüfer:** Prof. Dr. Matthias Lehmann
- 4.Prüfer:** Prof. Dr. Robert Luxenhofer
- 5.Prüfer:** PD Dr. Florian Beuerle

Datum des öffentlichen Promotionskolloquium: 16. Februar 2018

Doktorurkunde ausgehändigt am: _____

Meiner Familie

„Gehe nicht, wohin der Weg führen mag, sondern dorthin, wo kein Weg ist, und hinterlasse eine Spur.“

Jean Paul

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experimente wurden in der Zeit von Oktober 2014 bis Oktober 2017 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Holger Braunschweig durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

„Closely related yet different: a borylene and its dimer are non-interconvertible but connected through reactivity“

D. Auerhammer, M. Arrowsmith, R. D. Dewhurst, T. Kupfer, J. Böhnke, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 2252–2260.

„Increasing the Reactivity of Diborenes: Derivatization of NHC-Supported Dithienyldiborenes with Electron-Donor Groups“

D. Auerhammer, M. Arrowsmith, P. Bissinger, H. Braunschweig, T. Dellermann, T. Kupfer, C. Lenczyk, D. K. Roy, M. Schäfer, C. Schneider, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 266–273.

„Nucleophilic addition and substitution at coordinatively saturated boron by facile 1,2-hydrogen shuttling onto a carbene donor“

D. Auerhammer, M. Arrowsmith, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, J. O. C. Jiménez-Halla, T. Kupfer, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 7066–7071.

„From Borane to Borylene without Reduction: Ambiphilic Behavior of a Monovalent Silylisonitrile Boron Species“

M. Arrowsmith, D. Auerhammer, R. Bertermann, H. Braunschweig, M. A. Celik, J. Erdmannsdörfer, T. Kupfer, I. Krummenacher, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 11417–11421; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11263–11267.

(Lizenznummer 4182431012693)

„Generation of Dicoordinate Boron(I) Units by Fragmentation of a Tetra-Boron(I) Molecular Square“

M. Arrowsmith, D. Auerhammer, R. Bertermann, H. Braunschweig, G. Bringmann, M. A. Celik, R. D. Dewhurst, M. Finze, M. Grüne, M. Hailmann, T. Hertle, I. Krummenacher, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 14680–14684; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14464–14468.

(Lizenznummer 4167610535308)

Der Nachdruck von Text / Tabellen / Abbildungen erfolgt mit Genehmigung des jeweiligen Verlages. Das Copyright liegt weiterhin beim entsprechenden Verlag.

Danksagung

An erster Stelle gilt mein Dank meinem Doktorvater Prof. Dr. Holger Braunschweig, für die Möglichkeit, in seinem Arbeitskreis unter optimalen Bedingungen meine Promotion anzufertigen. Vielen herzlichen Dank, Holger, für das große Vertrauen und die Freiheit in der Wahl und der Durchführung meiner Projekte. Bei Fragen oder Problemen hattest du immer eine „offene Tür“. Danke für die vielen anregenden Gespräche und Diskussionen. Es war eine sehr schöne Zeit.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Labornachbarin Dr. Merle Arrowsmith, für all die anregenden und fruchtbaren Diskussionen die mit Sicherheit auch zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Ebenfalls vielen Dank für das Messen von Kristallen, für das Schreiben von Papern, für das Korrekturlesen dieser Arbeit und vieles mehr. Es gibt wohl kaum eine bessere Labornachbarin.

Ebenfalls großer Dank gebührt Dr. Thomas Kupfer der mir ebenfalls als Ansprechpartner bei Diskussionen, beim Messen von Kristallen und dem sehr sorgfältigen Korrekturlesen dieser Arbeit eine sehr große Hilfe war.

Prof. Dr. J. Oscar C. Jimenez-Halla, Dr. Mehmet Ali Celik und Dr. Marc-Andre Legare danke ich vielmals für die Durchführung von quantenchemischen Rechnungen.

Den X-Minios Dr. Christoph Schneider, Dr. Christian Hörl, Dr. Theresa Dellermann und Dr. Marius Schäfer für das Messen von Kristallen und Auswerten von Strukturen ebenfalls einen großen Dank.

Meinem ehemaligen Betreuer Dr. Stefan Ullrich möchte ich danken für die Einführung in die Borchemie während meines Forschungspraktikums, sowie die anregenden Gespräche und Diskussionen.

Danke den ehemaligen und jetzigen „Labornachbarn“ im Labor 410 Dr. Qing Ye, Dr. Marco Nutz, Dr. Benedict Wenneman, Andrea Deißberger, Anna Rempel und Torsten Thiess für die unkomplizierte Zusammenarbeit.

Danke auch an:

Dr. Rian Dewhurst für etliche Korrekturen und die gemeinsamen Publikationen.

Kai Hammond und Marcel Müller für die Bereitstellung und Synthese vieler Chemikalien, sowie Sascha Stellwag-Konertz fürs „Organisieren“ und die vielen Diskussionen.

Dr. Ivo Krummenacher für die Durchführung und Interpretation von etlichen CV-Messungen.

Dr. Michael Hailmann für die Durchführung von IR-Messungen.

Bei meinen Forschungspraktikanten Pascal Kunkel, Veronika Krämer, Thomas Hertle und Julian Erdmannsdörfer möchte ich mich recht herzlich für die ausgezeichnete Zusammenarbeit bedanken. Ich hoffe ihr hattet eine gute Zeit bei mir und ich konnte euch etwas beibringen.

Ein ganz großes Dankeschön all den Personen in den verschiedenen Serviceabteilungen Dr. Rüdiger Bertermann, Dr. Matthias Grüne, Dr. Carsten Kollann, Marie-Luise Schäfer (NMR), Christoph Mahler (Masse), Sabine Timmroth und Liselotte Michels (CHN) für die Hilfe und die Analyse unzähliger Proben sowie Birgit Zepke, Sabine Timmroth, Cornelia Walter (Sekretariat), Berthold Fertig, Wolfgang Obert, Manfred Reinhart und Alois Ruf (Werkstätten) für die Unterstützung bei den täglichen Herausforderungen des Laboralltags.

Ich möchte mich auch bei allen ehemaligen sowie aktuellen Mitgliedern des Arbeitskreises bedanken, die dazu beigetragen haben, dass die Arbeitsatmosphäre und die Arbeitsbedingungen jederzeit ausgezeichnet waren.

Den mit Sicherheit wichtigsten Dank möchte ich an meine ganze Familie, all meine Freunde einfach allen Menschen die mir wichtig sind richten. Da es leider den Rahmen sprengen würde möchte mich bei allen entschuldigen die ich hier nicht namentlich nennen kann. Die wichtigsten möchte ich dennoch hervorheben. Meine Frau Nina Auerhammer, meine Eltern Susanne und Marcus Auerhammer, sowie meine Schwester Nathalie Auerhammer, meine Oma Maria Roser, meine Onkel, Joachim „Dede“ Roser und Alexander Roser, sowie meine beiden Buddys Benjamin „Benny“ Ivancevic und Benedict „Bene“ Mützel, vielen Dank an euch alle das ihr mich in meinem Leben begleitet, mir bedingungslos in jeder Lebenslage den Rücken frei haltet und mir immer Halt gebt. Ganz herzlichen Dank!

Abkürzungsverzeichnis

An	=	Anthracenyl
Ar	=	Aryl
atm	=	Atmosphäre
BAr ^F ₄	=	Tetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat
Bu	=	Butyl
cAAC	=	(cyclisches Alkylaminocarben) (2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidinyliden
cAAC ^{Cy}	=	(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3-dimethyl-2-azaspiro[4.5]decanyliden
car	=	Carbazolyl
COSY	=	Correlated Spectroscopy
Cp*	=	Pentamethylcyclopentadienyl
CV	=	Cyclovoltammetrie
Cy	=	Cyclohexyl
d	=	Dublett
DFT	=	Dichtefunktionaltheorie
Dipp	=	2,6-Diisopropylphenyl
dme	=	1,2-Dimethoxyethan
dmpe	=	Bis(dimethylphosphino)ethan
DOSY	=	Diffusion Ordered Spectroscopy
dpa	=	Diphenylamin
dppm	=	Bis(diphenylphosphino)methan
Dur	=	Duryl
Et	=	Ethyl
<i>et al.</i>	=	und andere
EPR	=	Elektronenspinresonanz
Fc	=	Ferrocen
h	=	Stunde
HMBC	=	heteronuclear multiple bond correlation
HMPA	=	Hexamethylphosphoramid
HOMO	=	höchstes, besetztes Molekülorbital
HSQC	=	Heteronuclear Single Quantum Coherence
HV	=	Hochvakuum
i	=	iso

IDipp	=	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden
IMe	=	1,3-Dimethylimidazol-2-yliden
IMe ^{Me}	=	1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden
IPr	=	1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden
IMes	=	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden
<i>i</i> Pr	=	<i>iso</i> Propyl
IR	=	Infrarot
KHMDS	=	Kaliumhexamethyldisilazan
LDBB	=	Lithium-di- <i>tert</i> butylbiphenylid
LUMO	=	niedrigstes, unbesetztes Molekülorbital
m	=	multipllett
Me	=	Methyl
Mes	=	Mesityl
NBO	=	natural bond orbitals
NHC	=	N-heterozyklisches Carben
NMR	=	Kernresonanzspektroskopie
Np	=	<i>neopentyl</i>
Ph	=	Phenyl
Pin	=	Pinakol
ppm	=	parts per million
pyr	=	Pyridin
RT	=	Raumtemperatur
s	=	singulett
sept	=	septett
SIMes	=	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol
Tbt	=	2,4,6-Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl
<i>t</i> Bu	=	<i>tert</i> butyl
TD-DFT	=	zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie
TEP	=	Tolman Electronic Parameter
Tf	=	Trifluormethansulfonyl
Th	=	Thienyl
THF	=	Tetrahydrofuran
TMEDA	=	Tetramethyldiamin
UV-vis	=	Ultraviolettes und sichtbares Licht

Inhaltsverzeichnis

I Einleitung.....	1
1. Diborene.....	2
2. Borylene	10
3. Borylanionen	15
II Ergebnisse und Diskussion.....	19
Kapitel 1 Darstellung und Reaktivität des Cyanoborylens (3)	19
a) Synthese von [(cAAC)BH ₂ (CN)] (1)	19
b) Synthese von [(cAAC)BBr ₂ (CN)] (2).....	20
c) Synthese von [(cAAC)B(CN)] ₄ (3).....	21
d) Chemische Oxidation von 3 / Synthese von [(cAAC)B(CN) ₃] (4).....	26
e) Umsetzung von [(cAAC)B(CN)] ₄ (3) mit Basen	28
f) Synthese von [(cAAC)B(CN)(PEt ₃)] (6).....	30
g) UV-vis-Spektroskopie von 3 , 5 und 6	32
h) Vom Borylen zum Diboren.....	33
Kapitel 2 Reaktivität von 3 gegenüber Chalcogenen und Chalcogeniden.....	35
a) Reaktivität von 3 gegenüber Sauerstoff	35
b) Reaktivität von 3 gegenüber Tellur.....	35
c) Reaktivität von 3 gegenüber Schwefel und Selen.....	35
d) Umsetzung von LII mit elementaren Chalcogenen.....	39
e) Synthese von 9 und 10 durch Ringerweiterungsreaktion.....	40
f) Synthese von 1,2,4-Trichalcogena-3,5-diborolan-Verbindungen	41
g) Synthese von Dicyano-1,2,4,5-tetrasulfa-3,6-diborinan (15)	43
h) Umsetzung von 3 mit Chalcogeniden	44
i) Umsetzung von LII mit Chalcogeniden	46
j) Photolyse von 17	47
k) Umsetzung von 10 , 11 , 12 und 14 mit Reduktionsmittel	47
Kapitel 3 Darstellung und Reaktivität des Borylanions (19)	49
a) Synthese von Li(thf) ₂ [(cAAC)BH(CN)] (19)	50
b) Synthese von [(cAAC)BH(CN)(AuPPh ₃)] (20).....	53
c) Reaktivität von Li(thf) ₂ [(cAAC)BH(CN)] (19) gegenüber Triorganotetrelchloriden ..	54
i) Versuchte Umsetzung von 19 mit Triphenylmethylderivaten	54
ii) Umsetzung von 19 mit Germyl-, Stannyl- und Plumbyl-derivaten	55
iii) Versuchte Deprotonierung von 22 bzw. 23	57
iv) Umsetzung von 19 mit Silylderivaten zu Verbindung 25 und 26	58

d) Migration des Silylfragments von 25 und 26	59
e) DFT-Rechnungen von 26	61
f) Reaktivität von 26	62
Kapitel 4 Darstellung und Reaktivität von [(cAAC)BH₃] (29)	65
a) Synthese von [(cAAC)BH ₃] (29).....	65
b) Umsetzung von 29 mit Lithiumneopentyl.....	66
c) Synthese von [(cAAC)BH ₂ (Np)] (31)	69
d) Umsetzung von 28 mit sp- und sp ² -Organolithiumverbindungen.....	70
e) Synthese um 34 und 35	72
f) Umsetzung von 29 mit neutralen Lewis-Basen	74
Kapitel 5 Darstellung und Vergleich neuer Diborene	81
a) Synthese der Dihalogenborane	82
b) Synthese und Vergleich der NHC-Boranaddukte 42-50	82
c) Synthese und Untersuchung der Diborene	86
i) Umsetzung von 44 mit KC ₈	87
ii) Synthese der Diborene 51-58	87
iii) NMR-spektroskopischer Vergleich	88
iv) Vergleich der strukturellen Parameter der Diborene.....	88
v) UV-vis-Spektroskopie	91
III Zusammenfassung	93
Kapitel 1 Darstellung und Reaktivität des Cyanoborylens (3)	93
Kapitel 2 Reaktivität von 3 gegenüber Chalcogenen und Chalcogeniden	94
Kapitel 3 Darstellung und Reaktivität des Borylanions (19)	96
Kapitel 4 Darstellung und Reaktivität von [(cAAC)BH₃] (29)	99
Kapitel 5 Darstellung und Vergleich neuer Diborene	101
IV Summary	103
Chapter 1 Synthesis and reactivity of cyanoborylene 3	103
Chapter 2 Reactivity of 3 toward chalcogens and chalcogenides	104
Chapter 3 Synthesis and reactivity of the boryl anion (19)	106
Chapter 4 Synthesis and reactivity of [(cAAC)BH₃] (29)	110
Chapter 5 Synthesis and comparison of new diborenes	111
V Experimenteller Teil	113
Allgemeines	113
Synthese	115
[(cAAC)BH ₂ (CN)] (1).....	115

$[(cAAC)BBR_2(CN)]$ (2)	116
$[(cAAC)B(CN)]_4$ (3)	117
$[(cAAC)B(CN)_3]$ (4)	118
$[(cAAC)B(CN)(IMe^{Me})]$ (5)	119
$[(cAAC)B(CN)(PEt_3)]$ (6)	120
$[(cAAC)B(CN)]_2S_2$ (9)	121
$[(cAAC)B(CN)]_2Se_2$ (10)	122
$[(cAAC)B(CN)]_2Se$ (11)	123
$[(cAAC)B(CN)]_2S$ (12)	124
$[(cAAC)B(CN)]_2S_3$ (13)	125
$[(cAAC)B(CN)]_2Se_3$ (14)	126
$[(cAAC)B(CN)]_2S_4$ (15)	127
$[(cAAC)B(CN)(SePh)_2]$ (16)	128
$[(cAAC)B(CN)(SeMe)_2]$ (17)	129
$[(cAAC)B(CN)(SPh)_2]$ (18)	130
$Li(thf)_2[(cAAC)BH(CN)]$ (19)	131
$[(cAAC)BH(CN)(AuPPh_3)]$ (20)	132
$[(cAAC)BH(CN)(GePh_3)]$ (21)	133
$[(cAAC)BH(CN)(SnMe_3)]$ (22)	134
$[(cAAC)BH(CN)(SnPh_3)]$ (23)	135
$[(cAAC)BH(CN)(PbPh_3)]$ (24)	136
$[(cAAC)BH(CNSiMe_3)]$ (25)	137
$[(cAAC)BH(CNSiPh_3)]$ (26)	139
$[(cAAC)BH(CN)(SiMe_3)]$ (27)	140
$[(cAAC)BH(CN)(SiPh_3)]$ (28)	141
$[(cAAC)BH_3]$ (29)	142
$Li(thf)[(cAAC-H)BH_2(Np)]$ (30)	143
$[(cAAC)BH_2(Np)]$ (31)	144
$Li(thf)_3[(cAAC-H)BH_2(CCPh)]$ (32)	145
$[(cAAC)BH_2(CCPh)]$ (33)	146
$Li[(cAAC-H)BH_2(Mes)]$ (34)	147
$[(cAAC)BH_2(Mes)]$ (35)	148
$[(cAAC-H)BH_2(cAAC)]$ (36)	149
$[(cAAC-H)BH_2(pyr)]$ (37)	150
$Th^{dpa}-SiMe_3$ (38)	151
$Th^{car}-SiMe_3$ (39)	152

Th ^{dpa} -BBr ₂ (40).....	153
Th ^{car} -BBr ₂ (41).....	154
(IMe ^{Me})BCl ₂ Th (42).....	155
(IPr)BCl ₂ Th (43).....	156
(IMes)BCl ₂ Th (44).....	157
(IMe ^{Me})BCl ₂ Th ^{tms} (45).....	158
(IPr)BCl ₂ Th ^{tms} (46).....	159
(IMe)BBr ₂ Th ^{dpa} (47).....	160
(IMe ^{Me})BBr ₂ Th ^{dpa} (48).....	161
(IPr)BBr ₂ Th ^{dpa} (49).....	162
(IMe)BBr ₂ Th ^{car} (50).....	163
[(IMe ^{Me})BTh] ₂ (51).....	164
[(IPr)BTh] ₂ (52).....	165
[(IMe ^{Me})BTh ^{tms}] ₂ (53).....	166
[(IPr)BTh ^{tms}] ₂ (54).....	167
[(IMe)BTh ^{dpa}] ₂ (55).....	168
[(IMe ^{Me})BTh ^{dpa}] ₂ (56).....	169
[(IPr)BTh ^{dpa}] ₂ (57).....	170
[(IMe)BTh ^{car}] ₂ (58).....	171
VI Anhang.....	173
a) Quantenchemische Rechnungen.....	173
b) Festkörper IR-Spektroskopie.....	178
c) UV-vis-Spektroskopie.....	179
d) Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung.....	180
e) Abbildungsverzeichnis nummerierter Verbindungen.....	196
VII Literaturverzeichnis.....	201

I Einleitung

Das Element Bor nimmt mit seiner Stellung im Periodensystem der Elemente einen ganz besonderen Platz ein. Es steht in der Gruppe 13 an erster Stelle und wird als Halbmetall definiert, wohingegen die schwereren Homologen Aluminium, Gallium, Indium und Thallium zu den Metallen zählen. Während von allen Vertretern der Gruppe 13 Kationen der Form $M(III)$ bekannt sind, ist dies bei Bor aufgrund der sehr hohen Ionisierungsenergien nicht der Fall. In der Natur kommt Bor in weit über hundert bekannten Mineralien in Form seiner Oxide, den Boraten, vor. In diesen Verbindungen besitzt das Borzentrum ausschließlich die Oxidationsstufe +3. Diese Oxidationsstufe ist auch in der Forschung die dominierende Oxidationsstufe des Bors, welches hier bevorzugt sp^2 -hybridisiert vorliegt. Bei diesen trigonalplanaren Borspezies handelt es sich deshalb um Elektronenmangelverbindungen.^[1]

Dieses Elektronendefizit kann auf verschiedene Arten kompensiert werden (Abbildung 1).^[2] Eine Möglichkeit hierfür sind π -Rückbindungen ausgehend von nichtbindenden Elektronenpaaren der Substituenten in das leere p_z -Orbital des Bors wie z.B. in BF_3 oder $B(OR)_3$. Besitzen die Substituenten keine freien Elektronenpaare für eine π -Rückbindung, wird der Elektronenmangel des Bors durch Ausbildung von Mehrzentrenbindungen wie in BH_3 entgegengewirkt. Demnach bildet BH_3 mit einem zweiten Molekül das Diboran(6) B_2H_6 mit Zweielektronen-Dreizentren-Bindungen aus, wodurch jedes Boratom formal ein Elektronenoktett besitzt.

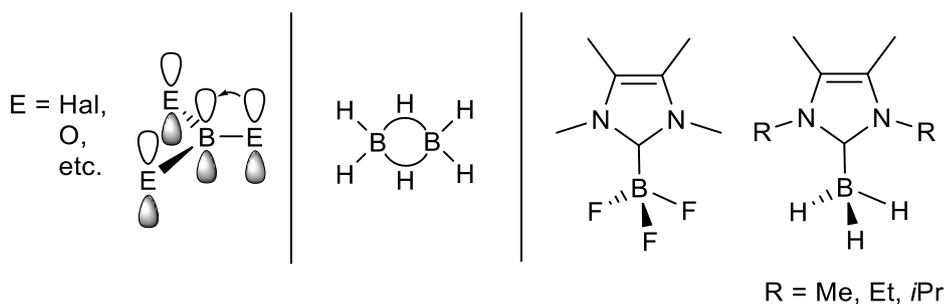


Abbildung 1. Erreichen des Elektronenoktetts am Boratom durch π -Rückbindung (links), Mehrzentrenbindungen (Mitte) oder Koordination von Lewis-Basen wie NHCs (rechts).

Ein Elektronenoktett kann auch durch Lewis-Säure-Lewis-Base-Paarbildung erreicht werden. So führt die Wechselwirkung eines freien Elektronenpaars eines NHCs (N-heterocyclisches Carben) mit dem leeren p_z -Orbital am Borzentrum auch zur elektronischen Absättigung verbunden mit einer Umhybridisierung zu sp^3 .^[3]

In den letzten Jahrzehnten kamen zu den klassischen Borverbindungen weitere Gruppen mit unterschiedlichsten Eigenschaften und bislang unbekanntem Oxidationsstufen hinzu. Hierzu zählen z.B. Diborine^[4] mit der Oxidationsstufe 0, Borylene,^[5] Borylanionen^[6] und Diborene^[4] mit der Oxidationsstufe +1 sowie Diborane^[7] mit der Oxidationsstufe +2.

Diese niedervalenten Borverbindungen erweisen sich als außergewöhnlich reaktiv und zeigen neue, unerwartete Reaktivitäten. Im Folgenden wird ein kleiner Einblick in die Synthese und Reaktivität der Diborene, Borylene und Borylanionen gewährt.

1. Diborene

a) Bor-Bor-Einfachbindungen

Der Weg zu Bor-Bor-Mehrfachbindungen begann vor knapp einhundert Jahren mit der Entdeckung der ersten elektronenpräzisen Bor-Bor-Einfachbindung (Stock 1925) im Rahmen von Studien zum Verhalten von BCl_3 im Lichtbogen zwischen einer Zink-Anode und einer Aluminium-Kathode unter Stickstoffatmosphäre bei tiefen Temperaturen. Hierbei konnte eine Reduktion von BCl_3 unter Kupplung zu B_2Cl_4 beobachtet werden, wobei die Ausbeuten äußerst gering waren ($< 1\%$).^[8] Die Synthese von B_2Cl_4 konnte jedoch 1949 von Schlesinger erheblich verbessert werden. Durch eine Glimmentladung zwischen Quecksilberelektroden war B_2Cl_4 im Grammasstab in 50%iger Ausbeute zugänglich.^[9]

Die Synthese des ersten luftstabilen Diborans(4), $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$, gelang Brotherton *et al.* im Jahre 1960 durch reduktive Kupplung von $\text{B}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}$ mit elementarem Natrium. Die hohe Stabilität dieser Verbindung ist unter anderem auf die π -Donorstabilisierung zum Borzentrum durch die Stickstoffsubstituenten zurückzuführen. $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ stellt eine der wichtigsten Ausgangsverbindungen für die Synthese weiterer Diborane dar.^[10]

b) Bor-Bor-Mehrfachbindungen

Im Gegensatz zu seinem direkten Nachbarn im Periodensystem der Elemente, dem Kohlenstoff, von dem eine Vielzahl homonuklearer Mehrfachbindungssysteme bekannt sind, sind Bor-Bor-Mehrfachbindungen eher selten. Die ersten Verbindungen mit einer höheren Bor-Bor-Bindungsordnung wurden 1981 von Berndt *et al.* beschrieben. Diese konnten die Monoradikalanionen **I-III** (Abbildung 2) durch Einelektronenreduktion der entsprechenden Diborane(4) mit Lithium generieren und mit Hilfe von EPR-Spektroskopie nachweisen.^[11]

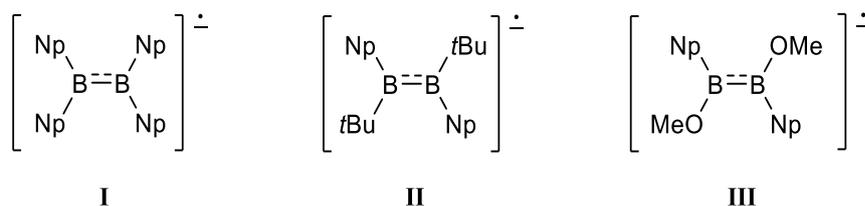
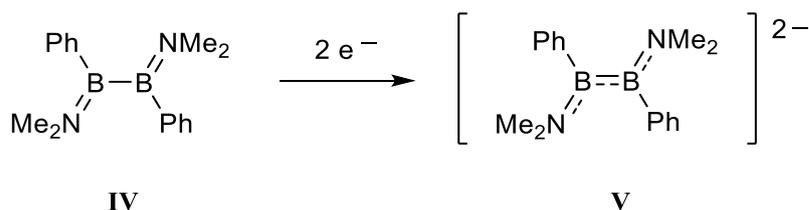


Abbildung 2. Monoradikalanionen **I**, **II** und **III** von Berndt *et al.*

Der erste strukturelle Nachweis einer Bor-Bor-Mehrfachbindung gelang der Arbeitsgruppe um Power im Jahre 1992. Durch Zweielektronenreduktion von **IV** mit elementarem Lithium in Diethylether konnte hierbei das Dianion **V** synthetisiert (Schema 1) und strukturell im Festkörper charakterisiert werden. Die Bor-Bor-Bindungslänge von **V** (1.623(8) Å) ist im Vergleich zu **IV** (1.714(4) Å) erwartungsgemäß signifikant verkürzt, was den Mehrfachbindungscharakter von **V** belegt.^[12]

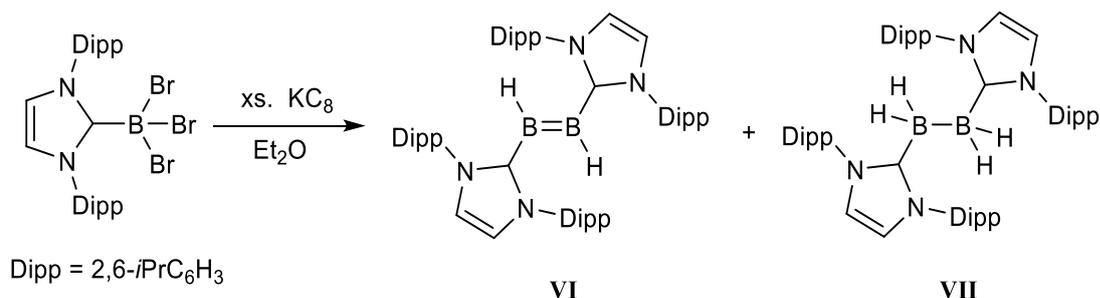


Schema 1. Reduktion von **IV** zu **V**.

Die Synthese der ersten neutralen Bor-Bor-Mehrfachbindung gelang 1995 Knight *et al.* mit dem EPR-spektroskopischen Nachweis von H–B=B–H in einer Argonmatrix bei 4 K. Eine Isolierung von H–B=B–H war nicht möglich.^[13]

Im Jahre 2002 gelang es Zhou *et al.* OC→B≡B←CO IR-spektroskopisch in einer Matrix bei 8 K nachzuweisen.^[14]

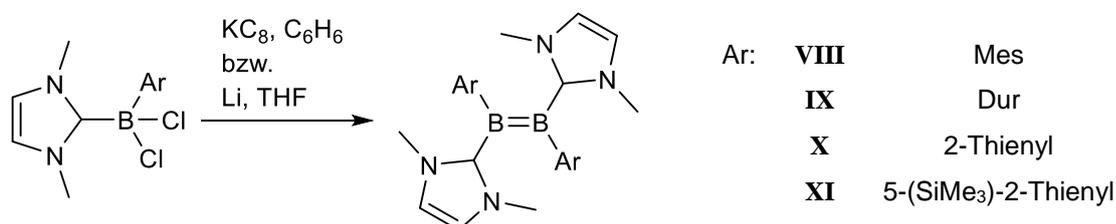
Das erste neutrale, bei Raumtemperatur stabile, Diboren konnte 2006 von Robinson verwirklicht werden (Schema 2).



Schema 2. Synthese des ersten bei Raumtemperatur stabilen neutralen Diborens **VI**.

Durch Reduktion des NHC-stabilisierten BBr₃-Addukts [(IDipp)BBr₃] konnte das Diboren **VI** mit 12% Ausbeute isoliert werden. Wohingegen als Hauptprodukt dieser Reaktion das Tetrahydrodiboran(6) **VII** gebildet wurde. Die borgebundenen Wasserstoffatome von **VI** und **VII** entstammen höchstwahrscheinlich einer Wasserstoffabstraktion vom Lösungsmittel Diethylether durch die im Laufe der Reduktion entstehenden Borylradikale.^[15]

Im Gegensatz zu dieser unselektiven Reaktion gelang es Braunschweig *et al.* 2012^[16] bzw. 2014,^[17] NHC-stabilisierte Aryl- und Heteroarylborane durch reduktive Kupplung selektiv zu den entsprechenden Diborenen in hohen Ausbeuten (67-89%) umzusetzen (Schema 3).

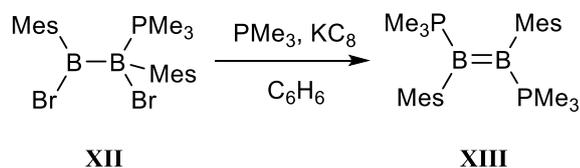


Schema 3. Selektive Synthese von 1,2-Diaryl- und 1,2-Heteroaryldiborenen.

Ein bemerkenswerter Unterschied zwischen den Diaryldiborenen **VIII** und **IX** und den Diheteroaryldiborenen **X** und **XI** besteht darin, dass die Thienylringe in **X** und **XI** in der [$>B=B<$]-Ebene liegen, während die Mesityl- bzw. Durylgruppen aus dieser Ebene gedreht sind. Daraus resultiert eine verstärkte π -Konjugation zwischen den heteroaromatischen Substituenten und der B=B-Bindung, was die Reaktivität der Diborene beeinflusst.

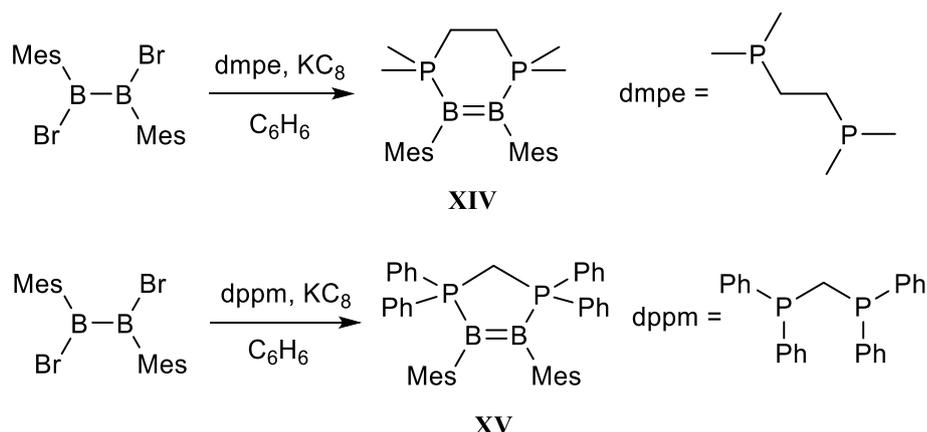
Neben der Verwendung von NHCs als Lewis-Base konnte Braunschweig *et al.* auch ein phosphanstabiliertes Diboren generieren. Während eine reduktive Kupplung von phosphanstabilierten Monoboranen nicht gelang, lieferte die Reduktion des

monophosphanstabilisierten sp^2 - sp^3 -Diborans **XII** mit KC_8 in Gegenwart eines leichten Überschusses an Phosphan das gewünschte Diboren **XIII** (Schema 4).^[18]



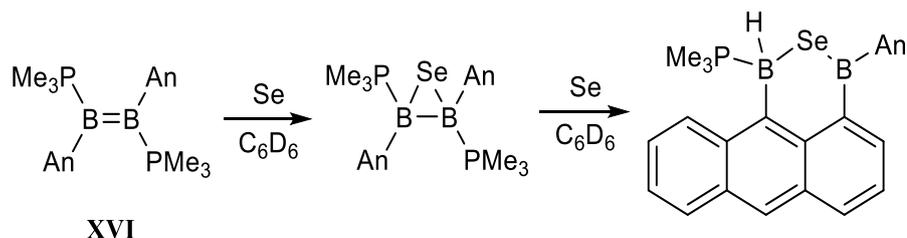
Schema 4. Synthese des ersten phosphanstabilisierten Diborens **XIII**.

Durch Einsatz der chelatisierenden Diphosphane 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan (dmpe) und Bis(diphenylphosphino)methan (dppm) konnten zudem die ersten beiden *cis*-konfigurierten Diborene **XIV** und **XV** dargestellt werden (Schema 5).^[18]



Schema 5. Synthese der ersten *cis*-konfigurierten Diborene **XIV** und **XV**.

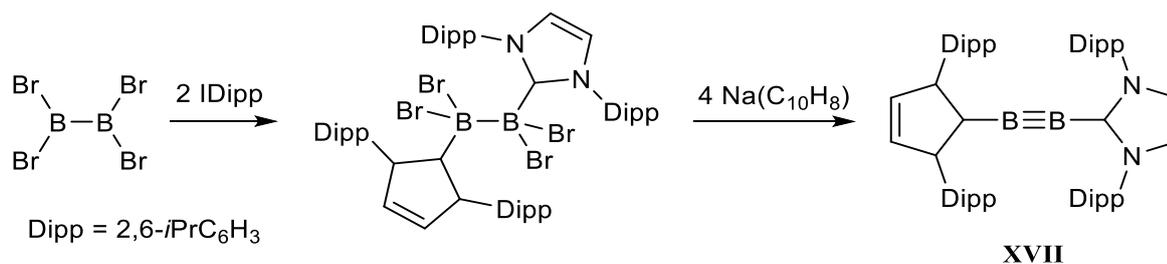
Ein weiteres sehr interessantes *trans*-konfiguriertes Diboren (**XVI**) wurde 2017 ebenfalls von Braunschweig *et al.* synthetisiert. **XVI** zeigt den bislang kleinsten HOMO-LUMO-Abstand (1.57 eV) aller bekannten Diborene. Dieser resultiert, wie aus der Molekülstruktur im Festkörper ersichtlich ist, aus der parallelen Anordnung der zwei Anthracenylliganden, wobei ihre π -(C14)-Systeme nahezu orthogonal zur zentralen π -(B=B)-Einheit stehen. Durch diese elektronische Entkopplung kommt es zu einer Interkalation der Diboren- und Anthracen-Grenzorbitale, welche zu diesem außergewöhnlich kleinen HOMO-LUMO-Abstand führt. Diese besonderen Eigenschaften bedingen auch die Reaktivitäten von **XVI** (Schema 6).



Schema 6. Reaktion des Diborens **XVI** mit elementarem Selen.

Wie bereits erwähnt, konnte $\text{OC}\rightarrow\text{B}\equiv\text{B}\leftarrow\text{CO}$ IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Nachfolgende DFT-Rechnungen (DFT = Dichtefunktionaltheorie) aus den Arbeitskreisen Mavridis (2004)^[19] und Frenking (2009)^[20] schreiben den linearen Verbindungen des Typs $\text{L}\rightarrow\text{B}\equiv\text{B}\leftarrow\text{L}$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{CS}, \text{N}_2, \text{BO}^-, \text{Edelgase}$) mit B-B-Dreifachbindungen zudem eine gewisse Stabilität zu. Ein experimenteller Zugang zu derartigen Diborinen wurde 2012 von Braunschweig *et al.* entdeckt.

Durch Einsatz von B_2Br_4 mit einer bereits geknüpften B–B-Bindung konnten hierbei Nebenreaktionen bei der problematischen B–B-Bindungsknüpfung effektiv verhindert werden. Durch Reduktion des Addukts $\text{IDipp}\rightarrow\text{B}_2\text{Br}_4\leftarrow\text{IDipp}$ mit vier äquivalenten Natriumnaphthalid gelang die Isolierung des ersten raumtemperaturstabilen Diborins [$\text{IDipp}\rightarrow\text{B}\equiv\text{B}\leftarrow\text{IDipp}$] (**XVII**) in 57% Ausbeute (Schema 7). **XVII** weist die bislang kürzeste B-B-Bindungslänge auf (1.449(3) Å).^[21]



Schema 7. Synthese des ersten Diborins **XVII**.

2. Reaktivität von Diborenen

Die Reaktivität der Diborene wird entscheidend von der energetischen Lage der Grenzorbitale beeinflusst. So weisen Diborene im Vergleich zu Ethen erheblich kleinere HOMO-LUMO-Abstände (eV) auf und zeichnen sich durch ein energetisch sehr hoch liegendes HOMO aus (Abbildung 3). Durch die relativ hohe Lage des HOMOs sollten Diborene eine vielseitige Reaktivität zeigen. Der Vergleich ausgewählter Diborene untereinander zeigt zudem, dass die Wahl der Substituenten sowie der Liganden einen entscheidenden Einfluss auf die Lage des HOMOs und somit auf die Reaktivität hat.

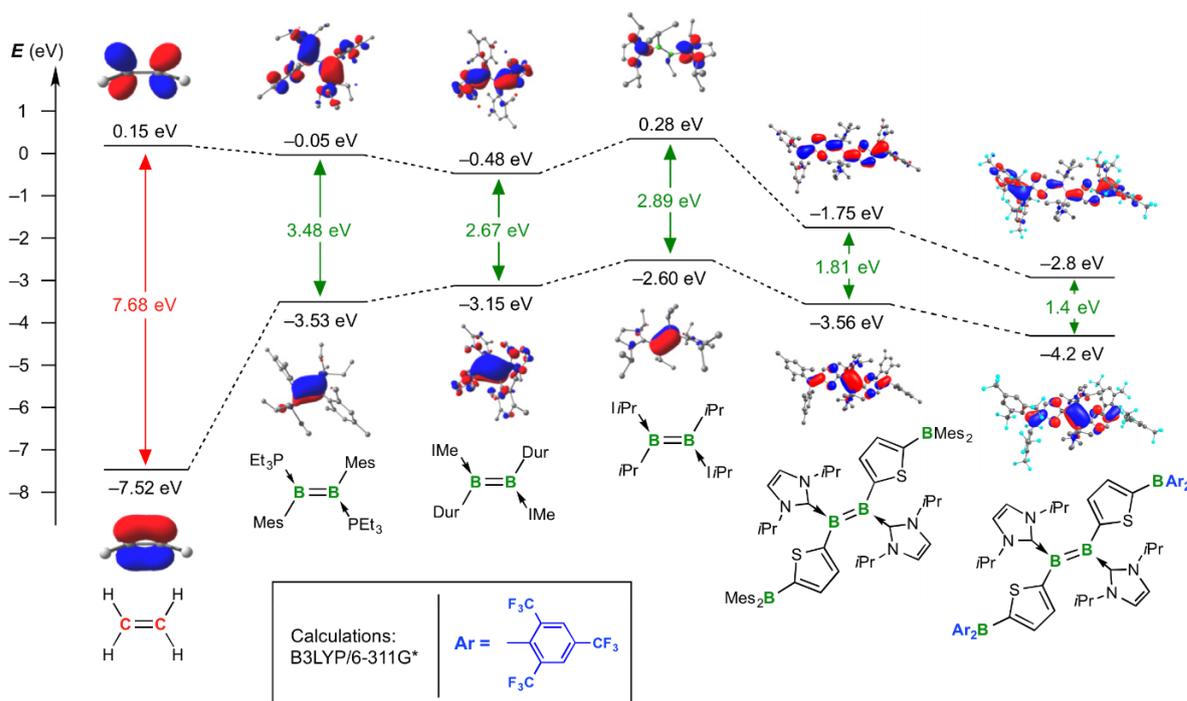
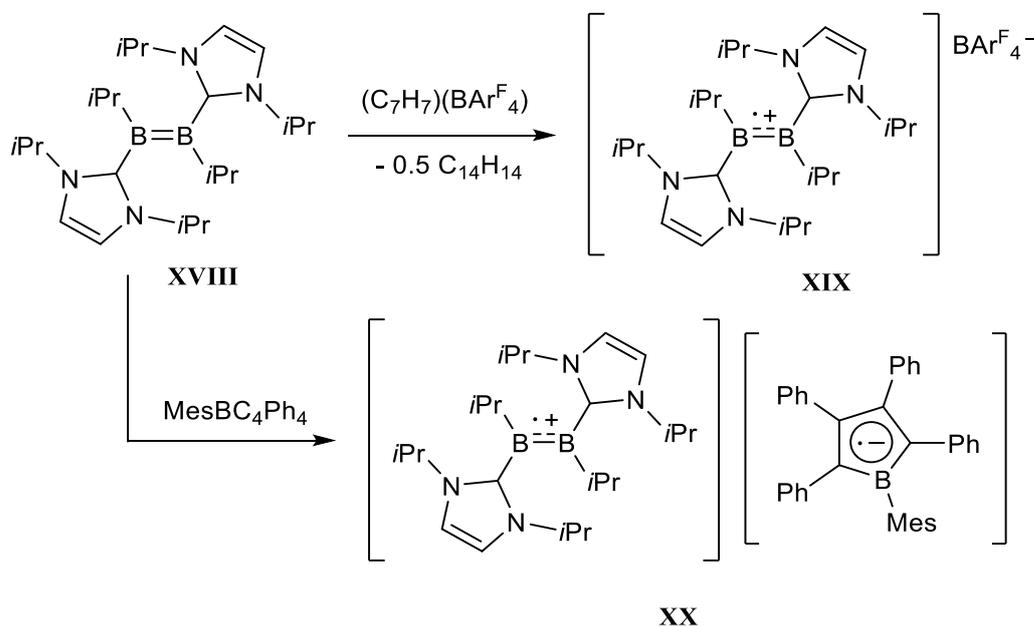


Abbildung 3. Vergleich der relativen HOMO-LUMO-Abstände von ausgewählten Diborenen und Ethen (Rechnung von Dr. M. A. Celik).

a) Redoxchemie

Die Diborene können durch ihre sehr hohe Elektronendichte an einem relativ elektropositiven Element als Reduktionsmittel angesehen werden. Cyclovoltammetrische Messungen an dem *iso*Propyl-substituierten Diboren **XVIII** [$E_{1/2} = -1.95$ V] belegen hierbei das hohe Reduktionspotential, welches sich in einer Reaktivität von **XVIII** widerspiegelt. So führt die Umsetzung von **XVIII** mit $(\text{C}_7\text{H}_7)(\text{BAr}^{\text{F}_4})$ ($\text{BAr}^{\text{F}_4} = \text{Tetrakis}(3,5\text{-bis}(\text{trifluormethyl})\text{phenyl})\text{borat}$) erwartungsgemäß zum Radikalkation **XIX**. Zudem ist **XVIII**

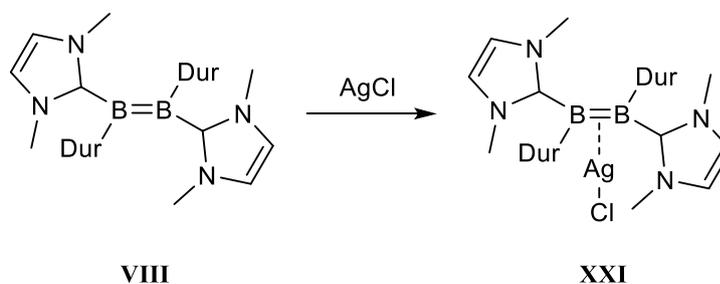
zur Reduktion des Borols $\text{MesBC}_4\text{Ph}_4$ [$E_{1/2} = -1.69 \text{ V}$] befähigt, wobei erstmals ein borzentriertes Radikalkation-Radikalanion-Paar (**XX**) isoliert werden konnte (Schema 8).^[22]



Schema 8. Redoxchemie des Diborens **XVIII**.

b) Koordinationschemie

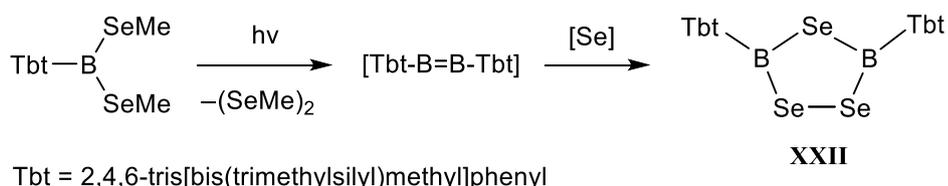
Theoretischen Rechnungen an Diborenen zufolge besitzt das HOMO π -Charakter und ist zwischen den zwei Boratomen lokalisiert, wodurch die B=B-Bindung nukleophil wird. Braunschweig *et al.* konnten 2012 erstmals eine Koordination einer B=B-Bindung an ein Übergangsmetall verwirklichen. Das IMe-stabilisierte Diboren **VIII** wurde hierbei mit AgCl bei Raumtemperatur zum side-on-kordinierten Silberkomplex **XXI** umgesetzt (Schema 9).^[16]



Schema 9. Side-on-Koordination der B=B-Doppelbindung von **VIII** an AgCl.

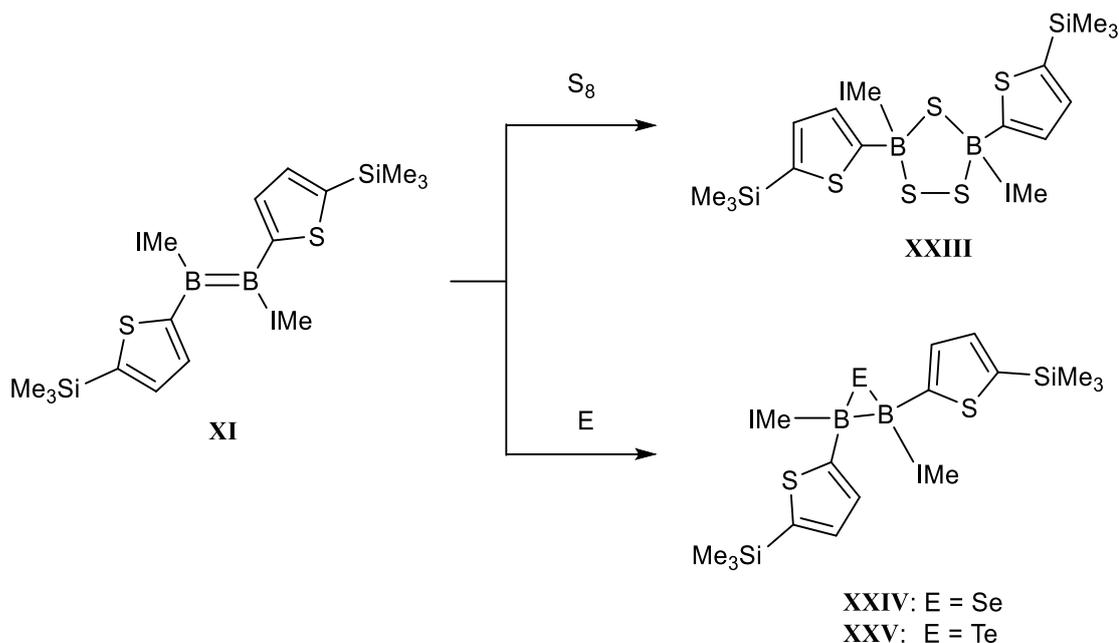
c) Reaktionen mit elementaren Chalkogenen

1999 berichteten Tokitoh *et al.* von der photolytisch-induzierten Reaktion des sterisch gehinderten Borans [(Tbt)B(SeMe)₂] (Tbt = 2,4,6-Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl), welches über eine hypothetische Diborenzwischenstufe in einen B₂Se₃-Heterocyclus (**XXII**) übergeht (Schema 10).^[23]



Schema 10. Photolytisch-induzierte Umsetzung von [(Tbt)B(SeMe)₂] mit Se.

Während B–B-Mehrfachbindungen mit Sauerstoff in der Regel unselektive Reaktionen eingehen, demonstrierte Braunschweig *et al.* die selektive Insertion von elementarem Schwefel in die B–B-Mehrfachbindung des Diborens **XI** (Schema 11).^[24] Diese Reaktion entspricht hierbei einer 4-Elektronen-Oxidation des Diborens und bestätigt somit den von Tokitoh postulierten Mechanismus. Die Reaktion des Diborens **XI** mit einem Überschuss Selen bzw. Tellur war in beiden Fällen lediglich mit einer 2-Elektronen-Oxidation unter Bildung dreigliedriger B₂E-Heterocyclen (**XXIV** und **XXV**) verbunden (Schema 11).^[25]



Schema 11. Insertion von elementaren Chalkogenen in die Bor-Bor-Mehrfachbindung.

2. Borylene

Aufgrund seiner isoelektronischen und isosteren Verwandtschaft zu N_2 und CO gibt es schon seit Jahrzehnten ein wissenschaftliches Interesse an der Synthese und Reaktivität von Borylenen. Während N_2 und CO unter Normalbedingungen stabil sind, konnte die Existenz von Borylenspezies lange Zeit nur durch Abfangreaktionen belegt werden. Freie, monomere Borylene waren hingegen lange unbekannt.^[26]

Erst 1995^[27] bzw. 1998^[28] lieferte Braunschweig *et al.* den strukturellen Nachweis eines Borylen-Fragments in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls und zwar in verbrückender **XXVI** bzw. terminaler Stellung **XXVII** (Abbildung 4).

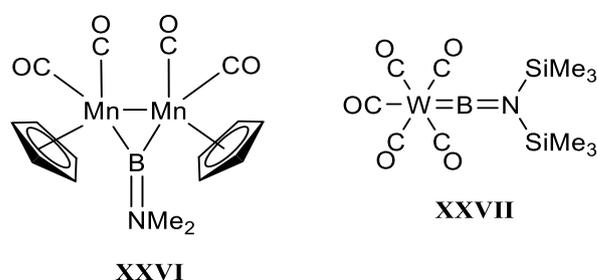


Abbildung 4. Die ersten strukturell charakterisierten verbrückenden- (**XXVI**) bzw. terminalen Borylene (**XXVII**).

Theoretische Studien zeigten zudem das die LUMOs von BF bzw. BNH_2 im Vergleich zu den isoelektronischen Molekülen N_2 und CO eine vergleichbare energetische Lage besitzen während die HOMOs deutlich höher liegen (Abbildung 5).^[29]

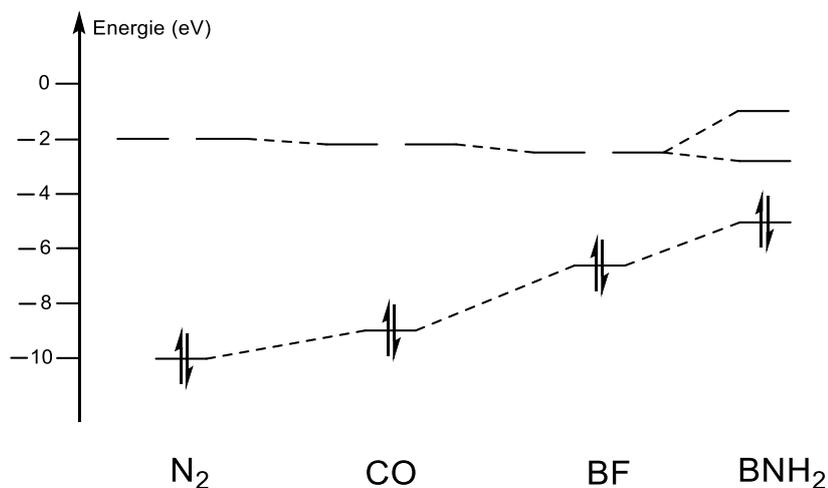


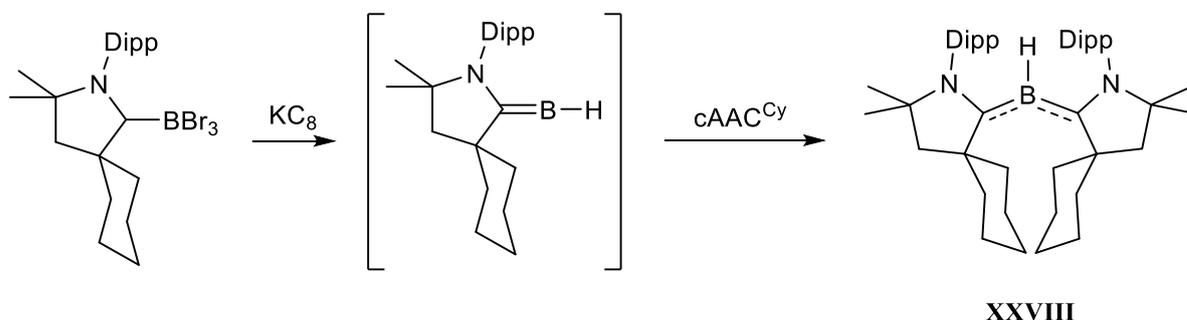
Abbildung 5. Grenzorbinalenergien (in eV) von N_2 , CO , BF und BNH_2 .^[29]

Die energetische Lage der Grenzorbitale deutet somit darauf hin, dass Borylene vergleichbare π -Akzeptoreigenschaften sowie deutlich bessere σ -Donoreigenschaften aufweisen wie N_2 und CO, was Borylene zu äußerst interessanten Liganden macht.

In den letzten 20 Jahren wurden daraufhin verschiedene experimentelle Ansätze zur Erzeugung von metallgebundenen Borylenen in verbrückender oder terminaler Stellung etabliert.^[5]

Das erste metallfreie Borylen **XXVIII** wurde hingegen erst vor kurzem von Bertrand *et al.* realisiert (Schema 12).^[30]

Die Stabilität dieses dreifach-koodinierten, B–H-Borylens kann hierbei auf die starken π -Akzeptoreigenschaften der zwei cAAC^{Cy}-Liganden (cyclisches (Alkyl)(amino)carben) zurückgeführt werden, welche eine Delokalisierung der Elektronen des gefüllten π -Orbitals am Borzentrum ermöglichen.^[31]



Schema 12. Synthese des ersten dreifach-koodinierten, monomeren Borylens **XXVIII**.

Seitdem wurde nur über eine geringe Anzahl weiterer metallfreier Borylene berichtet, welche auch über einen metallfreien Syntheseweg erhalten wurden. Hierzu zählen die ebenfalls dreifach-koodinierten Borylene **XXIX**, **XXX**,^[32] und **XXXI**,^[33] welche ebenfalls durch neutrale π -Akzeptorliganden stabilisiert werden sowie ein bislang einzigartiges, zweifach-koodiniertes Borylen **XXXII**,^[34] dessen Stabilität ebenfalls auf eine π -Elektronendelokalisierung sowohl zum cAAC^{Cy}, als auch zum Amidliganden zurückzuführen ist (Abbildung 6).

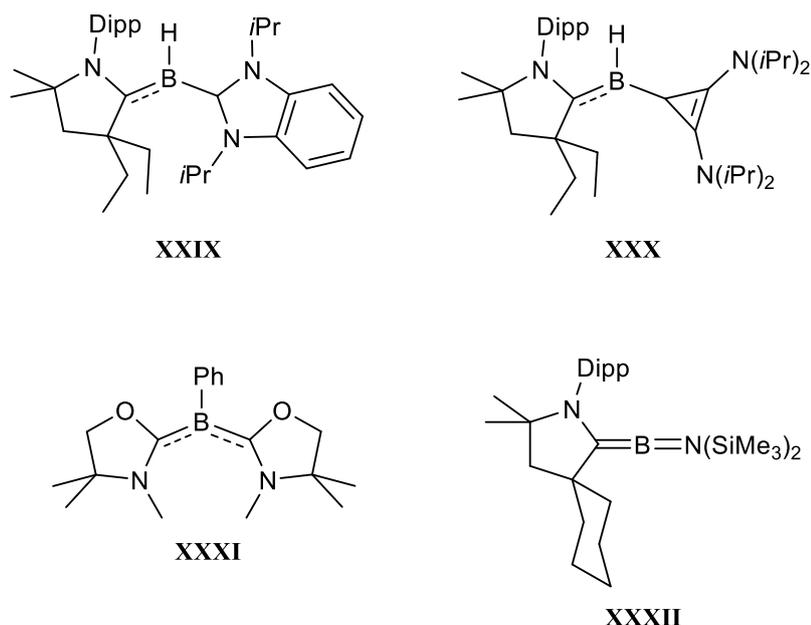
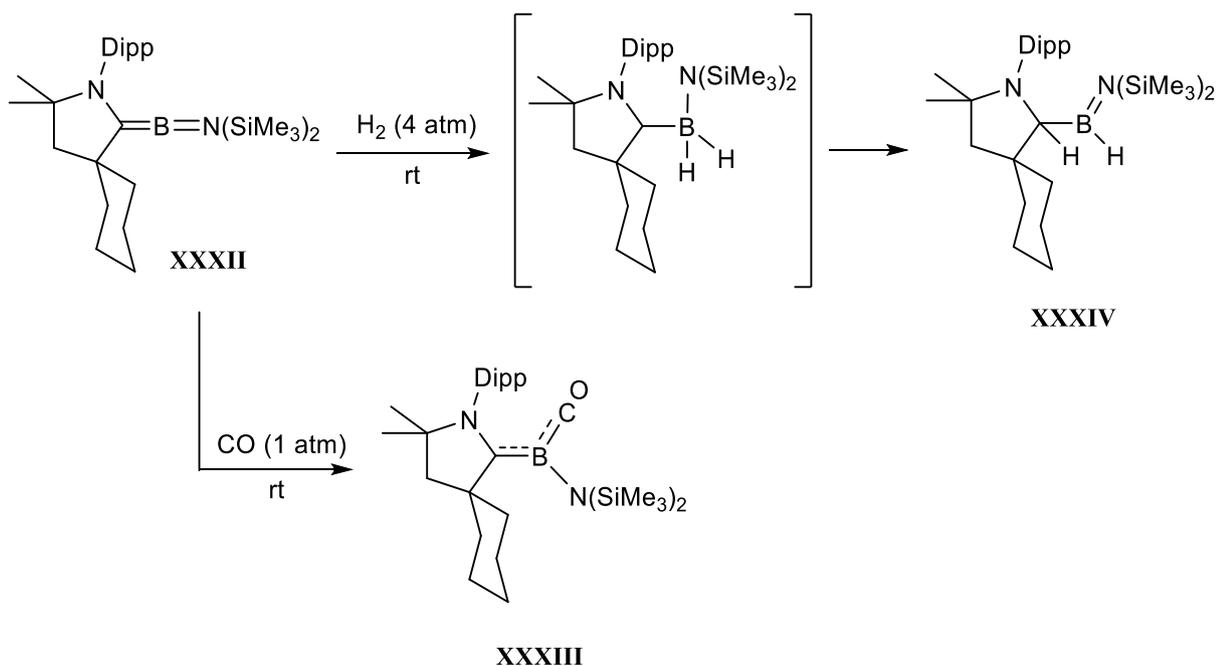


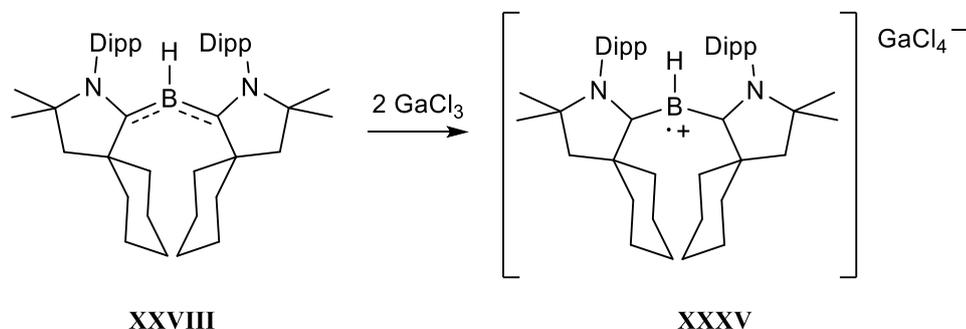
Abbildung 6. Auswahl an metallfreien zwei- bzw. dreifach-koordinierten Borylenen.

Wie bereits erwähnt, sollten Borylene aufgrund ihrer speziellen elektronischen Eigenschaften interessante Reaktivitäten zeigen. Zum Einen sollte das tief-liegende LUMO eine Reaktion mit Lewisbasen unter Bildung von Lewis-Säure-Lewis-Base-Paaren ermöglichen, was 2014 von Bertrand *et al.* durch die Reaktivität des Borylens **XXXII** gegenüber CO unter Bildung des gemischten cAAC^{Cy}-CO-Borylens **XXXIII** bestätigt wurde. Eine weitere interessante Reaktivität wurde bei der Umsetzung mit H₂ beobachtet, wodurch das Boran **XXXIV** erhalten wurde (Schema 13).^[34]



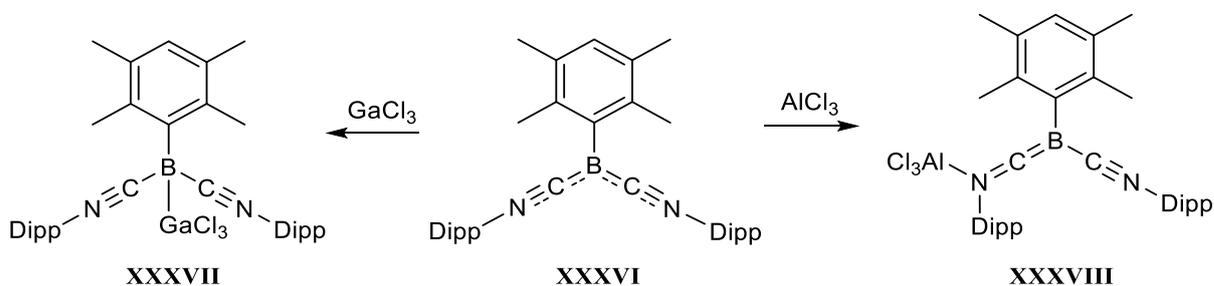
Schema 13. Reaktion des Borylens **XXXII** mit CO bzw. mit H₂.

Des Weiteren konnte Bertrand *et al.* bereits 2011 zeigen, dass das Borylen **XXVIII**, reduziert werden kann, wodurch erstmals ein Bor-Radikalkation **XXXV** strukturell charakterisiert werden konnte (Schema 14).^[30]



Schema 14. Oxidation vom Borylen **XXVIII** zum Bor-Radikalkation **XXXV**.

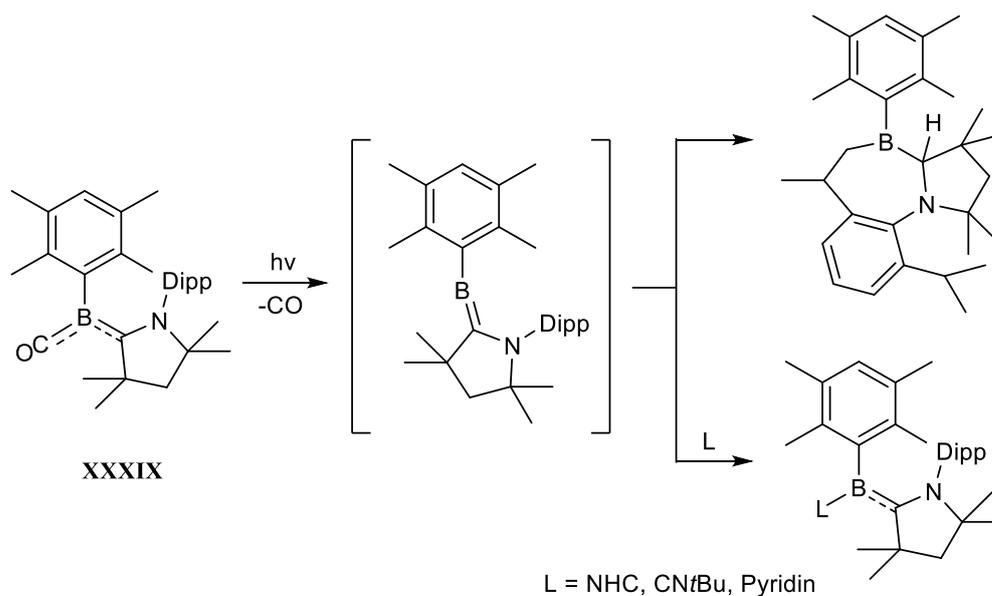
Eine weitere Reaktivität wurde 2016^[35] von Braunschweig *et al.* vorgestellt. Das Isonitril-stabilisierte Borylen **XXXVI** wurde hier mit GaCl_3 und AlCl_3 umgesetzt, wobei zwei völlig unterschiedliche Produkte resultierten (Schema 15).



Schema 15. Umsetzung des Borylens **XXXVI** mit GaCl_3 bzw. AlCl_3 .

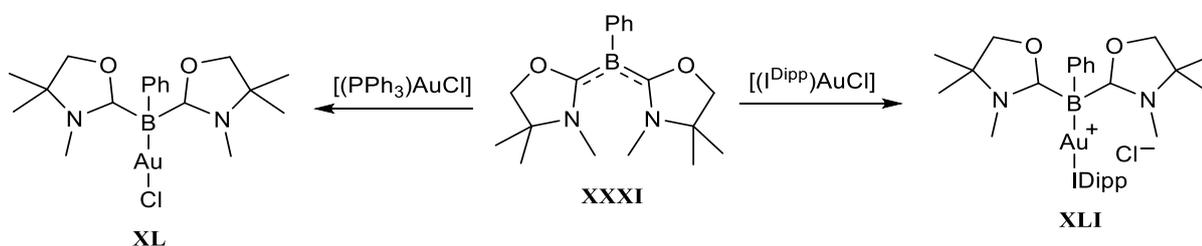
Die Umsetzung mit GaCl_3 lieferte hierbei das entsprechende Borylenaddukt **XXXVII**, während bei der Umsetzung mit AlCl_3 eine Koordination an dem härteren Stickstoff erfolgte (**XXXVIII**).

Eine weitere elegante Strategie zur Synthese gemischt-basenstabilisierter Borylene wurde erst kürzlich von Braunschweig *et al.* entwickelt. So konnte der CO-Ligand des Borylens **XXXIX** unter photolytischen Bedingungen gegen eine Reihe weiterer Lewis-Basen ausgetauscht werden. In Abwesenheit einer weiteren Lewis-Base wurde hingegen eine C–H-Aktivierung am verbleibenden cAAC-Liganden beobachtet (Schema 16).^[36]



Schema 16. Synthese neuartiger doppelt-basenstabilisierter Borylene.

Einblicke in die relative Donorstärke eines Borylens gewährten Kinjo *et al.* 2015. Hierbei lieferte die Umsetzung von basenstabilisierten AuCl -Komplexen mit dem Borylen **XXXI** je nach Natur der Base zwei unterschiedliche Produkte (Schema 17).^[37]

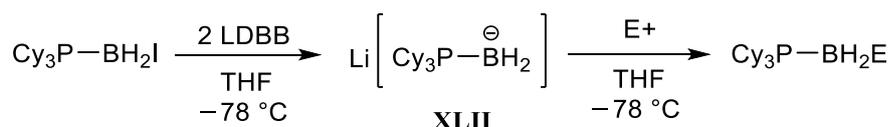


Schema 17. Umsetzung des Borylens **XXXI** mit basenstabilisierten AuCl -Komplexen.

Während bei Umsetzung mit $[(\text{PPh}_3)\text{AuCl}]$ der Phosphanligand durch das Borylen ersetzt wird, führt die Umsetzung mit $[(\text{IDipp})\text{AuCl}]$ zu dem doppelt basenstabilisierten Goldkation **XLI**.

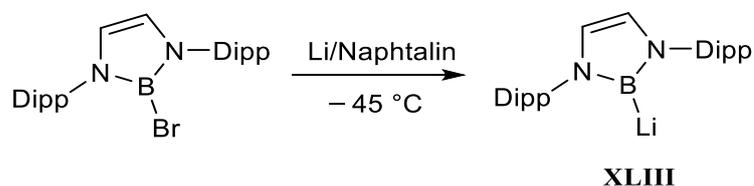
3. Borylanionen

Dreifach-koordinierte Borverbindungen weisen meist eine sp^2 -Hybridisierung auf, besitzen ein freies p-Orbital und sind demnach elektrophil. Aus diesem Grund konnte lange kein nukleophiles Borylanion realisiert werden. Erstmals wurde über die Synthese eines Borylanions 1994 von Imamoto *et al.* berichtet, wobei das Borylanion **XLII** in situ generiert und durch Abfangreaktionen nachgewiesen werden konnte (Schema 18).^[38]



Schema 18. Synthese und Reaktivität des Borylanions **XLII**.

Die Isolierung des ersten nukleophilen Borylanions **XLIII** wurde hingegen erst 2006 durch Yamashita und Nozaki *et al.* verwirklicht (Schema 19).^[39]



Schema 19. Synthese des nukleophilen Borylanions **XLIII**.

In den folgenden Jahren wurde eine Reihe verwandter Spezies dargestellt (Abbildung 7), sowie die Reaktivität von **XLIII** im Detail untersucht (Schema 20).^[40]

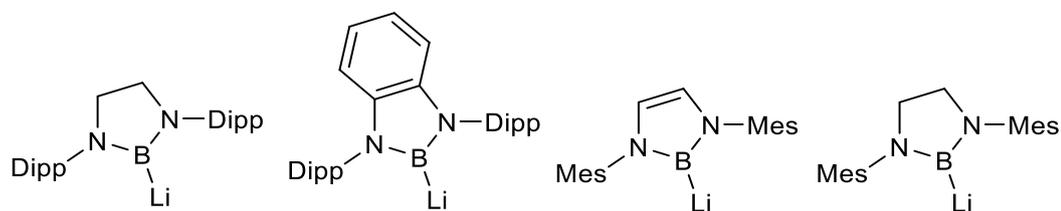
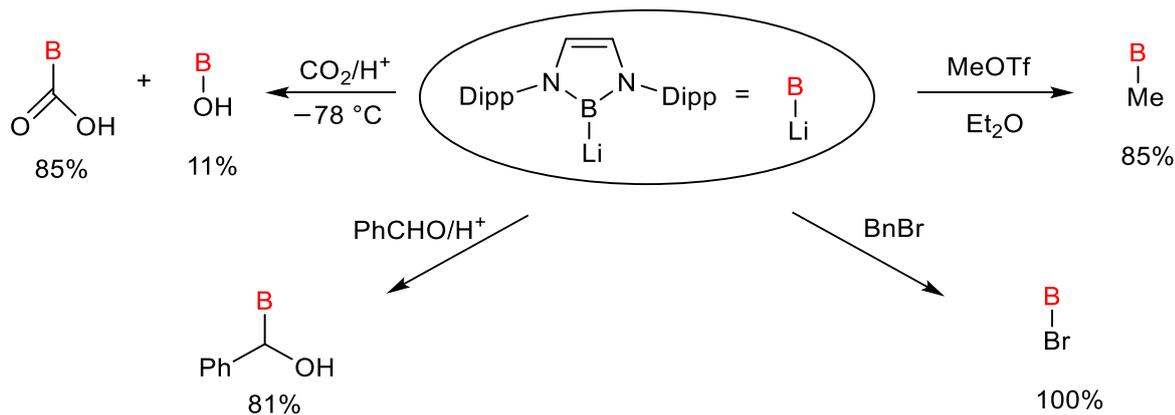


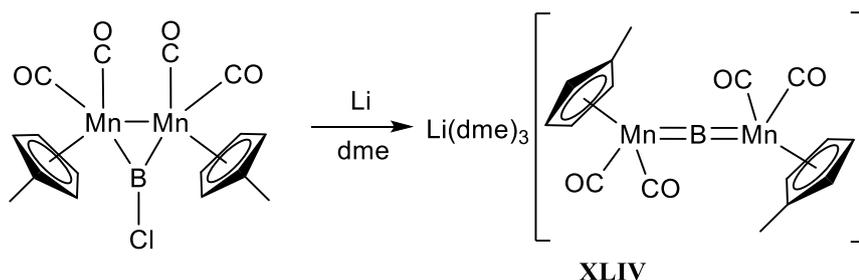
Abbildung 7. Ausgewählte Borylanionen.

Einleitung



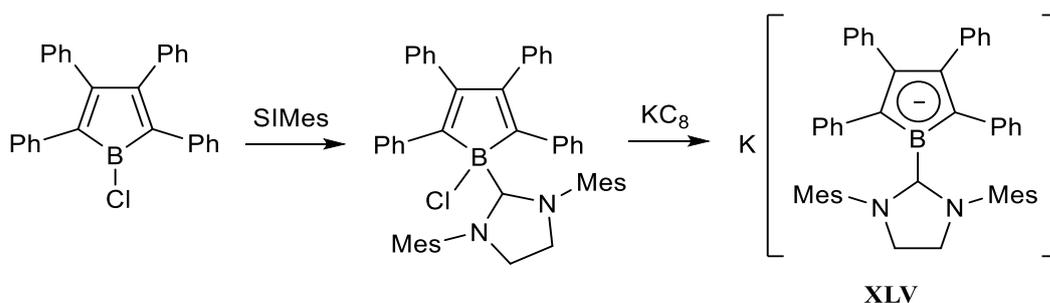
Schema 20. Ausgewählte Reaktionen des Borylanions **XLIII**.

Auch der Arbeitsgruppe von Braunschweig gelang nachfolgend die Synthese verschiedener Borylanionen. So wurde 2008 um die Reduktion eines Borylens unter Bildung eines Borylanions **XLIV** mit zweifach-metallkoordiniertem Borzentrum berichtet (Schema 21).^[41]



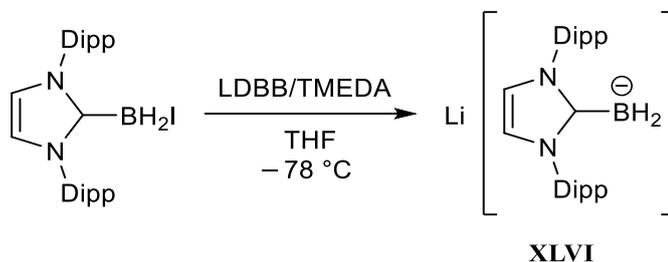
Schema 21: Synthese des ersten zweifachmetallkoordinierten Borylanions **XLIV**.

Zwei Jahre später konnte zudem das Borolanion **XLV** mit einem nukleophilen Borzentrum durch Reduktion des entsprechenden NHC-stabilisierten Chlorborols dargestellt werden (Schema 22).^[42]



Schema 22: Reduktion des NHC-stabilisierten Chlorborols zum Borolanion **XLV**.

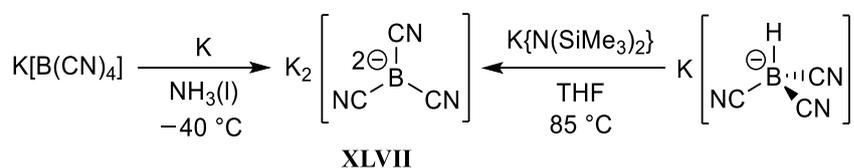
2010 gelang es Curran *et al.* das NHC-stabilisierte Borylanion **XLVI** in situ zu generieren (Schema 23) und über Abfangreaktion mit Elektrophilen nachzuweisen. Eine Isolierung dieses Borylanions gelang aufgrund der hohen Labilität jedoch nicht.^[43]



Schema 23: In situ Synthese des NHC-stabilisierten Borylanions **XLVI**.

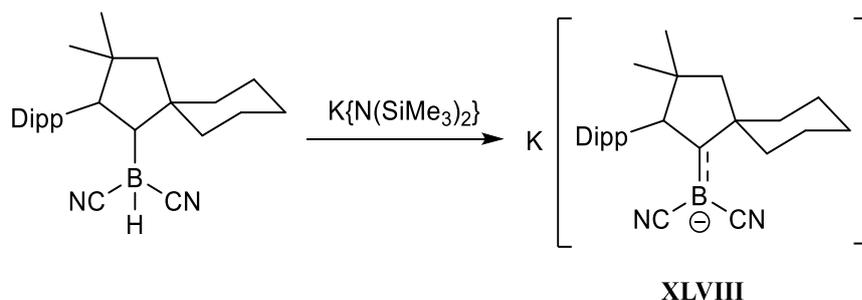
Das erste, vollständig charakterisierte, dreifachkoordinierte Bordinanion **XLVII** wurde von Willner *et al.* durch Reduktion realisiert (Schema 24).^[44]

Ein alternativer Zugang zum Dianion **XLVII** wurde von der Arbeitsgruppe um Finze entwickelt, wodurch das Dianion **XLVII** durch Deprotonierung von $\text{K}[\text{HB}(\text{CN})_3]$ in exzellenten Ausbeuten zugänglich gemacht werden konnte (Schema 24).^[6a, 6b]



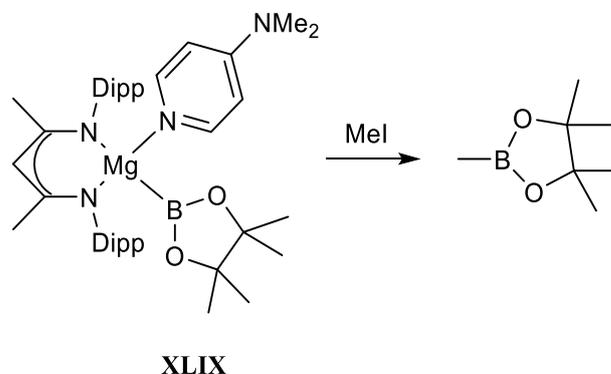
Schema 24: Darstellung des Dianions **XLVII** durch Willner (links) bzw. Finze (rechts).

Ein ähnlicher Ansatz wurde bereits 2013 von Bertrand *et al.* für die Synthese des Borylanions **XLVIII** verwendet (Schema 25).^[45]



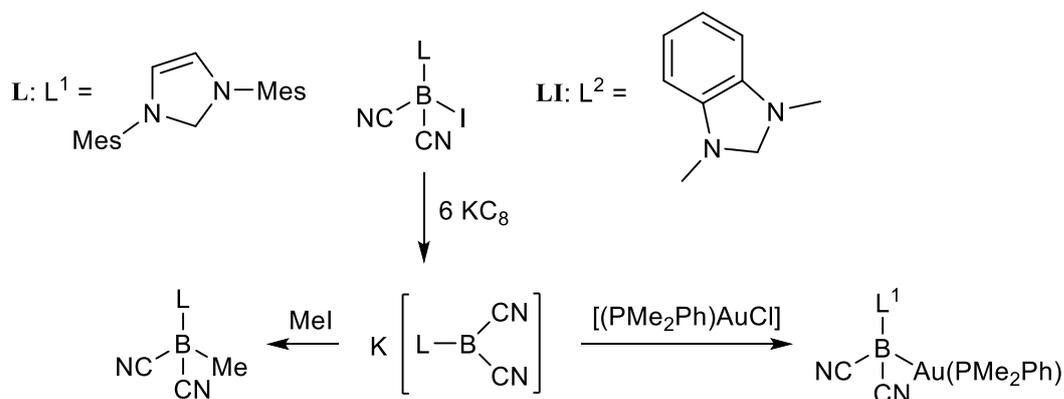
Schema 25: Darstellung des cAAC^{Cy}-stabilisierten Dicyanoborylanions **XLVIII**.

Von einem weiteren Vertreter der Borylanionen berichteten Hill *et al.* 2017, welche die Verbindung **XLIX** erfolgreich darstellen und den nukleophilen Charakter des Borzentrums durch eine Folgereaktion nachweisen konnten (Schema 26).^[46]



Schema 26: Nukleophile Reaktivität des Borylanions **XLIX** von Hill *et al.*

Ebenfalls 2017 wurde dann die Serie der cyanosubstituierten Borylanionen von Frank *et al.* um zwei weitere Vertreter ergänzt. Die Substitutionsmuster ähneln dem des Borylanions **XLVIII** während der experimentelle Zugang dem von **XLV** von Braunschweig bzw. **XLVI** von Curran ähnelt (Schema 27). Des Weiteren zeigen die Borylanionen **L** und **LI** vergleichbare Reaktivitäten wie das Borylanion **XLVIII** (Schema 27).^[47]



Schema 27: Synthese und Reaktivität der Borylanionen **L** und **LI**.

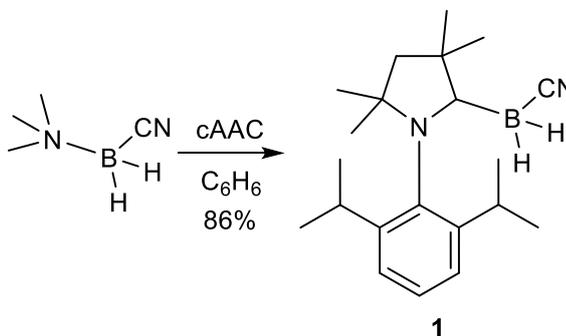
II Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 1 Darstellung und Reaktivität des Cyanoborylens (3)

Angeregt durch die Isolierung des stabilen Dicyanoborylanions **XLVIII** von Bertrand,^[45] lag die Überlegung nahe, dass durch Reduktion eines cAAC-stabilisierten Monocyanodihalogenborans ein stabiles Borylen zugänglich sein könnte. Der Cyanoligand könnte hierbei sowohl als anionischer, elektronenziehender Ligand, als auch als stabilisierende Lewis-Base für eine benachbarte Boryleneinheit fungieren. Auf diese Weise sind somit je nach Anordnung oligomere bzw. polymere Struktur motive denkbar. Ein weiterer Vorteil dieser Strategie besteht darin, dass auf einen zusätzlichen Donorliganden verzichtet werden kann.

a) Synthese von [(cAAC)BH₂(CN)] (**1**)

Die Umsetzung von Me₃N·BH₂CN mit cAAC in siedendem Benzol führt zur Bildung von [(cAAC)BH₂(CN)] (**1**) (Schema 28), wobei die Reaktionsdauer (2-4 Tage) von der Ansatzgröße abhängt.



Schema 28. Synthese von [(cAAC)BH₂(CN)] (**1**).

Hiernach wird **1** als analysenreiner farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 86% erhalten. Die Struktur von **1** im Festkörper konnte mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden (Abbildung 8).

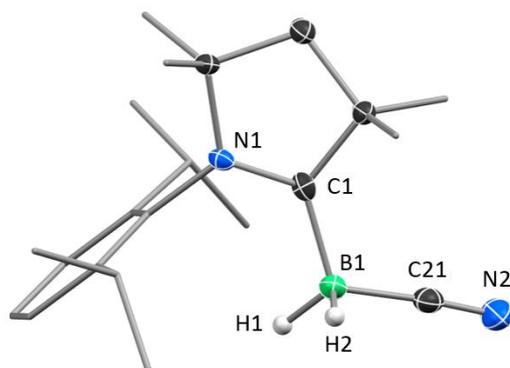
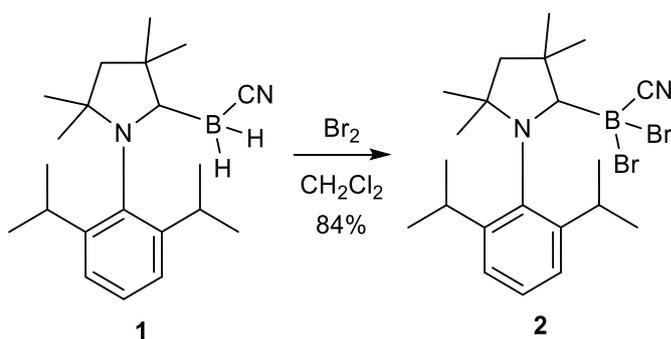


Abbildung 8: Molekülstruktur von **1** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die borgebundenen Wasserstoffatome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.608(3), B1–C21 1.581(3), B1–H1 1.12(2), B1–H2 1.10(3), C1–N1 1.304(3), C21–N2 1.153(3), B1–C1–N1 123.4(2), C1–B1–C21 115.2(2), B1–C21–N2 176.2(3), C1–B1–C21–N2 150.2(2).

Alle Bindungslängen und Bindungswinkel von **1** befinden sich in einem für ein vierfachkoordiniertes Borzentrum zu erwartenden Bereich, weshalb auf eine eingehende Diskussion verzichtet wird.

b) Synthese von [(cAAC)BBr₂(CN)] (**2**)

Die Umsetzung von [(cAAC)BH₂(CN)] (**1**) mit Br₂ in Dichlormethan zu [(cAAC)BBr₂(CN)] (**2**) verläuft hochselektiv je nach Ansatzgröße innerhalb von 2-6 Stunden (Schema 29).



Schema 29. Synthese von [(cAAC)BBr₂(CN)] (**2**).

Nach Aufarbeitung kann **2** als analysenreiner hellgelber Feststoff isoliert und dessen Struktur im Festkörper mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden (Abbildung 9).

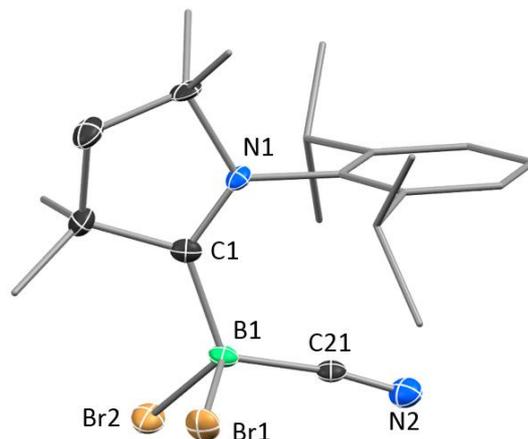
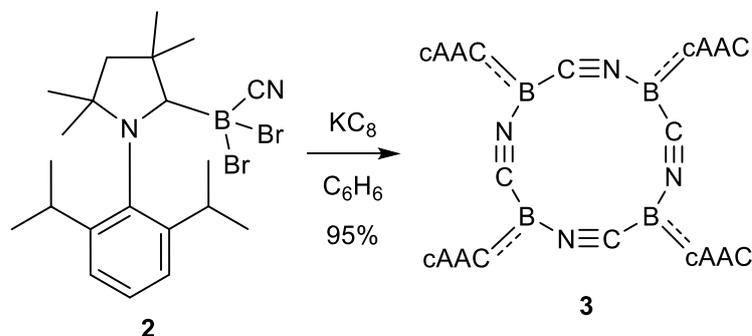


Abbildung 9: Molekülstruktur von **2** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.627(9), B1–C21 1.584(9), B1–Br1 2.051(6), B1–Br2 2.017(6), C1–N1 1.294(8), C21–N2 1.127(8); B1–C1–N1 125.9(5), C1–B1–C21 118.8(5), C1–B1–Br1 103.3(4), C1–B1–Br2 112.0(4), B1–C21–N2 172.0(6), C1–B1–C21–N2 14.4(9).

Erneut befinden sich alle Bindungslängen und Bindungswinkel in einem zu erwartenden Bereich für ein vierfachkoordiniertes Borzentrum, weshalb auf eine eingehende Diskussion der Strukturparameter verzichtet wird.

c) Synthese von [(cAAC)B(CN)]₄ (**3**)

Die Reduktion von [(cAAC)BBBr₂(CN)] (**2**) mit einem Überschuss an KC₈ in Benzol liegt zunächst als tiefblaue Suspension vor, welche sich innerhalb von 1-4 Tagen tiefrot verfärbt (Schema 30). Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels kann [(cAAC)B(CN)]₄ (**3**) als analysenreiner dunkelroter Feststoff erhalten werden.



Schema 30. Synthese von [(cAAC)B(CN)]₄ (**3**).

In Lösung liegt **3** als 2:3 Mischung zweier Stereoisomere vor, was aus ^1H -NMR-spektroskopischen Studien eindeutig hervorgeht. Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **3** zeigt hingegen nur eine breite Resonanz bei -4 ppm. Temperaturabhängigen NMR-Messungen zufolge findet keine Umwandlung der beiden Isomere statt, und **3** erweist sich als thermisch bis 70 °C stabil. Zur Bestimmung der Molekülgröße wurde ein DOSY-Experiment durchgeführt, welches einen einzigen Diffusionskoeffizienten ($D = 4.68 \cdot 10^{-10} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) aufweist, der einem hydrodynamischen Radius von 7.6 Å zugeordnet werden kann. Somit liegt **3** in Lösung als tetrameres Cyanoborylen vor.

Des Weiteren ist es gelungen, die Struktur von **3** im Festkörper durch eine Röntgenstrukturanalyse zu bestimmen (Abbildung 10). Demnach besteht **3** aus einem zwölfgliedrigen $(\text{BCN})_4$ -Ring, wobei die vier Borzentren jeweils durch einen cAAC-Liganden stabilisiert werden. Die Dimensionen der asymmetrischen Einheit von **3** deuten einen Molekülradius von 8.0 Å an, was vergleichbar mit dem durch das DOSY-Experiment ermittelten hydrodynamischen Radius von 7.6 Å ist. Hierdurch wird die tetramere Natur von **3** in Lösung weiterhin belegt. Der zentrale $(\text{BCN})_4$ -Ring liegt in einer starren Schmetterlingsform vor und weist vier quasi-lineare $\text{C}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindungen [$\text{C}\equiv\text{N}$: 1.16 Å] sowie vier trigonal-planare Boratome [$\angle_{\text{B}} = 360^\circ$] auf, was die zwei unterschiedlichen cAAC-Umgebungen erklärt, die im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet werden. Eine Verfeinerung der Kristallstruktur zeigt zudem eine 2:3-Ringinversion des gesamten $(\text{BCN})_4$ -Rings, übereinstimmend mit den zwei in Lösung detektierten Stereoisomeren. Die sehr kurzen $\text{B}-\text{C}_{\text{AAC}}$ -Bindungslängen [$\text{Ø } 1.470(2)$ Å] deuten auf erhebliche π -Rückbindung des elektronenreichen Borylens zum π -aciden Carben hin.

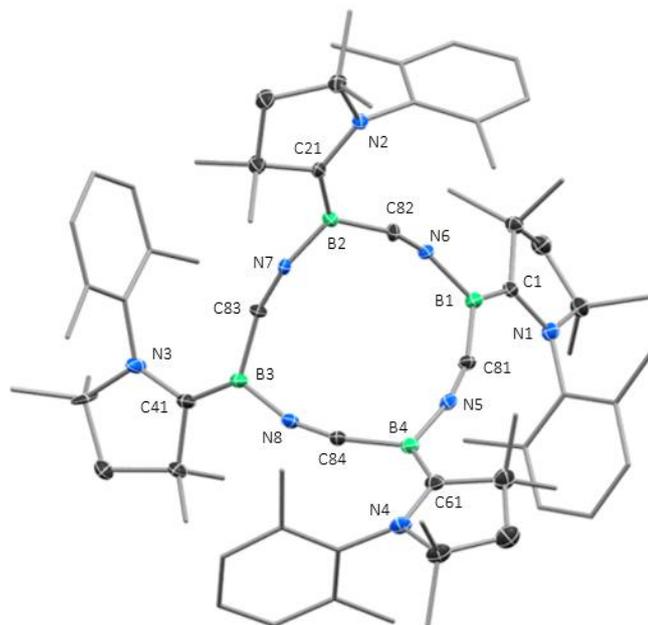


Abbildung 10: Molekülstruktur von **3** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. Durchschnittliche Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B–C_{cAAC} 1.470(2), B–C_{CN} 1.57(2), B–N_{CN} 1.42(1), C_{Carben}–N 1.378(2), C≡N 1.16(2); N_{CN}–B–C_{CN} 107.9(4), B–C/N_{CN}–N/C_{CN} 162.2(2).

Das Tetramer **3** kann zudem als Konstitutionsisomer des 1,2-Dicyanodiborens, [(cAAC)B(CN)]₂ (**LII**), angesehen werden (Abbildung 11), welches durch Thermolyse von [(cAAC)B(CN*t*Bu)]₂ zugänglich ist.^[48]

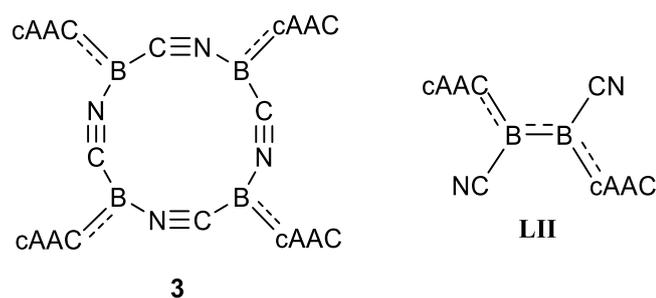


Abbildung 11. Konstitutionsisomere **3** und **LII**.

IR-spektroskopische Untersuchungen von **3** zeigen zwei unterschiedliche C≡N-Streckschwingungen bei 2041 bzw. 2011 cm⁻¹ auf, welche in einem 3:2-Verhältnis vorliegen und somit ein weiterer Hinweis auf die Isomerenverteilung sein könnten. Die C≡N-Streckschwingungen von **3** werden somit bei geringeren Frequenzen aufgefunden als die des

freien Cyanidanions im Festkörper von $[\text{Me}_4\text{N}][\text{CN}]$ [2053 cm^{-1}].^[49] Dieser Befund lässt auf eine starke π -Rückbindung des elektronenreichen Boratoms zu den Cyanoliganden schließen. Eine Umwandlung von **3** zu **LII** konnte weder durch thermische Behandlung noch durch Bestrahlung herbeigeführt werden. Auch die Reduktion von **2** unter photolytischen Bedingungen, was die Entstehung einer monomeren $[(\text{cAAC})(\text{CN})\text{B}:]$ -Tripletzwischenstufe fördern sollte, welche nachfolgend zu **LII** dimerisieren könnte, lieferte ausschließlich tetrameres **3**.

Um die Bindungssituation in **3** näher zu untersuchen, wurden DFT-Rechnungen (Dichtefunktionaltheorie) auf dem M05-2X/def2-SVP-Niveau durchgeführt (Anhang a.1). Die Strukturparameter des optimierten **3** stehen im guten Einklang mit der Röntgenstrukturanalyse, weisen jedoch eine geringe Abweichung in den B–C- und B–N-Bindungslängen auf, was der kristallographischen Ringinversion des $(\text{BCN})_4$ -Rings zuzuschreiben ist. Die Analyse der Kohn-Sham-Molekülorbitale belegen eine starke π -Rückbindung der Boratome zu den cAAC- und Cyanoliganden sowie eindeutige Boryleneigenschaften aller vier Boratome (Abbildung 12). Die theoretischen Werte der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Schwingungen von **3** wurden auf BP86/def2-SVP-Niveau bestimmt und befinden sich in einem Bereich von 1997 bis 2072 cm^{-1} (2084 cm^{-1} für das freie Cyanidanion) (Anhang a.1). Diese Daten decken sich mit den experimentell beobachteten, breiten $\text{C}\equiv\text{N}$ -Schwingungsbanden von **3** (1980 – 2060 cm^{-1}) (Abbildung 56). Mit Hilfe von TD-DFT-Rechnungen wurde zudem das UV-vis-Spektrum von **3** (THF) auf PCM-CAM-B3LYP//B3LYP/def2-SVP-Niveau zu simuliert (Abbildung 12), wobei drei Hauptabsorptionen zwischen 368 und 386 nm aufgefunden werden. Diese konnten Übergängen aus den vier borylenzentrierten, π -bindenden Molekülorbitalen (HOMO–3 bis HOMO) in die π^* -antibindenden Molekülorbitalen zugeordnet werden, welche hauptsächlich auf dem $(\text{BCN})_4$ -Ring und dem Dipp-Substituenten der cAAC-Liganden lokalisiert sind (LUMO bis LUMO+3 und LUMO+12; siehe Anhang a.1). Obwohl die berechneten Übergänge hypsochrom gegenüber den breiten, experimentell beobachteten Absorptionsbanden (397 bis 427 nm) verschoben sind, entspricht das Gesamtprofil des berechneten Spektrums dem des gemessenen Spektrums (Abbildung 12).

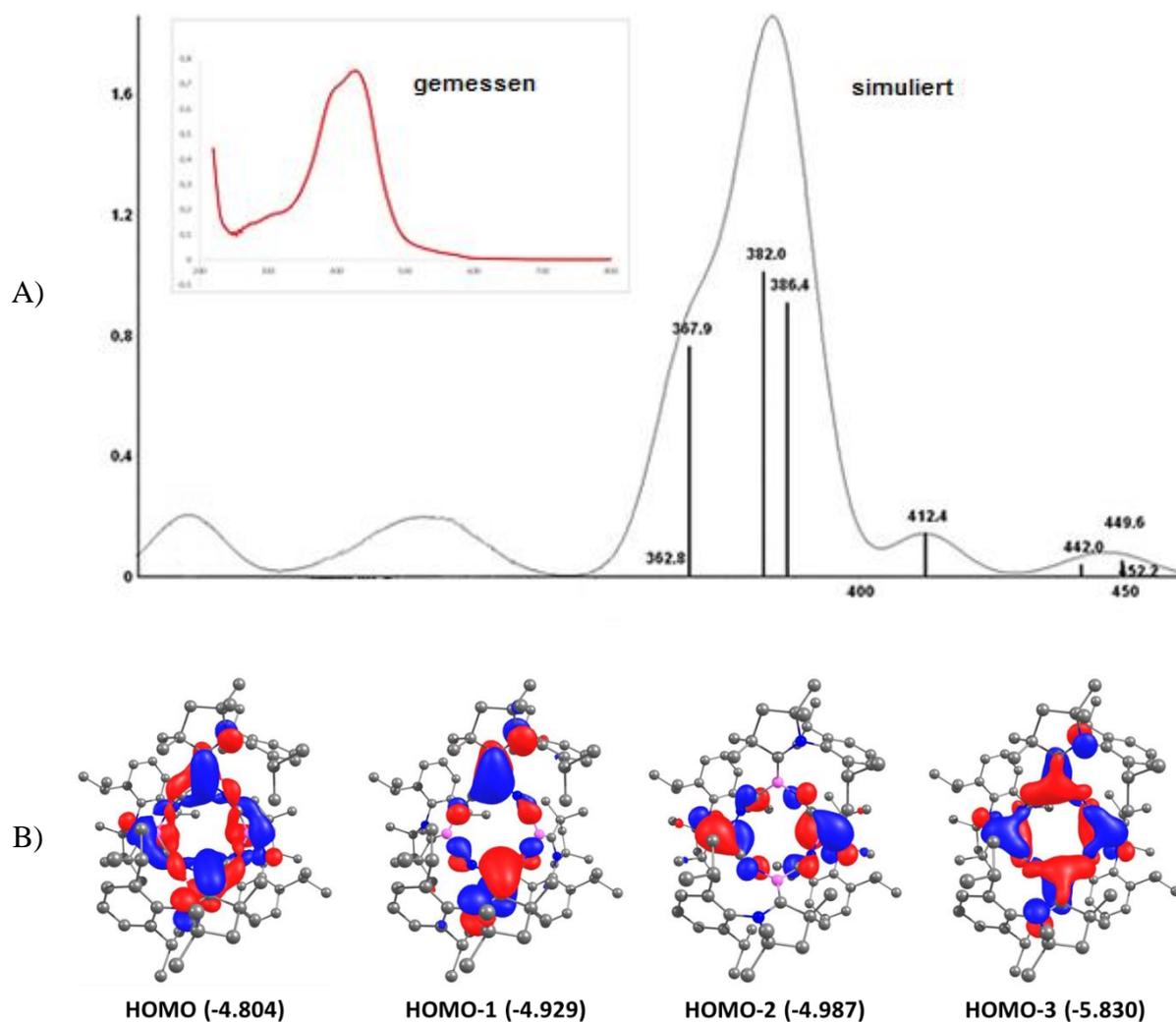


Abbildung 12. A) Gemessenes und simuliertes UV-vis-Spektrum von **3** (PCM-CAM-B3LYP//B3LYP/def2-SVP-Niveau). B) Grenzmolekülorbitale von **3** (M05-2X/def2-SVP-Niveau).¹

Die elektronische Struktur von **3** wurde auch experimentell durch Cyclovoltammetriemessungen (CV) in THF-Lösung untersucht (Abbildung 13). Das Cyclovoltammogramm von **3** zeigt zwei Oxidationsprozesse, wobei der Erste reversibel ($E_{1/2} = -0.83$ V) und der Zweite irreversibel ($E_{pa} = -0.43$ V (vs. Fc/Fc⁺)) ist.

¹ Das Bildmaterial wurde bereits in dieser Form veröffentlicht:

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201608429/epdf> (Lizenznummer 4167610535308)

(Link aufgerufen am 21.11.2017 14.49 Uhr)

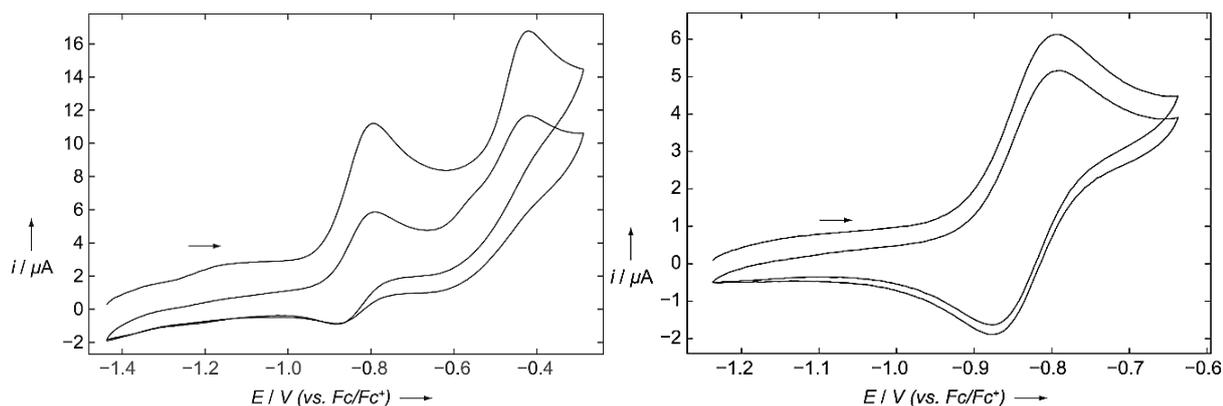
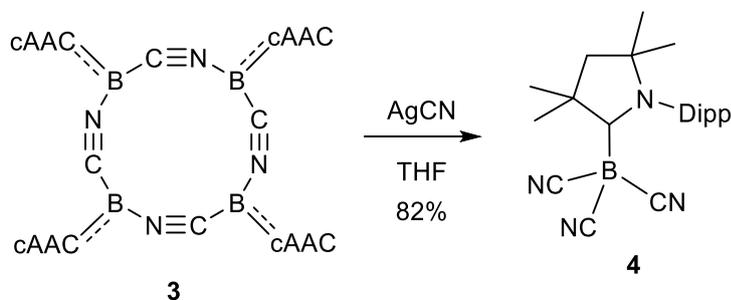


Abbildung 13. Cyclovoltammogramm von **3** in THF (0.1 M [Bu₄N][PF₆]). Potentiale: $E_{1/2}(1) = -0.83$ V, $E_{pa}(2) = -0.43$ V (vs. Fc/Fc⁺).

d) Chemische Oxidation von **3** / Synthese von [(cAAC)B(CN)₃] (**4**)

Die Redoxchemie von **3** wurde auch nasschemisch untersucht. Hierzu wird **3** in THF mit zwei Äquivalenten AgCN pro Boreinheit für einen Tag gerührt, was mit Bildung eines Silberspiegels und [(cAAC)B(CN)₃] (**4**) einhergeht (Schema 31). Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels kann [(cAAC)B(CN)₃] (**4**) als analysenreiner farbloser Feststoff erhalten werden.



Schema 31. Synthese von [(cAAC)B(CN)₃] (**4**).

Die Molekülstruktur von **4** im Festkörper kann weiterhin mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden (Abbildung 14).

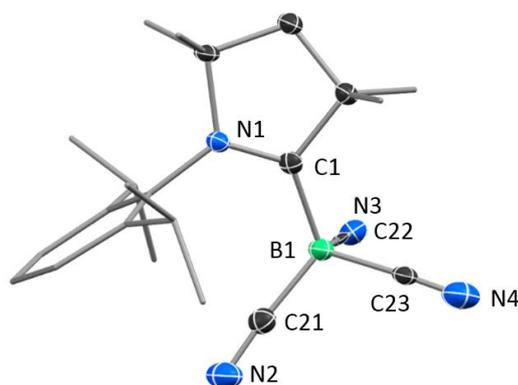


Abbildung 14: Molekülstruktur von **4** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.642(2), B1–C21 1.589(3), B1–C22 1.675(3), B1–C23 1.642(3), C1–N1 1.296(2), C21–N2 1.137(2), C22–N3 1.024(3), C23–N4 1.068(3); B1–C1–N1 125.9(2), C1–B1–C21 117.4(2), B1–C21–N2 174.9(2), C1–B1–C22 104.6(1), B1–C22–N3 176.2(3), C1–B1–C23 178.9(2), B1–C23–N4 173.5(2), C1–B1–C21–N2 21.0(3).

Auffällig sind hierbei die Unterschiede in den C≡N-Bindungslängen. Während der Abstand von C21–N2 mit 1.137(2) Å in einem zu erwartenden Bereich für eine C≡N-Dreifachbindung liegt, sind die C≡N-Bindungslängen von C22–N3 (1.024(3) Å) und C23–N4 (1.068(3) Å) deutlich kürzer.

Eine weitere Besonderheit von **4** konnte im Rahmen von Cyclovoltammetriemessungen aufgedeckt werden (Abbildung 15).

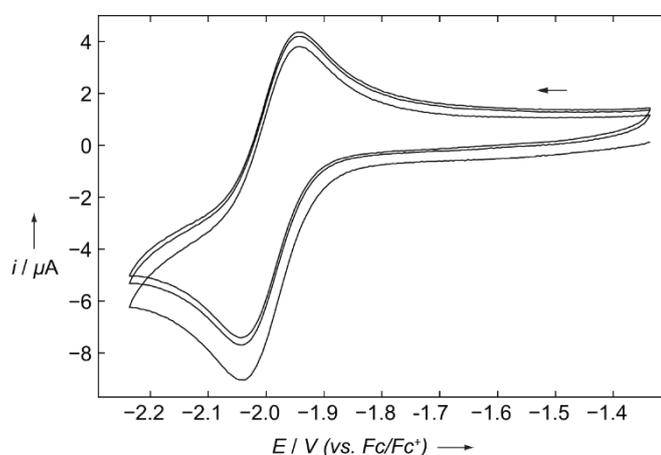
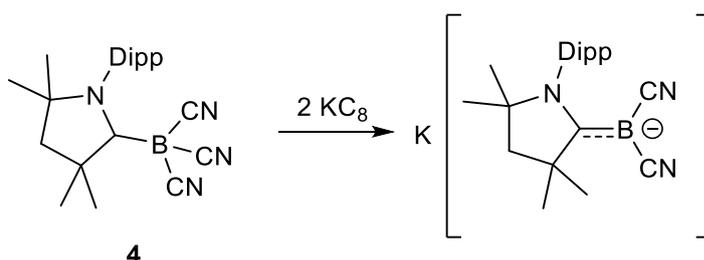


Abbildung 15. Cyclovoltammogramm von **4** in THF (0.1 M [Bu₄N][PF₆]). Potentiale: $E_{1/2}(1) = -1.98$ V (vs. Fc/Fc⁺).

Verbindung **4** scheint somit reduzierbar zu sein. Um diesen Sachverhalt zu klären, wurde Verbindung **4** mit zwei Äquivalenten KC_8 in THF für 24 h gerührt und anschließend filtriert. Die daraus erhaltene Lösung wurde dann NMR-spektroskopisch untersucht und zeigt im ^{11}B -NMR-Spektrum eine Resonanz bei -17.1 ppm. Diese Verschiebung stimmt gut mit dem Signal von $\text{K}[(\text{cAAC}^{\text{Cy}})\text{B}(\text{CN})_2]$ **XLVIII** (-17.9 ppm)^[45] überein. Dasselbe gilt für das ^1H -NMR-Spektrum, welches ebenfalls vergleichbare Verschiebungen aufweist. Diese Daten lassen den Schluß zu, das bei dieser Testreaktion eine Verbindung mit ähnlichem Substitutionsmuster wie in Verbindung **XLVIII** vorliegt dargestellt wurde (Schema 32).



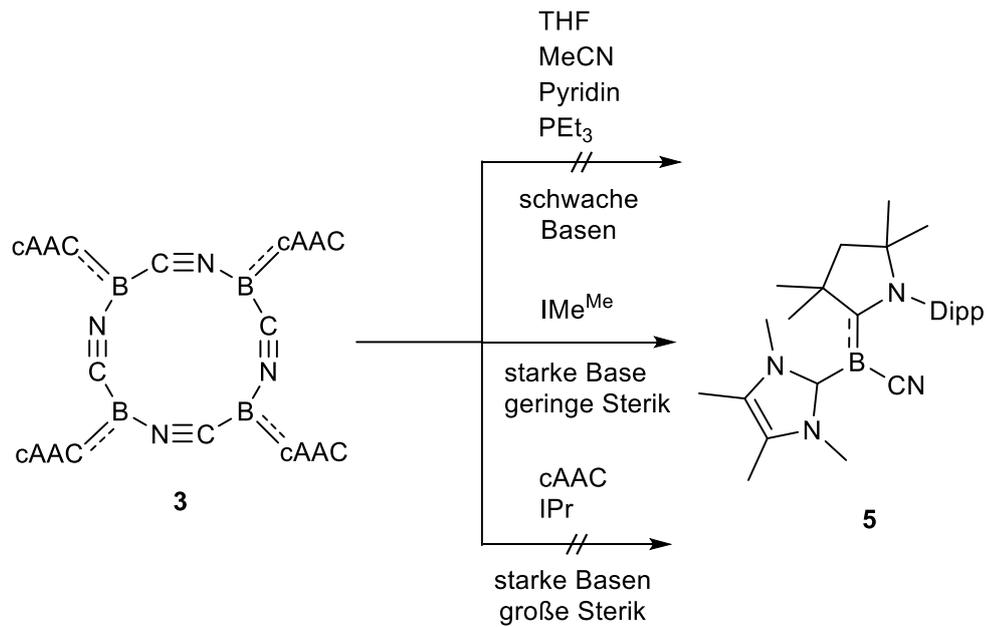
Schema 32. Reduktion von **4**.

Verbindung **4** stellt neben dem bereits bekannten $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{B}(\text{CN})_3$ erst das zweite strukturell charakterisierte, basenstabilisierte Tricyanoboran dar.^[50]

e) Umsetzung von $[(\text{cAAC})\text{B}(\text{CN})_4]$ (**3**) mit Basen

Die Reaktivität von $[(\text{cAAC})\text{B}(\text{CN})_4]$ (**3**) gegenüber Lewis-Basen zeigt eine große Abhängigkeit von der Basenstärke und Sterik der jeweils eingesetzten Lewis-Base.

Die Umsetzung von **3** mit Lewis-Basen wie THF, Acetonitril, Pyridin und PEt_3 führt zu keiner Reaktion, was darauf schließen lässt, dass in diesen Fällen die Basenstärke zu gering ist, um die tetramere Struktur von **3** zu öffnen. Auch die Umsetzung von **3** mit einem weiteren Äquivalent cAAC bzw. IPr führt zu keinerlei Umsatz, was vermutlich auf den großen sterischen Anspruch dieser Lewis-Basen zurückzuführen ist. Im Gegensatz dazu scheint IMe^{Me} eine ideale Balance zwischen Basenstärke und sterischem Anspruch aufzuweisen, weshalb die Umsetzung IMe^{Me} mit **3** selektiv zur Bildung von $[(\text{cAAC})\text{B}(\text{CN})(\text{IMe}^{\text{Me}})]$ (**5**) führt, welches als analysenreiner hellgelber Feststoff isoliert werden kann (Schema 33).



Schema 33. Umsetzung von **3** mit unterschiedlichen Lewis-Basen.

Die Struktur von **5** im Festkörper kann durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 16).

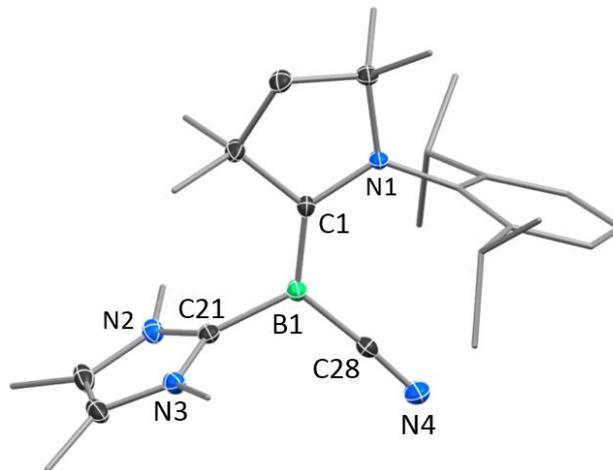
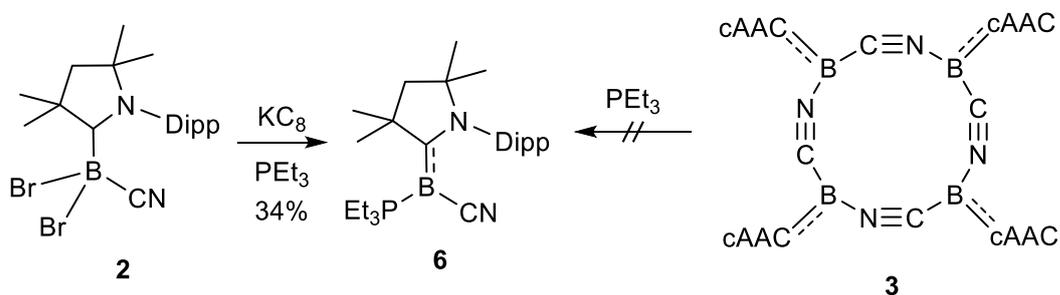


Abbildung 16: Molekülstruktur von **5** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B–C1 1.458(1), C1–N1 1.405(1), B–C21 1.590(1), B–C28 1.550(1), N4–C28 1.156(1); C1–B1–C21 121.44(9), C1–B1–C28 126.1(1), C28–B1–C21 112.47(9), B1–C28–N4 176.4(1).

Die Bindungslängen und -winkel von **5** erlauben einen detaillierten Einblick in die elektronische Natur von **5**. Während das Borzentrum von **5** trigonal-planar ($\angle_B = 360(1)^\circ$) angeordnet ist, stehen die Grundgerüste des NHC- und des cAAC-Liganden orthogonal zueinander ($N2-C21-B1-C1$ $87.2(1)^\circ$). Auffällig ist zudem, dass die lineare $C\equiv N$ -Einheit ($B1-C28-N4$ $176.4(1)^\circ$) in einer Ebene mit dem cAAC-Rückgrat ($C28-B1-C1-N1$ $1.4(2)^\circ$) liegt. Der $B-C_{cAAC}$ -Abstand ($1.458(1)$ Å) deutet einen Doppelbindungscharakter an, während die $B-C_{NHC}$ -Bindung ($1.590(1)$ Å) deutlich länger ist und im Bereich einer Einfachbindung liegt. Diese Elektronenverteilung und die daraus resultierenden Bindungslängen sind auf die stärkeren π -Akzeptoreigenschaften des cAAC- gegenüber dem IMe^{Me} -Liganden zurückzuführen. Ähnliche Befunde wurden bereits von Bertrand *et al.* für die gemischten cAAC-Carbenborylene, **XXIX** und **XXX** beschrieben [$B-C_{cAAC}$: **XXIX** $1.4692(16)$, **XXX** $1.462(3)$ Å; $B-C_{Carben}$: **XXIX** $1.5521(17)$, **XXX** $1.572(2)$ Å].^[32]

f) Synthese von [(cAAC)B(CN)(PEt₃)] (**6**)

Da die Öffnung der tetrameren Struktur von **3** durch die Umsetzung mit PEt_3 nicht möglich war, wird zur Realisierung von [(cAAC)B(CN)(PEt₃)] (**6**) eine alternative Syntheseroute entwickelt. Demnach führt die Reduktion von [(cAAC)BBr₂(CN)] (**2**) mit einem Überschuss an KC_8 in Benzol in Gegenwart von PEt_3 zunächst zu einer tiefblauen Suspension, welche sich im Reaktionsverlauf allmählich zu einer gelben Lösung mit schwarzem Feststoff umwandelt (Schema 34). Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels kann [(cAAC)B(CN)(PEt₃)] (**6**) als analysenreiner gelber Feststoff erhalten werden.



Schema 34. Synthese von [(cAAC)B(CN)(PEt₃)] (**6**).

Die Konstitution von **6** kann durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abbildung 17).

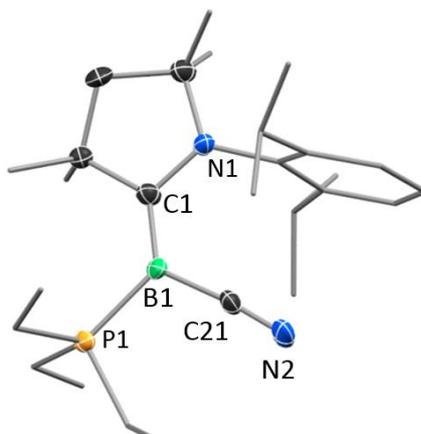


Abbildung 17: Molekülstruktur von **6** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B–C1 1.484(6), C1–N1 1.387(4), B–C21 1.550(5), B–P1 1.903(4), N2–C21 1.162(5); C1–B1–C21 123.6(3), C1–B1–P1 128.7(3), P1–B1–C21 107.6(2), B1–C21–N2 175.1(4).

Die strukturellen Parameter von **6** sind vergleichbar zu den Bindungslängen und -winkel von **5**. Der B–C1-Abstand (1.484(6) Å) liegt im Bereich einer Doppelbindung und der B–P-Abstand (1.903(4) Å) ist nahezu identisch zu dem im Diboren **XIII** gefundenen Wert (1.902(3) Å).^[18] Analog zu **5** lässt das Borzentrum in **6** eine trigonal-planare Anordnung erkennen ($\angle_B = 359.9(3)^\circ$) und die lineare Cyanoeinheit (B1–C28–N4 175.1(1)°) liegt in einer Ebene mit dem cAAC-Rückgrat (C28–B1–C1–N1 2.7(5)°).

Das ¹¹B-NMR-Spektrum von **6** zeigt ein Dublett bei –17.8 ppm (¹J_{B-P} = 156 Hz), welches im Vergleich zum Singulett von **5** bei –11.3 ppm deutlich Hochfeldverschoben ist, was vermutlich auf die schwächeren π-Akzeptoreigenschaften von PEt₃ im Vergleich zu IMe^{Me} zurückzuführen ist. Im ³¹P-NMR-Spektrum von **6** wird ein breites Quartett bei 6.1 ppm beobachtet, welches im Vergleich zum PMe₃-stabilisierten Diboren **XIII** etwa 30 ppm Tieffeldverschoben ist.^[18] Ein weiterer interessanter Aspekt ist, dass die C≡N-Schwingungen in den IR-Spektren der einkernigen Cyanoborylene **5** und **6** (2125 bzw. 2127 cm⁻¹; Anhang a.1) eher denen des Dimers **LII** (2127 und 2149 cm⁻¹) ähneln als denen des Tetramers **3** (2041 und 2011 cm⁻¹), was auf die Gegenwart eines “klassischen” Cyanidliganden in **5** und **6** schließen lässt.

g) UV-vis-Spektroskopie von 3, 5 und 6

Die UV-vis-Spektren von **5** und **6** zeigen jeweils ein einzelnes UV-vis-Absorptionsmaximum bei 315 bzw. 351 nm (Abbildung 18), welches im Vergleich zu den Hydridoborylenen **XXIX** und **XXX** (450 und 570 nm)^[32] deutlich blauverschoben ist. Da die beiden NHCs IMe^{Me} und 1,3-Diisopropylbenzimidazol-2-yliden einen sehr ähnlichen elektronischen Charakter besitzen,^[51] resultiert die signifikante Blauverschiebung zwischen **XXIX** und **5** vermutlich aus dem elektronischen Einfluss des Cyanoliganden auf die Grenzmolekülorbitale von **5**.

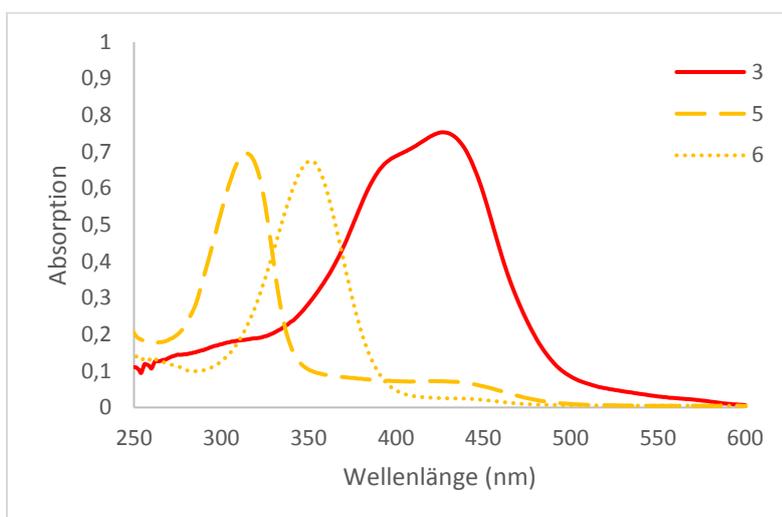


Abbildung 18. UV-vis-Spektren von **3**, **5** und **6** in THF bei 25 °C. Absorptionsmaxima: **3**: 427, 397 nm; **5**: 315 nm; **6**: 351 nm.

Die Verbindungen **5** und **6** wurden auch elektrochemisch untersucht (Abbildung 19). Die Cyclovoltammogramme zeigen jeweils ein reversibles Oxidationsereignis bei $E_{1/2} = -0.93$ V (**5**) bzw. $E_{1/2} = -0.63$ V (**6**) (vs. Fc/Fc^+), welche somit in einem ähnlichen Bereich liegen wie bei **3** und **XXVIII** ($E_{1/2} = -0.94$ V).^[30] Das etwas negativere Oxidationspotential von **5** lässt auf ein elektronenreicheres Oxidationszentrum schließen, was mit den stärkeren σ -Donoreigenschaften von IMe^{Me} im Vergleich zu PEt_3 übereinstimmt.

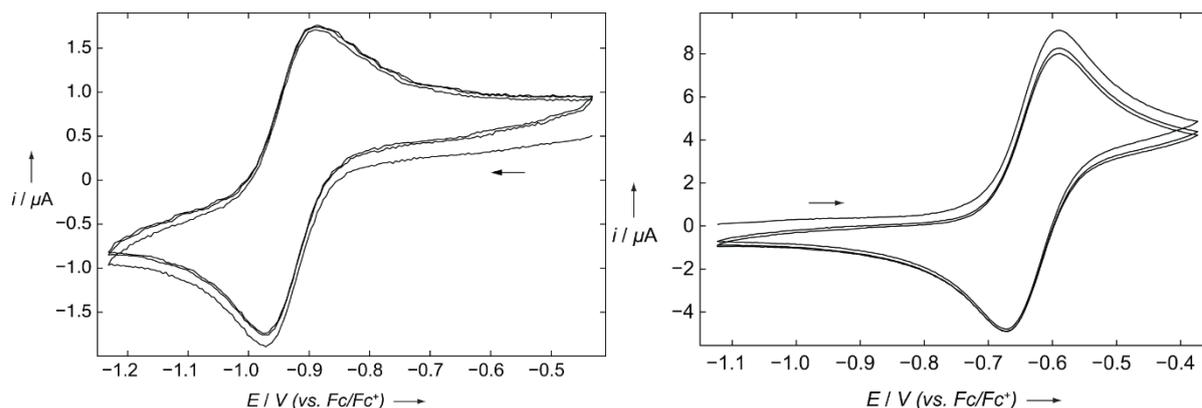
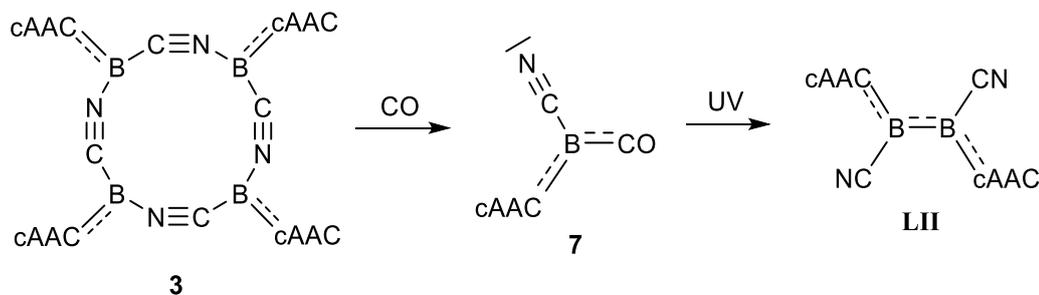


Abbildung 19. Cyclovoltammogramm von a) **5** in THF (0.1 M [Bu₄N][PF₆]). Potential: $E_{1/2}(1) = -0.93$ V (vs. Fc/Fc⁺). b) **6** in THF (0.1 M [Bu₄N][PF₆]). Potential: $E_{1/2}(1) = -0.63$ V (vs. Fc/Fc⁺).

h) Vom Borylen zum Diboren

Wie bereits beschrieben, ist es nicht gelungen, das tetramere Borylen **3** in das entsprechende Diboren **LII** umzuwandeln, weshalb eine alternative Syntheseroute anvisiert wurde. Hierzu wurden die Ergebnisse von Braunschweig *et al.* zur Photochemie des Borylens **XXXIX** aufgegriffen und versucht, diese Strategie auf die Umsetzung von **3** zu **LII** anzuwenden (Schema 35).



Schema 35. Mögliche Strategie zur Umwandlung von **3** zum Diboren **LII**.

Hiernach soll das Borylen **3** zunächst mit CO zum hypothetischen Borylen **7** umgesetzt werden, welches anschließend analog zu **XXXIX** unter CO-Freisetzung bestrahlt und so über einen intermediären Triplettzustand in das Diboren **LII** überführt werden soll.^[36]

Es zeigt sich jedoch, dass **7** nicht durch Versetzung von **3** mit CO erhalten werden kann, weshalb eine alternative Route gewählt wird. Analog zur Synthese von **6** soll **7** durch Reduktion von **2** mit KC₈ in Gegenwart von CO generiert werden. Laut ¹¹B-NMR-Spektroskopie entsteht hierbei

in allen Fällen jedoch hauptsächlich das Tetramer **3** (80%; -4.2 ppm) zusammen mit einer weiteren borhaltigen Spezies mit einem Signal bei -23.2 ppm. Diese chemische Verschiebung liegt in einem Bereich, welcher für das Borylen **7** zutreffend sein könnte.

Aus einem der Reaktionsansätze konnte hierbei ein Einkristall für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden, welcher jedoch ein zunächst unerwartetes Strukturmotiv aufzeigt (Abbildung 20).

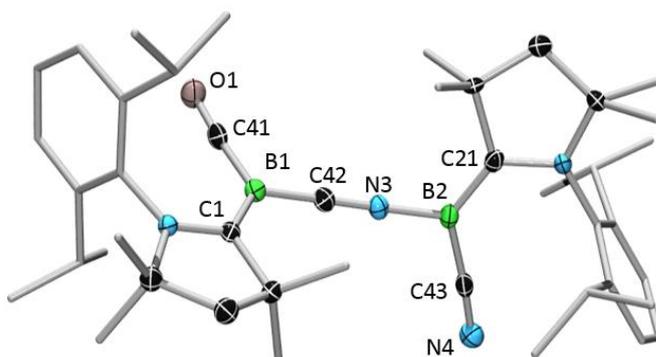


Abbildung 20: Molekülstruktur von **8** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA]: B1–C1 1.508(3), B1–C41 1.468(3), B1–C42 1.511(3), C41–O1 1.153(2), B2–C21 1.470(3), B2–C43 1.547(3), B2–N3 1.460(2), C43–N4 1.154(2), C42–N3 1.164(2).

Demnach könnte es sich bei **8** um eine Art ‘Zwischenstufe’ auf dem Weg zum Borylen **7** handeln. Auf Grundlage dieses Strukturmotivs sind auch die ^{11}B -NMR-Daten eindeutig den beiden Borkernen zuordenbar. Während B2 mit großer Wahrscheinlichkeit die gleiche chemische Verschiebung aufweist wie das Tetramer **3**, ist das Signal bei -23.2 ppm B1 zuzuordnen.

Aufgrund von Zeitmangel konnte weder Verbindung **8** analysenrein isoliert werden, noch diese Synthese zur Darstellung von **7** abschließend untersucht werden.

Kapitel 2 Reaktivität von **3** gegenüber Chalcogenen und Chalcogeniden

Während die Reaktivität von Bor-Bor-Mehrfachbindungssystemen gegenüber Chalcogenen bzw. Chalcogeniden bereits eingehend untersucht wurde,^[24-25] ist die der Borylene, welche formal als monomere Konstitutionsisomere betrachtet werden können, bislang kaum beschrieben, weshalb im Folgenden zunächst auf die Reaktivität von **3** gegenüber den elementaren Chalcogenen (O, S, Se, Te) eingegangen wird.

a) Reaktivität von **3** gegenüber Sauerstoff

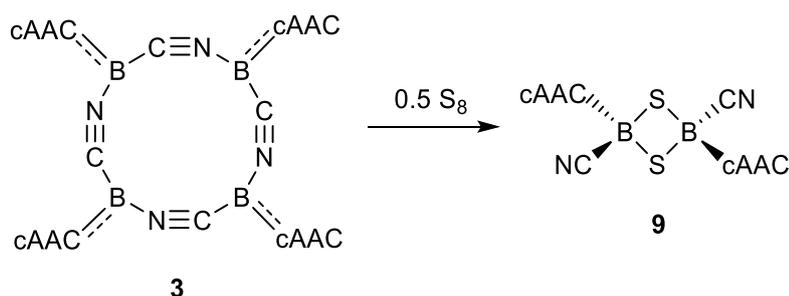
Die Reaktivität von **3** gegenüber Sauerstoff wird sowohl durch Umsetzung mit molekularem Sauerstoff, als auch mit sauerstoffhaltigen Verbindungen wie Pyridin-*N*-Oxid, Trimethyl-*N*-Oxid und N₂O untersucht. Als Reaktionsmedium wurden hierbei sowohl polare (THF, Ether), unpolare (Hexan), als auch aromatische (Benzol, Toluol) Lösungsmittel berücksichtigt. Zudem wurde ein größerer Temperaturbereich (-78 °C bis 80 °C) untersucht. In allen Fällen wurden jedoch lediglich sehr unselektive Reaktionen beobachtet, wie aus ¹¹B-NMR- und ¹H-NMR-spektroskopischen Studien hervorgeht. Demzufolge können bislang auch keine definierte Spezies isoliert und charakterisiert werden.

b) Reaktivität von **3** gegenüber Tellur

Die Umsetzung von **3** mit Tellur wird ebenfalls in verschiedenen polaren (THF, Ether), unpolaren (Hexan) und aromatischen (Benzol, Toluol) Lösungsmitteln durchgeführt, wobei keinerlei Umsatz beobachtet werden kann. Auch bei Verwendung von Ultraschall bzw. bei thermischer Behandlung der Reaktionsmischung (bis 120 °C) ist in den NMR-Spektren lediglich die Ausgangsverbindung **3** nachweisbar.

c) Reaktivität von **3** gegenüber Schwefel und Selen

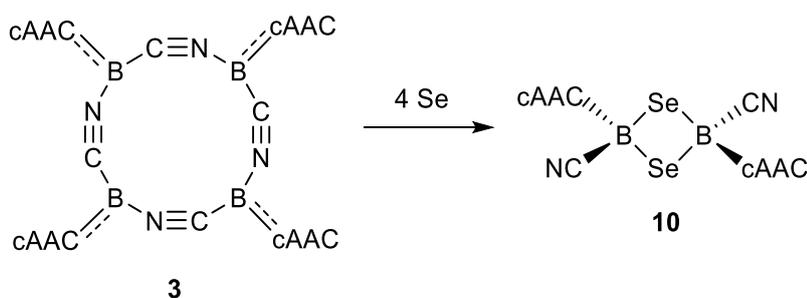
Die stöchiometrische Umsetzung von **3** mit vier Äquivalenten Schwefel (1:1 B:S) in Benzol führt innerhalb von fünf Tagen zu einer orangefarbenen Suspension, wobei nach Aufarbeitung Verbindung **9** als gelber Feststoff isoliert werden kann (Schema 36).



Schema 36. Synthese von **9**.

9 zeigt im ^{11}B -NMR-Spektrum eine Resonanz bei -17.9 ppm (s). Auch im ^1H -NMR-Spektrum wird lediglich ein Signalsatz für den cAAC-Liganden aufgefunden, was auf die Gegenwart einer hochsymmetrischen Spezies hindeutet. Es gelang jedoch nicht, **9** durch Umkristallisation analysenrein zu isolieren, denn es werden immer 5-10% einer weiteren borhaltigen Spezies (^{11}B -NMR: -9 ppm) beobachtet.

Die analoge Umsetzung von **3** mit einem Äquivalent elementarem Selen (1:1 B:Se) führt nach drei Tagen bei 60 °C ebenfalls zu einer orangefarbenen Suspension. Nach Aufarbeitung wird **10** als orangefarbener Feststoff erhalten (Schema 37).



Schema 37. Synthese von **10**.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **10** zeigt eine Resonanz bei -33.5 ppm (s), welche ca. 15 ppm hochfeldverschoben ist. Im $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird zudem ein stark abgeschirmtes, breites Signal bei -143.1 ppm detektiert. Verbindung **10** erweist sich in Lösung jedoch als labil und isomerisiert teilweise bereits bei Raumtemperatur zu einer neuen Spezies mit einem ^{11}B -

NMR-Signal bei -31.8 ppm mit geringfügig verschobenen Resonanzen im ^1H -NMR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.

Massenspektrometrische Studien (HRMS) an **9** und **10** deuten hierbei auf die Gegenwart von dimeren Strukturmotiven des Typs $[(\text{cAAC})\text{B}(\text{CN})\text{E}]_2$ ($\text{E} = \text{S}$ (**9**), Se (**10**)) hin, was weiterhin durch Röntgenstrukturanalysen von **9** und **10** bestätigt wird (Abbildung 21). Demnach zeigen **9** und **10** planare 1,3-Dithia- bzw. 1,3-Diselena-2,4-diboretan-Grundgerüste. Der B_2S_2 -Ring in **9** bildet ein nahezu ideales Quadrat mit vier identischen (im Rahmen der Messgenauigkeit) B–S-Bindungen ($1.139(3)$ und $1.140(3)$ Å) und annähernd rechtwinkliger Anordnung (B–S–B $85.21(12)$; S–B–S-Winkel $94.80(12)^\circ$) aus. Dahingegen zeigen die ebenfalls planaren B_2Se_2 -Ringe in **10** zwei leicht unterschiedliche B–Se-Bindungen ($2.069(4)$ und $2.100(4)$ Å), wobei die B–Se–B- und Se–B–Se-Winkel ($85.13(17)$ und $94.87(17)^\circ$) vergleichbar sind zu denen in **9**. Bei beiden Verbindungen steht die Ebene, die das Cyano-Bor-Fragment mit der π -Ebene des cAAC bildet, in einem 80° -Winkel zu der B_2E_2 Ebene und die Liganden zeigen eine *trans*-Anordnung im Bezug auf das B_2E_2 -Zentrum. Dies steht im Gegensatz zu den NMR-spektroskopischen Studien von **10** in Lösung die ein Isomerengemisch andeutet, wobei bislang ungeklärt ist, ob dies auf eine 180° -Rotation von einem der cAAC-Liganden um die B– C_{cAAC} -Bindung oder auf die Existenz eines *cis*-Konformers zurückzuführen ist. Die B– C_{cAAC} -Abstände (**9**: $1.639(4)$ Å, **10**: $1.606(5)$ Å) belegen hingegen eindeutig, dass der cAAC-Ligand lediglich als σ -Donor fungiert, während in **3** eine signifikante π -Rückbindung durch den deutlich kürzeren Abstand (ca. 1.47 Å) angezeigt wird. Ein bemerkenswerter Unterschied zwischen **9** und **10** sind die längeren B– C_{cAAC} - und B– C_{CN} -Bindungen in **10** (**9**: B– C_{CN} $1.597(4)$ Å, **10**: $1.577(6)$ Å), was vermutlich mit dem besseren Orbitalüberlapp zwischen Bor und Schwefel in Zusammenhang steht.

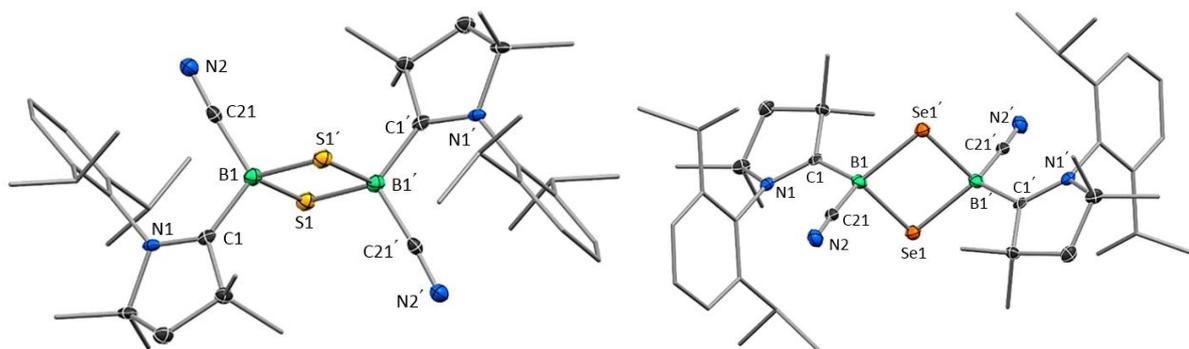


Abbildung 21: Molekülstrukturen von **9** (links) und **10** (rechts) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **9**: B1–C1 1.639(4), B1–C21 1.597(4), B1–S1 1.939(3), B1–S1' 1.940(3), C21–N2 1.146(3); S1'–B1–S1 94.80(12), B1–S1–B1' 85.21(12), B1–C21–N2 175.8(2); **10**: B1–C1 1.606(5), B1–Se1' 2.069(4), B1–Se1 2.100(4), B1–C21 1.577(6), C21–N2 1.157(4); Se1–B1–Se1' 94.87(17), B1–Se1'–B1' 85.13(17), B1–C21–N2 176.0(4).

Die Verfeinerung der kristallografischen Daten von **9** belegt zudem eine Restelextronendichte im Bereich des B₂S₂-Grundgerüsts, welche die Gegenwart geringer Mengen eines fünfgliedrigen 1,2,4-Dithia-3,5-diborolan-Rings (5%) andeutet. Dies ist mit dem ¹¹B-NMR-Spektrum von **9** in Lösung vereinbar, welches ebenfalls eine weitere Resonanz bei –9 ppm aufweist. Während **9** in Lösung bei Raumtemperatur stabil ist, zeigt eine analysenreine Probe von **10** in CD₂Cl₂ nach 3 Tagen bei Raumtemperatur eine Umwandlung von ca. 10% in eine neue borhaltige Spezies mit einem Signal im ¹¹B-NMR-Spektrum bei –22.8 ppm. Diese kann durch Umkristallisation aus Diethylether in Form einiger Einkristalle abgetrennt und mittels HRMS untersucht werden, was auf eine Zusammensetzung von [(cAAC)B(CN)]₂Se (**11**) hinweist. Dieses Strukturmotiv kann durch Röntgenstrukturanalyse weiterhin bestätigt werden und identifiziert **11** als Bis(cAAC)-stabilisiertes 2,3-Dicyano-2,3,1-diboraseleniran (Abbildung 22). Die Struktur von **11** ist hierbei identisch mit der Struktur des Bis(NHC)-stabilisierten 2,3-Dithienyl-2,3,1-diboraselenirans **XXIV**, welches durch Reaktion des entsprechenden Diborens mit einem Äquivalent Selen erhalten wurde.^[25]

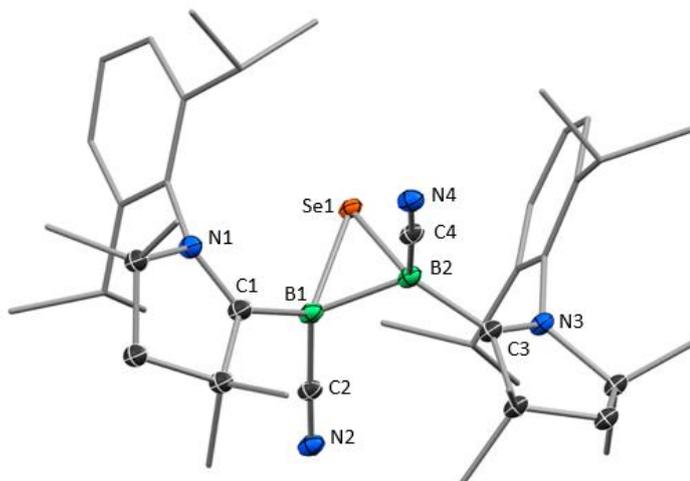
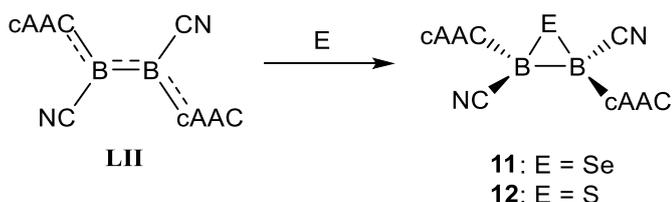


Abbildung 22: Molekülstruktur von **11** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **11**: B1–C1 1.585(5), B2–C3 1.599(6), B1–C2 1.597(4), B2–C4 1.571(6), B1–B2 1.757(6), B1–Se1 2.030(4), B2–Se1 2.027(4), B1–Se1–B2 51.31(18), Se1–B1–B2 64.27(18), Se1–B2–B1 64.42(19).

Eine gezielte Darstellung von **11** durch Umsetzung von **3** mit 0.5 Äquivalenten Selen gelingt nicht und es wird lediglich die Bildung von **9** beobachtet. Auch Versuche zur Realisierung der zu **11** analogen Schwefelverbindung **12** schlugen fehl. Auch bei Umsetzung von **3** mit 0.5 Äquivalenten Schwefel wird lediglich **9** gebildet. Das dreigliedrige Schwefelanaloga **12** kann in keinem Fall auch nur in Spuren detektiert werden.

d) Umsetzung von **LII** mit elementaren Chalcogenen

Die Isolierung von **11** und **12** in analysenreiner Form kann jedoch durch eine alternative Syntheseroute bewerkstelligt werden. Die Umsetzung des Cyanodiborens **LII** mit einem Äquivalent an elementarem Schwefel bzw. Selen in Benzol bei Raumtemperatur verläuft sehr selektiv und ermöglicht **11** und **12** als analysenreine Feststoffe zu isolieren (Schema 38).



Schema 38. Darstellung von **11** und **12**.

Die ^1H -NMR-Spektren von **11** und **12** zeigen nahezu identische Signalsätze, welche in je zwei Sets für die zwei unsymmetrisch angeordneten cAAC-Liganden aufgespalten sind. Auch die ^{11}B -NMR-Spektren weisen je ein Signal mit annähernd identischer chemischer Verschiebung von $\delta = -22$ ppm (**11**) und -22.6 ppm (**12**) auf. Das ^{77}Se -NMR-Spektrum von **11** zeigt keinerlei Resonanz.

Die Struktur von **12** im Festkörper kann weiterhin durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 23). Der Vergleich der Parameter von **11** und **12** belegt ein nahezu identisches Strukturmotiv mit nur geringfügigen Unterschieden in den B–B-Bindungslängen (**12**: 1.777(6) Å; **11**: 1.757(6) Å), jedoch mit erwartungsgemäß unterschiedlichen B–E-Bindungslängen (**12**, B–S ca. 1.86 Å; **11**, B–Se ca. 2.03 Å). Die B–E–B-Winkel von **11** und **12** (**12** 56.9(2)°; **11** 51.31(18)°) sind im Vergleich zu den B–E–B-Winkeln von **9** und **10** (B–S–B 85.21(12)° und B–Se–B 85.13(17)°) deutlich kleiner, was auf die unterschiedliche Ringgröße zurückzuführen ist.

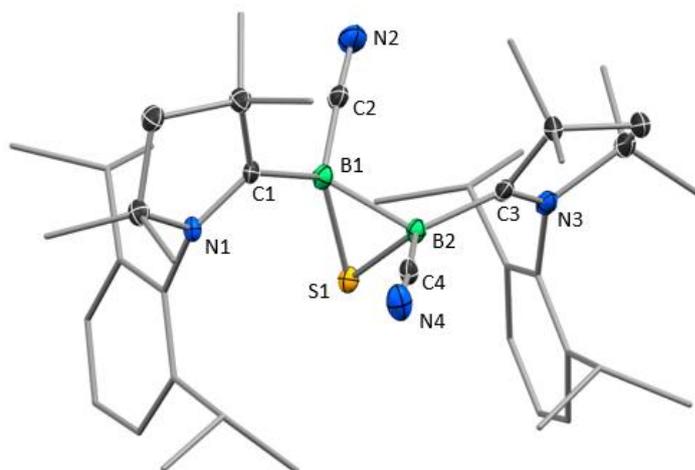
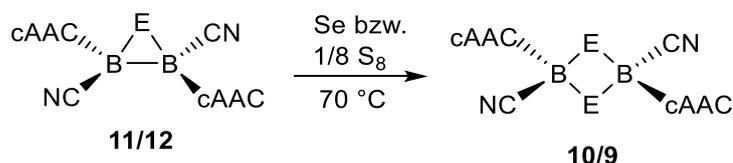


Abbildung 23: Molekülstruktur von **12** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **12**: B1–C1 1.575(6), B2–C3 1.580(6), B1–C2 1.557(6), B2–C4 1.549(7), B1–B2 1.777(6), B1–S1 1.860(5), B2–S1 1.869(5), B1–S1–B2 56.9(2), S1–B1–B2 61.8(2), S1–B2–B1 61.3(2).

e) Synthese von **9** und **10** durch Ringerweiterungsreaktion

Nachfolgende Experimente zeigen zudem, dass die viergliedrigen Spezies **9** und **10** auch durch Ringerweiterungsreaktionen ausgehend von **11** und **12** zugänglich sind. Laut NMR-Spektroskopie liefert die Umsetzung von **11** mit einem Äquivalent Selen bei 70 °C bzw. von

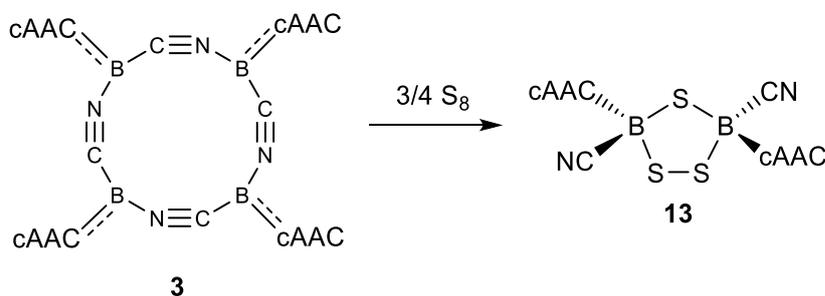
12 mit einem Äquivalent Schwefel bei Raumtemperatur die beiden Verbindungen **9** und **10** (Schema 39).



Schema 39. Ringerweiterung von **11/12** zu **10/9**.

f) Synthese von 1,2,4-Trichalcogena-3,5-diborolan-Verbindungen

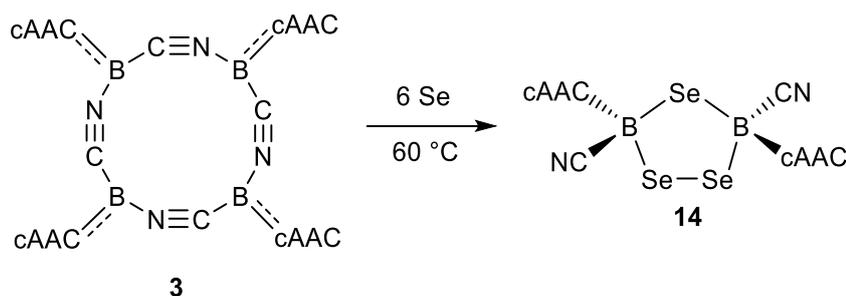
Da Proben von **9** immer einen geringen Anteil einer Verbindung mit der Summenformel $[(cAAC)B(CN)]_2S_3$ (**13**) enthielten, wird versucht, diese Spezies gezielt durch Umsetzung von **3** mit 1.5 Äquivalenten Schwefel darzustellen. Hierdurch kann das 1,2,4-Trithia-3,5-diborolan (**13**) als analysenreiner orangefarbener Feststoff isoliert werden (Schema 40).



Schema 40. Synthese von **13**.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **13** zeigt zwei Resonanzen bei $\delta = -8.5$ und -9.1 ppm in einem Verhältnis von 55:45, welches ebenfalls im 1H -NMR-Spektrum beobachtet wird und auf die Gegenwart von zwei Isomeren hindeutet. Jedes dieser Isomere liefert zwei Signalsätze (1:1) für die cAAC-Liganden, was eine unsymmetrische Anordnung aufzeigt. Das Isomerenverhältnis erweist sich zudem als temperaturunabhängig.

Das analoge 1,2,4-Triselen-3,5-diborolan (**14**) ist ebenfalls durch Umsetzung von **3** mit 1.5 Äquivalenten Selen bei 60 °C als orangefarbener Feststoff zugänglich (Schema 41).



Schema 41. Synthese von **14**.

14 liegt in Lösung als Isomergemisch mit einem Verhältnis von ca. 83:17 vor. Während im ^{11}B -NMR-Spektrum von **14** nur eine breite Resonanz bei -12.3 ppm zu erkennen ist, sind im ^1H -NMR-Spektrum erneut zwei Signalsätze mit einer Aufspaltung der cAAC-Liganden zu beobachten. Im ^{77}Se -NMR-Spektrum kann keine Resonanz detektiert werden, was vermutlich auf den quadrupolaren Effekt der beiden benachbarten Boratome zurückzuführen ist. Während **13** sowohl im Festkörper, als auch in Lösung stabil ist, zersetzt sich **14** innerhalb eines Zeitraums von vier Tagen vollständig zu Verbindung **11**.

Die Festkörperstrukturen von **13** und **14** sind nahezu identisch und bestätigen die Bildung von zentralen fünfgliedrigen 1,2,4-Trichalcogena-3,5-diborolan-Ringen (Abbildung 24).

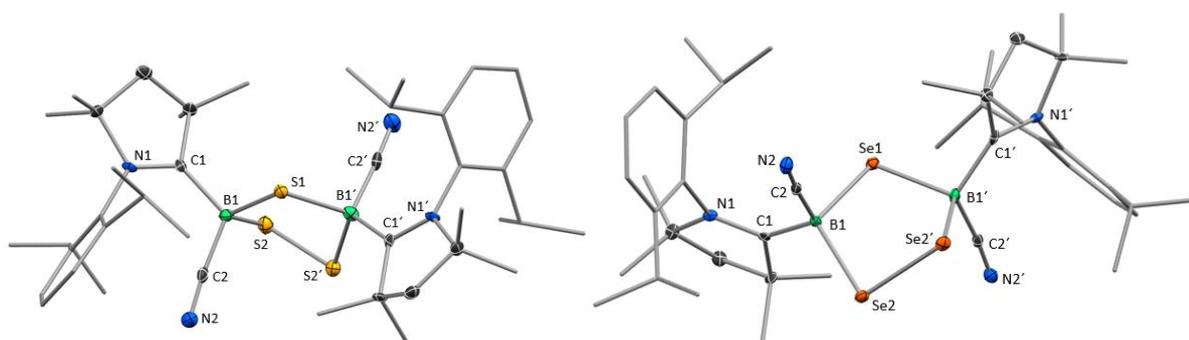
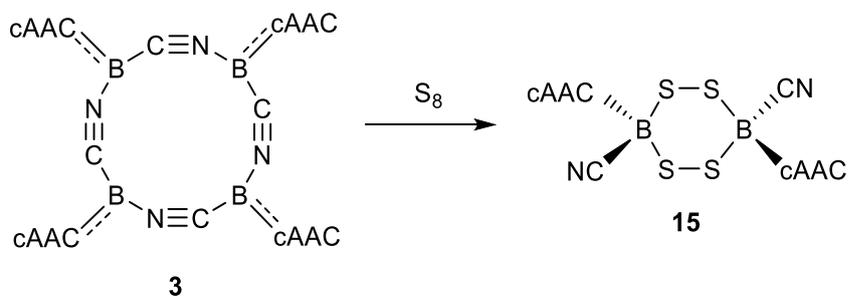


Abbildung 24: Molekülstrukturen von **13** (links) und **14** (rechts) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **13**: B1–C1 1.622(5), B1–C2 1.587(6), B1–S1 1.931(4), B1–S2 1.943(4), S2–S2' 2.0680(19), B1–S1–B1' 101.0(2), S1–B1–S2 107.9(2), B1–S2–S2' 95.80(13); **14**: B1–C1 1.614(6), B1–C2 1.579(6), B1–Se1 2.086(4), B1–Se2 2.068(4), Se2–Se2' 2.3302(9); B1–Se1–B1' 99.9(2), Se1–B1–Se2 109.4(2), B1–Se2–Se2' 93.63(13).

Analog zu **9** und **10** stehen die Cyano- und cAAC-Liganden in **13** und **14** jeweils in einer *trans*-Konfiguration zueinander. Während in beiden Festkörperstrukturen lediglich ein Diastereomer (*R,R/S,S*) erkennbar ist, können in Lösung zwei Isomere nachgewiesen werden. Somit ist anzunehmen, dass das (*R,S/S,R*)-Diastereomer bei der Synthese ebenfalls gebildet wird. Da die Synthese von **14** jedoch bei höheren Temperaturen stattfindet und hierbei ein Isomer bevorzugt gebildet wird (83%), ist davon auszugehen, dass das (*R,R/S,S*)-Diastereomer thermodynamisch stabiler ist. Die Bindungslängen und -winkel von **13** sind vergleichbar mit denen des Bis(NHC)-stabilisierten 3,5-Dithienyl-1,2,4-trithia-3,5-diborolans **XXIII**, welches durch reduktive Insertion von drei Schwefelatomen in eine B=B-Doppelbindung erhalten wurde.^[24] Zudem ähnelt der 1,2,4-Triseleno-3,5-diborolan-Ring von **14** sehr stark dem Strukturmotiv von [Tbt₂B₂Se₃] (**XXII**) von Tokitoh. Aufgrund der sp³-Hybridisierung des Boratoms in **14** sind die B–Se-Abstände (2.068(4) Å, 2.086(4) Å) im Vergleich zu [Tbt₂B₂Se₃] (1.942(7) Å, 1.926(8) Å) etwas länger und der Se–B–Se-Winkel (109.4(2)°) etwas kleiner (**14**: 109.4(2)°; **XXII**: 118.8(4)°).^[23]

g) Synthese von Dicyano-1,2,4,5-tetrasulfa-3,6-diborinan (**15**)

Aus den vorangegangenen Experimenten ist ersichtlich, dass die Stöchiometrie der Umsetzungen von **3** mit Chalcogenen einen entscheidenden Einfluss auf die Ringgröße der gebildeten Borheterocyclen hat. Deshalb wird nachfolgend **3** auch mit zwei Äquivalenten an Schwefel bzw. Selen umgesetzt. Während bei Umsetzung von **3** mit Selen lediglich die Bildung von **14** beobachtet wird, liefert die Reaktion mit Schwefel ein neues borhaltiges Produkt mit einer ¹¹B-NMR-Resonanz bei –11.2 ppm (Schema 42). Im ¹H-NMR-Spektrum dieser Umsetzung ist lediglich ein Signalsatz für die cAAC-Liganden zu erkennen, was auf eine hochsymmetrische Spezies hinweist.



Schema 42. Synthese von **15**.

Die Identität dieser Spezies kann letztendlich durch eine Röntgenstrukturanalyse als das Bis(cAAC)-stabilisierte 3,6-dicyano-1,2,4,5-tetrasulfa-3,6-diborinan (**15**) mit einem zentralen B₂S₄-Ring aufgeklärt werden (Abbildung 25). Aufgrund der schlechten Qualität des erhaltenen Datensatz kann dieser jedoch nur als Strukturbeweis dienen und eine Diskussion der metrischen Parameter ist nicht möglich. Ein signifikanter Unterschied zu den Strukturen von **9-14** ist hierbei die *cis*-Konfiguration der Cyano- und cAAC-Liganden in **15** (Abbildung 25).

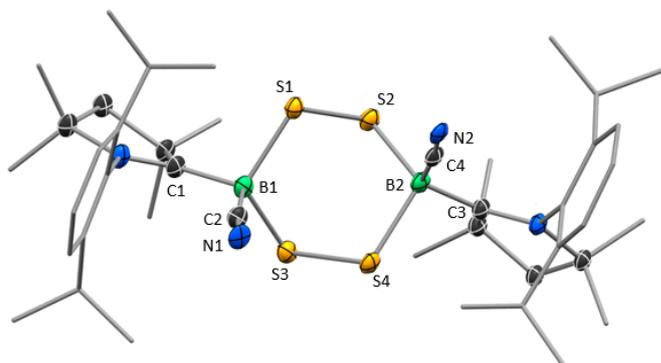


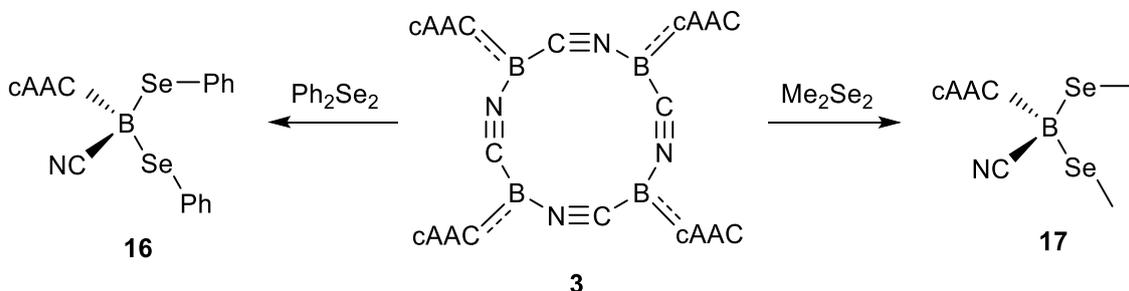
Abbildung 25. Molekülstruktur von **15** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Qualität der Daten lässt nur den Strukturbeweis zu.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die viergliedrigen B₂E₂-Verbindungen **9** und **10** sowohl durch Umsetzung von **3** mit 0.5 Äquivalenten an Chalcogen, als auch durch Umsetzung von **LII** mit einem Äquivalent Chalcogen zugänglich sind. Des Weiteren kann **3** auch in die entsprechenden fünf- (**13** und **14**) bzw. sechsgliedrigen (**15**) Heterocyclen umgewandelt werden. Für Selen kann jedoch kein sechsgliedriges System realisiert werden, da bereits die fünfgliedrige Spezies **14** in Lösung labil ist und sich innerhalb von Tagen zur viergliedrigen Verbindung **10** zersetzt. Auch **10** neigt in Lösung zur Zersetzung unter Verlust eines Selenatoms unter Bildung von **11**, welches auf diese Weise jedoch nicht isoliert werden kann. Die B₂E-Struktur motive können jedoch direkt durch Umsetzung des Diborens **LII** mit entsprechenden Moläquivalenten erhalten werden.

h) Umsetzung von **3** mit Chalcogeniden

Aufgrund der ausgeprägten Reaktivität von **3** gegenüber elementaren Chalcogenen wird im Folgenden auch die Reaktivität gegenüber Chalcogeniden untersucht.

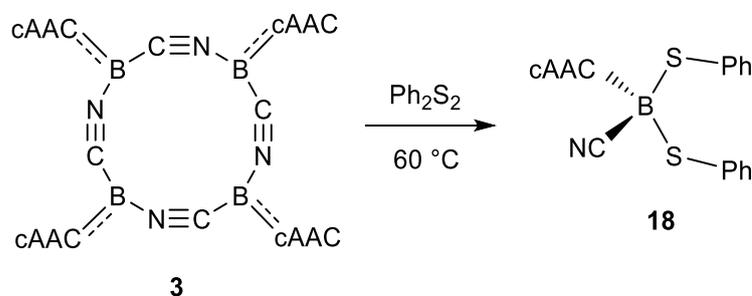
Die Umsetzung von **3** mit Ph_2Se_2 und Me_2Se_2 in Benzol bei Raumtemperatur führt hierbei selektiv zur Bildung von $[(\text{cAAC})\text{B}(\text{CN})(\text{SePh})_2]$ (**16**) bzw. $[(\text{cAAC})\text{B}(\text{CN})(\text{SeMe})_2]$ (**17**), welche als analysenreine Feststoffe isoliert werden können (Schema 43).



Schema 43. Synthese von **16** und **17**.

Die ^{11}B -NMR-Spektren von **16** und **17** zeigen jeweils typische Resonanzen (**16**: ca. -14.4 und -15.8 ppm sowie **17**: -18.4 ppm) für sp^3 -hybridisierte Boranzentren, wobei für **16** zwei Signale zu erkennen sind. Da auch das ^1H -NMR-Spektrum von **16** verbreiterte Signale für den cAAC-Liganden aufweist, liegt **16** vermutlich in zwei isomeren Anordnungen vor, was durch VT-NMR-Experimente bei 70°C , welche nur noch einen scharfen Signalsatz (^{11}B -NMR: -15 ppm) zeigen, bestätigt wird. Dies ist vermutlich auf die eingeschränkte Rotation des großen cAAC-Liganden aufgrund der Phenylselenid-Liganden am Bor zurückzuführen.

Auch die Umsetzung von **3** mit Ph_2S_2 verläuft selektiv, benötigt jedoch mehrere Tage bei 60°C für die vollständige Bildung von $[(\text{cAAC})\text{B}(\text{CN})(\text{SPh})_2]$ (**18**) (Schema 44). **18** kann als analysenreiner Feststoff isoliert und charakterisiert werden. Im ^{11}B -NMR-Spektrum von **18** ist eine im Vergleich zu **16** und **17** tieffeldverschobene Resonanz bei -9.6 ppm zu beobachten.



Schema 44. Synthese von **18**.

Alle drei Spezies **16-18** können auch im Festkörper durch Röntgenstrukturanalysen untersucht werden (Abbildung 26).

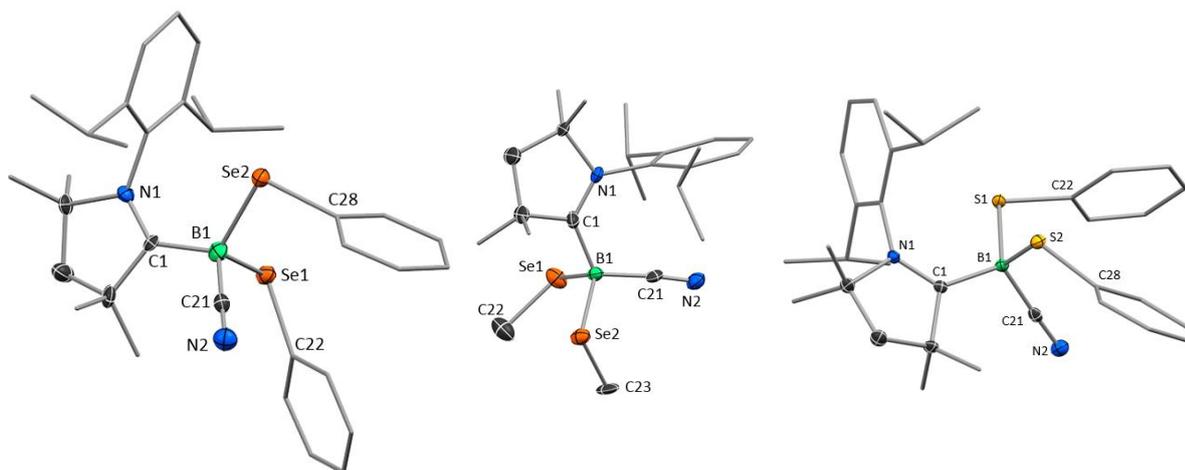


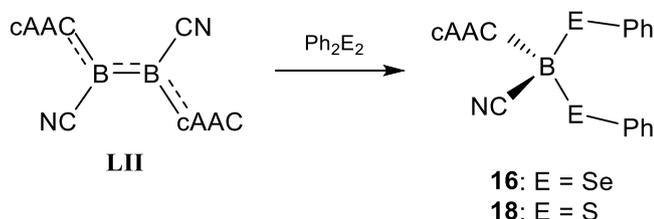
Abbildung 26. Molekülstrukturen von **16** (links), **17** (mitte) und **18** (rechts) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **16**: B1–C1 1.597(9), B1–C21 1.580(9), C21–N2 1.139(7), B1–Se1 2.109(7), B1–Se2 2.056(8); B1–Se1–C22 107.1(3), B1–Se2–C28 97.8(3); **17**: B1–C1 1.6148(4), B1–C21 1.5894(3), C21–N2 1.1272(2), B1–Se1 2.0797(5), B1–Se2 2.0852(5); B1–Se1–C22 104.6(5), B1–Se2–C28 97.1(7); **18**: N1–C1 1.3064(17), B1–C1 1.6297(19), B1–C21 1.584(2), C21–N2 1.1462(18), B1–S1 1.9248(15), B1–S2 1.9578(16); B1–S1–C22 100.21(6), B1–S2–C28 112.33(6).

Der B–C_{AAc}-Abstand im Disulfid **18** (1.6297(19) Å) ist geringfügig länger als im Diselenid **16** (1.597(9) Å) und die B–C_{CN}-Bindungslängen (**18** 1.584(2); **17** 1.5894(3), **16** 1.580(9) Å) sind nahezu identisch zu bereits bekannten cAAC-stabilisierten Cyanoboranen (1.574(5) bis 1.589(3) Å).^[45] Auch die B–E-Bindungslängen (B–S 1.9248(15) bis 1.9578(16) Å; B–Se 2.0797(5) bis 2.109(7) Å) liegen in einem typischen Bereich für Lewis-Basen-stabilisierte Bororganochalcogenide wie die Pyridin- und Phosphanaddukte des 2,2'-Dibenzo[d][1,3,2]dithiaborols (B–S 1.899(5) bis 1.930(2) Å)^[52] oder des basenstabilisierten Bora-1,2-diselenato-ortho-carborans (B–Se 2.031(6) bis 2.065(5) Å).^[53]

i) Umsetzung von **LII** mit Chalcogeniden

Zum Vergleich wird auch die Reaktivität des Diborens **LII** gegenüber den Chalcogeniden Ph₂S₂ und Ph₂Se₂ untersucht (Schema 45). In beiden Fällen kann bereits nach kürzester Zeit bei

Raumtemperatur mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie die komplette Umsetzung zu **16** bzw. **18** nachgewiesen werden. Das plausible Zwischenprodukt dieser Umsetzung, das 1,2-Additionsprodukt 1,2-Dicyano-1,2-bis(phenylchalcogenid)-diboran(6), wird hierbei in keinem der Ansätze beobachtet.



Schema 45. Synthese von **16** und **18**.

Diese Experimente belegen erneut, dass die Synthese von **16** und **18** sowohl ausgehend vom Cyanoborylen **3** als auch ausgehend vom Diboren **LII** möglich ist.

j) Photolyse von **17**

Wie bereits erwähnt, berichteten Tokitoh *et al.* von der photolytisch-induzierten Reaktion des sterisch gehinderten Borans [(Tbt)B(SeMe)₂] (Tbt = 2,4,6-Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]-phenyl), welches über eine hypothetische Diborenzwischenstufe in einen B₂Se₃-Heterocyclus (**XXII**) übergeht.^[23] Aufgrund dieser Ergebnisse wird auch das Verhalten von **17** unter photolytischen Bedingungen untersucht, was möglicherweise in der Bildung von **10** bzw. **11** resultieren könnte. ^{11}B -NMR-spektroskopische Studien an mehreren Ansätzen zeigen jedoch keinen Umsatz von **17** und nur geringe Spuren an Zersetzung an.

k) Umsetzung von **10**, **11**, **12** und **14** mit Reduktionsmittel

Die Bildung der Heterocyclen **9-15** entspricht formal einer Oxidation der Borzentren, weshalb auch die Rückreaktion, d.h. die Reduktion dieser Spezies unter Bildung von **3** bzw. **LII** untersucht wird. Hierzu wurden **10**, **11**, **12** und **14** jeweils stöchiometrisch mit KC₈ in Benzol versetzt. In allen Fällen deuten ^{11}B -NMR-Studien jedoch unselektive Reaktionen an und aus keinem der Versuchsansätze kann eine definierte Spezies isoliert werden.

Kapitel 3 Darstellung und Reaktivität des Borylanions (19)

Wie bereits erwähnt konnten das Dicyanoborylanion **XLVIII** sowie das Dianion **XLVII** durch Deprotonierung dargestellt werden. Im Allgemeinen ist die Deprotonierung einer B–H-Funktionalität nicht trivial, da borgebundene Wasserstoffatome in der Regel hydridischer Natur sind. Durch die Einführung mehrerer elektronenziehender Cyanogruppen, findet jedoch eine Umpolung statt, welche in Folge die Deprotonierung zum Dianion **XLVII**^[6a, 6b] (Schema 24) bzw. zum cAAC-stabilisierten Borylanion **XLVIII**^[45] (Schema 25) ermöglicht.

In Anlehnung an diese Ergebnisse wird versucht, **1** zu deprotonieren um die Frage zu klären, ob eine einzelne Cyanogruppe ausreichend für die Umpolung der B–H-Bindung in [(cAAC)BH₂(CN)] (**1**) ist und somit eine Deprotonierung zu einem Borylanion gestattet.

Zudem wurden DFT-Rechnungen (siehe Anhang a.2) durchgeführt, um die Nucleophilie von borgebundenen Wasserstoffatomen zu untersuchen. Hierzu wurden die partiellen Ladungen (NBO) an BH₃, [(cAAC)BH₃] und **1** auf dem BP86/def2-SVP-Niveau bestimmt (Abbildung 27).

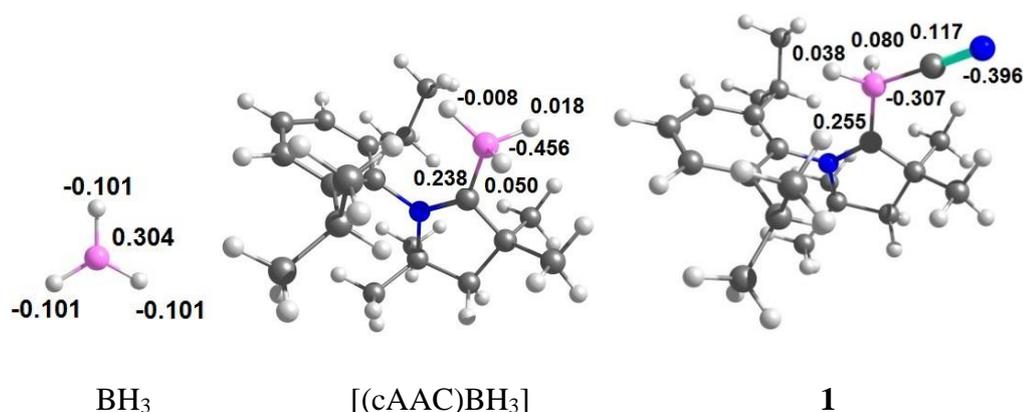


Abbildung 27. Teilladungen (NBO) von BH₃, [(cAAC)BH₃] und **1** auf BP86/def2-SVP-Niveau.²

² Das Bildmaterial wurde bereits in dieser Form in der Supporting Information veröffentlicht:

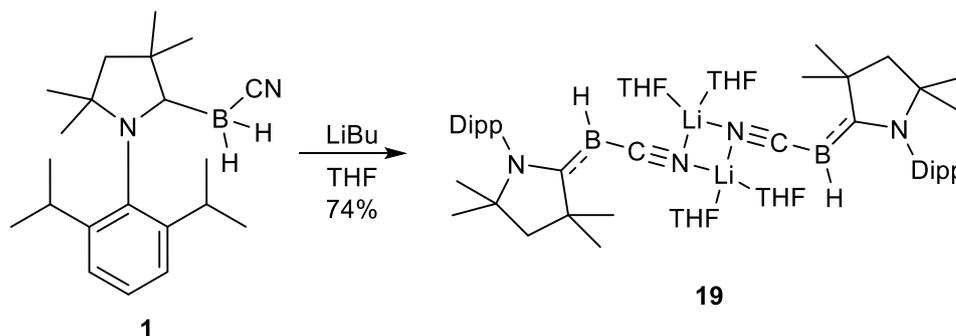
http://onlinelibrary.wiley.com/store/10.1002/anie.201705561/asset/supinfo/anie201705561-sup-0001-misc_information.pdf?v=1&s=3629ede05c9844e9ce2f13b8d1d357cea24d43c2

(Link aufgerufen am 21.11.2017 11.31 Uhr)

Aus den Rechnungen ist ersichtlich, dass schon die Koordination des cAAC-Liganden zu einer Umpolung zweier vorher hydridischer Wasserstoffe am BH_3 (partielle Ladung: -0.101) führt ($[(\text{cAAC})\text{BH}_3]$: $+0.050$ und 0.018). Der Austausch eines der Hydride durch eine Cyanogruppe führt zu noch positiver geladenen borgebundenen Wasserstoffatomen in **1** ($+0.038$, $+0.080$), was auf ein Potenzial zur Deprotonierung hindeutet.

a) Synthese von $\text{Li}(\text{thf})_2[(\text{cAAC})\text{BH}(\text{CN})]$ (**19**)

Zunächst wurde versucht, analog zur Synthese von **XLVIII**, Verbindung **1** mit $\text{K}[\text{HMDS}]$ zu deprotonieren. Dieser Ansatz erscheint jedoch nicht erfolgreich zu sein, da im ^{11}B -NMR-Spektrum auch nach einigen Stunden überwiegend das Ausgangsmaterial zu erkennen ist. Deshalb wird **1** mit LiBu bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in THF umgesetzt, was zur Deprotonierung und somit zur Bildung des (Cyano)hydroborylanions **19** führt (Schema 46). **19** kann als hellgelber Feststoff isoliert werden.



Schema 46. Synthese von $\text{Li}(\text{thf})_2[(\text{cAAC})\text{BH}(\text{CN})]$ (**19**).

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **19** zeigt ein breites Dublett bei -10.8 ppm, welches gegenüber **XLVIII** (-17.9 ppm)^[45] deutlich tieffeldverschoben ist. Diese ^{11}B -NMR-Resonanz koppelt mit einer breiten ^1H -NMR-Resonanz bei 1.36 ppm ($^1J_{\text{B-H}} = 115$ Hz).

Die Molekülstruktur von **19** im Festkörper kann durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden (Abbildung 28).

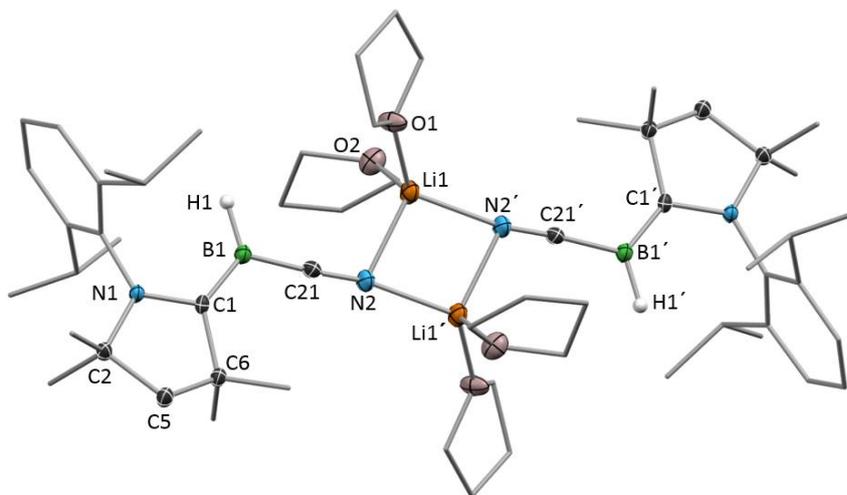


Abbildung 28: Molekülstruktur von **19** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die borgebundenen Wasserstoffatome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.447(3), B1–C21 1.529(3), B1–H1 1.13(2), C1–N1 1.401(3), C21–N2 1.161(3); N1–C1–C6 106.38(17), N1–C1–B1 124.36(19), C6–C1–B1 129.22(19), C1–B1–C21 121.01(19).

Demnach liegt **19** als Dimer mit sp^2 -hybridisierten Borzentren ($\alpha_B = 360.0(2)^\circ$) vor und wird durch Lithiumkationen über die Cyanoliganden verbrückt. Die beiden B–C-Bindungen in **19** (B1–C1 1.447(3), B1–C21 1.529(3) Å) sind hierbei kürzer als im Dicyanoborylanion **XLVIII** (1.473(2) und 1.553(2) Å),^[45] was auf einen höheren Grad an π -Rückbindung vom formal anionischen Borzentrum zu den Cyano- und cAAC-Liganden in **19** schließen lässt.

DFT-Rechnungen zur optimierten Struktur und den Grenzorbitalen (MOs) von **19** auf dem BP86/def2-SVP-Niveau (Anhang a.2) bestätigen den experimentellen Sachverhalt und zeigen zum Großteil am Bor lokalisierte und sich über die C–B–C-Einheit erstreckende HOMO und HOMO–1 (Abbildung 29).

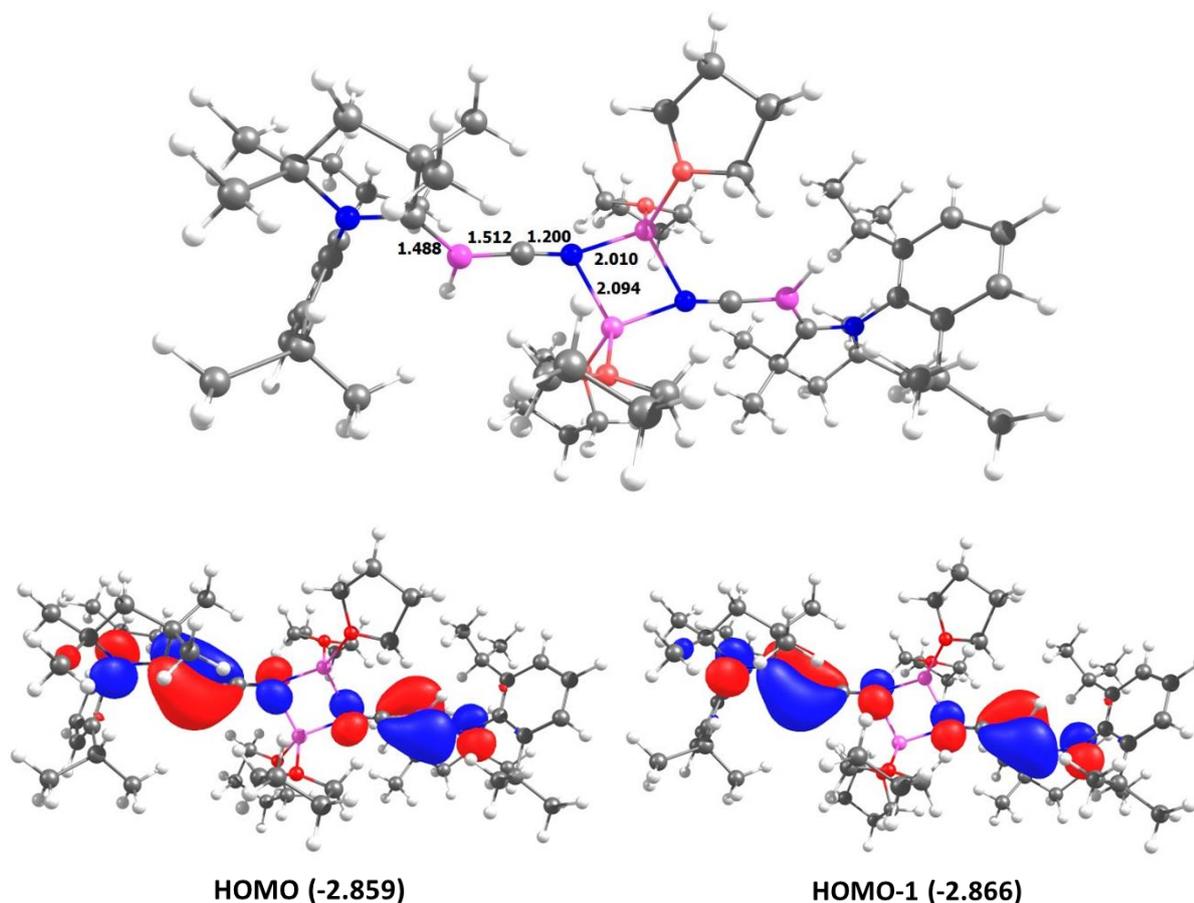


Abbildung 29. Optimierte Struktur (oben), sowie HOMO und HOMO-1 (unten) von **19** (BP86/def2-SVP).³

19 wurde zudem elektrochemisch durch Cyclovoltammetrie in THF (0.1 M [Bu₄N][PF₆]) untersucht. Hierbei werden eine reversible Reduktionswelle bei $E_{1/2} = -2.81$ V bei sehr negativem Potential und zwei irreversible Oxidationswellen bei $E_{pa} = -1.54$ V und -0.80 V (vs. Fc/Fc⁺) beobachtet (Abbildung 30).

³ Das Bildmaterial wurde bereits in dieser Form in der Supporting Information veröffentlicht:
http://onlinelibrary.wiley.com/store/10.1002/anie.201705561/asset/supinfo/anie201705561-sup-0001-misc_information.pdf?v=1&s=3629ede05c9844e9ce2f13b8d1d357cea24d43c2

(Link aufgerufen am 21.11.2017 11.31 Uhr)

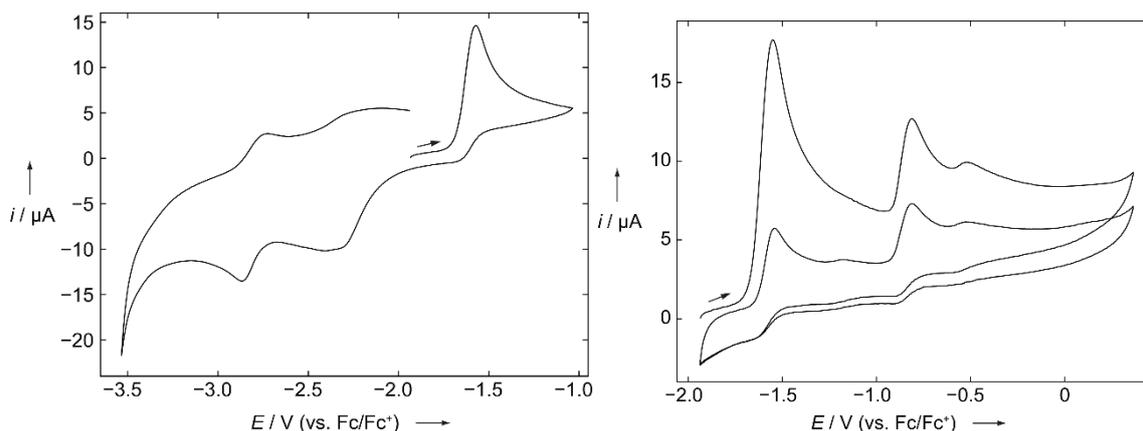
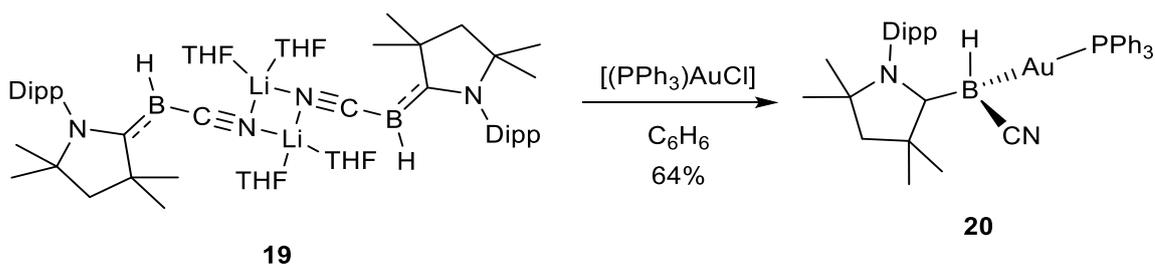


Abbildung 30. Cyclovoltammogramm von **19** in THF (0.1 M $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$). Potentiale: $E_{\text{pa}} = -1.54$ und $E_{1/2}(1) = -2.81$ V; $E_{\text{pa}}(1) = -1.54$ V und $E_{\text{pa}}(2)$ (vs. Fc/Fc^+).

Wie zu erwarten erweist sich Verbindung **19** als äußerst empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit und hydrolysiert direkt zu **1**.

b) Synthese von $[(\text{cAAC})\text{BH}(\text{CN})(\text{AuPPh}_3)]$ (**20**)

Analog zur Reaktivität von **XLVIII** gegenüber $[(\text{PMe}_3)\text{AuCl}]^{[45]}$ wird **19** mit $[(\text{PPh}_3)\text{AuCl}]$ in einer Salzeliminierung zu $[(\text{cAAC})\text{BH}(\text{CN})(\text{AuPPh}_3)]$ (**20**) umgesetzt (Schema 47), welches als fahlgelber Feststoff erhalten wird.



Schema 47. Synthese von $[(\text{cAAC})\text{BH}(\text{CN})(\text{AuPPh}_3)]$ (**20**).

Die Struktur von **20** im Festkörper kann durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden (Abbildung 31).

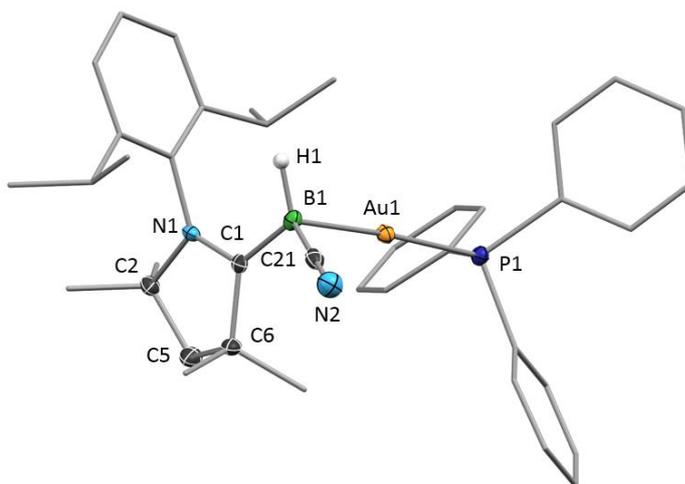


Abbildung 31: Molekülstruktur von **20** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur das borgebundene Wasserstoffatom dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.546(4), B1–C21 1.575(4), B1–H1 1.12(3), B1–Au1 2.192(3), C1–N1 1.338(3), C21–N2 1.148(3); N1–C1–C6 108.0(2), N1–C1–B1 124.5(2), C6–C1–B1 127.5(2), C1–B1–C21 115.6(2), C1–B1–Au1 93.36(15).

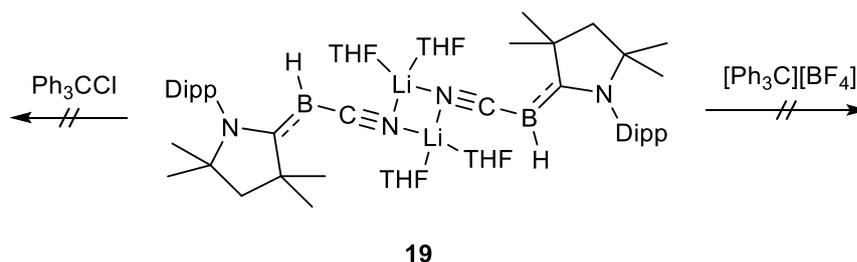
Alle Bindungslängen und -winkel liegen in einem ähnlichen Bereich wie in **XLVIII**,^[45] weshalb auf eine eingehende Diskussion verzichtet wird.

c) Reaktivität von $\text{Li}(\text{thf})_2[(\text{cAAC})\text{BH}(\text{CN})]$ (**19**) gegenüber Triorganotetrelchloriden

Weitergehende Studien haben sich auch mit der Reaktivität von **19** gegenüber Triorganotetrelchloriden der Form Ph_3ECl (E = C, Si, Ge, Sn und Pb) sowie gegenüber Me_3SiCl und Me_3SnCl beschäftigt.

1) Versuchte Umsetzung von **19** mit Triphenylmethylderivaten

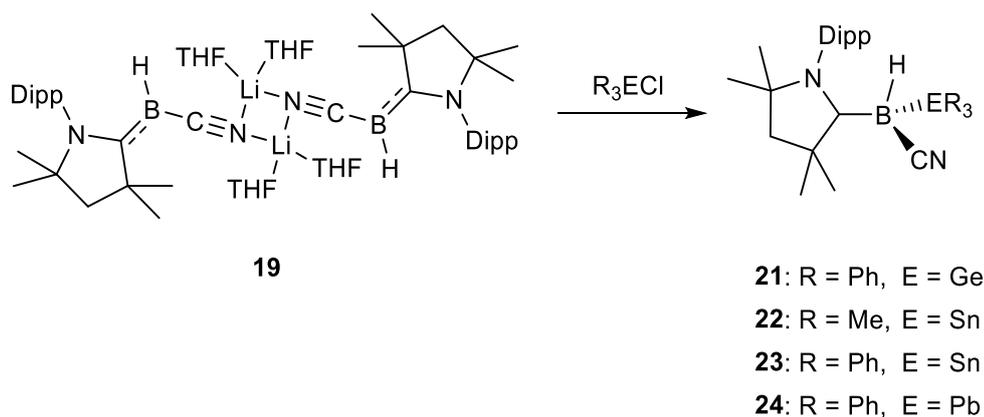
Die Umsetzung von **19** mit Ph_3CCl verläuft sehr unselektiv, wie aus der großen Anzahl an ^{11}B -NMR-Signalen der Reaktionsmischung hervorgeht (Schema 48). Dementsprechend kann hier keine definierte Verbindung isoliert werden. Als Alternative wird zudem noch die Umsetzung von **19** mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BF}_4]$ untersucht (Schema 48). Diese Umsetzung verläuft jedoch ebenfalls sehr unselektiv.



Schema 48. Versuchte Umsetzung von **19** mit Triphenylmethylderivaten.

II) Umsetzung von **19** mit Germyl-, Stannyl- und Plumbyl-derivaten

Die Umsetzung von **19** mit den schweren Homologen der Gruppe 14 R_3ECl ($R = Ph$, $E = Ge$, Sn und Pb ; $R = Me$, $E = Sn$) führt selektiv zur Bildung der farblosen Boranaddukten **21-24** (Schema 49).



Schema 49. Synthese von **21-24**.

Bisher sind nur relativ wenige Germyl-, Stannyl- und Plumbylborane bekannt, welche zudem durch Salzmetathese eines Halogenborans mit einer $LiER_3$ -Vorstufe^[54] und nicht durch Umsetzung eines Bornukleophils mit R_3ECl erzeugt wurden.^[55]

Während **21-23** als analysenreine Feststoffe isoliert und vollständig charakterisiert werden konnten, wurde **24** lediglich in situ generiert und charakterisiert. Verbindung **24** erweist sich als labil und zersetzt sich vermutlich durch radikalische Prozesse zu einer Mischung aus **1**, $PbPh_4$, Pb_2Ph_6 und $Pb(0)$. Zudem ist es aufgrund quadrupolarer Signalverbreiterung nicht möglich, eine ^{207}Pb -NMR-Resonanz zu detektieren.

Während die vergleichsweise stabilen Ge- und Sn-Derivative im ^{11}B -NMR-Spektrum jeweils ein Dublett bei -32 ppm ($^1J_{\text{B-H}} = 99$ bis 106 Hz) zeigen, ist beim Pb-Analogon eine breite Resonanz bei -26.7 ppm zu erkennen (Tabelle 1). Die ^{119}Sn -NMR-Spektren von **22** und **23** zeigen zudem charakteristische Quartetts bei -25.0 ppm ($^1J_{\text{B-Sn}} = 290$ Hz) bzw. -101 ppm ($^1J_{\text{B-H}} = 367$ Hz). Auch die ^{11}B - ^{119}Sn -Kopplungskonstanten von **22** und **23** werden in einem vergleichbaren Bereich wie von bereits bekannten sp^3 -Stannylborane aufgefunden.^[54c, 55]

Tabelle 1.

Verbindung	21	22	23	24
^{11}B -NMR (ppm)	-31.8 (d)	-31.6 (d)	-32.2 (d)	-26.7 (breit)
^{119}Sn -NMR (ppm)		-25 (q)	-101 (q)	

Alle vier Boranaddukte **21-24** konnten im Festkörper durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden (Abbildungen 32 und 33). Im Falle von **24** ist der Datensatz jedoch von unzureichender Qualität, weshalb keine Diskussion über Bindungslängen oder -winkel möglich ist.

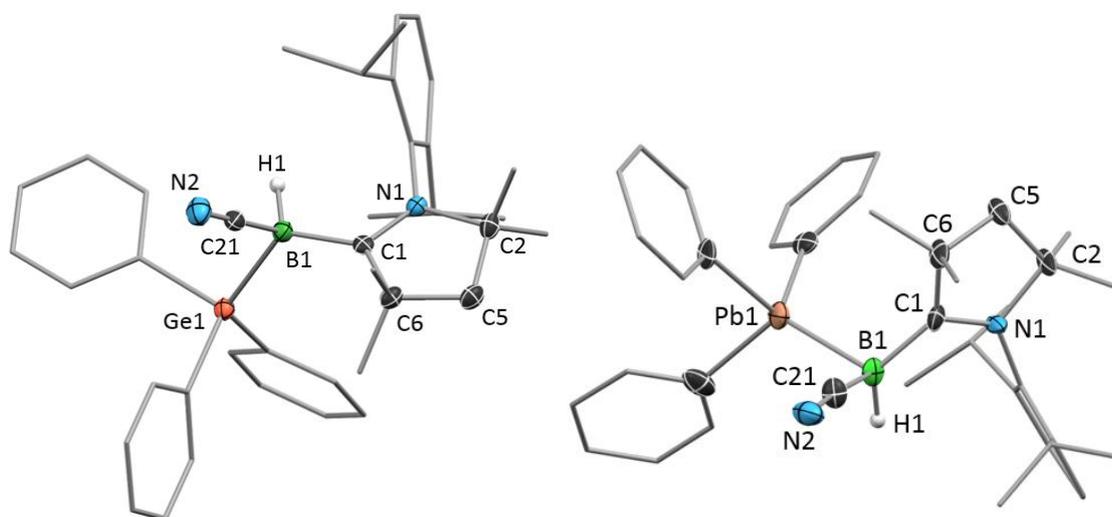


Abbildung 32: Molekülstrukturen von **21** (links) und **24** (rechts) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die borgebundenen Wasserstoffatome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **21**: B1–C1 1.594(4), B1–C21 1.581(4), B1–H1 1.11(3), B1–Ge1 2.124(3), C1–N1 1.315(3), C21–N2 1.149(3); N1–C1–C6 109.3(2), N1–C1–B1 122.9(2), C6–C1–B1 127.7(2), C1–B1–C21 109.9(2), C1–B1–Ge1 121.34(18).

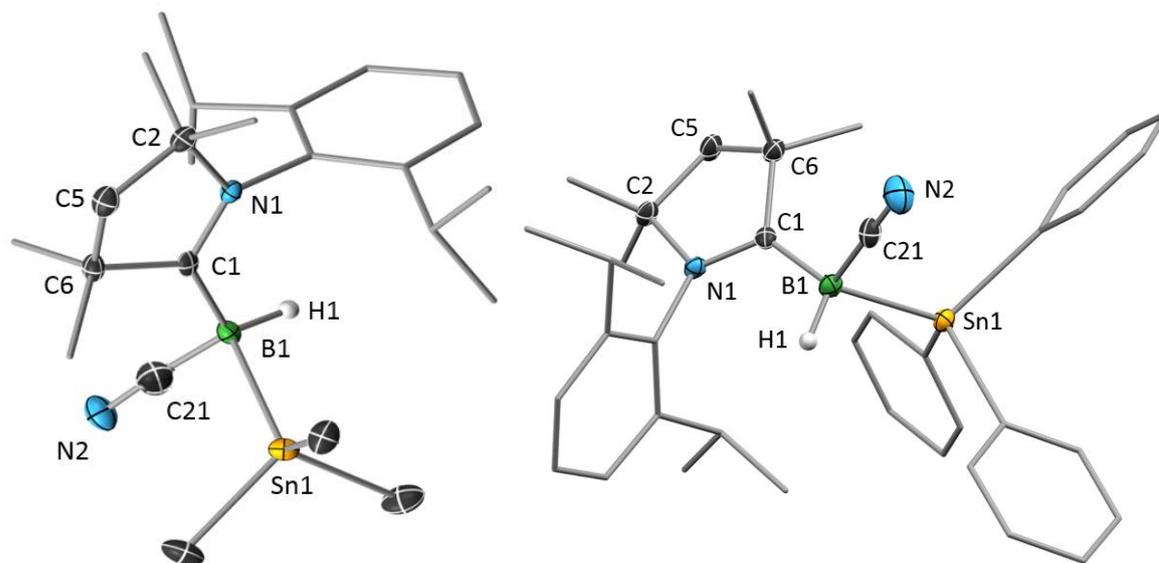


Abbildung 33: Molekülstrukturen von **22** (links) und **23** (rechts) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die borgebundenen Wasserstoffatome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **22**: B1–C1 1.574(3), B1–C21 1.579(2), B1–H1 1.065(18), B1–Sn1 2.324(2), C1–N1 1.315(2), C21–N2 1.153(2); N1–C1–C6 109.38(14), N1–C1–B1 124.34(13), C6–C1–B1 126.28(13), C1–B1–C21 115.15(13), C1–B1–Sn1 110.58(11). **23**: B1–C1 1.580(5), B1–C21 1.574(5), B1–H1 1.04(3), B1–Sn1 2.333(4), C1–N1 1.314(4), C21–N2 1.142(4); N1–C1–C6 109.0(2), N1–C1–B1 124.4(3), C6–C1–B1 126.6(3), C1–B1–C21 113.5(3), C1–B1–Sn1 110.1(2).

Die Röntgenstrukturanalysen von **21-24** bestätigten die asymmetrische Struktur dieser Addukte. Die B1–C1-Bindungslängen (1.574(3) bis 1.594(4) Å) befinden sich im typischen Bereich einfacher cAAC-Boranaddukte. Der B–Ge-Abstand (2.124(3) Å) in **21** ist nahezu identisch mit dem im neutralen Diamino(triphenylgermyl)boran (2.124(3) Å) gefundenen Wert.^[54f] Auch die B–Sn-Abstände in **22** und **23** (2.324(2), 2.333(4) Å) ähneln dem des bereits bekannten NHC-stabilisierten Stannylborol (2.332(4) Å).^[55]

III) Versuche Deprotonierung von **22** bzw. **23**

Nachfolgend wird versucht, **22** und **23** mit LiNp zu deprotonieren, um auf diese Weise die jeweiligen (Cyano)(stannyl)borylanionen zu generieren. Die Umsetzungen lieferten stattdessen das Anion **19** zusammen mit NpSnR₃ als Nebenprodukt, was auf eine eher labile B–Sn-Bindung hinweist.

IV) Umsetzung von **19** mit Silylderivaten zu Verbindung **25** und **26**

Die Umsetzung von **19** mit R_3SiCl ($R = Me, Ph$) in Benzol ist mit einem umgehenden Farbumschlag von Gelb nach Tieforange verbunden. ^{11}B -NMR-spektroskopische Studien an den Reaktionsmischungen zeigen jeweils zwei B–H-Dubletts (-15.5 und -16.5 ppm, $^1J_{B-H} = 102$ Hz) in einem Verhältnis von 3:2 bzw. 9:1 für die Me_3Si - bzw. Ph_3Si -basierte Reaktion. Auch in den entsprechenden ^{29}Si -NMR-Spektren sind jeweils zwei scharfe Singulets in den gleichen Verhältnissen zu beobachten ($R = Me$: 2.2 und -0.7 ppm; $R = Ph$: -24.5 und -26.4 ppm), welche auf nicht-borgebunde-Siliciumatome hinweisen.

Das Produkt **26** der Umsetzung mit Ph_3SiCl kann auf dieser Stufe analysenrein als oranger Feststoff isoliert und vollständig charakterisiert werden (Abbildung 34).

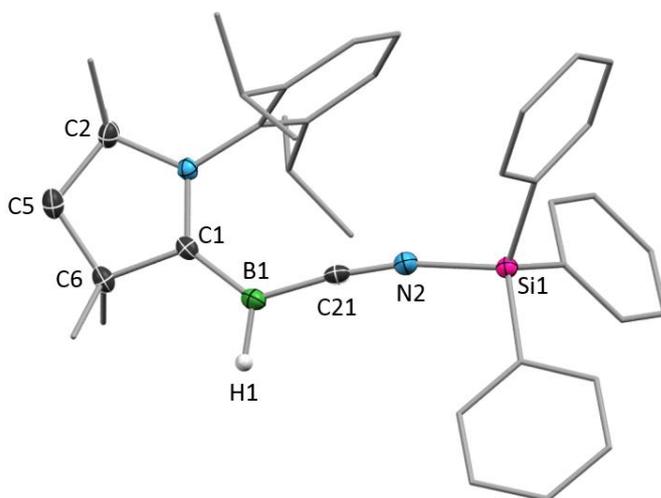
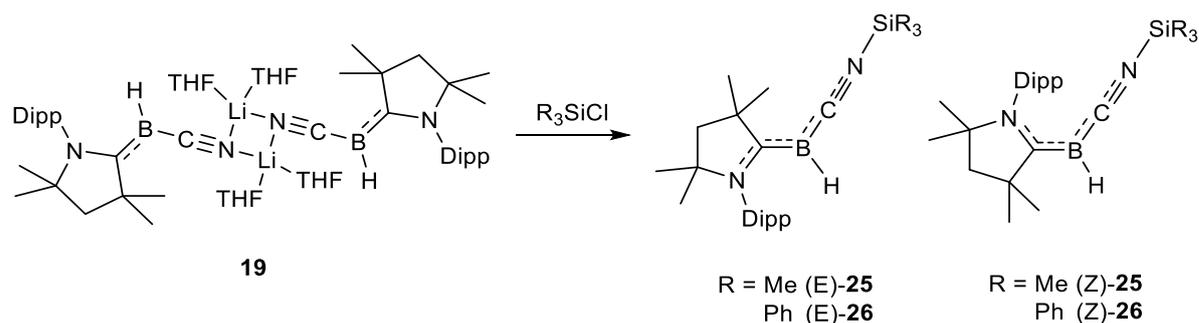


Abbildung 34: Molekülstruktur von **26** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur das borgebundene Wasserstoffatom dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.480(2), B1–C21 1.478(2), B1–H1 1.100(17), C21–N2 1.1820(18), N2–Si1 1.7349(13); C1–B1–C21 126.14(13), C21–B1–H1 113.0(9), H1–B1–C1 120.8(9), C21–N2–Si1 168.29(12).

Durch die Bestimmung der Molekülstruktur von **26** können Hinweise auf den Reaktionsverlauf und die Natur der Produkte **25** und **26** erhalten werden. Demnach erfolgt die Reaktion von **19** mit den beiden Silylderivaten nicht am weichen, nukleophilen Borzentrum sondern am härteren Cyanostickstoffatom (Schema 50)



Schema 50. Synthese von **25** und **26**.

Die Beobachtung zweier Signalsätze in Lösung ist demnach vermutlich auf die Gegenwart der E/Z-Isomere (E)-**25/26** und (Z)-**25/26** zurückzuführen (Schema 50), welche aus der gehinderten Rotation um die B=C_{AAAC}-Mehrfachbindung resultieren. Die unterschiedlichen Verhältnisse gehen indes auf die sterische Repulsion zwischen der SiR₃- und der Dipp-Gruppe in der (Z)-Form zurück.

Ein Beleg dafür, dass es sich hier um Verbindungen handelt, welche in zwei Isomeren vorliegen, kann für **26** durch eine HRMS erhalten werden. Zudem führt das Lösen der Kristalle von (E)-**26** in C₆D₆ innerhalb eines Tages bei RT zur Isomerisierung und zum 9:1-Gleichgewichtsgemisch aus (E)-**26** und (Z)-**26**.

d) Migration des Silylfragments von **25** und **26**

Während **26** isoliert werden kann, ist eine Charakterisierung von **25** bislang nur durch NMR-Spektroskopie möglich, da das Me₃Si-Fragment einer sehr schnellen Migration zum Borzentrum unter Bildung von **27** unterliegt (Schema 51). Auf diese Weise kann **27** eindeutig identifiziert werden, wobei eine Isolierung als Reinstoff nicht möglich ist, da dieses immer mit dem Hydrolyseprodukts **1** verunreinigt ist. Es gelingt dennoch geeignete Einkristalle von **27** zu erhalten und mittels Röntgenstrukturanalyse die Struktur im Festkörper zu bestimmen (Abbildung 35).

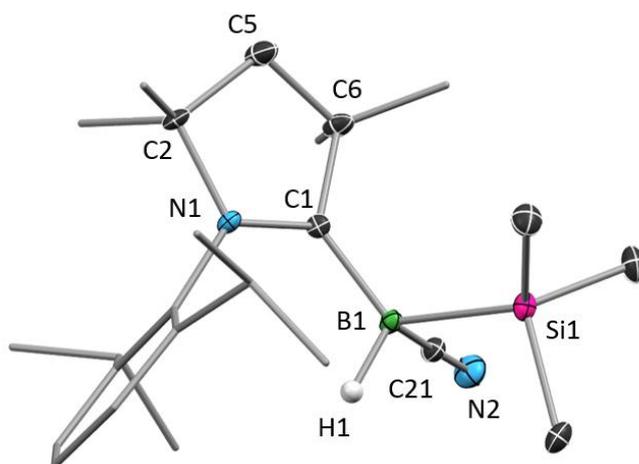


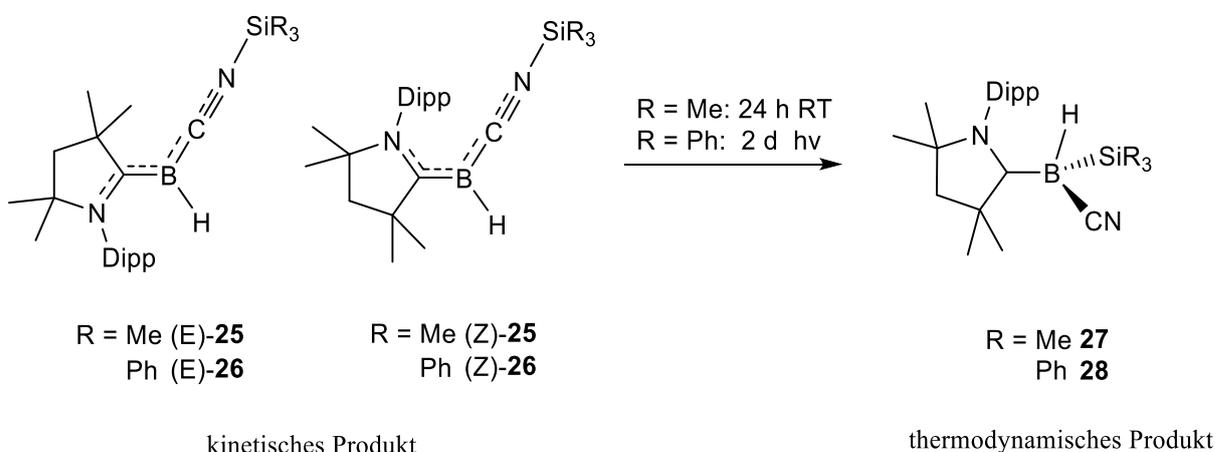
Abbildung 35: Molekülstruktur von **27** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur das borgebundene Wasserstoffatom dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.586(2), B1–C21 1.582(2), B1–H1 1.143(17), B1–Si1 2.0711(16), C1–N1 1.3111(18), C21–N2 1.151(2); N1–C1–C6 108.96(12), N1–C1–B1 124.29(12), C6–C1–B1 126.75(12), C1–B1–C21 112.88(12), C1–B1–Si1 115.90(10).

Die Röntgenstrukturanalyse von **27** bestätigt somit eine analoge Struktur zu den Verbindungen **21–24**. Hervorzuheben an diesem Syntheseprotokoll ist, dass mit Ausnahme der Synthese von $[(\text{Cy}_3\text{P})\text{BH}_2(\text{SiMe}_3)]$, welches durch Addition von Me_3SiCl zu in situ generiertem $[(\text{Cy}_3\text{P})\text{BH}_2]^-$ erhalten wird,^[56] alle bisher bekannten Silylborane durch Salzmetathese von LiSiR_3 mit Halogenboranen dargestellt wurden.^[57] Da die Synthese von LiSiMe_3 entweder hochgiftiges $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}]$ oder HMPA erfordert,^[58] ist der hier vorgestellte inverse Ansatz von Vorteil. Zudem sind bislang sehr wenig Trimethylsilylborane strukturell charakterisiert worden, weshalb ein Vergleich nur eingeschränkt möglich ist (B–Si 2.007(4), 2.023(2) Å),^[56, 59]

Im Gegensatz zu **25**, welches sich bereits bei RT zu **27** umwandelt, ist **26** thermisch bis 80 °C stabil. Um auch für **26** eine Migration des Ph_3Si -Fragments zum Borzentrum zu erzwingen, wird **26** in C_6D_6 bei RT für mehrere Tage bestrahlt, wodurch **27** generiert werden kann (Schema 51).

Die Reaktion verläuft jedoch nicht selektiv, sondern ist von Zersetzung zu unbekanntem Spezies begleitet (30%). Die NMR-spektroskopischen Studien belegen jedoch eindeutig die Bildung von **28** (^{11}B NMR: –32.6 (d) ppm, ^{29}Si -NMR: –7.0 (br) ppm), welches bislang jedoch nicht isoliert werden konnte. Alle experimentellen Befunde deuten somit darauf hin, dass **25/26** und

27/28 als die kinetischen bzw. thermodynamischen Produkte der Addition von R_3SiCl an **19** zu beschreiben sind (Schema 51).



Schema 51. Umwandlung von **25/26** in **27/28**.

Eine genauere Analyse der Strukturparameter von **26** im Festkörper liefert weitere Hinweise für eine genaue Klassifizierung. So zeigt das zentrale Boratom eine trigonal-planare Geometrie auf ($\alpha_B = 360.0(9)^\circ$), welche eine sp^2 -Hybridisierung anzeigt (Abbildung 34). Die $B-C_{\text{CAAC}}$ -Bindung (1.480(2) Å) ist nur geringfügig länger als im Borylanion **19** (1.447(3) Å), jedoch deutlich kürzer als in **21-23** und **27** (1.546(4) bis 1.608(3) Å), was auf einen hohen Grad an π -Rückbindung hinweist. Die $B-C_{\text{CN}}$ -Bindung in **26** (1.478(2) Å) ist hingegen deutlich kürzer als in **19** (1.528(3) Å), was ebenfalls einen hohen Grad an π -Rückbindung zum Cyanoliganden andeutet. Demzufolge ist die vormals anionische Cyanogruppe in **26** nun eher als neutraler Silylisonitril-Donorligand zu beschreiben, was sich durch Vergleich mit weiteren Isonitrilborylenen, welche ähnlich kurze $B-C_{\text{CN}}$ -Bindungen (1.450(2) bis 1.504(2) Å) aufweisen, bestätigt.^[36, 60] Zudem ist die ^{29}Si -NMR-Verschiebung von **26** (-24.5 ppm) vergleichbar mit der eines literaturbekannten (Triphenylsilyl)isonitril-Rhodiumkomplexes (-19.5 ppm).^[61]

e) DFT-Rechnungen von **26**

Um die Bindungsverhältnisse von **26** besser zu verstehen, wurden DFT-Rechnungen auf dem BP86/def2-SVP-Niveau durchgeführt (für Details siehe Anhang a.2). Die Analyse der Kohn-Sham-MOs zeigt hierbei ein HOMO mit π -Bindungscharakter, welches sich über die gesamte $C_{\text{CAAC}}-B-C_{\text{CN}}$ -Einheit und mit angrenzendem π -Antibindungscharakter über die C-N-

Einheiten beider Donorliganden ausbreitet (Abbildung 36). Diese Daten sind vergleichbar mit den Rechnungen an bereits bekannten Isonitril-gebundenen, monovalenten Borverbindungen.^[36, 60] Diese Befunde rechtfertigen somit, dass **26** als das erste gemischte cAAC-Isonitrilborylen beschrieben werden kann.

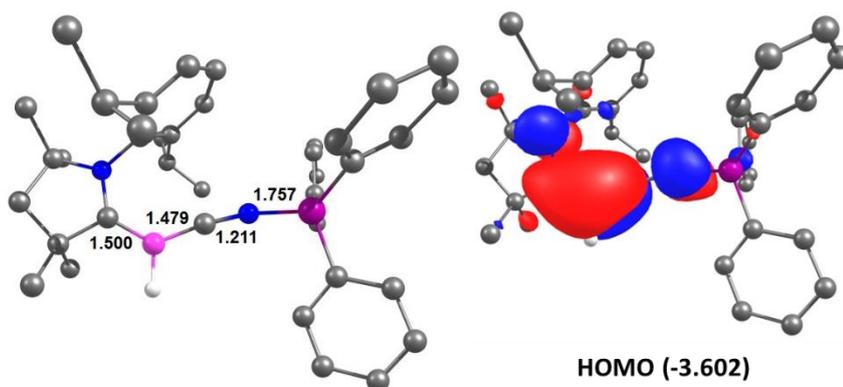


Abbildung 36. Optimierte Struktur von **26** (BP86/def2-SVP) (links); Abbildung des HOMO von **26** (-3.602 eV) (BP86/def2-SVP) (rechts).⁴

f) Reaktivität von **26**

Das Cyclicvoltammogramm von **26** in THF zeigt einen irreversiblen Oxidationsprozess bei $E_{pa} = -0.56$ V (vs. Fc/Fc⁺) (Abbildung 37). Dieses Potential liegt somit zwischen denen von [(cAAC)B(CN)]₄ (**3**) ($E_{pa} = -0.43$ V) und [(cAAC)B(CN)(PEt₃)] (**6**) ($E_{pa} = -0.63$ V), was die Beschreibung von **26** als Borylen unterstützt.

⁴ Das Bildmaterial wurde bereits in dieser Form veröffentlicht:

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201705561/epdf> (Lizenznummer 4182431012693)

(Link aufgerufen am 21.11.2017 14.54 Uhr)

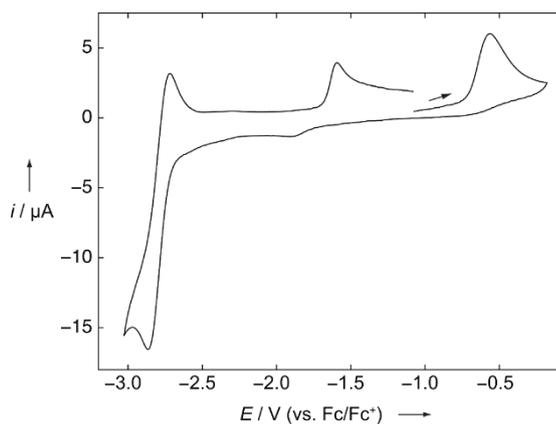


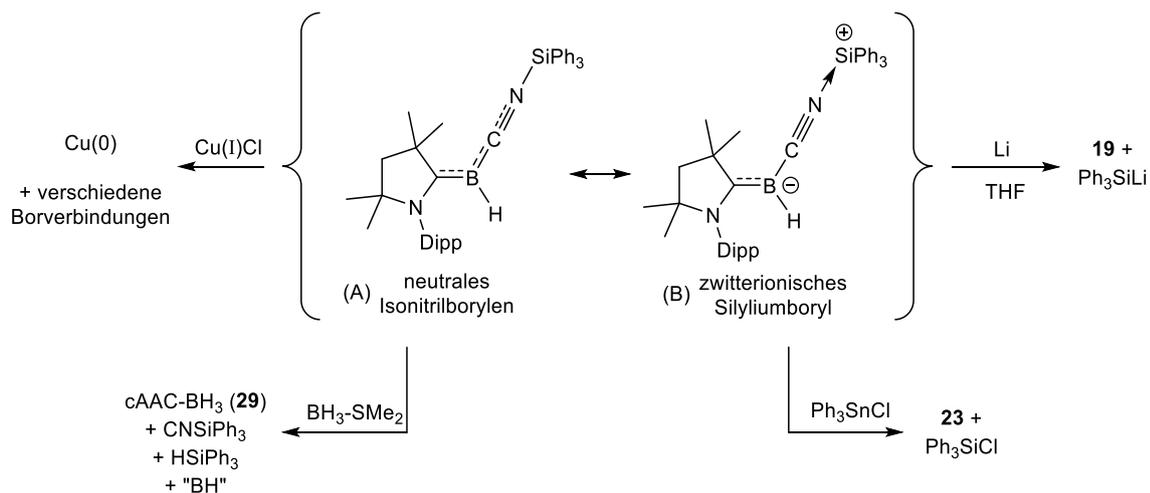
Abbildung 37. Cyclovoltammogramm von **26** in THF (0.1 M [Bu₄N][PF₆]). Potentiale: $E_{pa} = -0.56$ V und $E_{1/2} = -2.79$ V (vs. Fc/Fc⁺).

Zur Untersuchung der Redoxeneigenschaften in Lösung wird **26** mit Cu(I)Cl umgesetzt (Schema 52), wobei neben einem Cu(0)-Spiegel mehrere, nicht identifizierbare borhaltige Spezies beobachtet werden. Hierdurch kann das Reduktionsvermögen von **26** verdeutlicht werden.

Die reversible Reduktionswelle bei $E_{1/2} = -2.79$ V deutet eine mögliche chemische Reduktion von **26** zu einer wohldefinierten Verbindung an. Demzufolge wird **26** mit elementarem Lithium in THF umgesetzt (Schema 52), wodurch selektiv das Borylanion **19** sowie LiSiPh₃ (²⁹Si NMR: -8.4 ppm) gebildet wird.^[62]

Die Umsetzung von **26** mit BH₃·SMe₂ liefert hingegen quantitativ [(cAAC)BH₃] (**29**) (Schema 52). Die entstehenden Nebenprodukte bei dieser Reaktion sind CNSiPh₃, HSiPh₃ sowie ein unlöslicher, farbloser Feststoff. Da dessen Hydrolyse von H₂-Gasentwicklung begleitet ist, kann von der Gegenwart eines höheren Borans ausgegangen werden.

Die Reaktion von **26** mit Ph₃SnCl führt zur quantitativen Umsetzung zu **22** und Ph₃SiCl, was NMR-spektroskopisch bzw. durch GC-MS-Messungen belegt wird. Diese Reaktivität hebt die zwitterionische Silyliumboryl-Natur von **26** hervor (Schema 52).



Schema 52. Ambiphile Reaktivität von **26** als neutrales Silylisonitrilborylen (A) oder als zwitterionische Silyliumboryl-Spezies (B).

Diese Studien demonstrieren das ambiphile Verhalten von **26**, welches somit die bislang erste Verbindung mit gleichzeitigem Silylisonitrilborylen- und zwitterionischem Silyliumborylcharakter ist.

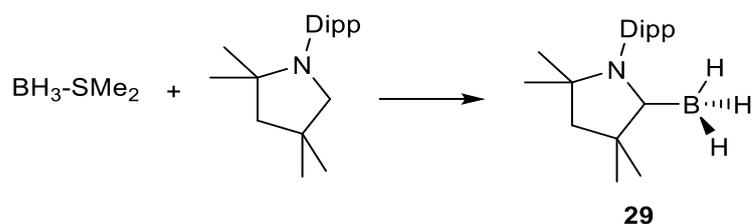
Kapitel 4 Darstellung und Reaktivität von [(cAAC)BH₃] (29)

Wie bereits beschrieben kann [(cAAC)BH₃] (**29**) durch Umsetzung von **26** mit BH₃·SMe₂ dargestellt werden (Schema 52). Da dieser Ansatz mit der Bildung zahlreicher Nebenprodukte verbunden ist (siehe Kapitel 3d), wird **29** für nachfolgende Reaktivitätsstudien in Anlehnung an die Synthesevorschrift von Bertrand synthetisiert.^[63]

Wie bereits gezeigt, geht aus DFT-Rechnungen (Abbildung 27) hervor, dass **29** positiv geladene Wasserstoffatome besitzt, was eine Deprotonierung analog zur Synthese von **XLVIII** und **19** ermöglichen könnte.^[45]

a) Synthese von [(cAAC)BH₃] (29)

Die Synthese von [(cAAC)BH₃] (**29**) erfolgt hierbei durch Umsetzung von BH₃·SMe₂ mit cAAC in Hexan (Schema 53). Die Reaktion verläuft quantitativ und erlaubt die Isolierung von **29** mit Ausbeuten von 95% als analysenreiner farbloser Feststoff.



Schema 53. Synthese von [(cAAC)BH₃] (**29**).

Die Molekülstruktur im Festkörper kann durch eine Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden (Abbildung 38).

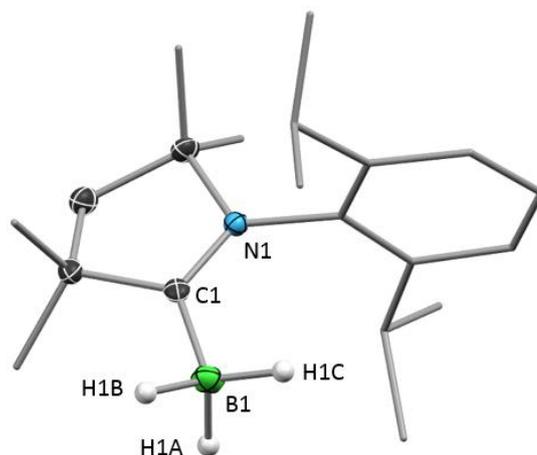


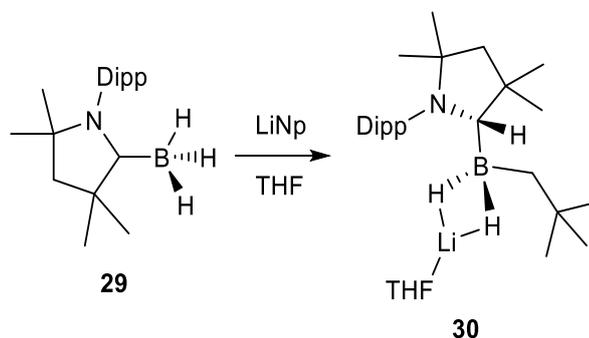
Abbildung 38: Molekülstruktur von **29** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die borgebundenen Wasserstoffatome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: B1–C1 1.5822(14), C1–N1 1.3076(12), B1–H1A 1.151(15), B1–H1B 1.136(16), B1–H1C 1.113(14).

Alle Bindungslängen und -winkel liegen in dem zu erwartenden Bereich für ein vierfachkoordiniertes Borzentrum, weshalb auf eine eingehende Diskussion verzichtet wird.

b) Umsetzung von **29** mit Lithiumneopentyl

Um das Potential von **29** zur Deprotonierung zu untersuchen, wird **29** in THF mit LiNp umgesetzt. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigt ein tieffeldverschobenes Triplett bei -20.4 ppm (**29**: ^{11}B NMR: -33 ppm), was auf die Gegenwart von nur noch zwei Wasserstoffatomen am Borzentrum hindeutet. Obwohl dieser Befund zunächst auf eine erfolgreiche Deprotonierung hinweist, wird dies durch die ^1H -NMR-spektroskopischen Daten eindeutig widerlegt. Hiernach wird **29** zu einer hoch unsymmetrischen Spezies, was durch zwei Signalsätze für die cAAC-Protonen angezeigt wird. Das ^{11}B -entkoppelte ^1H -NMR-Spektrum zeigt zwei breite B–H-Multipletts bei 0.25 und 0.02 ppm, welche mit zwei weiteren Multipletts bei 1.07 und 0.92 ppm korrelieren (COSY-NMR). Diese können einer borgebundenen Methyleninheit des Neopentylrestes zugeordnet werden. Das ^1H -NMR-Spektrum weist ein weiteres Multiplett bei 3.45 ppm auf, welches eine 2J -Kopplung zum Borzentrum andeutet. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist zudem kein Carben-Kohlenstoffatom mehr zu detektieren, sondern vielmehr ein Signal bei 69.1 ppm, welches mit dem Multiplett bei 3.45 ppm des ^1H -NMR-Spektrums korreliert (HSQC). Diese Befunde deuten darauf hin, dass die Umsetzung von **29**

mit LiNp mit einer B–H-Bindungsaktivierung durch den Carben-Kohlenstoff unter Bildung von **30** verbunden ist (Schema 54).



Schema 54. Synthese von **30**.

Die exakte Konstitution von **30** kann durch eine Röntgenstrukturanalyse aufgedeckt werden (Abbildung 39).

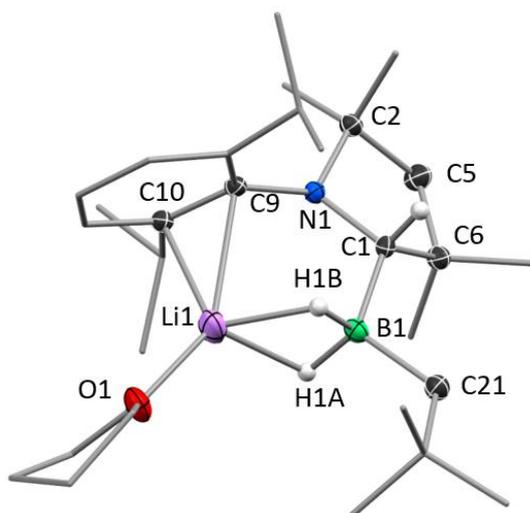


Abbildung 39: Molekülstruktur von **30** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur ausgewählte Wasserstoffatome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C1 1.4863(18), B1–C1 1.643(2), B1–C21 1.635(2), B1–H1A 1.178(18), B1–H1B 1.165(18), B1–Li1 2.284(3), Li1–H1A 1.898(18), Li1–H1B 1.789(18), Li1–C9 2.458(3), Li1–C10 2.467(3); N1–C1–C6 100.47(11), C1–B1–C21 112.94(12).

Somit handelt es sich bei **29** um eine vierfach koordinierte Borspezies mit einem kovalent gebundenen Kohlenstoff C1. Das Lithium-Gegenion wird durch Koordination an die beiden

borgebundenen Hydride, durch π -Interaktion mit dem Arylring sowie durch Koordination eines THF-Moleküls stabilisiert.

Bislang sind lediglich sehr wenige, weitläufig verwandte Reaktivitäten beschrieben worden: Die B–H-Bindungsaktivierung eines cAAC beim elektronenreichen Pinacolboran,^[63] bzw. Catecholboran,^[64] sowie die Addition eines Hydrids am Carben-Kohlenstoff beim cAAC-Addukt von $[\text{Cp}^*\text{B}]^{2+}$ -Dikation mittels BH_4^- .^[65]

Eine Reaktion, welche diesbezüglich Einblicke in den Mechanismus gewähren könnte, ist die bereits beschriebene Umsetzung von **XXXII** mit H_2 zum Boran **XXXIV**. Quantenchemischen Rechnungen zufolge verläuft der Mechanismus über eine formale oxidative 1,1-Addition am Borzentrum, gefolgt von einer 1,2-Hydrid-Wanderung.^[34]

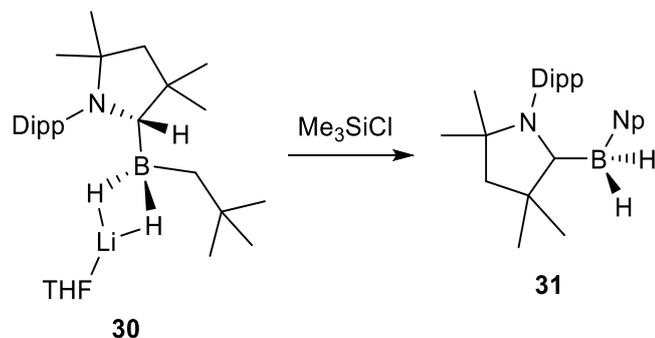
Quantenchemischen Rechnungen zum Mechanismus der 1,2-Hydrid-Wanderung am hypothetischen „cAAC“- BH_3 von Brown *et al.* stützen diese These. Hier weist die 1,2-Hydrid-Wanderung nur eine kleine Energiebarriere ($12.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) auf und das Boran „cAAC–H“- BH_2 liegt zudem energetisch tiefer ($-2.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).^[66]

Um den Mechanismus der reversiblen Wasserstoffwanderung besser zu verstehen, werden DFT-Rechnungen auf dem ONIOM(M06-2X/6-311+G(d):PM6)-Niveau (siehe Anhang a.3) mit THF als Lösungsmittel durchgeführt (Abbildung 47).

Demnach besteht der einleitende Schritt der Reaktion aus einer Tautomerisierung des sp^3 -Trihydroborans **29** zum sp^2 -Dihydroboran **29'** durch die Wanderung eines Hydrids zum Carben-Kohlenstoff. Diese Wanderung ist endotherm/endergonisch ($\Delta H^0_1 = 14.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta G^0_1 = 13.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) mit einer Energiebarriere von $\Delta G^\ddagger_1 = 19.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\Delta H^\ddagger_1 = 17.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Die Gegenwart des Tautomers **29'** konnte NMR-spektroskopisch jedoch nicht festgestellt werden. In Gegenwart eines starken Nukleophils wie Lithiumneopentyl findet direkt eine Addition an das Borzentrum statt, wobei **30** ohne weiteren Übergangszustand gebildet wird (Abbildung 47). Das Fehlen eines potentiellen Übergangszustands ist vermutlich auf die extrem hohe Polarisierung der Li–C-Bindung zurückzuführen, welche sehr leicht gespalten werden kann, wodurch das negativ geladene Fragment eine direkte Bindung an das Borzentrum eingeht. Dieser Reaktionsschritt ist stark exergonisch ($\Delta G^0_2 = -43.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) (Abbildung 47).

c) Synthese von [(cAAC)BH₂(Np)] (31)

Nachfolgend wurde untersucht, ob **30** wieder in ein cAAC-Boranaddukt überführt werden kann. Hierzu wurde **30** in Benzol mit Me₃SiCl umgesetzt (Schema 55), wonach **30** als analysenreiner farbloser Feststoff erhalten werden kann.



Schema 55. Synthese von **31**.

Das ¹¹B-NMR-Spektrum von **31** zeigt ein Triplett bei -22.2 ppm (¹J_{B-H} = 82 Hz). Im ¹H-NMR-Spektrum kann zudem kein Signal für einen protonierten cAAC-Liganden gefunden werden und auch das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt wieder ein Signal in einem typischen Bereich für einen Carben-Kohlenstoff (241.9 ppm), weshalb von der Bildung des gewünschten Boranaddukts **31** ausgegangen werden kann. Das wird auch durch eine Röntgenstrukturanalyse eines geeigneten Einkristalls bestätigt (Abbildung 40).

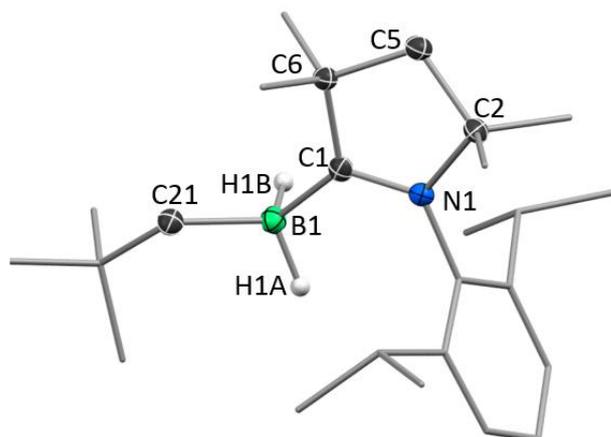


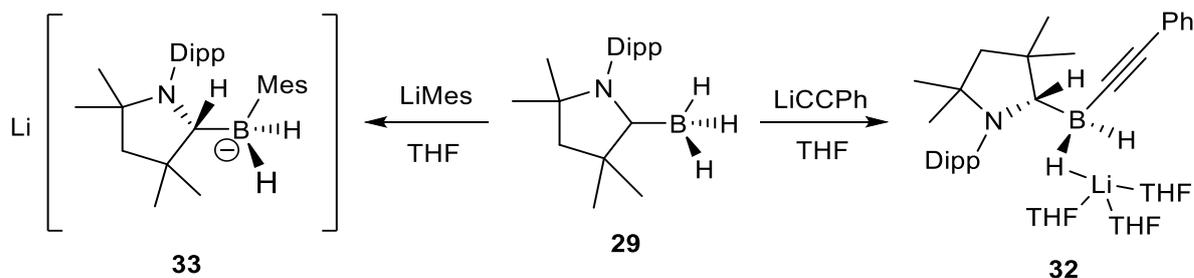
Abbildung 40: Molekülstruktur von **31** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur borgebundene Wasserstoffatome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C1 1.3112(17), B1–C1 1.604(2), B1–C21 1.635(2), B1–H1A 1.240(16), B1–H1B 1.116(15), N1–C1–C6 108.50(11), C1–B1–C21 114.55(12).

Die Molekülstruktur zeigt eindeutig, dass **31** wie auch **29** wieder ein sp^2 -hybridisiertes Carben-Kohlenstoffzentrum C1 besitzt (C1–N1 1.3112(17) Å, $\alpha_C = 359.8(2)^\circ$).

Während die Umsetzung eines neutralen Borans mit Organolithiumverbindungen in der Regel ein sp^2 -hybridisiertes Borzentrum bzw. ein Boranaddukt mit einer schwach koordinierenden Base (Et₂O, SMe₂) benötigt,^[67] wird im Fall von Verbindung **29** durch eine reversible Hydridwanderung zwischen dem π -aciden cAAC-Liganden und dem Borzentrum die direkte Organolithierung und Delithierung eines sp^3 -hybridisierten Borans ermöglicht.

d) Umsetzung von **28** mit sp - und sp^2 -Organolithiumverbindungen

Um dieses Reaktionsmuster auszuweiten, wird **29** mit dem sp -hybridisierten Lithiumphenylacetylid sowie dem sp^2 -hybridisierten Lithiummesityl in THF umgesetzt (Schema 56).



Schema 56. Synthese von **32** und **33**.

Hiernach kann **32** als analysenreiner farbloser Feststoff erhalten werden, dessen Molekülstruktur auch im Festkörper durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden kann (Abbildung 41).

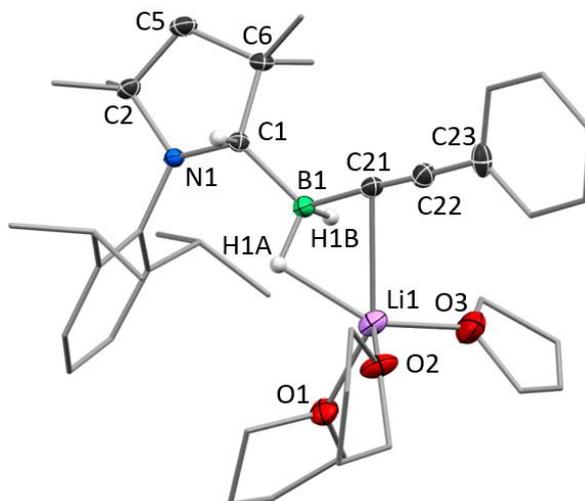


Abbildung 41: Molekülstruktur von **32** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur ausgewählte Wasserstoffatome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.627(2), B1–C21 1.593(2), B1–H1A 1.180(19), B1–H1B 1.148(19), Li1–H1A 1.962(18), Li1–C21 2.490(3); B1–C21–C22 177.61(16), C21–C22–C23 176.47(17).

Hierbei ist zu erkennen, dass der sp^2 -hybridisierte Carben-Kohlenstoff von **29** erneut durch eine 1,2-H-Wanderung protoniert wurde und C1 in **32** nun eine sp^3 -Hybridisierung aufweist. Das Borzentrum von **32** ist ebenfalls sp^3 -hybridisiert und trägt einen Phenylacetylidliganden, während das Lithiumkation durch die Koordination von drei THF-Molekülen, einem

borgebundenen Hydrid, sowie durch π -Interaktion mit der Acetylid-Dreifachbindung stabilisiert wird.

Die NMR-spektroskopischen Daten von **32** in Lösung sind mit denen von **30** vergleichbar. So ist im ^{11}B -NMR-Spektrum ein Triplett bei -30.4 ppm ($^1J_{\text{B-H}} = 77.1$ Hz) zu erkennen sowie im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum ein entsprechendes Multipllett bei 3.80 ppm. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **32** weist bei 68 ppm zudem ein Quartett ($^1J_{\text{B-C}} = 49.7$ Hz) auf, welches zu dem Protonensignal bei 3.80 ppm im ^1H -NMR-Spektrum koppelt (HSQC) und somit dem C1-Kohlenstoff zugeordnet werden kann. Der borgebundene Kohlenstoff des Acetylidliganden kann ebenfalls als Quartett bei 111.9 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum identifiziert werden.

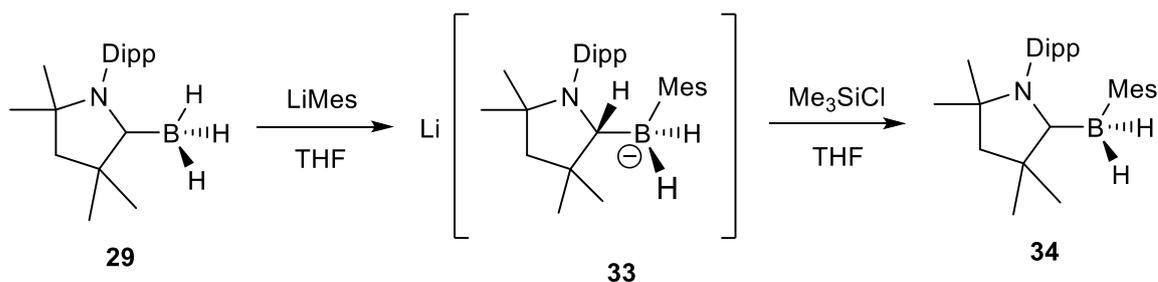
Der Mechanismus zur Bildung von **32** wurde ebenfalls durch DFT-Rechnungen untersucht (Abbildung 47). Analog zur Umsetzung von **29** mit LiNp findet zunächst eine Tautomerisierung von **29** zu **29'** statt. Anschließend addiert das negative Acetylidion direkt, ohne einen Übergangszustand zu durchlaufen, in einem exergonischen Schritt ($\Delta G^0_2 = -26.2$ kcal·mol $^{-1}$) an das Borzentrum unter Bildung von **32**.

Im Gegensatz zu **32** kann **33** nicht als Reinstoff isoliert werden, sondern wird in situ charakterisiert, da dieses sich in Lösung bereits innerhalb eines Tages zu ungefähr 10% zu Verbindung **34** zersetzt. Die Identifizierung von **33** gelingt jedoch zweifelsfrei durch NMR-Spektroskopie. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt ein Triplett bei -23.0 ppm und das ^1H -NMR-Spektrum das charakteristische Multipllett bei 3.68 ppm, welches dem protonierten Carben-Kohlenstoff zuordenbar ist. Die ^{13}C -NMR-Daten sind vergleichbar zu denen von **30** und **32**. So ist ein Quartett bei 68 ppm für den ehemaligen Carben-Kohlenstoff sowie ein Quartett bei 156 ppm für den *ipso*-Kohlenstoff des Mesitylliganden detektierbar.

e) Synthese um **34** und **35**

Analog der Synthese von **31** durch Umsetzung von **30** mit Me_3SiCl sollen auch die Lithiumborate **32** und **33** zu den entsprechenden Boranaddukten umgesetzt werden.

Da sich **33** bereits zu einem geringen Anteil selbst zu **34** zersetzt, wird die Synthese von **34** über in situ generiertes Lithiumborat **33** durchgeführt (Schema 57).



Schema 57. Synthese von **34**.

Hierdurch kann **34** als analysenreiner farbloser Feststoff erhalten und dessen Molekülstruktur im Festkörper durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden (Abbildung 42).

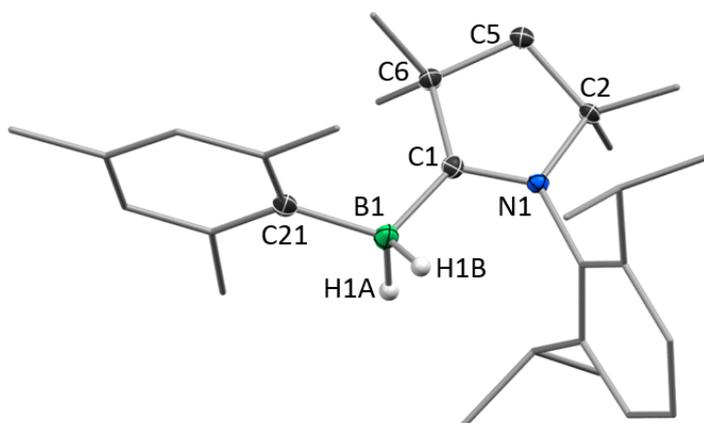
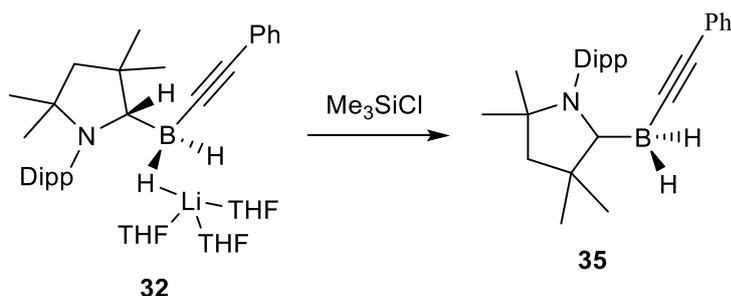


Abbildung 42: Molekülstruktur von **34** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die borgebundenen Wasserstoffatome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: N1–C1 1.316(2), B1–C1 1.611(3), B1–C21 1.630(3), B1–H1A 1.11(2), B1–H1B 1.10(2), N1–C1–C6 108.74(14), C1–B1–C21 118.28(14).

Die strukturellen Parameter von **34** belegen die Gegenwart eines sp^2 -hybridisierten Carben-Kohlenstoffs C1 (C1–N1 1.316(2) \AA , $\Sigma(\text{C1}) = 359.5(2)^\circ$), analog zu **29** und dem vergleichbaren Boranaddukt **31**.

Die Isolierung von **35** gelingt durch Umsetzung von **32** mit Me_3SiCl als analysenreiner Feststoff (Schema 58).



Schema 58. Synthese von **35**.

Bisher konnten keine geeigneten Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die NMR-spektroskopischen Parameter von **34** und **35** ähneln denen von **31** (Tabelle 2).

Tabelle 2.

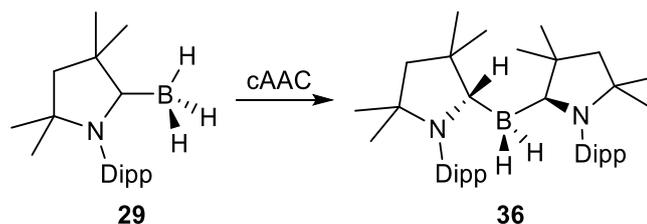
Verbindung	31	34	35
$^{11}\text{B-NMR}$ (ppm)	-22.2 (t, $^1J_{\text{B-H}} = 82.2$ Hz)	-22.9 (t, $^1J_{\text{B-H}} = 83.2$ Hz)	-29.6 (t, $^1J_{\text{B-H}} = 87.4$ Hz)
$^{13}\text{C-NMR}$ (Carben) (ppm)	238.7	236.4	242.6

Die Synthese der Boranaddukte **31**, **34** und **35** hat somit gezeigt, dass eine nukleophile Substitution an der formal koordinativ gesättigten sp^3 -Borverbindung **29** mit Organolithiumverbindungen unabhängig vom Hybridisierungsgrad durchführbar ist, wobei sterische Faktoren nicht näher untersucht wurden. In allen Fällen wirkt das π -acide cAAC-Carbenzentrum als temporäres Depot für ein borgebundenes Wasserstoffatom bei der Organolithierung und überträgt diesen Wasserstoff bei der Delithierung auf das Borzentrum zurück.

f) Umsetzung von **29** mit neutralen Lewis-Basen

1) Umsetzung von [(cAAC)BH₃] (**29**) mit cAAC

Die erstaunliche Reaktivität von **29** gegenüber Organolithiumverbindungen wirft die Frage auf, ob diese Reaktivität auch mit neutralen Lewis-Basen durchgeführt werden kann. Hierzu wird **29** zunächst mit einem weiteren Äquivalent cAAC in Dichlormethan umgesetzt (Schema 59), wodurch **36** als analysenreiner farbloser Feststoff erhalten werden kann.



Schema 59. Synthese von **36**.

Die Molekülstruktur von **36** im Festkörper belegt die Koordination des zweiten cAAC-Liganden an das Borzentrum, sowie den erwarteten 1,2-H-Wanderung eines borgebundenen Wasserstoffatoms am anderen cAAC-Liganden (Abbildung 43).

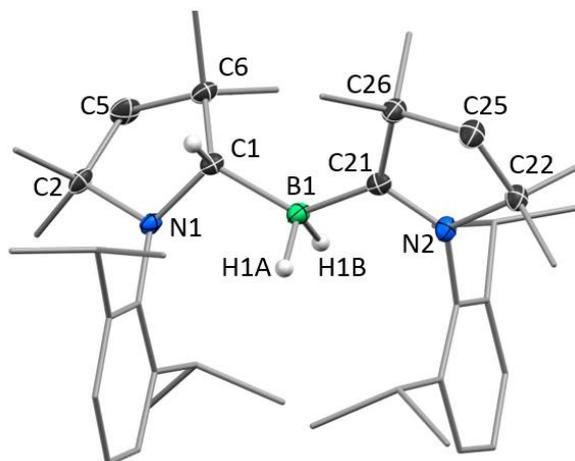


Abbildung 43: Molekülstruktur von **36** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur ausgewählte Wasserstoffatome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C1 1.495(2), N2–C21 1.323(2), B1–C1 1.647(2), B1–C21 1.606(3), B1–H1A 1.16(2), B1–H1B 1.14(2); N1–C1–C6 102.00(13), N2–C21–C26 108.00(15), C1–B1–C21 127.87(15).

Somit weist **36** einen sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff (C1) an einen cAAC-Liganden sowie einen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff (C21–N2 1.323(2) Å, $\angle_{C21} = 359.8(2)^\circ$) auf. Im ^{11}B -NMR-Spektrum von **36** ist ein sehr breites Signal bei -18.9 ppm zu erkennen. Das $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum zeigt einen doppelten Signalsatz an cAAC-Protonen sowie ein sehr breites Signal bei 2.15 ppm mit einer Integration von drei Wasserstoffatomen welches einem B–H-Signal zugeordnet werden kann. Da kein Signal für das Wasserstoffatom am sp^3 -C1-

Kohlenstoff detektiert werden kann, deuten diese Befunde darauf hin, dass in Lösung ein schneller Austausch der Wasserstoffatome zwischen den beiden Carben-Kohlenstoffzentren über das Borzentrum hinweg stattfindet. Dies wird auch durch das ^{13}C -NMR-Spektrum von **36** veranschaulicht. Hier ist weder ein Carben-Kohlenstoff, noch das entsprechende protonierte sp^3 -Analogon zu beobachten, sondern ein breites Quartett bei 153.4 ppm. Diese Austauschprozesse können bei tiefen Temperaturen eingefroren werden, was eine eindeutige Charakterisierung durch VT-NMR-Spektroskopie ermöglicht. Hier können zwei deutlich unterschiedliche Signalsätze für die beiden cAAC-Liganden detektiert werden. Zudem integriert das Signal der B–H-Protonen nur noch auf zwei Wasserstoffatome, bei zwei cAAC-Liganden. Das Signal des protonierten Carben-Kohlenstoffs ist jedoch auch bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ nicht erkennbar.

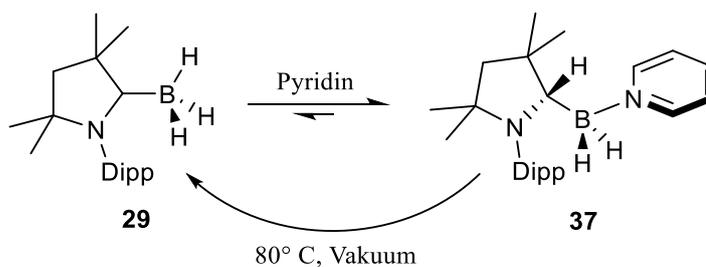
Der Mechanismus dieser Reaktion wurde auch theoretisch mittels DFT-Rechnungen untersucht. Der einleitende Schritt ist demnach erneut die Tautomerisierung von **29** zu **29'**, gefolgt von der Addition des cAAC an **29'** unter Bildung des Präaddukts **A1**. Dieser Schritt ist insgesamt bereits exergonisch ($\Delta G = -18.0\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Die Bildung von **36** erfolgt letztendlich über einen Übergangszustand mit einer geringen Barriere von $5.3\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ und einem gesamten Energiegewinn von $\Delta G^0_{\text{R}} = -20.3\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ gegenüber **29** (Abbildung 47).

Auch der in Lösung beobachtete schnelle Austausch der Wasserstoffatome zwischen den beiden Carben-Kohlenstoffen über das Borzentrum wurde beleuchtet. Demnach besitzt **36** ein stabiles Tautomer **36'** [(cAAC–H)BH(cAAC–H)], welches energetisch nur geringfügig höher liegt ($8\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) und über einen Übergangszustand **T_{36→36'}** mit einer kleinen Barriere erreicht werden kann. Der berechnete Übergangszustand belegt die Migration eines Hydrids vom Borzentrum zu einem Carben-Kohlenstoff (Abbildung 47).

Die kleine Aktivierungsbarriere ist bei Raumtemperatur einfach zu überwinden, was in Einklang mit den NMR-spektroskopischen Befunden steht.

II) Umsetzung von **29** mit Pyridin

Die Umsetzung von **29** in Pyridin liefert innerhalb von 24 Stunden quantitativ das Addukt **37** (Schema 60), welches als analysenreiner gelber Feststoff erhalten und vollständig in Lösung (NMR) und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden kann (Abbildung 44).



Schema 60. Synthese von **37**.

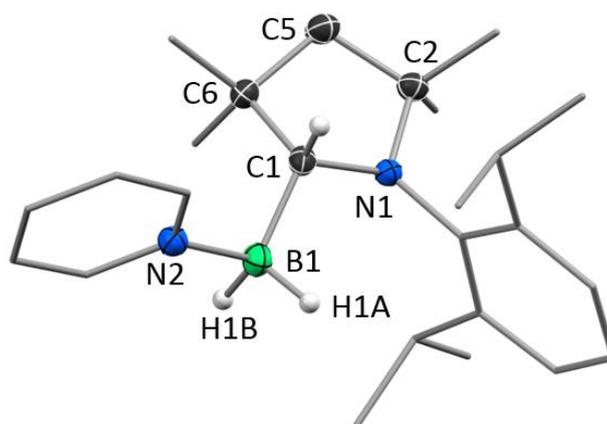


Abbildung 44: Molekülstruktur von **37** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur ausgewählte Wasserstoffatome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C1 1.4770(18), B1–C1 1.628(2), B1–N2 1.615(2), B1–H1A 1.108(17), B1–H1B 1.136(17); N1–C1–C6 101.37(11), C1–B1–N2 109.18(13).

Die Molekülstruktur von **37** bestätigt die 1,2-H-Wanderung und belegt die Gegenwart zweier borgebundener Hydride sowie eines protonierten cAAC-Liganden und die Koordination des Pyridins an das Borzentrum. Dieses Strukturmotiv wird auch in Lösung mittels NMR-Spektroskopie beobachtet. So zeigt das ^{11}B -NMR-Spektrum ein einzelnes breites Signal bei -4.4 ppm, während im ^1H -NMR-Spektrum charakteristische Signale bei 3.24 ppm (protoniertes Carben) und 2.03 ppm (dd, BH_2) zu erkennen sind. Auffällig ist, dass das NMR-Spektrum von Kristallen von **37** ca. 10% freies Pyridin und dementsprechend 10% [(cAAC)BH₃] (**29**) zeigt, was auf eine reversible Adduktbildung hinweist. Diese Vermutung wurde durch VT-NMR-Studien einer 0.11 mM Lösung von **37** in C₆D₆ in einem Temperaturbereich von 15 bis 70 °C untersucht (Abbildung 45-46). Hierbei zeigt sich, dass bei 70 °C ein Verhältnis von Pyridin/**29** zu **37** von 3:7 vorliegt. Die van't Hoff-Analyse liefert eine Reaktionsenthalpie von $\Delta H \approx$

$-12 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ und eine sehr negative Reaktionsentropie von $\Delta S \approx -40.3 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Bei Raumtemperatur ist die freie Gibbs Energie für die Bildung von **37** nur geringfügig negativer ($\Delta G(298 \text{ K}) \approx -9 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

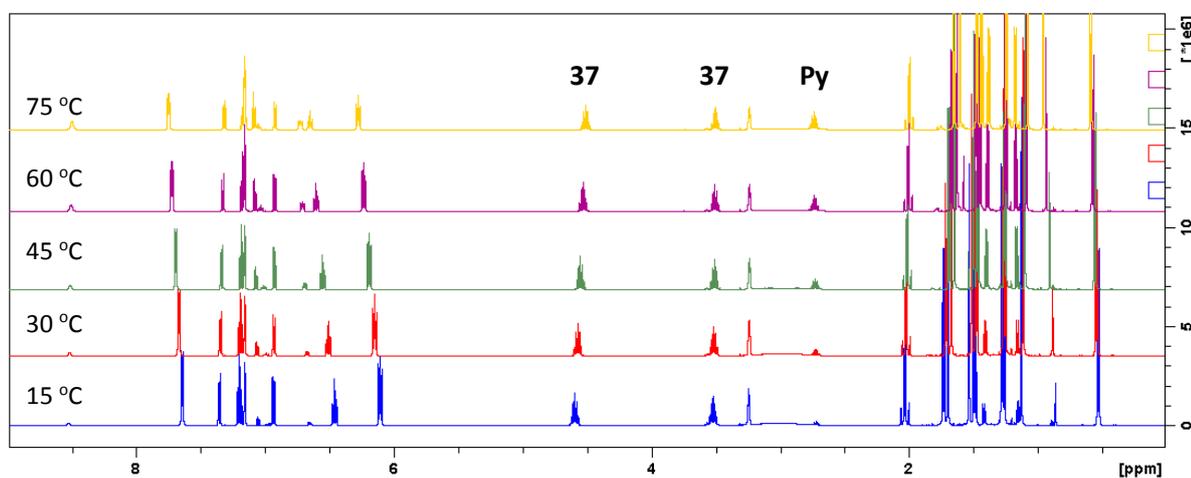


Abbildung 45. Temperatur-Plot von ^1H -NMR-Spektren einer Lösung von **37** in C_6D_6 .

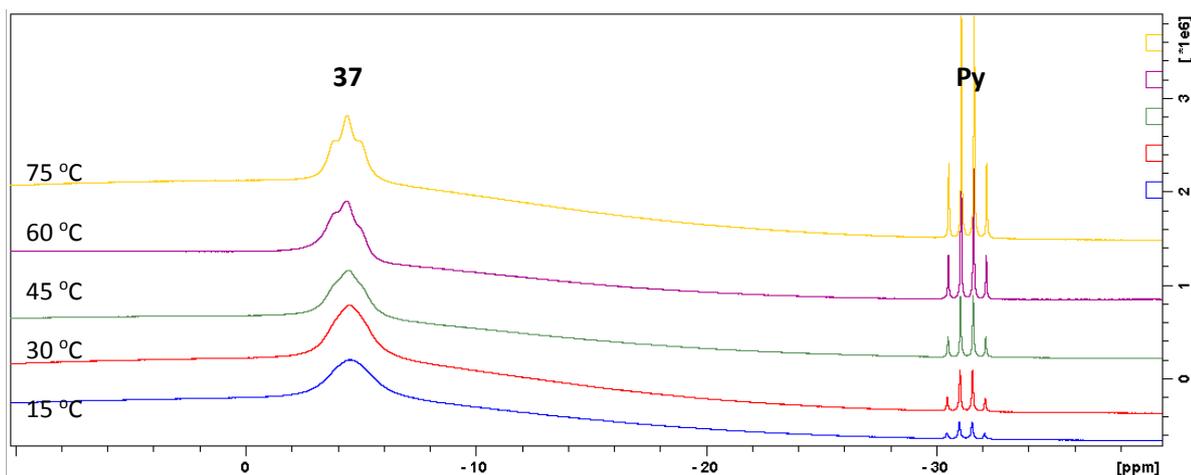


Abbildung 46. Temperatur-Plot von ^{11}B -NMR-Spektren einer Lösung von **37** in C_6D_6 .

DFT-Rechnungen zufolge verläuft die Bildung von **37** aus **29** und Pyridin nach dem bekannten Mechanismus, wobei der erste Schritt wieder aus dem Übergang von **29** zu **29'** besteht. Die nachfolgende Addition von Pyridin an **29'** ist exergonisch ($9.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) und liefert das Präaddukt **A2**. Die Bildung von **37** führt erneut über einen Übergangszustand mit einer geringen Barriere von $5.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ und resultiert letztendlich in einem Energiegewinn von $\Delta G^0_{\text{R}} = -3.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ gegenüber **29** (Abbildung 47), was sich gut mit $\Delta G(298.15 \text{ K}) = -13.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ aus den experimentellen Untersuchungen deckt. Im Gegensatz dazu ist die Aktivierungsbarriere der Rückreaktion von **37** zu **29** deutlich höher ($\Delta G^\ddagger = 22.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$),

sollte jedoch durch Erhitzen thermisch erreichbar sein, wodurch die experimentellen Befunde weiterhin bestätigt werden.

Eine solche Reversibilität konnte für die verwendeten Systeme **30**, **32**, **33** und **36** nicht beobachtet werden und erscheint im Anbetracht der hohen Barrieren für die Rückreaktion als eher unwahrscheinlich (Abbildung 47).

Erwähnenswert ist auch, dass diese Rückreaktion um **37** auch im Feststoff stattfindet, wenn isoliertes kristallines Material bei 80 °C im Vakuum erhitzt wird. Das frei werdende Pyridin kann im Vakuum entfernt werden, wodurch quantitativ **29** erhalten wird. Im Gegensatz dazu kann Verbindung **36** auf 200 °C im Vakuum, ohne Anzeichen an Zersetzung, erhitzt werden.

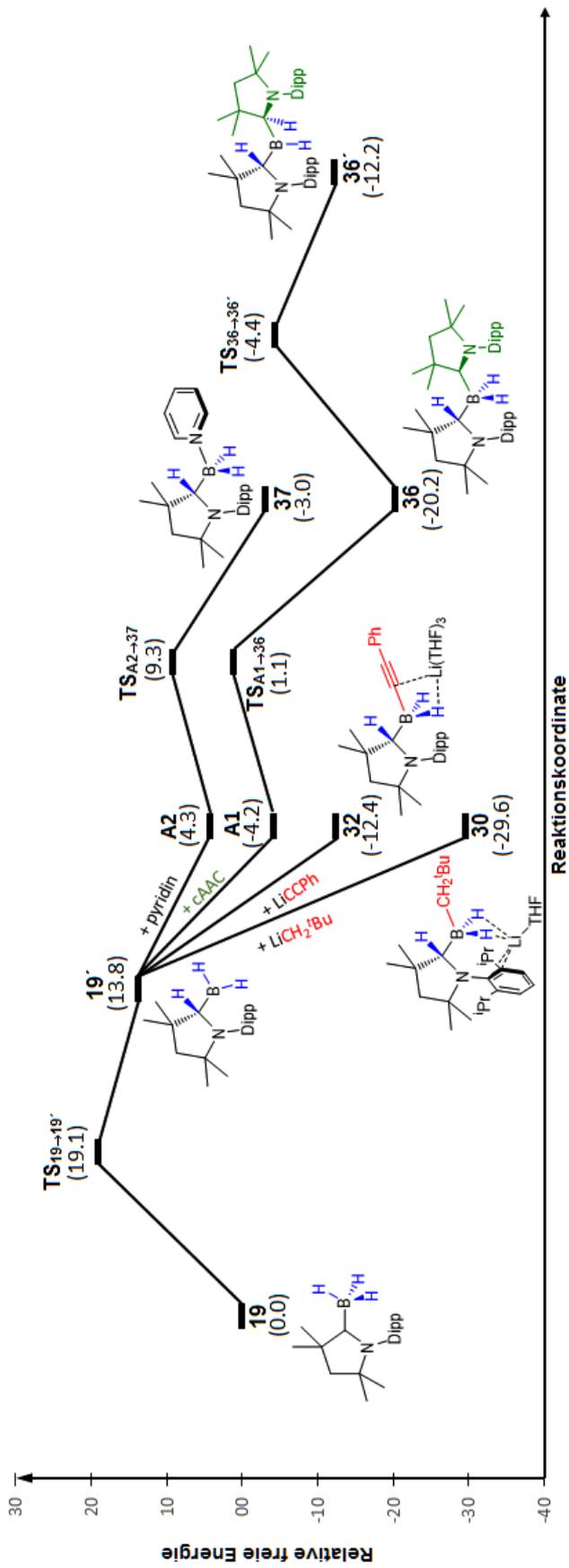


Abbildung 47. Grafische Darstellung der DFT-Rechnungen zum Mechanismus der Adduktbildung.
 (Published by The Royal Society of Chemistry (RSC) on behalf of the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and the RSC)

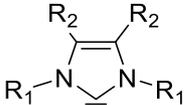
Kapitel 5 Darstellung und Vergleich neuer Diborene

Da die Reaktivität von Diborenen bereits in einigen Gebieten untersucht wurde, soll nun gezielt der elektronische Einfluss des unterschiedlichen Substitutionsmusters auf die Eigenschaften von Diborenen untersucht werden. Als Ausgangspunkt für diese Studien dienen die Dithienyl-substituierten Diborene **X** und **XI**.

Vorangegangene Untersuchungen^[4] haben bereits gezeigt, dass die Lage der Grenzorbitale von Diborenen und somit auch die Reaktivität entscheidend von der Natur der Liganden abhängt. So heben z. B. starke σ -Donoren bzw. elektronenschiebende Substituenten das HOMO energetisch an. Auch die sterische Abschirmung des Bor-Bor-Zentrums beeinflusst die Reaktivität. Die hier verwendeten NHCs, wurden bereits von Nolan *et al.* 2003^[68] diesbezüglich klassifiziert. Das sogenannte „percent buried volume“ ($\%V_{\text{bur}}$) ist hierbei wie folgt definiert: Der prozentuale Anteil eines 3 Å langen Radius einer Sphäre um ein Metallzentrum, welches durch den Liganden besetzt wird, bei einem Metall-Liganden-Abstand von 2 Å. Die elektronischen Eigenschaften von NHCs werden hingegen unter anderem durch den Tolman Electronic Parameter (TEP)^[69] beschrieben, der aus den IR-Streckschwingungen der Carbonylliganden bei Komplexen der Form $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{NHC}]$ abgeleitet wird: Hierbei gilt, je höher der TEP, umso geringer ist die σ -Donorstärke und/oder umso größer die π -Akzeptorstärke des entsprechenden NHC Liganden.

Die eingesetzten NHCs IMe, IMe^{Me} , IPr und IMes, zeigen in dieser Reihe somit einen ansteigenden sterischen Anspruch bei gleichzeitiger Erhöhung der σ -Donorstärke (Tabelle 3).

Tabelle 3.

	NHC	R ₁	R ₂	$\%V_{\text{bur}}^{\text{[68]}}$	TEP (cm ⁻¹) ^[69]
	IMe	Me	H	26.3	2054.1
	IMe^{Me}	Me	Me	26.2	2051.7
	IPr	<i>i</i> Pr	H	27.5	2051.5
	IMes	Mes	H	36.5	2050.5

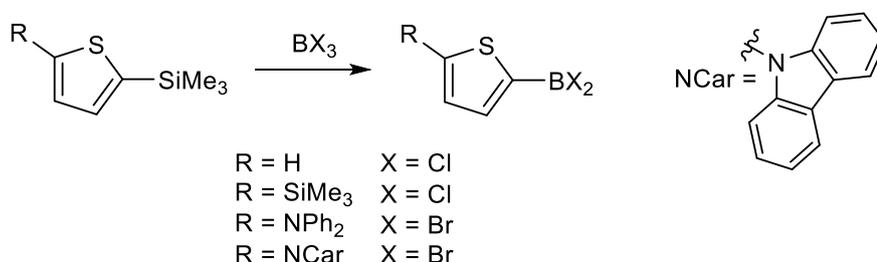
Neben dem Einfluss unterschiedlicher NHCs soll auch der Einfluß einer Diarylaminogruppe in C5-Position am Thienylrest auf die Eigenschaften der resultierenden Diborene untersucht werden. Rechnungen zufolge liegen 2-Thienylliganden koplanar zur Diborenebene,^[17] weshalb eine C5-Substitution mit einer Aminogruppe zu einer elektronenreicheren B=B-Doppelbindung

und somit zu einem energetisch höher liegenden HOMO führen sollte, was die Reaktivität entsprechend verändern sollte.

Angeregt durch die Arbeiten von Jäkle^[70] und Weber^[71] über den optoelektronischen Einfluss einer Diarylaminosubstitution an Bithienyl- und Thienylboranen wurden die 5-(*N*-Carbazolyl)-2-thienyl)- (Th^{car}) und 5-Diphenylamino-2-thienyl-substituenten eingesetzt (Th^{dpa}).

a) Synthese der Dihalogenborane

Die Synthese der Dihalogenborane Th-BCl_2 ,^[72] $\text{Th}^{\text{tms}}\text{-BCl}_2$,^[73] $\text{Th}^{\text{dpa}}\text{-BBr}_2$ (**40**) und $\text{Th}^{\text{car}}\text{-BBr}_2$ (**41**) erfolgt in Anlehnung an Literaturvorschriften durch Bor-Silicium-Austausch mit BX_3 der entsprechenden C5-substituierten 2-Trimethylsilylthienylliganden (Schema 61).



Schema 61. Synthese der Dihalogenborane.

Auf diese Weise können **40** und **41** erstmals als analysenreine Feststoffe erhalten werden. Die NMR-spektroskopischen Parameter dieser Borane sind hierbei vergleichbar und im Einklang mit der Literatur (Tabelle 4), weshalb auf eine eingehende Diskussion verzichtet wird.

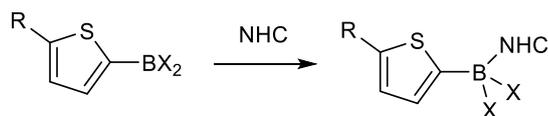
Tabelle 4.

	Th-BCl_2	$\text{Th}^{\text{tms}}\text{-BCl}_2$	$\text{Th}^{\text{dpa}}\text{-BBr}_2$ 40	$\text{Th}^{\text{car}}\text{-BBr}_2$ 41
¹¹ B-NMR (ppm)	48.5 ^[72]	47.8 ^[73]	42.9	46.8

b) Synthese und Vergleich der NHC-Boranaddukte 42-50

Die Synthese der NHC-Boranaddukte **42-50**⁵ gelingt durch Umsetzung der verschiedenen NHCs mit den entsprechenden Boranen (Schema 62).

⁵ Ergebnisse für **42** und **43** wurden bereits teilweise unter „Masterarbeit Dominic Auerhammer Würzburg 2014“ veröffentlicht.



- 42:** NHC = IMe^{Me} R = H X = Cl
43: NHC = IPr R = H X = Cl
44: NHC = IMes R = H X = Cl
45: NHC = IMe^{Me} R = SiMe₃ X = Cl
46: NHC = IPr R = SiMe₃ X = Cl
47: NHC = IMe R = NPh₂ X = Br
48: NHC = IMe^{Me} R = NPh₂ X = Br
49: NHC = IPr R = NPh₂ X = Br
50: NHC = IMe R = NCar X = Br

Schema 62. Synthese der NHC-Boranaddukte **42-50**.

Die Verbindungen **42-46** und **50** konnten als analysenreine Feststoffe in guten Ausbeuten isoliert werden. Im Gegensatz dazu erwiesen sich die Diphenylamino-substituierten Verbindungen **47-49** als ungewöhnlich labil und zersetzten sich sowohl in Lösung als auch im Festkörper innerhalb kürzester Zeit, weshalb diese auch nicht analysenrein isoliert werden konnten. Die Ursache hierfür ist bislang nicht geklärt.

Die ¹¹B-NMR-spektroskopischen Parameter der Addukte **42-50** (−0.2 bis −8.2 ppm) sind vergleichbar zu denen von **X** und **XI** (−1.7 ppm)^[17] und liegen in einem typischen Bereich für vierfach koordinierte Boranaddukte. Erwartungsgemäß sind die ¹¹B-NMR-Signale der Bromderivate **47-50** etwas hochfeldverschoben im Vergleich zu den Chlorspezies **42-46** (Tabelle 5). Eine weitere Gemeinsamkeit der Addukte ist die chemische Verschiebung des Carbenkohlenstoffs sowie des borgebundenen Thienylkohlenstoffs in den ¹³C-NMR-Spektren (Tabelle 5), wobei die Signale in der Regel sehr breit und deshalb nur bei fünf Spezies mittels HMBC detektiert werden können.

Tabelle 5.

	¹¹ B-NMR (ppm)	¹³ C-NMR (Carben) (ppm)	¹³ C NMR-(Thienyl-C) (ppm)
X	−1.7 ^[17]	-	-
XI	−1.7 ^[17]	-	-
42	−1.3	-	-
43	−1.4	-	-
44	−0.9	149.8	158.0
45	−0.2	155.6	159.1
46	−0.2	156.0	158.5
47	−8.0	154.9	148.5
48	−7.4	-	-
49	−7.4	-	-
50	−8.2	155.0	142.2

Alle Addukte **42-50** können im Festkörper durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden (Abbildungen 48-50), wobei die schlechte Qualität der Datensätze für **44** und **45** keine Diskussion der Parameter erlaubt. (Die Strukturen von **42** und **43** wurden in dieser Form bereits unter „Masterarbeit Dominic Auerhammer Würzburg 2014“ veröffentlicht)

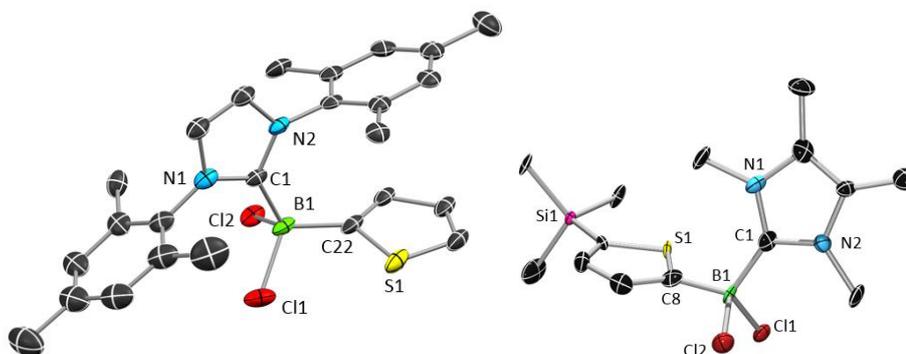


Abbildung 48: Molekülstrukturen von **44** (links) und **45** (rechts) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Qualität der Daten lässt nur den Strukturbeweis zu.

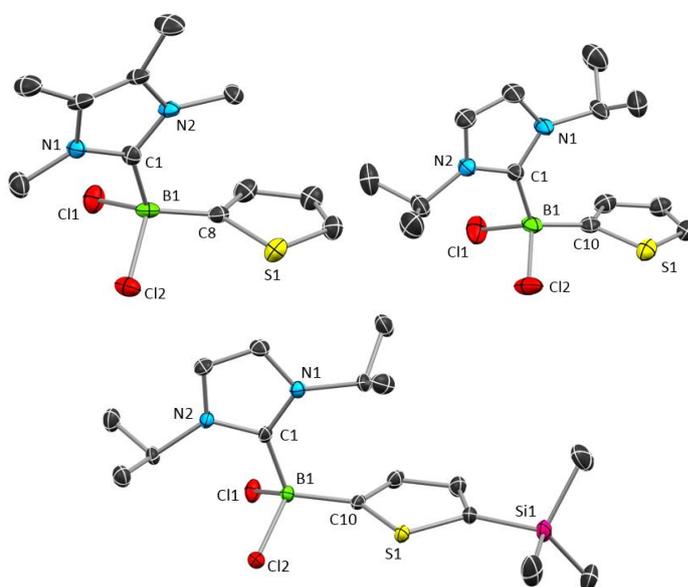


Abbildung 49: Molekülstrukturen von **42** (links), **43** (mitte) und **46** (rechts) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt.

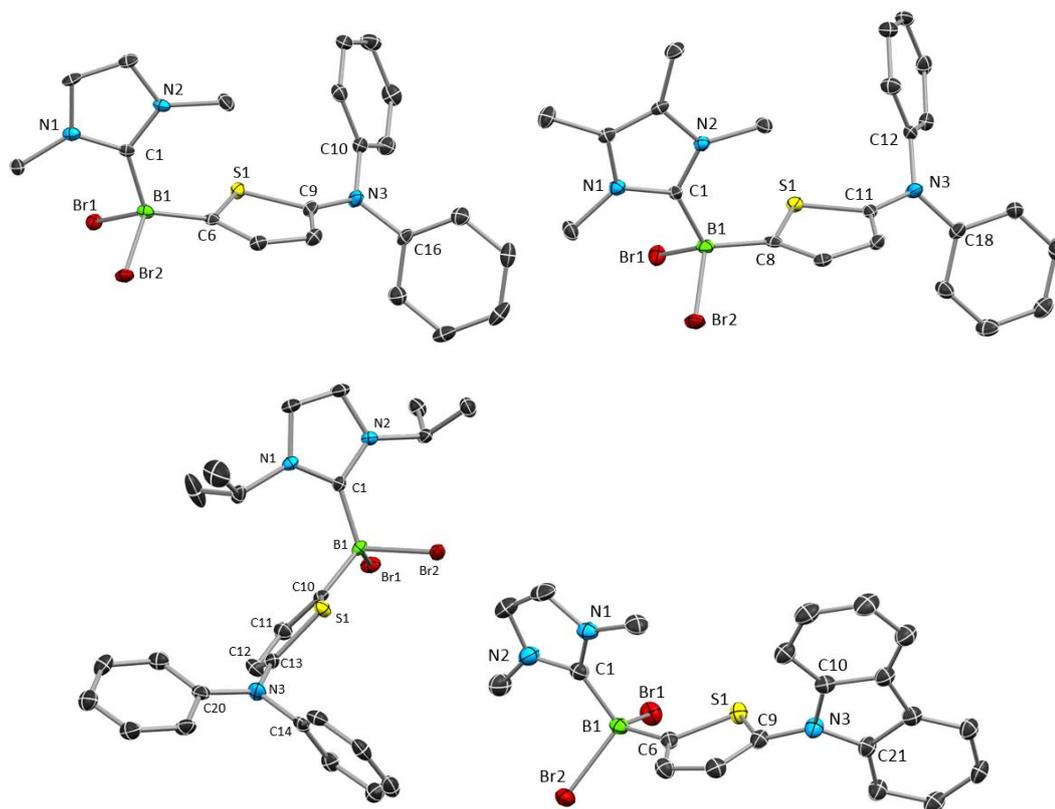


Abbildung 50: Molekülstrukturen von **47** (links oben), **48** (rechts oben), **49** (links unten) und **50** (rechts unten) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel um **42**, **43** und **46** sind in Tabelle 6 und die Verbindungen **47** bis **50** in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 6.

	(IMe)BCl ₂ Th ^{tms} (XI)	(IMe ^{Me})BCl ₂ Th (42)	(IPr)BCl ₂ Th (43)	(IPr)BCl ₂ Th ^{tms} (46)
B–C _{Carben}	1.619(2) ^[17]	1.629(8)	1.625(3)	1.632(3)
B–C _{Th}	-	1.586(9)	1.588(3)	1.590(3)
B–Cl ₁	-	1.887(7)	1.893(1)	1.885(2)
B–Cl ₂	-	1.905(7)	1.895(1)	1.9056(18)
C _{Carben} –B–C _{Th}	-	116.5(5)	118.81(16)	116.19(15)
C _{Carben} –B–Cl ₁	-	107.5(4)	105.72(14)	107.26(13)
C _{Carben} –B–Cl ₂	-	105.9(4)	106.16(14)	108.83(13)
(N1–B–C _{Th} –S1)	-	74.6(8)	87.3(6)	84.1(1)

Tabelle 7.

	(IMe)BBR ₂ Th ^{dpa} (47)	(IMe ^{Me})BBR ₂ Th ^{dpa} (48)	(IPr)BBR ₂ Th ^{dpa} (49)	(IMe)BBR ₂ Th ^{car} (50)
B–C _{Carben}	1.619(3)	1.613(3)	1.619(6)	1.613(3)
B–C _{Th}	1.575(4)	1.584(3)	1.585(6)	1.586(3)
B–Br1	2.075(3)	2.062(3)	2.059(5)	2.079(2)
B–Br2	2.054(2)	2.077(3)	2.081(5)	2.038(3)
C _{Carben} –B–C _{Th}	117.4(2)	117.93(18)	119.0(3)	115.75(18)
C _{Carben} –B–Br1	106.94(15)	106.71(16)	107.4(3)	108.01(15)
C _{Carben} –B–Br2	106.47(15)	106.77(15)	105.9(3)	107.02(15)
(N1–B1–C _{Th} –S1)	78.0(3)	82.0(3)	73.8(6)	88.2(2)
	N3–C10–C9–S1 45.2(3)	N3–C12–C11–S1 49.1(3)	N3–C20–C13–S1 64.4(4)	N3–C10–C9–S1 77.1(3)

Die metrischen Parameter der NHC-Boranaddukte verhalten sich unauffällig und liegen im Bereich bekannter Spezies. So werden die B–C_{NHC}-Bindungslängen zwischen 1.613(3) und 1.632(3) Å aufgefunden und liegen somit in einem ähnlichem Bereich wie bei **XI** ((IMe)BCl₂Th^{tms} 1.619(2) Å),^[17] was auf die Gegenwart einer typischen σ-Donor-Einfachbindung in vierfach koordinierten Boranaddukten hinweist. Die Thiophenringe stehen in allen Verbindungen nahezu koplanar zur Ebene der NHC-Ringe (N1–B1–C_{Th}–S1 74.6(8) bis 88.2(2)°). Die Torsionswinkel in **47-50** zwischen der Ebene des Thiophenrings und der Ebene um den sp²-hybridisierten Stickstoff N3 betragen für die Diphenylamino-substituierten Derivate (**47-49**) 45 bis 49° und für das Carbazolylderivat (**50**) 77°, was eine elektronische Wechselwirkung der Aminogruppen mit den Diborenfragmenten als unwahrscheinlich erscheinen lässt.

c) Synthese und Untersuchung der Diborene

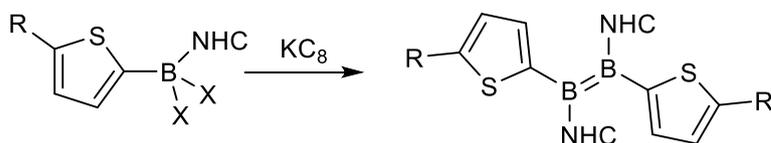
Die Reduktion der NHC-Boranaddukte **42-50** wird analog der Synthese bekannter Diborene durchgeführt, wobei als Lösungsmittel Toluol, Benzol, THF bzw. DME und als Reduktionsmittel Li, Na bzw. KC₈ zum Einsatz kommen. Die Reaktionen verlaufen hierbei häufig nicht selektiv und die gebildeten Diborene sind zudem äußerst labil, weshalb die Isolierung nicht in allen Fällen gelingt.

i) Umsetzung von **44** mit KC_8

Die Reduktion von **44** ist mit einem Farbumschlag von braun nach farblos verbunden, was bereits ein Anzeichen dafür ist, das vermutlich kein Diboren entstanden ist. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt eine Vielzahl an Signalen, welche nicht zugeordnet werden können, sowie ein Hauptsignal (90%) bei -13 ppm in Form eines sehr breiten B–H-Dubletts. Letzteres deutet auf ein vierfach-koordiniertes, sp^3 -hybridisiertes B–H-Boran hin. Eine Isolierung dieser Spezies ist bislang nicht gelungen, weshalb keine eindeutige Identifizierung möglich ist. Die detektierte ^{11}B -NMR-Verschiebung eines B–H-Borans deutet auf die intramolekulare Boryleninsertion in die C–H-Bindung der *o*-Methylgruppe des NHCs hin, welche bereits in der Literatur bei sterisch anspruchsvolleren NHCs wie IMes und IDipp beschrieben wurde.^[74] Ebenfalls wurde diese C–H-Bindungsaktivierung beim Erhitzen von Borylenen beobachtet.^[36]

ii) Synthese der Diborene **51-58**

Die Reduktion der IMe-, IMe^{Me} - bzw. IPr-Addukte ist in allen Fällen mit einem Farbumschlag der Suspension von farblos nach rotviolett verbunden, was die Bildung von Diborenen andeutet. Der vollständige Umsatz zu den gewünschten Diborenen wird durch ^{11}B -NMR-Spektroskopie überwacht und benötigt 1-3 h bei den Dibromboranaddukten **47-50** bzw. bis zu sechs Tagen bei den Dichlorboranaddukten **42, 43, 45** und **46** (Schema 63). Die Aufarbeitung erfolgt direkt nach vollständigem Umsatz des Startmaterials durch Filtration und Entfernung aller flüchtigen Bestandteile, wodurch die Diborene **51, 52, 54, 56, 57** und **58** analysiert werden können, wohingegen **53** und **55** aufgrund der hohen Labilität oder der geringen Selektivität der Umsetzung nur in Lösung charakterisiert werden können.



- 51:** NHC = IMe^{Me} R = H
- 52:** NHC = IPr R = H
- 53:** NHC = IMe^{Me} R = SiMe_3
- 54:** NHC = IPr R = SiMe_3
- 55:** NHC = IMe R = NPh_2
- 56:** NHC = IMe^{Me} R = NPh_2
- 57:** NHC = IPr R = NPh_2
- 58:** NHC = IMe R = NCar

Schema 63. Synthese der Diborene **51-58**.

Besonders auffällig ist, dass die Synthese von **55-58** sehr schnell jedoch nicht sehr selektiv verläuft und demnach mit einigen Nebenreaktionen verbunden ist, wodurch die Isolierung dieser Spezies erschwert bzw. verhindert wird. Im Gegensatz dazu verlaufen die mehrtägigen Synthesen zu den Diborenen **51-54** äußerst selektiv und nur mit einem geringen Anteil an Nebenprodukten ab.

III) NMR-spektroskopischer Vergleich

Der Vergleich ausgewählter NMR-spektroskopischer Parameter der Diborene (Tabelle 8) deutet nur auf einen sehr geringen Einfluss des Substitutionsmusters auf die elektronischen Eigenschaften hin. Die ^{11}B -NMR-Signale von **51-58** werden in einem Bereich (20.2 bis 22.5 ppm) beobachtet, welcher sich mit dem von **X** und **XI** (21.3 und 22.4 ppm)^[17] deckt.

In den ^{13}C -NMR-Spektren von **51-58** können die Signale der Carben-Kohlenstoffe sowie der borgebundenen Thienylkohlenstoffe mittels HMBC nur in wenigen Fällen detektiert werden, wobei diese im Vergleich zu den entsprechenden Vorstufen tieffeldverschoben sind.

Tabelle 8. (Verschiebung in ppm). Lösungsmittel C_6D_6 bzw. $^a\text{C}_6\text{H}_6$.

	X	XI	51	52	53	54	55	56	57	58
^{11}B -NMR	21.3 ^[17]	22.4 ^[17]	22.1	20.2	20.9 ^a	20.7	22.5	22.5	20.8	22.2
^{13}C -NMR (Carben)	-	-	171.4	172.2	-	172.2	172.0	-	-	172.0
^{13}C -NMR (BC_{Th})	-	-	-	161.0	-	167.9	159.3	-	-	-

Eine vollständige NMR-spektroskopische Charakterisierung von allen Diborenen ist jedoch nicht möglich, da sich vor allem **53** und **55-57** sowohl in Lösung, als auch im Festkörper als äußerst labil erweisen. Die Ursache hierfür konnte bislang nicht aufgeklärt werden.

IV) Vergleich der strukturellen Parameter der Diborene

Eine Reihe dieser Diborene (**51-54**, **56**, **58**) kann zudem im Festkörper durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert werden (Abbildung 51). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind zudem in Tabelle 9 zusammengefasst.

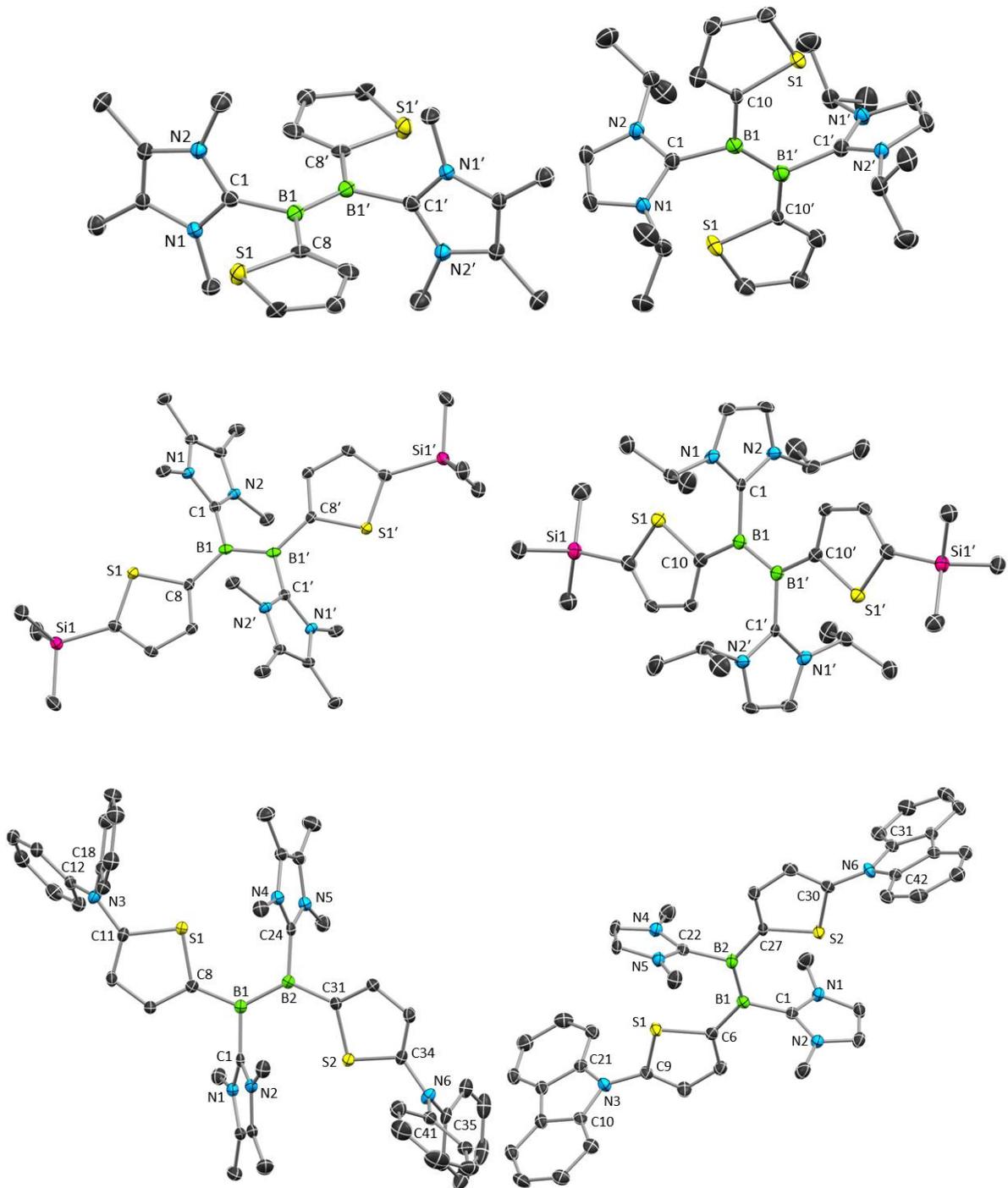


Abbildung 51: Molekülstrukturen von **51** (links oben), **52** (rechts oben), **53** (links mitte), **54** (rechts mitte), **56** (links unten) und **58** (rechts unten) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Tabelle 9.

	51	52	53	54	56	58
B=B	1.576(4)	1.603(4)	1.592(6)	1.587(9)	1.592(2)	1.600(4)
B-C _{Carben}	1.593(3)	1.603(3)	1.585(4)	1.588(5)	1.582(2), 1.582(2)	1.593(5), 1.587(5)
B-C _{Th}	1.563(3)	1.560(5)	1.565(4)	1.557(6)	1.559(2), 1.559(2)	1.556(5), 1.556(5)
C _{Carben} -B-C _{Th}	114.83(18)	109.6(2)	117.3(2)	114.2(3)	112.82(12), 111.98(12)	111.9(3), 112.1(3)
C _{Carben} -B=B	117.6(2)	118.9(2)	117.7(3)	117.6(5)	117.63(12), 120.11(12)	119.1(3), 119.1(3)
C _{Th} -B=B	127.6(2)	130.6(3)	125.0(3)	128.1(5)	129.46(13), 127.87(13)	129.0(3), 128.7(3)
∠B	360.0	359.1	360.0	359.9	359.9, 360.0	360.0, 359.9
C _{Carben} -B=B-C _{Th}	0.0(3)	2.7(4)	0.7(5)	0.9(7)	3.7(2), 5.0(2)	0.1(5), 0.6(5)
B=B-C _{Th} -S	0.9(2)	0.3(5)	20.6(3)	6.4(4)	5.1(2), 22.7(2)	0.6(5), 1.8(5)
B=B-C _{Carben} -N	89.3(3)	77.9(3)	76.5(3)	83.0(5)	72.9(2), 70.6(2)	82.4(4), 79.3(4)
	–	–	–	–	C12-N3-C11-S1	C21-N3-C9-S1
					73.6(1), 78.1(1)	79.4(4), 83.5(4)

Erwähnenswert ist hierbei, dass die untersuchten Einkristalle tiefrot sind, während Lösungen dieser Spezies eher violett erscheinen. Im Festkörper weisen die Diborene einen B–B-Abstand zwischen 1.576(4) Å (**51**) und 1.603(4) Å (**54**) auf, ohne dass ein Trend erkennbar ist. Dieser Bereich ist zudem nahezu identisch mit bereits bekannten IMe-stabilisierten 1,2-Diaryldiborenen (1.585(4) bis 1.593(5) Å).^[16-17]

Die B–C_{Carben}-Bindungen (1.582(2) bis 1.603(3) Å) sind bei den Diborenen im Vergleich zu den entsprechenden Vorstufen (1.613(3) bis 1.632(3) Å) geringfügig verkürzt, was für den Übergang von einem sp³- zu einem sp²-hybridisierten Boratom hinweist. Des Weiteren stehen die NHC-Liganden nahezu orthogonal zur zentralen Diboreneinheit (Torsionswinkel: 70.6(2) bis 89.3(3)°), was vermutlich auf sterische Gründe zurückzuführen ist. Die B–C_{Th}-Abstände sind mit 1.556(5) bis 1.565(4) Å im Vergleich zu den entsprechenden Vorstufen (1.575(4) bis 1.590(3) Å) nahezu unverändert. Eine Besonderheit fällt bei der Betrachtung der Torsionswinkel B=B–C_{Th}–S zu den Thienylsubstituenten auf. Während diese bei **51**, **52** und **58** eine nahezu ideale koplanare Anordnung andeuten (0.3(5) bis 1.8(5)°), sind die Thienylringe in

53, **54** und **56** signifikant verdreht ($5.1(2)$ bis zu $22.7(2)^\circ$). Demnach könnte die experimentell beobachtete hohe Labilität letzterer Diborene **53**, **54** und **56** mit dem Verlust der Stabilisierung durch π -Konjugation auf Grund des Verdrehens der Thienylreste verbunden sein.

In den Amino-substituierten Diborenen **56** und **58** stehen die Ebenen der sp^2 -hybridisierten N3/N6-Stickstoffatome zur Ebene des jeweiligen Thienylrings nahezu senkrecht (Torsionswinkel: $73.6(1)$ bis $83.5(4)^\circ$), was eine π -Konjugation zwischen den beiden Fragmenten ausschließt.

v) UV-vis-Spektroskopie

Die UV-vis-spektroskopische Untersuchung der Diborene in Diethylether gelingt lediglich für **51**, **52**, **57** und **58**, da die anderen Diborene bei dieser hohen Verdünnung zur Zersetzung neigen. Die Diborene **51**, **52**, **57** und **58** zeigen jeweils zwei starke Absorptionsbanden in einem Bereich von 400 bis 600 nm (Abbildung 52) welcher auch für **X** und **XI** beobachtet und dem Übergang HOMO→LUMO und HOMO→LUMO+ zugeordnet wurden.^[17]

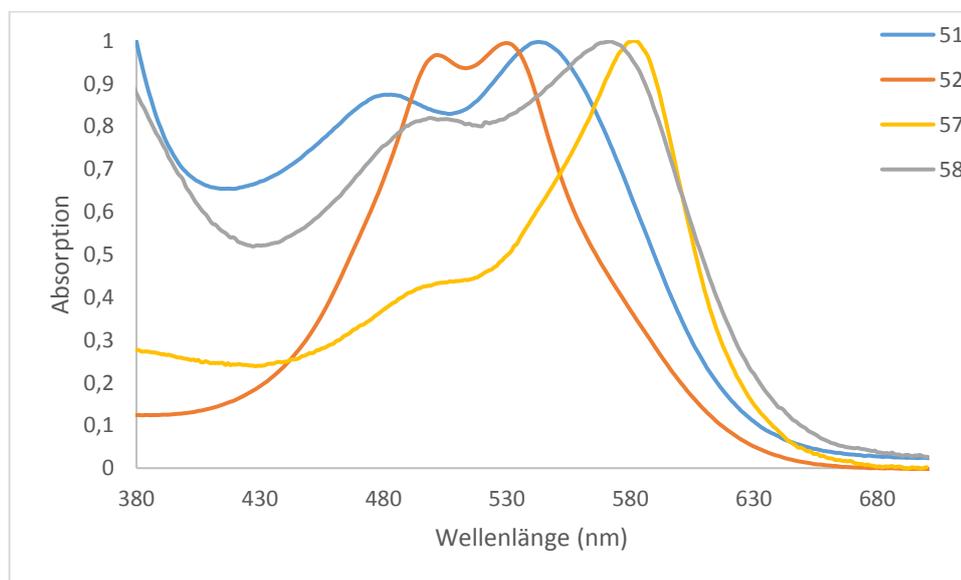


Abbildung 52. UV-vis-Absorptionsspektren von **51**, **52**, **57** und **58**.

Zur Übersicht sind die Parameter in Tabelle 10 aufgelistet.

Tabelle 10.

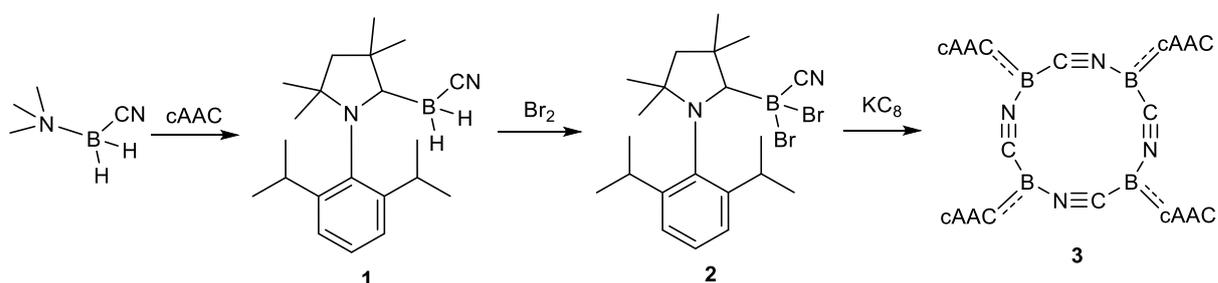
	$\pi(\text{B-B}) \rightarrow \pi(\text{NHC})$ (HOMO \rightarrow LUMO)	$\pi(\text{B-B}) \rightarrow \pi(\text{Th/NHC})$ (HOMO \rightarrow LUMO+1)
$[(\text{IMe})\text{BTh}]_2$ (X)	543 nm ^[17]	477 nm ^[17]
$[(\text{IMe}^{\text{Me}})\text{BTh}]_2$ (51)	543 nm	483 nm
$[(\text{IPr})\text{BTh}]_2$ (52)	530 nm	502 nm
$[(\text{IMe})\text{BTh}^{\text{tms}}]_2$ (X)	562 nm ^[17]	492 nm ^[17]
$[(\text{IPr})\text{BTh}^{\text{dpa}}]_2$ (57)	581 nm	499 nm
$[(\text{IMe})\text{BTh}^{\text{car}}]_2$ (58)	572 nm	499 nm

Die genaue Analyse der UV-vis-Spektren von **51**, **52**, **57** und **58** offenbart eine gewisse Abhängigkeit der Maxima vom Substitutionsmuster: Während beim formalen Austausch von IMe zu IMe^{Me} in $[(\text{NHC})\text{BTh}]_2$ kaum Unterschiede beobachtet werden (Übergang HOMO \rightarrow LUMO+1 von 477^[17] nm auf 483 nm), führt der Austausch von IMe zu IPr zu deutlichen Veränderungen. So ist der HOMO \rightarrow LUMO-Übergang in **52** (530 nm) im Vergleich zu $[(\text{IMe})\text{BTh}]_2$ (**X**) ca. 0.06 eV energiereicher, während der HOMO \rightarrow LUMO+1-Übergang zu einer höheren Wellenlänge (502 nm) verschoben ist, was einer Verkleinerung des HOMO \rightarrow LUMO+1-Gaps von ca. 0.13 eV entspricht. Der Vergleich von $[(\text{IMe})\text{BTh}]_2$ (**X**) und $[(\text{IMe})\text{BTh}^{\text{tms}}]_2$ (**XI**) zeigte bereits, dass $[(\text{IMe})\text{BTh}^{\text{tms}}]_2$ (**XI**) durch die Substitution mit einer Trimethylsilylgruppe eine bathochrome Verschiebung in beiden Absorptionsbanden erfährt (15 bis 19 nm).^[17] Ein ähnlicher Effekt kann bei Vergleich von $[(\text{IMe})\text{BTh}]_2$ (**X**) mit $[(\text{IMe})\text{BTh}^{\text{car}}]_2$ (**58**) beobachtet werden. Die Substitution mit der *N*-Carbazolylgruppe geht ebenfalls mit einer bathochromen Verschiebung beider Banden einher. So wird das Maximum für den HOMO \rightarrow LUMO-Übergang bei 572 nm (vgl. **X** 543 nm), für den HOMO \rightarrow LUMO+1-Übergang bei 499 nm (vgl. **X** 477 nm) beobachtet. Auch die Substitution mit einer Diphenylaminogruppe $[(\text{IPr})\text{BTh}^{\text{dpa}}]_2$ (**57**) hat einen Einfluss auf die Lage des HOMO \rightarrow LUMO-Übergangs. Dies zeigt der Vergleich von **52** mit **57**: Während der HOMO \rightarrow LUMO+1-Übergang in **57** mit 499 nm nahezu unverändert bleibt (vgl. **52** 502 nm), erfährt der HOMO \rightarrow LUMO-Übergang eine deutliche bathochrome Verschiebung (von 530 auf 581 nm) mit Verkleinerung des Gaps um ca. 0.21 eV.

III Zusammenfassung

Kapitel 1 Darstellung und Reaktivität des Cyanoborylens (3)

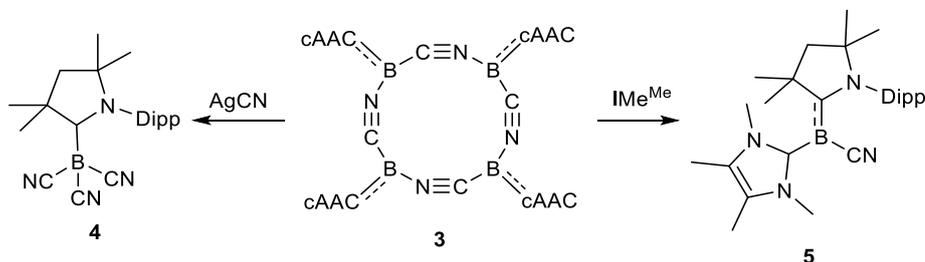
Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, in einer dreistufigen Synthese das erste basenstabilisierte Cyanoborylen $[(cAAC)B(CN)]_4$ (**3**) in hohen Ausbeuten darzustellen (Schema 64). Hervorzuheben ist hierbei, dass dieser Ansatz keine „klassische“ Metallborylen-Vorstufe benötigt, weshalb wenig Synthesestufen und bessere Ausbeuten erreicht werden konnten.



Schema 64. Darstellung von $[(cAAC)B(CN)]_4$ (**3**).

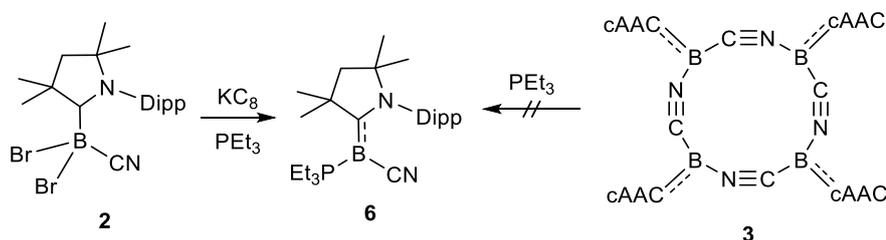
Eine erste Besonderheit von $[(cAAC)B(CN)]_4$ (**3**) ist, dass dieses das einzige bislang bekannte Borylen darstellt, welches eine Stabilisierung durch Oligomerisierung erfährt und somit in Folgereaktionen nicht erst in situ generiert werden muss. Die elektronische Untersuchung von **3** durch Cyclovoltammetrie hat zudem gezeigt, dass **3** ein Redoxpotential von $E_{1/2} = -0.83$ V besitzt und somit eine chemische Oxidation zu neuen Verbindungen führen könnte, was durch Umsetzung mit AgCN demonstriert wurde (Schema 65). Hierdurch konnte $[(cAAC)B(CN)_3]$ (**4**) erfolgreich dargestellt und vollständig charakterisiert werden. $[(cAAC)B(CN)_3]$ (**4**) ist erst das zweite strukturell untersuchte basenstabilisierte Tricyanoboran. Zudem wurde die Reaktivität von $[(cAAC)B(CN)]_4$ (**3**) gegenüber verschiedenen Lewis-Basen untersucht. Ziel hierbei war es, das oligomere Strukturmotiv aufzubrechen und gemischte zweifach basenstabilisierte Borylene zu realisieren. Hierbei konnte eine deutliche Abhängigkeit von der Basenstärke und dem sterischen Anspruch der Lewis-Base aufgedeckt werden. So hat sich gezeigt, dass Lewis-Basen wie THF, MeCN, Pyridin und PEt₃ zu schwach sind, um die oligomere Struktur aufzubrechen. Im Gegensatz dazu führten die Umsetzungen von $[(cAAC)B(CN)]_4$ (**3**) mit den starken Lewis-Basen cAAC bzw. IPr zu keinerlei Umsatz, was vermutlich auf einen zu großen sterischen Anspruch zurückzuführen ist. Dementsprechend

verlief die Umsetzung von $[(cAAC)B(CN)]_4$ (**3**) mit der starken und sterisch nicht anspruchsvollen Base IMe^{Me} erfolgreich und lieferte $[(cAAC)B(CN)(IMe^{Me})]$ (**5**) in guten Ausbeuten (Schema 65).



Schema 65. Umsetzung von $[(cAAC)B(CN)]_4$ (**3**) mit $AgCN$ und IMe^{Me} .

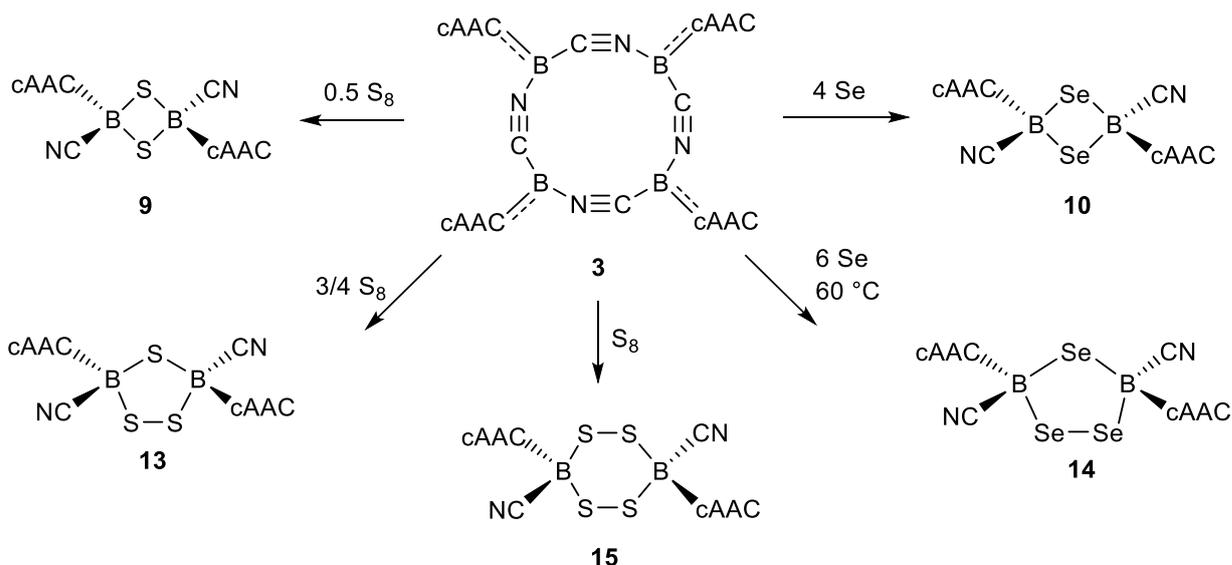
Während $[(cAAC)B(CN)(PEt_3)]$ (**6**) nicht durch Umsetzung von $[(cAAC)B(CN)]_4$ (**3**) mit PEt_3 zugänglich ist, konnte dieses jedoch auch durch Reduktion von $[(cAAC)BBr_2(CN)]$ (**2**) in Gegenwart von PEt_3 erhalten werden (Schema 66). $[(cAAC)B(CN)(PEt_3)]$ (**6**) stellt hierbei das bislang erste bekannte Phosphan-stabilisierte Borylen dar.



Schema 66. Kristallstruktur und Synthese von $[(cAAC)B(CN)(PEt_3)]$ **6**.

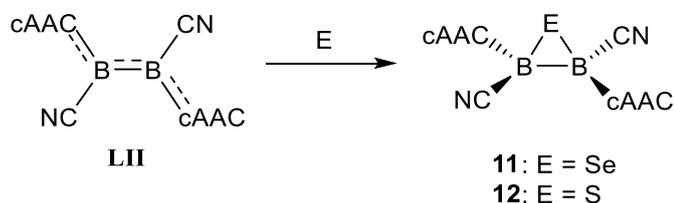
Kapitel 2 Reaktivität von **3** gegenüber Chalcogenen und Chalcogeniden

In weiterführenden Studien wurde zudem die Reaktivität von **3** gegenüber Chalcogenen und Chalcogeniden im Detail untersucht. Durch Verwendung der entsprechenden Stöchiometrie konnte **3** hierbei selektiv zu den Bor-Chalcogen-Heterocyclen **9**, **10**, **13-15** umgesetzt werden (Schema 67).

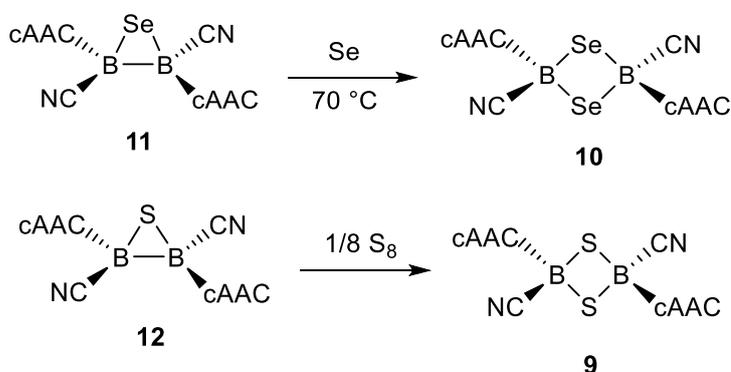


Schema 67. Darstellung von **9**, **10**, **13-15**.

Diese Ergebnisse wurden anschließend mit der Reaktivität des Konstitutionsisomers **LII** verglichen. In diesem Zusammenhang konnten **11** und **12** durch stöchiometrische Reaktionsführung dargestellt werden (Schema 68), welche nachfolgend in die bereits erwähnten Verbindungen **9** und **10** überführt werden konnten (Schema 69).

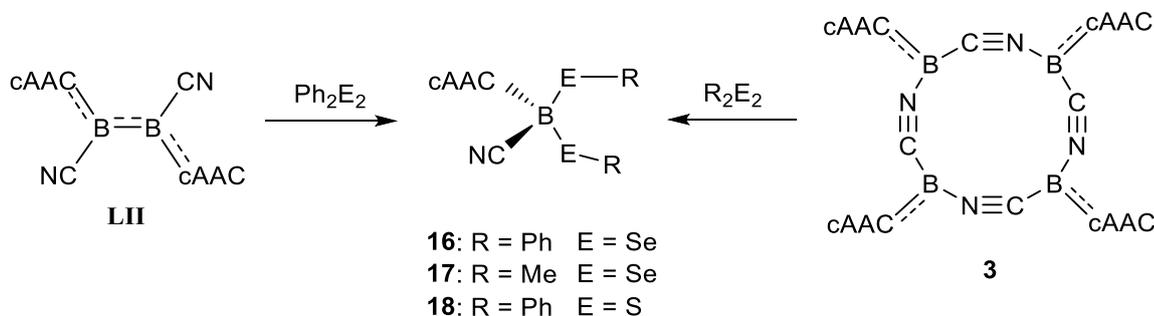


Schema 68. Darstellung von **11** und **12**.



Schema 69. Darstellung von **9** und **10** aus **11** bzw. **12**.

Des Weiteren konnte **3** erfolgreich mit Ph_2Se_2 , Me_2Se_2 und Ph_2S_2 zu **16-18** umgesetzt werden (Schema 70), wobei **16** und **18** auch durch Umsetzung von **LII** mit Ph_2Se_2 bzw. Ph_2S_2 zugänglich sind (Schema 70).

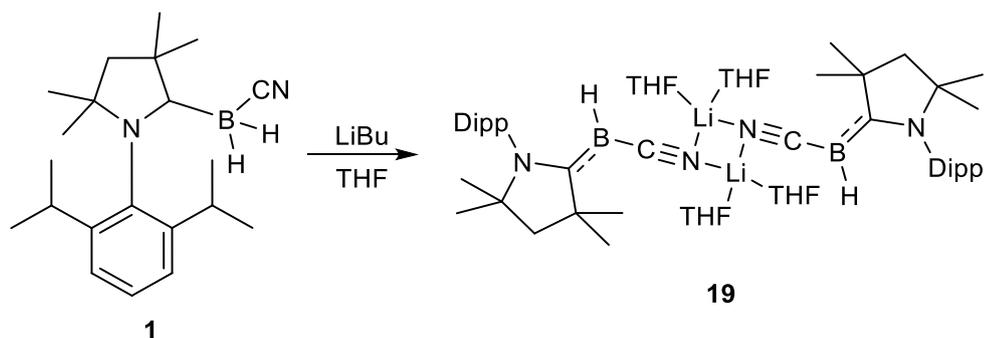


Schema 70. Synthese von **16-18**.

Das tetramere Borylen **3** und das Diboren **LII** zeigen ähnliche Reaktivitäten gegenüber elementaren Chalcogenen sowie Dichalcogeniden. Lediglich die Darstellung der dreigliedrigen B_2E -Heterocyclen **11** und **12** gelingt selektiv nur ausgehend von **LII**.

Kapitel 3 Darstellung und Reaktivität des Borylanions (**19**)

Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit beschäftigte sich mit der Synthese und Reaktivität des Borylanions **19**, eines der wenigen bekannten nukleophilen Borspezies. Der Zugang zu **19** durch Deprotonierung von **1** (Schema 71) ist hierbei besonders bemerkenswert, da es eine bis dato kaum bekannte bzw. verwendete Methode ist, da borgebundene Wasserstoffatome in der Regel hydridischer Natur sind, weshalb eine Deprotonierung normalerweise nicht möglich ist und nur für zwei weitere Systeme beschrieben ist. Hierzu zählen die Synthese des Dianions **XLVII**^[6a, 6b] und die Synthese des Borylanions **XLVIII**^[45]. Eine Gemeinsamkeit dieser drei Spezies ist die Gegenwart elektronenziehender Cyanidsubstituenten welche eine Umpolung der B–H-Bindung bedingen, wodurch eine Deprotonierung erst ermöglicht wird.



Schema 71. Synthese von **19**.

Um diesen Sachverhalt genauer zu untersuchen, wurden Rechnungen durchgeführt und die partiellen Ladungen (NBO) des borgebundenen Wasserstoff an BH_3 , $[(\text{cAAC})\text{BH}_3]$ und **1** auf dem BP86/def2-SVP-Niveau berechnet (Abbildung 53).

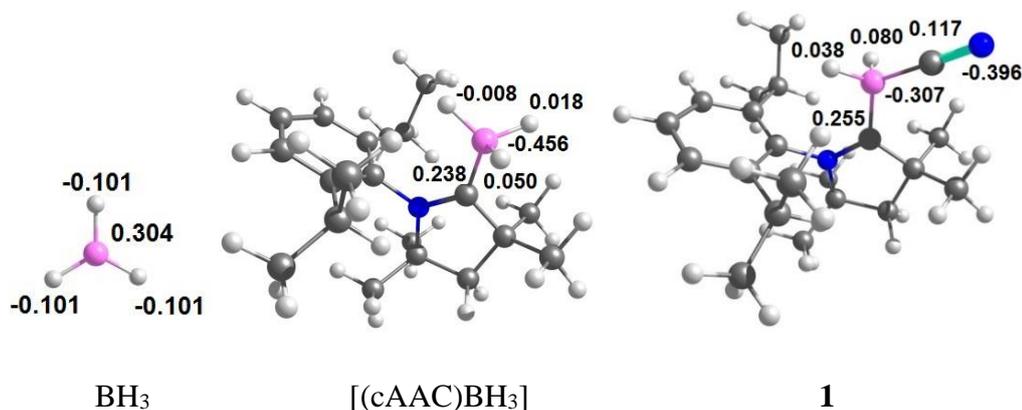
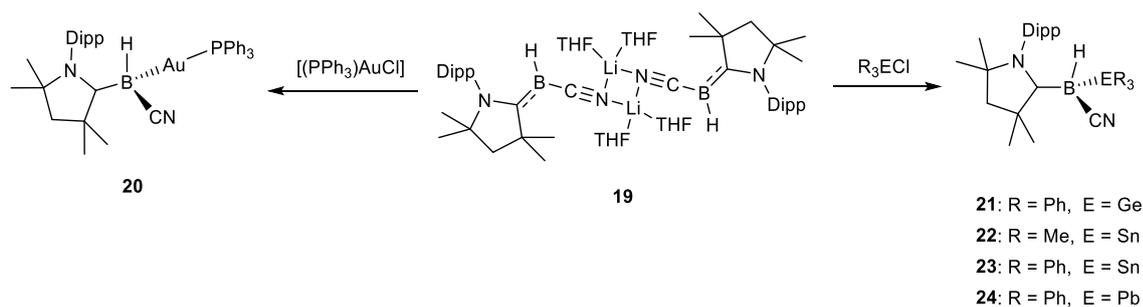


Abbildung 53. Teilladungen (NBO) von BH_3 , $[(\text{cAAC})\text{BH}_3]$ und **1** (BP86/def2-SVP).

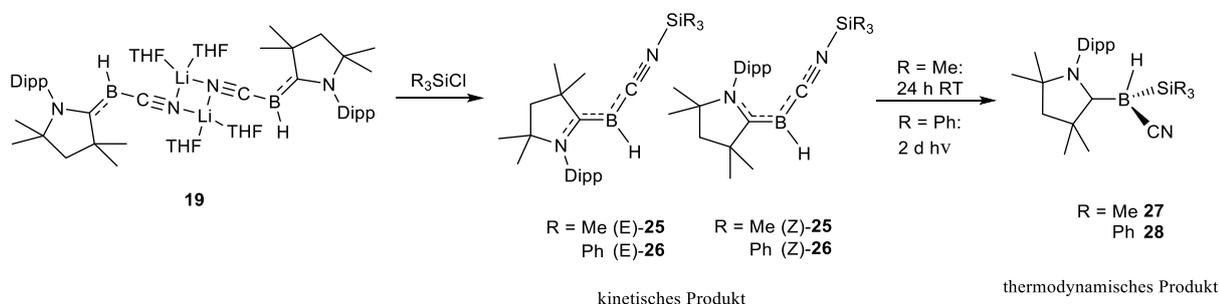
Durch Austausch eines der Hydride in $[(\text{cAAC})\text{BH}_3]$ durch eine Cyanogruppe werden die borgebundenen Wasserstoffe in **1** deutlich protischer (+0.038, +0.080), wobei schon durch Koordination des cAAC-Liganden an BH_3 zwei der vorher hydridischen Wasserstoffe (BH_3 : partielle Ladung: -0.101) erheblich positiver geladen wird (+0.050).

Der nukleophile Charakter von **19** wurde anschließend durch Reaktivitätsstudien untersucht. So führte die Umsetzung von **19** mit $[(\text{PPh}_3)\text{AuCl}]$ zur Bildung von $[(\text{cAAC})\text{BH}(\text{CN})(\text{AuPPh}_3)]$ (**20**) (Schema 72). Während die Umsetzung von **19** mit Tritylderivaten keine isolierbare Verbindung lieferte, konnte durch Umsetzung mit den schweren, weichen Homologen R_3ECl ($\text{R} = \text{Ph}$, $\text{E} = \text{Ge}$, Sn und Pb ; $\text{R} = \text{Me}$, $\text{E} = \text{Sn}$) eine ganze Reihe von Boranen dargestellt werden (Schema 72).



Schema 72. Synthese von **20-24**.

Die Umsetzung der entsprechenden Silylderivate R_3SiCl war hingegen mit einem anderen Reaktionsverlauf verbunden (Schema 73).



Schema 73. Synthese von **25-28**.

Demnach erfolgt die Reaktion von **19**, im Gegensatz zu den höheren Homologen, mit den Silylderivaten nicht am weichen, nukleophilen Borzentrum sondern am härteren Cyanostickstoffatom. Demzufolge wurden hierbei zunächst die Silylisonitrilverbindungen **25** und **26** gebildet, wobei **25** labil ist und innerhalb kürzester Zeit in **27** übergeht. Im Gegensatz dazu konnte **28** nur durch Bestrahlung von **26** dargestellt werden. Die Bindungsverhältnisse in **26** wurden zudem auch durch DFT-Rechnungen auf dem BP86/def2-SVP-Niveau untersucht. Die Analyse der Kohn–Sham MOs offenbarte hierbei ein HOMO mit π -Bindungscharakter über die gesamte C_{AAC} –B– C_{CN} -Einheit mit angrenzendem π -Antibindungscharakter über die C–N-Einheiten beider Donorliganden (Abbildung 54).

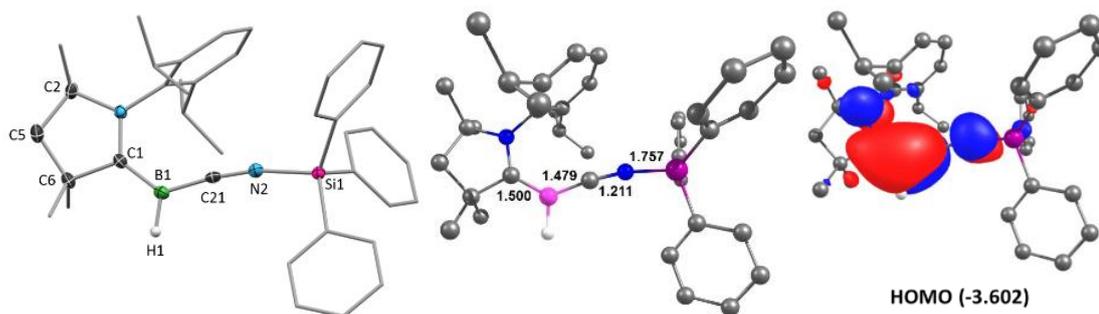
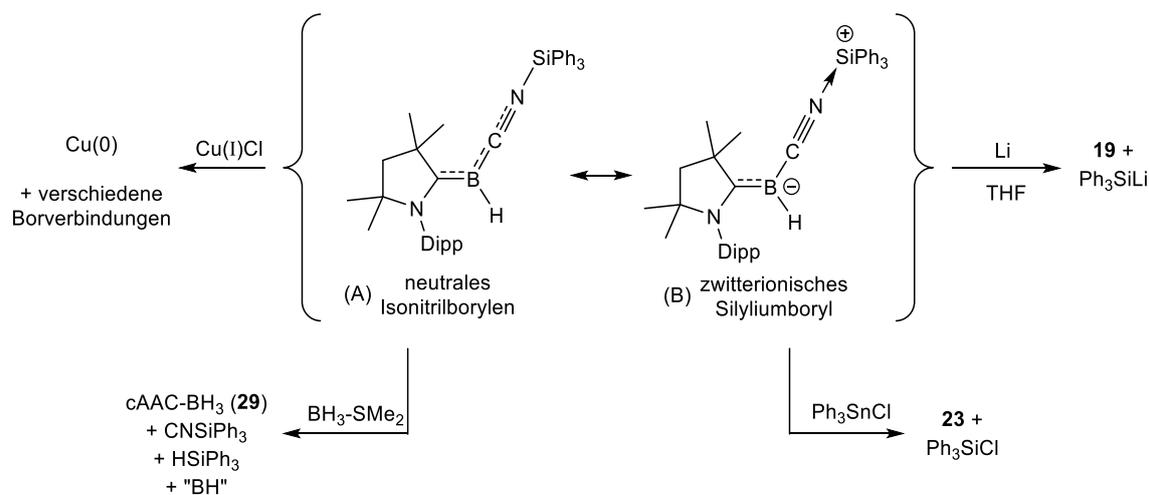


Abbildung 54. Gemessene (links) und berechnete (mitte) Struktur und HOMO (rechts) von **26**.

Während die Umsetzung von **26** mit Cu(I)Cl dessen hohes Reduktionsvermögen verdeutlichte, führte die Umsetzung mit Lithium in THF zur Bildung des Borylanions **19** und LiSiPh_3 . Die Reaktion von **26** mit $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ lieferte hingegen quantitativ $[(\text{cAAC})\text{BH}_3]$ (**29**), während bei Umsetzung mit Ph_3SnCl quantitativ **22** gebildet wurde (Schema 74). Dieses sehr unterschiedliche Reaktionsverhalten rechtfertigt eine Beschreibung von **26** sowohl als ein Silylisonitrilborylen, als auch eine zwitterionische Silyliumboryl-Spezies.



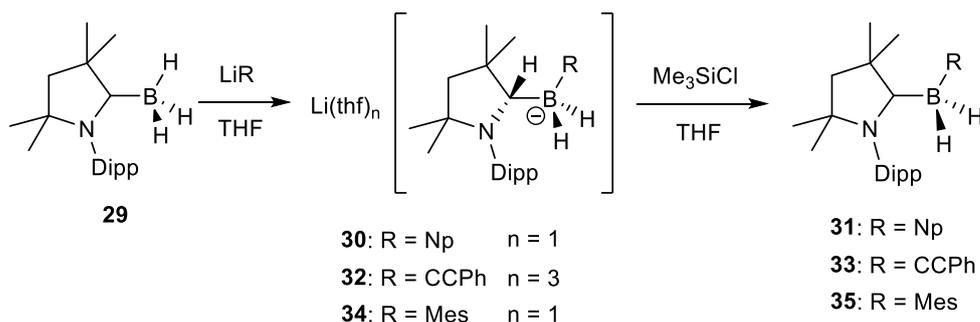
Schema 74. Ambiphile Reaktivität von **26** als neutrales Silylisonitrilborylen (A) oder als zwitterionische Silyliumboryl-Spezies (B).

Kapitel 4 Darstellung und Reaktivität von $[(\text{cAAC})\text{BH}_3]$ (**29**)

Da **1** selektiv deprotoniert werden kann und $[(\text{cAAC})\text{BH}_3]$ (**29**) Rechnungen zufolge ebenfalls borgebundene Wasserstoffe mit protischem Charakter besitzt, wurde versucht, diese Reaktivität auf **29** zu übertragen. Demzufolge wurde im Rahmen dieser Arbeit $[(\text{cAAC})\text{BH}_3]$ (**29**)

dargestellt und dessen Reaktivität gegenüber anionischen (Schema 75) und neutralen (Schema 76) Nukleophilen untersucht.

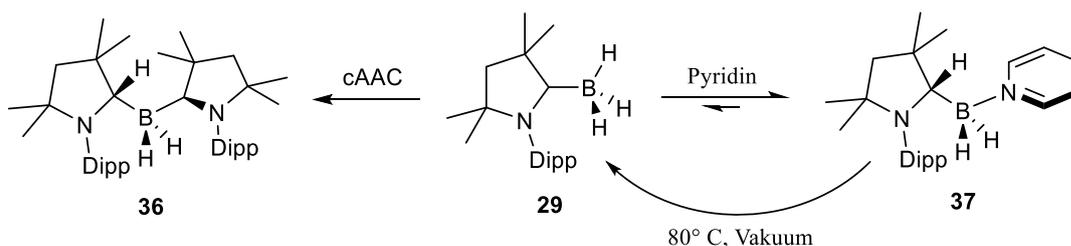
Es hat sich jedoch gezeigt, dass die Umsetzung von [(cAAC)BH₃] (**29**) mit Lithiumorganylen nicht zur Deprotonierung führt, sondern zur Bildung der Lithiumborate **30**, **32** und **34**, unabhängig von der Hybridisierung des Lithiumorganyls (sp³: LiNp, sp²: LiMes, sp: LiCCPh). Der Reaktionsmechanismus wurde durch DFT-Rechnungen untersucht (Abbildung 47). Diese zeigen eindeutig, dass [(cAAC)BH₃] (**29**) in einem Gleichgewicht mit dem entsprechenden Boran [(cAAC–H)BH₂] steht. Bei der stark exergonischen nukleophilen Addition der entsprechenden Basen wird [(cAAC–H)BH₂] aus dem Gleichgewicht entfernt (**30**: –29.6 kcal·mol⁻¹; **32**: –12.4 kcal·mol⁻¹) und die Lithiumborate **30** und **32** gebildet. Diese Lithiumborate gehen dann durch Reaktion mit Me₃SiCl in die entsprechenden cAAC-Boranaddukten **31**, **33** und **35** über (Schema 75).



Schema 75. Synthese von **30-35**.

Diese zweistufige Synthese ist deshalb bemerkenswert, da dies einer ungewöhnlichen Substitution an einem sp³-Boran gleichkommt.

Des Weiteren wurde die Reaktivität von [(cAAC)BH₃] (**29**) gegenüber neutralen Lewis-Basen untersucht. So konnte bei der Umsetzung mit cAAC Verbindung **36** und bei der Umsetzung mit Pyridin Verbindung **37** erhalten werden (Schema 76).

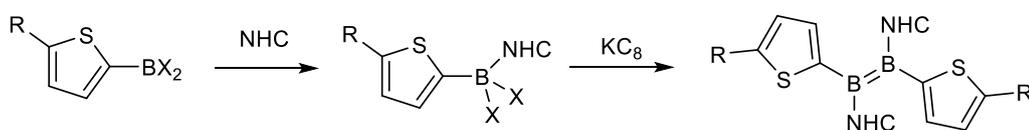


Schema 76. Synthese von **36** und **37**.

Der Mechanismus der Bildung von **36** und **37** wurde ebenfalls durch DFT-Rechnungen untersucht, welche auf eine reversible Reaktion des Pyridin-Addukts **37** hindeutet. Dies konnte auch experimentell bestätigt werden. Im Gegensatz dazu ist die Bildung von **36** irreversibel.

Kapitel 5 Darstellung und Vergleich neuer Diborene

Im Rahmen dieser Arbeit ist es zudem gelungen, eine Reihe an NHC-Boranaddukten (**42-50**) darzustellen und diese zum Großteil in die entsprechenden Diborene (**51-58**) zu überführen (Schema 77).



42: NHC = IMe ^{Me} R = H X = Cl	51: NHC = IMe ^{Me} R = H
43: NHC = IPr R = H X = Cl	52: NHC = IPr R = H
44: NHC = IMes R = H X = Cl	53: NHC = IMe ^{Me} R = SiMe ₃
45: NHC = IMe ^{Me} R = SiMe ₃ X = Cl	54: NHC = IPr R = SiMe ₃
46: NHC = IPr R = SiMe ₃ X = Cl	55: NHC = IMe R = NPh ₂
47: NHC = IMe R = NPh ₂ X = Br	56: NHC = IMe ^{Me} R = NPh ₂
48: NHC = IMe ^{Me} R = NPh ₂ X = Br	57: NHC = IPr R = NPh ₂
49: NHC = IPr R = NPh ₂ X = Br	58: NHC = IMe R = NCar
50: NHC = IMe R = NCar X = Br	

Schema 77. Synthese der NHC-Boranaddukte **42-50** sowie deren Umsetzung zu den Diborenen **51-58**.

Die meisten Verbindungen konnten hierbei vollständig charakterisiert und somit die NMR-spektroskopischen und strukturellen Daten miteinander verglichen werden. Die ¹¹B-NMR-Signale von **51-58** wurden in einem engen Bereich (20.2 bis 22.5 ppm) beobachtet, welcher sich mit dem von **X** und **XI** (21.3 und 22.4 ppm)^[17] deckt. Im Festkörper weisen die Diborene einen B–B-Abstand zwischen 1.576(4) Å (**51**) und 1.603(4) Å (**54**) auf, ohne dass ein Trend erkennbar ist. Dieser Bereich ist zudem nahezu identisch mit bereits bekannten I^{Me}-stabilisierten 1,2-Diaryldiborenen (1.585(4) bis 1.593(5) Å).^[16-17]

Einige dieser Diborene sind durch die entsprechende Wahl des Substitutionsmusters sehr labil und konnten deshalb nicht isoliert werden. Es ist dennoch gelungen UV-vis-spektroskopische Daten von **51**, **52**, **57** und **58** zu erhalten (Abbildung 55).

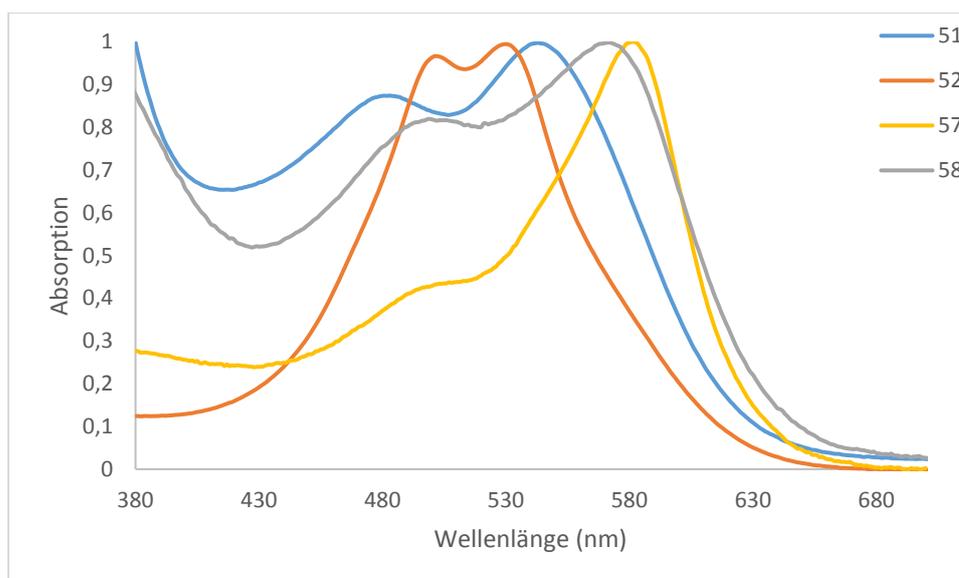


Abbildung 55. UV-vis-Absorptionsspektren von **51**, **52**, **57** und **58**.

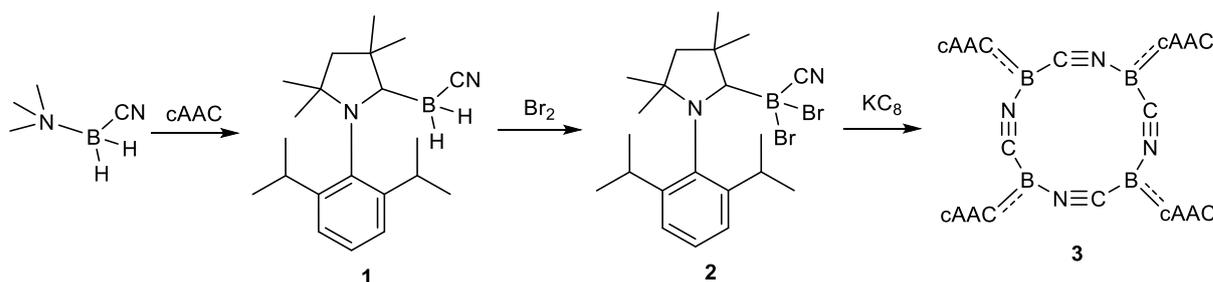
Die genaue Analyse der UV-vis-Spektren von **51**, **52**, **57** und **58** offenbart eine gewisse Abhängigkeit der Maxima vom Substitutionsmuster.

Der Vergleich der Diborene **51-58** hat gezeigt, dass das Substitutionsmuster einen entscheidenden Einfluss auf die Lage der Grenzorbitale hat, was die Eigenschaften der Diborene deutlich verändert. So führte die Einführung einer Diphenylaminogruppe am Thienylrest zur Aufhebung der Koplanarität der Th–B=B–Th-Ebene, weshalb die entsprechenden Spezies durch die fehlende π -Konjugation sehr labil sind. Diese Beeinflussung der Koplanarität konnte bereits in kleinem Ausmaß bei der Substitution durch eine Me_3Si -Gruppe beobachtet werden. Auch der Einfluss unterschiedlicher NHCs wurde untersucht. Während die Einführung von IMe^{Me} kaum einen Einfluss auf die Absorptionsmaxima zeigt, führt die Verwendung von IPr zu einer deutlichen Verschiebung. Als das stabilste Diboren erwies sich im Rahmen dieser Untersuchung das $[(\text{IMe})\text{BTh}]_2$ (**X**).

IV Summary

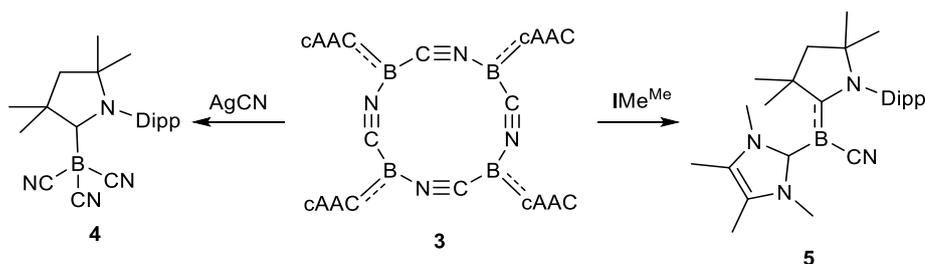
Chapter 1 Synthesis and reactivity of cyanoborylene **3**

In the context of this work, a successful high-yielding three-step synthesis of the first base-stabilised cyanoborylene $[(\text{cAAC})\text{B}(\text{CN})]_4$ (**3**) was developed (Scheme 1). It should be emphasized that this approach does not involve a „classical“ metal borylene precursor, which is why fewer synthetic steps and better yields could be achieved.



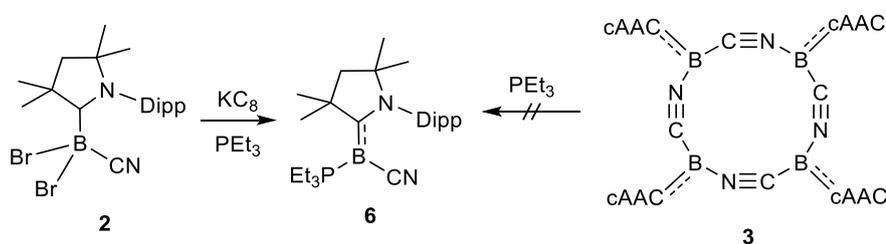
Scheme 1. Synthesis of the tetrameric borylene $[(\text{cAAC})\text{B}(\text{CN})]_4$ (**3**).

The first notable feature of borylene **3** is its unique self-stabilising nature via oligomerization, which means that it does not have to be generated in situ. The electronic properties of **3** were investigated by cyclic voltammetry, showing an oxidation wave at $E_{1/2} = -0.83$ V, implying that chemical oxidation could lead to new compounds. This was demonstrated by the reaction with AgCN (Scheme 2) which yielded $[(\text{cAAC})\text{B}(\text{CN})_3]$ (**4**). Compound **4** is only the second structurally characterized base-stabilized tricyanoborane. Additionally, the reactivity of **3** with different Lewis bases was investigated. The aim was to break up the tetrameric structural motif and obtain mixed base-stabilized borylenes. This study demonstrated dependence on the strength and steric demands of the Lewis base. Weak Lewis bases such as THF, MeCN, pyridine and PEt_3 proved too weak to break up the tetrameric structure. Similarly, the reaction of **3** with strong Lewis bases such as cAAC or IPr remained unsuccessful, probably due to a too large steric hindrance. In contrast, the reaction of **3** with the strong and sterically non-demanding base IMe^{Me} successfully yielded the mixed base borylene $[(\text{cAAC})\text{B}(\text{CN})(\text{IMe}^{\text{Me}})]$ (**5**) in high yields (Scheme 2).



Scheme 2. Reactions of $[(cAAC)B(CN)]_4$ (**3**) with AgCN and IMe^{Me} .

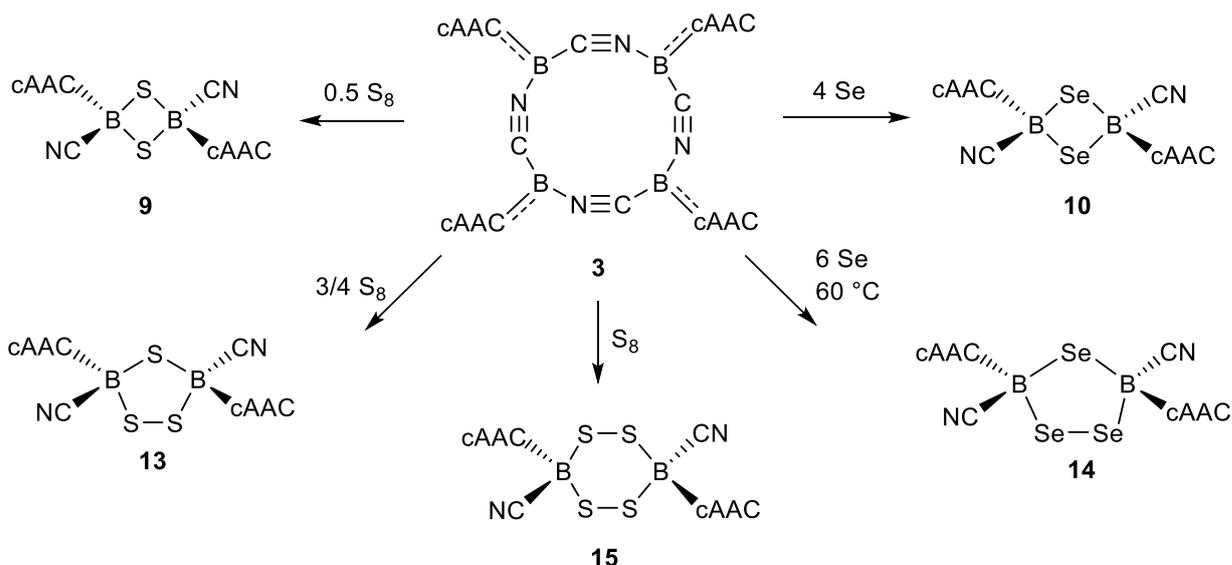
While $[(cAAC)B(CN)(PEt_3)]$ (**6**) could not be obtained by reaction of **3** with PEt_3 , this could be achieved by reducing $[(cAAC)BBr_2(CN)]$ (**2**) in the presence of excess PEt_3 (Scheme 3). $[(cAAC)B(CN)(PEt_3)]$ (**6**) represents the first known phosphine-stabilized borylene.



Scheme 3. Synthesis of $[(cAAC)B(CN)(PEt_3)]$ **6**.

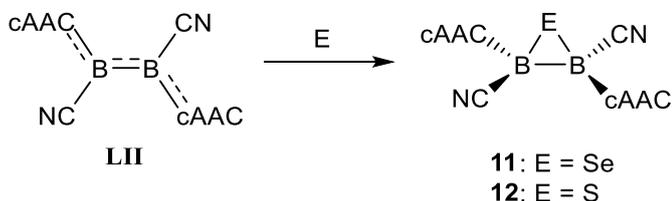
Chapter 2 Reactivity of **3** toward chalcogens and chalcogenides

In further studies, the reactivity of **3** towards elemental chalcogens was investigated in detail. By using the appropriate stoichiometry, **3** could be selectively converted to the four-, five- or six-membered diborachalcogen heterocycles **9**, **10**, **13-15** (Scheme 4).

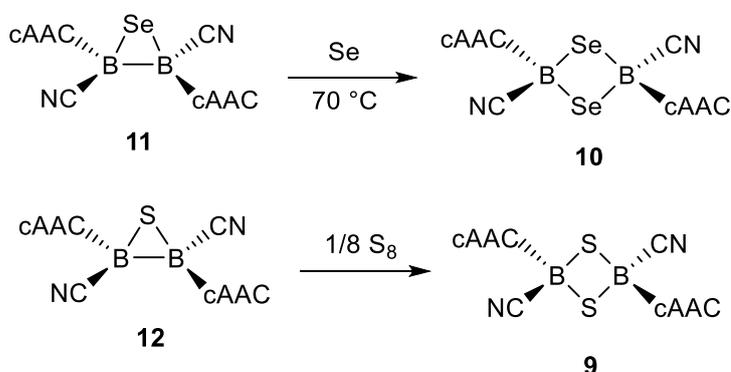


Scheme 4. Synthesis of **9**, **10**, **13-15** from **3**.

These results were then compared with the reactivity of the constitutional isomer of **3**, diborene **LII** towards elemental chalcogens. In this context, the 3-membered B_2E heterocycles **11** and **12** could be prepared by stoichiometric reaction (Scheme 5). These could subsequently be converted into the four-membered B_2E_2 heterocycles **9** and **10** already mentioned (Scheme 6).

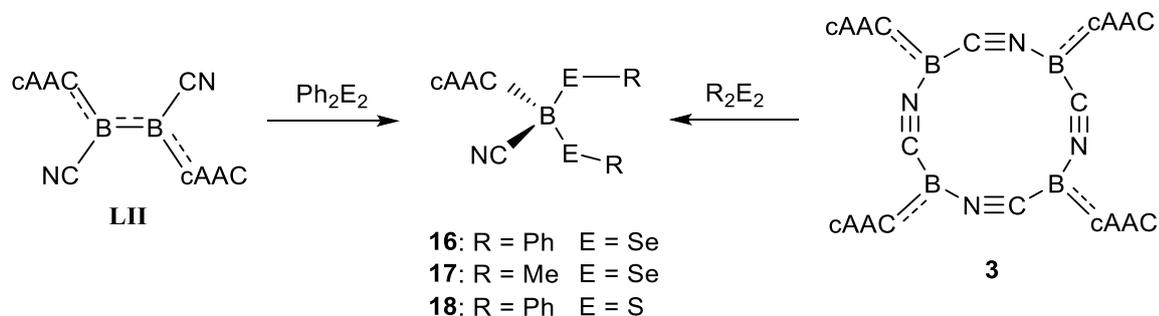


Scheme 5. Synthesis of **11** und **12** from diborene **LII**.



Scheme 6. Synthesis of **9** and **10** by ring-expansion of **11** or **12**.

Furthermore, borylene **3** was successfully converted to the boron dichalcogenides **16-18** with Ph_2Se_2 , Me_2Se_2 , and Ph_2S_2 (Scheme 7). **16** and **18** were also accessible by reaction of diborene **LII** with Ph_2Se_2 and Ph_2S_2 , respectively (Scheme 7).

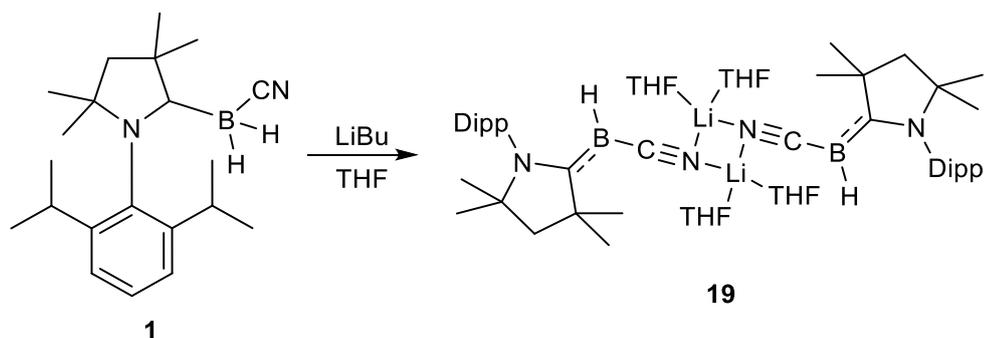


Scheme 7. Synthesis of dichalcogenides **16-18** from borylene **3** and diborene **LII**.

The tetrameric borylene **3** and the diborene **LII** show similar reactivities towards elemental chalcogens and dichalcogenides. Only the synthesis of the 3-membered B_2E heterocycles **11** and **12** succeeds exclusively from **LII**.

Chapter 3 Synthesis and reactivity of the boryl anion (**19**)

Another aspect of this work was the synthesis and reactivity of the (cyano)hydroboryl anion **19**, a rare example of a nucleophilic boron species. The access to **19** by deprotonation of the (dihydro)cyanoborane **1** (Scheme 8) is particularly noteworthy, since boron-bonded hydrogen atoms are usually hydridic in nature and not amenable to deprotonation. Only two other systems allowing the deprotonation of a borane have been described. The tricyano-boryl dianion **XLVII**^[6a, 6b] and the synthesis of the dicyanoboryl anion **XLVIII**^[45]. A common feature of these three species is the presence of electron-withdrawing cyanide substituents, which cause an Umpolung of the B–H bond, thus enabling deprotonation.



Scheme 8. Synthesis and solid state structure of the boryl anion **19**.

To investigate this peculiarity more closely, calculations were carried out on the BP86/def2-SVP-Level and the partial charges (NBO) of boron-bound hydrogen at BH_3 , $[(\text{cAAC})\text{BH}_3]$ and **1** calculated (Figure 1).

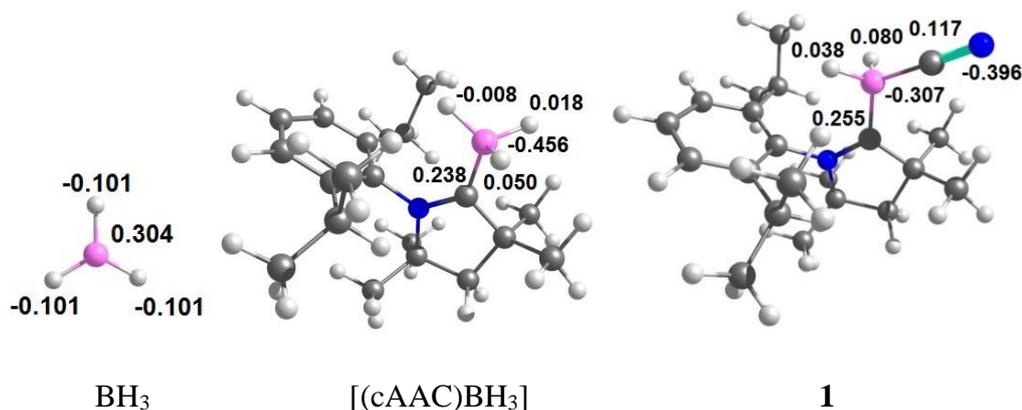


Figure 1. Partial charges (NBO) of BH_3 , $[(\text{cAAC})\text{BH}_3]$ and **1** (BP86/def2-SVP).

By replacing one of the hydrides in $[(\text{cAAC})\text{BH}_3]$ by a cyano group, the boron-bound hydrogens in **1** become significantly more protic (+0.038, +0.080). Even coordination of the cAAC ligand to BH_3 results in two of the previously hydridic hydrogens (BH_3 : partial charge: -0.101) to become much more positive (+0.050).

The nucleophilic character of **19** was then examined by reactivity studies. For example, the reaction of **19** with $[(\text{PPh}_3)\text{AuCl}]$ led to the formation of the gold boryl complex $[(\text{cAAC})\text{BH}(\text{CN})(\text{AuPPh}_3)]$ (**20**) (Scheme 9). While the reaction of **19** with trityl derivatives did not yield any isolable compound, reactions with the heavier group 14 homologues R_3ECl ($\text{R} = \text{Ph}$, $\text{E} = \text{Ge}$, Sn und Pb ; $\text{R} = \text{Me}$, $\text{E} = \text{Sn}$) yielded a series of triorganotetrel boranes, compounds **21-24** (Scheme 9).

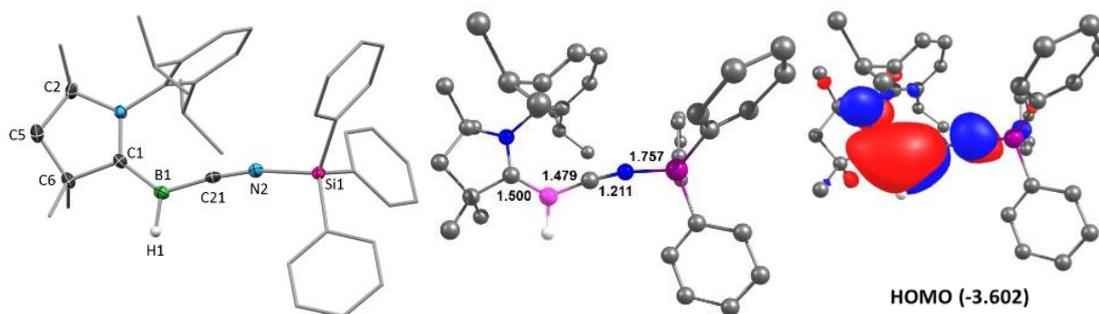
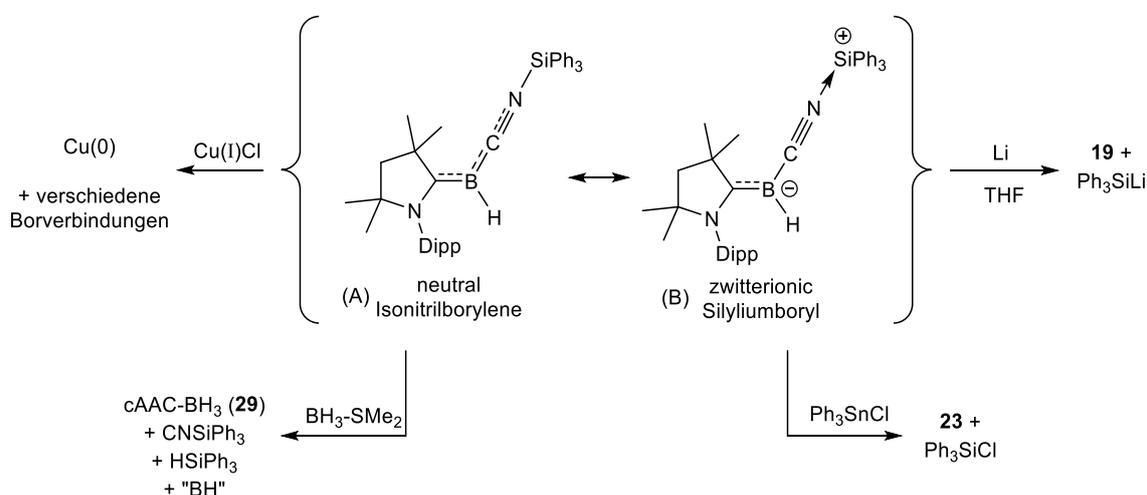


Figure 2. X-ray crystallographic (left) and calculated (center) structure and HOMO (right) of **26** (BP86/def2-SVP).

The electronic nature of **26** was also investigated experimentally. While the reaction of **26** with Cu(I)Cl, which yielded Cu(0), demonstrated its high reducing power, the reaction with elemental lithium in THF led to the formation of the boryl anion **19** and LiSiPh₃. In contrast, the reaction of **26** with BH₃·SMe₂ quantitatively gave [(cAAC)BH₃] (**29**), while the (triphenyltin)borane **22** was quantitatively formed upon reaction with Ph₃SnCl (Scheme 11). This divergent reaction behavior justifies a description of **26** as both a silylisonitrile borylene and a zwitterionic silylium boryl species.

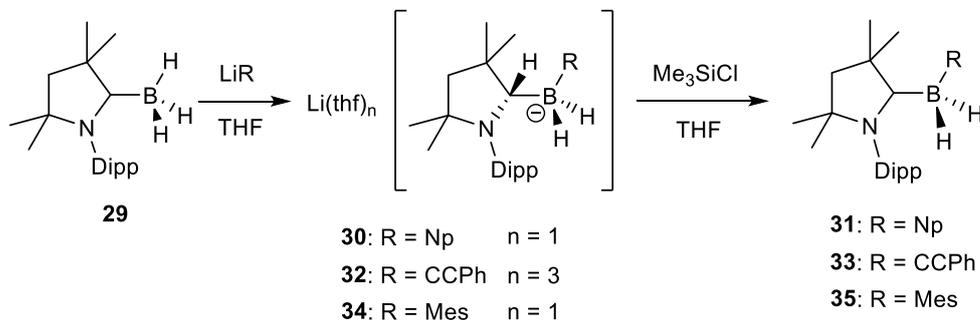


Scheme 11. Ambiphilic reactivity of **26** as a neutral silylisonitrile borylene (A) or as a zwitterionic silylium boryl species (B).

Chapter 4 Synthesis and reactivity of [(cAAC)BH₃] (29)

Since [(cAAC)BH₂(CN)] **1** can be selectively deprotonated and [(cAAC)BH₃] (**29**) also displays slightly protic boron-bound hydrogens (see Figure 1), attempts were made to deprotonate **29**. For this purpose [(cAAC)BH₃] (**29**) was synthesized and its reactivity towards anionic (Scheme 12) and neutral (Scheme 13) nucleophiles was investigated.

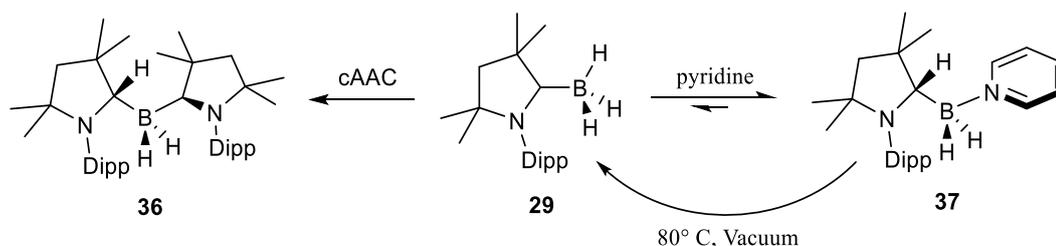
Instead of a deprotonation, the reaction of [(cAAC)BH₃] (**29**) with organolithium compounds leads to the formation of lithium borates **30**, **32** and **34**, in which a hydrogen has migrated from boron to cAAC and the organic residue is bound to the boron center. This reactivity is applicable to sp³-, sp²- and sp-hybridized organolithium compounds. The reaction mechanism was also examined by DFT-calculations. These clearly show that [(cAAC)BH₃] (**29**) is in equilibrium with the tautomeric borane [(cAAC-H)BH₂] by migration of one hydrogen from boron to cAAC. The strongly exergonic nucleophilic addition of the LiR bases with [(cAAC-H)BH₂] (**30**: -29.6 kcal·mol⁻¹; **32**: -12.4 kcal·mol⁻¹) directly leads to the formation of the lithium borates **30** and **32**. The latter then react with Me₃SiCl under elimination of LiCl and Me₃SiH to form the cAAC-borane adducts **31**, **33** and **35** (Scheme 12).



Scheme 12. Synthesis of **30-35** by direct nucleophilic substitution at sp³-boron..

This two-step synthesis is remarkable because it is effectively an unusual substitution at a sp³-borane.

Furthermore, the reactivity of [(cAAC)BH₃] (**29**) towards neutral Lewis bases was investigated. Thus, [(cAAC-H)BH₂(cAAC)] **36** was obtained from the reaction with cAAC and [(cAAC-H)BH₂(pyr)] **37** from the reaction with pyridine (Scheme 13).

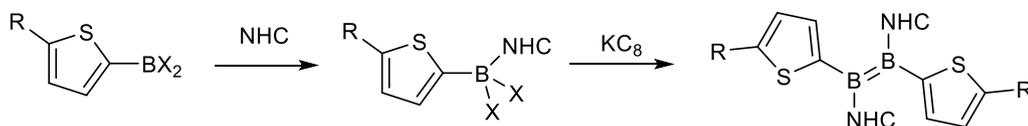


Scheme 13. Synthesis of **36** and **37** from **29**.

The mechanism of formation of **36** and **37** was also investigated by DFT calculations, which suggest reversible formation of the pyridine adduct **37**. This was also confirmed experimentally in solution by a Van't Hoff equilibrium analysis and in the solid state by removal of pyridine from **37** to yield pure **29**. In contrast, the formation of **36** is irreversible.

Chapter 5 Synthesis and comparison of new diborenes

In the context of this work, a series of new NHC thienylborane adducts (**42-50**) was also synthesized and successfully reduced to the corresponding diborenes (**51-58**) in the majority of cases (Scheme 14).



42: NHC = IMe ^{Me} R = H	X = Cl	51: NHC = IMe ^{Me} R = H
43: NHC = IPr R = H	X = Cl	52: NHC = IPr R = H
44: NHC = IMes R = H	X = Cl	53: NHC = IMe ^{Me} R = SiMe ₃
45: NHC = IMe ^{Me} R = SiMe ₃	X = Cl	54: NHC = IPr R = SiMe ₃
46: NHC = IPr R = SiMe ₃	X = Cl	55: NHC = IMe R = NPh ₂
47: NHC = IMe R = NPh ₂	X = Br	56: NHC = IMe ^{Me} R = NPh ₂
48: NHC = IMe ^{Me} R = NPh ₂	X = Br	57: NHC = IPr R = NPh ₂
49: NHC = IPr R = NPh ₂	X = Br	58: NHC = IMe R = NCar
50: NHC = IMe R = NCar	X = Br	

Scheme 14. Synthesis of NHC thienylborane adducts **42-50** and the reduction to the corresponding diborenes **51-58**.

Most of the compounds were completely characterized, enabling comparison of NMR spectroscopic and structural data. The ¹¹B NMR resonances of **51-58** were observed within a narrow range (20.2 to 22.5 ppm), which was consistent with that of previously reported

analogues **X** and **XI** (21.3 and 22.4 ppm).^[17] In the solid state, the diborenes displayed a B–B distance of 1.576(4) Å (**51**) to 1.603(4) Å (**54**), with no apparent trend, depending on their substitution. These bond lengths are almost identical to already known IMe-stabilized 1,2-diaryldiborenes (1.585(4) to 1.593(5) Å).^[16-17]

Some of these diborenes were not stable in solution depending on the substitution pattern, and therefore could not be isolated. Nevertheless, UV-vis spectroscopic data of **51**, **52**, **57** and **58** were obtained (Figure 3).

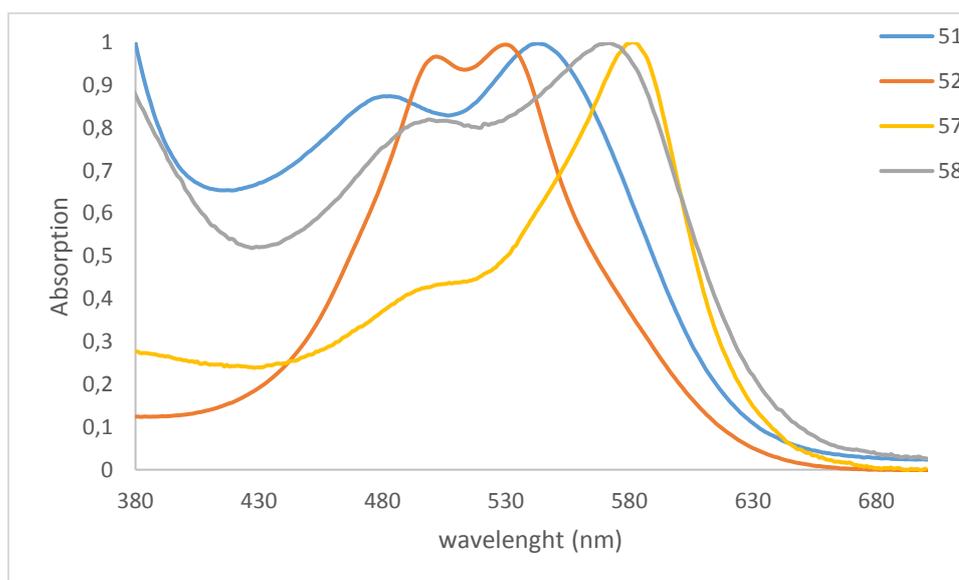


Figure 3. UV-vis-absorption spectra of **51**, **52**, **57** and **58**.

Careful analysis of the UV-vis spectra of **51**, **52**, **57** and **58** revealed some dependence of the absorption maxima upon the substitution pattern of the thienyl substituents and the NHC ligands. The comparison of diborene **51-58** showed that the substitution pattern has a decisive influence on the position of the frontier orbitals, which significantly alters the properties of the diborene. Thus, the introduction of a diphenylamino group on the thienyl residue prevents the coplanarity of the thiophenes with the diborene plane, which is why these species are very unstable due to the lack of π -conjugation. This influence on coplanarity and stability was also observed, albeit to a lesser extent, in the Me₃Si-substituted thiophene derivatives. The influence of different NHCs was also investigated. While the introduction of IMe^{Me} has nearly no influence on the absorption maxima, the use of IPr leads to a significant shift. Within this study the most stable diborene proved to be [(IMe)BTh]₂ (**X**).

V Experimenteller Teil

Allgemeines

Arbeitstechniken

Alle Experimente wurden, soweit nicht anders ausgewiesen, mit den gängigen Kanülen- und Schlenktechniken unter einer trockenen Argonatmosphäre [Argon 5.0] oder in Gloveboxen der Firmen MBraun und INERT durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden mit geeigneten Trocknungsmitteln getrocknet, anschließend destilliert und über Molekularsieb (3 Å bzw. 4 Å) gelagert: Pentan, Hexan, Diethylether und Tetrahydrofuran (Natrium/Kalium-Legierung), Benzol (Kalium), Toluol (Natrium), Dichlormethan (Phosphorpentoxid), Chloroform (Calciumhydrid), Deuterierte Lösungsmittel (d^6 -Benzol, d^8 -Toluol, d^8 -Tetrahydrofuran, d^2 -Dichlormethan, d -Chloroform) wurden durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast und anschließend über Molekularsieb gelagert.

Analysemethoden

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden auf einem Bruker Avance 300 NMR-Spektrometer (^1H : 300.1 MHz, $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$: 57.25 MHz); einem Bruker Avance 400 NMR-Spektrometer (^1H : 400.1 MHz, ^{11}B : 128.4 MHz, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 125.8 MHz), einem Bruker Avance 500 NMR-Spektrometer (^1H : 500.1 MHz, $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$: 500.1 MHz, $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$: 197.4 MHz, $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$: 160.5 MHz, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 125.8 MHz, $^{13}\text{C}\{^1\text{H},^{11}\text{B}\}$: 125.8 MHz, $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$: 99.3 MHz, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: 202.5 MHz, $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$: 95.38 MHz, $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$: 186.5 MHz) oder einem Bruker Avance III HD 600 NMR-Spektrometer (^1H : 600.1 MHz) durchgeführt.

Die chemische Verschiebung δ ist in ppm angegeben. Als interner Standard der ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren wurde entweder das Restprotonensignal des Lösungsmittels bzw. das Lösungsmittel selbst verwendet. Bei den $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -, ^{11}B -, $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -, $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -, $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ - und $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden die entsprechenden externen Standards LiCl, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, SiMe_4 , 85% H_3PO_4 , Me_2Se und SnMe_4 verwendet.

Die quantitativen Elementaranalysen (C, H, N, S) aller Proben wurden an einem *Vario MICRO Cube* Gerät der Firma Elementar Analysensysteme GmbH oder am *CHNS-932* der Firma Leco unter Zugabe von Vanadiumpentoxid durchgeführt.

UV-vis-Absorptionsspektren wurden an einem *JASCO V-660* Spektrometer gemessen. Die Messzelle wurde durch eine Lichtleitereinheit erweitert, um Messungen unter Argonatmosphäre in einer Glovebox der Firma *INERT* durchführen zu können.

Cyclovoltammetrische Messungen wurden in einer Glovebox der Firma *INERT* mit einem *Gamry Instruments Reference 600* Potentiostat durchgeführt. Für die Messungen wurden eine Platin-Arbeits Elektrode, eine Platin-Gegenelektrode und ein Silberdraht als Referenzelektrode verwendet. Als Leitsalz diente eine 0.1 M Lösung aus $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$. Die Redoxpotentiale wurde auf das Ferrocen/Ferrocenium-Paar (Fc/Fc^+) als internen Standard referenziert.

IR-Spektren wurden an einem *JASCO FT/IR-6200 Typ A* Spektrometer aufgenommen.

HRMS-Massenspektren wurden an einem *Thermo Scientific Exactive Plus* Spektrometer aufgenommen.

Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden in Anlehnung an Literaturvorschrift dargestellt:

$\text{KC}_8^{[75]}$, $\text{IMe}^{[76]}$, $\text{IMe}^{\text{Me}[77]}$, $\text{IPr}^{[76]}$, $\text{IMes}^{[78]}$, $\text{cAAC}^{[79]}$, $\text{Th-BCl}_2^{[72]}$, $\text{Th}^{\text{tms-BCl}_2[73]}$, $\text{Th}^{\text{dpa}[80]}$, $\text{Th}^{\text{car}[81]}$, $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BH}_2\text{CN}^{[82]}$, $[(\text{cAAC})\text{BH}_3]^{[63]}$.

Folgende Verbindungen wurden kommerziell erworben und in der erhaltenen Reinheit eingesetzt:

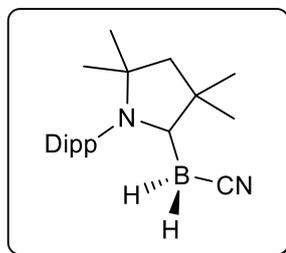
Br_2 , AgCN , S_8 , Se , Me_2Se_2 , Ph_2Se_2 , Ph_2S_2 , $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$, LiBu (1.6 M in Hexan), Me_3SiCl , Ph_3GeCl , Me_3SnCl , Ph_3SnCl , Ph_3PbCl , Ph_3SiCl , Pyridin.

Folgende Verbindungen wurden aus Beständen des Arbeitskreises Braunschweig verwendet:

PEt_3 , $[(\text{PPh}_3)\text{AuCl}]$, LiNp , Lithiumacetylphenyl, LiMes , **LII**.

Synthese

[(cAAC)BH₂(CN)] (1)



cAAC (1.70 g, 5.74 mmol) wurde in Benzol (200 mL) gelöst. Anschließend wurde eine Lösung von [(Me₃N)BH₂(CN)] (540 mg, 5.51 mmol) in Benzol (50 mL) zugetropft und für 60 h bei 70 °C gerührt. Die entstandene grüne Suspension verfärbte sich nach dem Abkühlen auf RT nach gelb. Nach Entfernen aller flüchtiger Bestandteile im HV und Umkristallisation aus THF konnte [(cAAC)BH₂(CN)] (1) als farbloser Feststoff erhalten werden (1.60 g, 4.94 mmol, 86%).

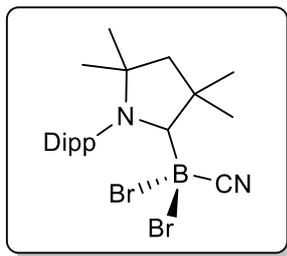
¹H{¹¹B}-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.44 (t, ³J = 7.8 Hz, 1H, *p*-ArH), 7.29 (d, ³J = 7.8 Hz, 2H, *m*-ArH), 2.58 (sept, ³J = 6.7 Hz, 2H, *i*Pr-CH), 2.12 (s, 2H, CH₂), 1.66 (s, 6H, CH₃), 1.34 (s, 6H, CH₃), 1.30 (d, ³J = 6.7 Hz, 6H, *i*Pr-CH₃), 1.27 (breit s, 2H, BH), 1.20 (d, ³J = 6.7 Hz, 6H, *i*Pr-CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = -33.6 (t, ¹J_{BH} = 90.5 Hz) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 145.2, 132.8 (C^q), 130.1, 125.2 (CH_{Ar}), 78.7 (C^q), 51.2 (CH₂), 29.6 (CH), 29.1, 28.9, 25.8, 23.6 (CH₃) ppm. Die ¹³C-NMR-Resonanzen für den Carben- und den Nitril-Kohlenstoff konnten nicht detektiert werden.

Elementaranalyse (%) berechnet für [C₂₁H₃₃BN₂]: C 77.77, H 10.26, N 8.64%; Gefunden: C 77.15, H 10.37, N 8.57%.

[(cAAC)BBr₂(CN)] (2)



[(cAAC)BH₂(CN)] (1) (500 mg, 1.54 mmol) wurde in CH₂Cl₂ (12 mL) gelöst und anschließend mit Br₂ (0.20 mL, 3.90 mmol) versetzt. Nach 2 h rühren bei RT wurden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der resultierende hellgelbe Feststoff aus THF umkristallisiert, wodurch [(cAAC)BBr₂(CN)] (2) als hellgelber Feststoff isoliert werden konnte (620 mg, 1.29 mmol, 84%).

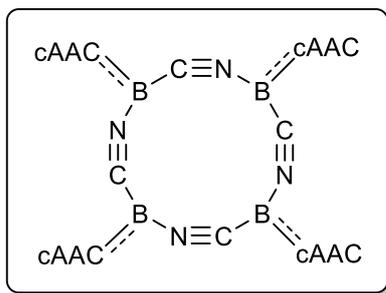
¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.53 (t, ³J = 7.9 Hz, 1H, *p*-ArH), 7.32 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H, *m*-ArH), 2.71 (sept, ³J = 6.7 Hz, 2H, *i*Pr-CH), 2.21 (s, 2H, CH₂), 1.93 (s, 6H, CH₃), 1.45 (s, 6H, CH₃), 1.38 (d, ³J = 6.7 Hz, 6H, *i*Pr-CH₃), 1.33 (d, ³J = 6.7 Hz, 6H, *i*Pr-CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = -18.9 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 146.4 (C^q), 131.5, 126.2 (CH_{Ar}), 80.8 (C^q), 52.0 (CH₂), 32.1 (CH₃), 29.5 (CH), 29.1, 27.1, 24.8 (CH₃) ppm. Die ¹³C-NMR-Resonanzen für den Carben- und den Nitril-Kohlenstoff konnten nicht detektiert werden.

Elementaranalyse (%) berechnet für [C₂₁H₃₁BBr₂N₂]: C 52.32, H 6.48, N 5.81%; Gefunden: C 52.50, H 6.54, N 6.01%.

[(cAAC)B(CN)]₄ (3)



[(cAAC)BBr₂(CN)] (2) (630 mg, 1.31 mmol) wurde in Benzol (8 mL) mit KC₈ (450 mg, 3.28 mmol) versetzt und das resultierende blaue Reaktionsgemisch für 20 h bei RT gerührt. Die rotschwarze Suspension wurde filtriert und der Rückstand mit Benzol (10 mL) gewaschen. Nach Entfernen aller flüchtiger Bestandteile im HV wurde [(cAAC)B(CN)]₄ (3) als dunkelroter Feststoff erhalten (400 mg, 309 μmol, 94%). Die ¹³C-NMR-Daten konnten aufgrund der Ähnlichkeit der beiden Stereoisomere nicht dem jeweiligen Isomer zugeordnet werden.

Hauptisomer (60%): ¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.13–7.25 (m, 12H, ArH), 3.32, 3.30 (zwei sept, ³J = 6.7 Hz, je 4H, *i*Pr-CH), 1.84, 1.84, 1.81, 1.79 (4 s, je 2H, CH₂), 1.54 (d, ³J = 6.7 Hz, 12H, *i*Pr-CH₃), 1.43–1.37 (m, 24H, *i*Pr-CH₃), 1.39 (s, 12H, CH₃), 1.28 (d, 12H, CH₃), 1.20, 1.15, 1.05 (drei s, je 12H, CH₃) ppm.

Nebenisomer (40%): ¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.13–7.25 (m, 12H, ArH), 3.26, 3.17 (2 sept, je 4H, *i*Pr-CH), 1.86, 1.86, 1.79, 1.77 (vier s, je 2H, CH₂), 1.62 (d, ³J = 6.7 Hz, 12H, *i*Pr-CH₃), 1.49 (s, 12H, CH₃), 1.37–1.43 (m, 24H, CH₃), 1.27 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 12H, *i*Pr-CH₃), 1.24, 1.12, 1.07 (3 s, ³J = 6.7 Hz, je 12H, CH₃) ppm.

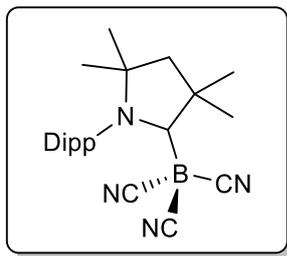
¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = –4.16 (s, breit) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 177.9 (C_{Carben}; identifiziert mittels HMBC), 149.7, 149.6, 148.5, 148.1, 136.8, 136.2 (C^q), 129.0, 128.6, 128.6, 128.4, 125.6, 125.1, 125.0, 124.6 (CH_{Ar}), 67.3, 67.2 (C^q), 56.5, 56.2 (CH₂), 45.8, 44.8 (C^q), 36.6, 34.2, 33.0 (CH₃), 31.3, 30.7, 30.6, 29.0, 28.9, 28.9, 28.8, 28.8, 28.5, 28.3, 28.1 (CH), 27.3, 26.7, 26.1, 25.6, 24.2, 24.0 (CH₃) ppm.

Festkörper-IR: ν_{C≡N} = 2041 (Hauptisomer) und 2011 (Nebenisomer) cm⁻¹.

ESI pos – MS (*m/z*) berechnet für [C₈₄H₁₂₄B₄N₈+H]⁺: 1289.0430; Gefunden: 1289.0367.

[(cAAC)B(CN)₃] (**4**)



[(cAAC)B(CN)₄] (**3**) (100 mg, 77.6 μmol) und AgCN (83.1 mg, 621 μmol) wurden in THF (2 mL) suspendiert und anschließend für 24 h bei RT gerührt. Die resultierende Suspension wurde filtriert und das Lösungsmittel im HV entfernt. Der hellgelbe Rückstand wurde aus THF umkristallisiert, wodurch [(cAAC)B(CN)₃] (**4**) als farbloser Feststoff erhalten wurde (95.1 mg, 254 μmol , 82%).

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.15–7.20 (m, 1H, *p*-ArH), 6.97 (d, ³J = 7.85 Hz, 2H, *m*-ArH), 2.38 (sept, ³J = 6.6 Hz, 2H, *i*Pr-CH), 1.51 (s, 6H, CH₃), 1.47 (d, ³J = 6.6 Hz, 6H, *i*Pr-CH₃), 1.18 (s, 2H, CH₂), 0.97 (d, ³J = 6.6 Hz, 6H, *i*Pr-CH₃), 0.63 (s, 6H, CH₃) ppm.

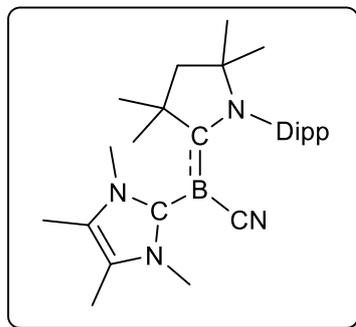
¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = -32.2 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 145.4, 141.5, 137.0 (C^q), 132.0, 126.1 (CH_{Ar}), 81.4 (C^q), 49.8 (CH₂), 29.5, 29.4, 28.0, 26.6, 24.3 (CH₃) ppm. Die ¹³C NMR Resonanzen für den Carben- und den Nitril-Kohlenstoff konnten nicht detektiert werden.

Festkörper-IR: $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ = 2190, 2182 und 2171 cm⁻¹.

ASAP pos – MS (*m/z*) berechnet für [C₂₃H₃₁BN₄+H]⁺: 375.2715; Gefunden: 375.2709.

[(cAAC)B(CN)(IMe^{Me})] (5)



[(cAAC)B(CN)]₄ (**3**) (100 mg, 77.6 μmol) und IMe^{Me} (40.0 mg, 323 μmol) wurden in THF (2 mL) gelöst und anschließend für 48 h bei RT gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wurde ein gelber Feststoff erhalten, welcher aus THF umkristallisiert wurde, wodurch [(cAAC)B(CN)(IMe^{Me})] (**5**) als hellgelber Feststoff isoliert werden konnte (108 mg, 242 μmol, 78%).

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.49–7.53 (m, 1H, *p*-ArH), 7.44–7.47 (m, 2H, *m*-ArH), 3.69 (sept, ³J = 6.8 Hz, 2H, *i*Pr-CH), 3.18 (s, 6H, NCH₃), 1.94 (s, 2H, CH₂), 1.92 (d, ³J = 6.7 Hz, 6H, *i*Pr-CH₃), 1.53 (d, ³J = 6.8 Hz, 6H, *i*Pr-CH₃), 1.36 (s, 6H, CH₃), 1.17 (s, 6H, CH₃), 1.07 (s, 6H, CH₃) ppm.

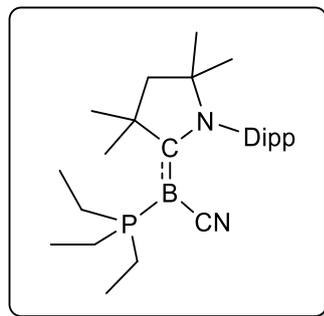
¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = -11.3 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 167.5 (cAAC-C_{Carben}), 163.3 (NHC-C_{Carben}; identifiziert mittels HMBC), 151.3, 138.0 (C^q), 124.8, 123.8 (CH_{Ar}), 63.8 (C^q), 57.9 (CH₂), 43.6 (C^q), 33.6, 32.8, 30.3, 28.8, 26.8, 25.4, 8.02 (CH₃) ppm. Die ¹³C-NMR-Resonanz für den Nitril-Kohlenstoff konnte nicht detektiert werden.

Festkörper-IR: ν_{C=N} = 2125 cm⁻¹.

ASAP pos – MS (*m/z*) berechnet für [C₂₈H₄₃BN₄+H]⁺: 447.3654; Gefunden: 447.3640.

[(cAAC)B(CN)(PEt₃)] (**6**)



[(cAAC)BBr₂(CN)] (**3**) (304 mg, 631 μ mol), PEt₃ (190 mg, 1.61 mmol) und KC₈ (190 mg, 1.41 mmol) wurden in Benzol (6 mL) suspendiert und für 40 h bei RT gerührt. Filtration, waschen mit Benzol (5 mL) und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV lieferten einen hellgelben Feststoff. Nach waschen mit Pentan wurde [(cAAC)B(CN)(PEt₃)] (**6**) als hellgelber Feststoff erhalten (95.0 mg, 215 μ mol, 34%).

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.41–7.45 (m, 1H, *p*-ArH), 7.30–7.34 (d, ³J = 7.7 Hz, 2H, *m*-ArH), 3.37 (sept, ³J = 6.8 Hz, 2H, *i*Pr-CH), 1.83 (s, 2H, CH₂), 1.77 (d, ³J = 6.8 Hz, 6H, *i*Pr-CH₃), 1.33–1.42 (m, 12H, *i*Pr-CH₃ und Et-CH₂), 1.28 (s, 6H, CH₃), 1.22 (s, 6H, CH₃), 0.68–0.77 (m, 9H, Et-CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = –17.8 (d, ¹J_{B-P} = 156 Hz) ppm.

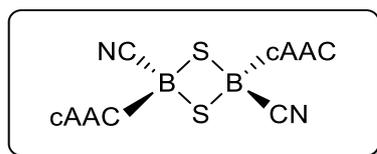
¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 182.4 (C_{Carben}; identifiziert mittels HMBC), 150.6 (d, ⁴J_{C-P} = 0.68 Hz, C^q), 137.1 (C^q), 128.8, 128.5, 124.8 (CH_{Ar}), 65.7 (C^q), 57.3 (CH₂), 44.6 (C^q), 33.1 (d, ³J_{C-P} = 1.75 Hz, CH₃), 30.0 (CH₃), 28.9 (CH), 26.6, 25.2 (CH₃), 16.1 (d, ¹J_{C-P} = 42.8 Hz, CH₂), 6.6 (d, ²J_{C-P} = 2.83 Hz, CH₃) ppm. Die ¹³C-NMR-Resonanz für den Nitril-Kohlenstoff konnte nicht detektiert werden.

³¹P{¹H}-NMR (201.5 MHz, C₆D₆): δ = 6.10 (breit q, ¹J_{B-P} = 156 Hz) ppm.

Festkörper-IR: $\nu_{C\equiv N}$ = 2127 cm⁻¹.

ASAP pos – MS (*m/z*) berechnet für [C₂₇H₄₆BN₂P+H]⁺: 441.3564; Gefunden: 441.3560.

[(cAAC)B(CN)]₂S₂ (9)



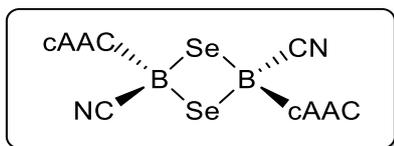
Eine Suspension von S₈ (10.0 mg, 313 μmol) in Benzol (2 mL) wurde zu einer Lösung von [(cAAC)B(CN)]₄ (**3**) (100 mg, 77.6 μmol) in Benzol (1 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch anschließend für 120 h bei RT gerührt. Die erhaltene orange Suspension wurde filtriert und das Filtrat eingengt, wodurch [(cAAC)B(CN)]₂S₂ (**9**) als gelber Feststoff erhalten wurde (98.0 mg, 137 μmol, 88%). Die NMR-spektroskopischen Daten zeigen durch Co-Kristallisation immer Spuren von **11**.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 7.37–7.42 (m, 2H, *p*-ArH), 7.20–7.23 (m, 4H, *m*-ArH), 2.68 (sept, ³J = 6.7 Hz, 4H, *i*Pr-CH), 2.09 (s, 4H, CH₂), 1.98 (s, 12H, CH₃), 1.34 (s, 12H, CH₃), 1.30 (d, ³J = 6.6 Hz, 12H, *i*Pr-CH₃), 1.25 (d, ³J = 6.6 Hz, 12H, *i*Pr-CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (128.3 MHz, C₆D₆): δ = -17.9 (s) ppm.

ASAP pos – MS (*m/z*) berechnet für [C₄₂H₆₂B₂N₄S₂+H]⁺: 709.4675; Gefunden: 709.4657.

[(cAAC)B(CN)]₂Se₂ (10)



Eine Suspension von elementarem Selen (65.0 mg, 823 μmol) in Benzol (1 mL) wurde zu einer Lösung von [(cAAC)B(CN)]₄ (**3**) (250 mg, 194 μmol) in Benzol (1 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch anschließend für 60 h bei 70 °C gerührt. Die resultierende orange Suspension wurde filtriert und das Filtrat eingengt, wodurch [(cAAC)B(CN)]₂Se₂ (**10**) als oranger Feststoff erhalten wurde (218 mg, 543 μmol , 70%).

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.40–7.44 (m, 1H, *p*-ArH), 7.22–7.25 (m, 2H, *m*-ArH), 2.61 (sept, ³*J* = 6.6 Hz, 2H, *i*Pr-CH), 2.12 (überlappend s, 2H, CH₂ und s, 6H, CH₃), 1.33 (s, 6H, CH₃), 1.30 (d, ³*J* = 6.6 Hz, 6H, *i*Pr-CH₃), 1.26 (d, ³*J* = 6.6 Hz, 6H, *i*Pr-CH₃) ppm.

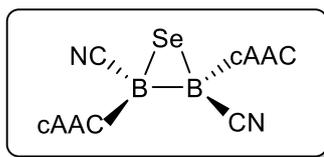
¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = –31.8 (s) (I), –33.5 (s) (II) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 217.9 (br, C_{Carben}; identifiziert mittels HMBC), 146.1, 134.0 (C^q), 130.5, 125.6 (CH_{Ar}), 77.9, 56.2 (C^q), 53.0 (identifiziert mittels HSQC) (CH₂), 32.2 (CH₃), 29.4 (CH), 28.5, 26.7, 24.9 (CH₃) ppm.

⁷⁷Se{¹H}-NMR (95.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = –143.1 (s) ppm.

LIFDI – MS (*m/z*) berechnet für [C₄₂H₆₂B₂N₄Se₂+H]⁺: 804.3486; Gefunden: 804.3473.

[(cAAC)B(CN)]₂Se (11)



Eine Suspension von elementarem Selen (2.4 mg, 31 μmol) und **LII** (20.0 mg, 31 μmol) in Benzol (0.5 mL) wurde für 18 h bei RT gerührt. Die resultierende orange Suspension wurde filtriert und das Filtrat eingengt, wodurch [(cAAC)B(CN)]₂Se (**11**) als gelber Feststoff erhalten wurde (18.0 mg, 26 μmol , 84%).

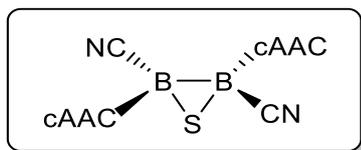
¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 6.90–6.94 (m, 6H, ArH), 3.38 (sept, ³J = 6.7 Hz, 2H, *i*Pr-CH), 2.60 (sept, ³J = 6.7 Hz, 2H, *i*Pr-CH), 2.19 (s, 6H, CH₃), 2.00 (s, 6H, CH₃), 1.74 (d, ³J = 6.7 Hz, 6H, *i*Pr-CH₃), 1.67 (d, ³J = 6.7 Hz, 6H, *i*Pr-CH₃), 1.61 (d, ²J = 12.6 Hz, 2H, CH₂), 1.58 (s, 6H, CH₃), 1.47 (d, ²J = 12.6 Hz, 2H, CH₂), 1.16, (d, ³J = 6.7 Hz, 6H, *i*Pr-CH₃), 1.09 (d, ³J = 6.7 Hz, 6H, *i*Pr-CH₃), 0.56 (s, 6H, CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 224.8 (br, C_{Carben}; identifiziert mittels HMBC), 146.5, 143.7, 137.6 (C^q), 129.3, 125.5, 124.9 (CH_{Ar}), 76.7, 55.9 (C^q), 54.4 (CH₂), 33.9, 31.7, 30.1 (CH₃), 29.9, 29.3 (CH), 27.7, 27.1, 26.6, 26.2, 25.3 (CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = -22.0 (s) ppm.

LIFDI – MS (*m/z*) berechnet für [C₄₂H₆₂B₂N₄Se]: 724.4320; Gefunden: 724.4309.

[(cAAC)B(CN)]₂S (12)



Eine Suspension von elementarem Schwefel (2.0 mg, 31 μ mol) und **LII** (20.0 mg, 31 μ mol) in Benzol (0.5 mL) wurde für 18 h bei RT gerührt. Die resultierende orange Suspension wurde filtriert und das Filtrat eingengt, wodurch [(cAAC)B(CN)]₂S (**12**) als orangefarbener Feststoff erhalten wurde (16.0 mg, 23 μ mol, 74%).

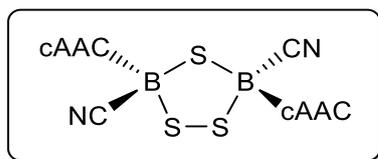
¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 6.83–6.93 (m, 6H, ArH), 3.45 (sept, ³J = 6.7 Hz, 2H, iPr-CH), 2.60 (sept, ³J = 6.7 Hz, 2H, iPr-CH), 2.21 (s, 6H, CH₃), 1.99 (s, 6H, CH₃), 1.69 (d, ³J = 6.7 Hz, 6H, iPr-CH₃), 1.62 (d, ³J = 6.7 Hz, 6H, iPr-CH₃), 1.59 (s, 6H, CH₃), 1.60, 1.49 (zwei AB Dubletts, das erste überlappend mit CH₃-Singlett, ²J = 12.6 Hz, je 2H, CH₂), 1.17, (d, ³J = 6.7 Hz, 6H, iPr-CH₃), 1.08 (d, ³J = 6.7 Hz, 6H, iPr-CH₃), 0.54 (s, 6H, CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 225.8 (br, C_{Carben}; identifiziert mittels HMBC), 146.0, 143.6, 136.9 (C^q), 129.1, 125.3, 124.4 (CH_{Ar}), 75.8, 55.4 (C^q), 53.5 (CH₂), 33.5, 31.6, 29.9 (CH₃), 29.5, 28.8 (CH), 27.1, 26.5, 26.4, 26.3, 24.8 (CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = -22.6 (s) ppm.

LIFDI – MS (*m/z*) berechnet für [C₄₂H₆₂B₂N₄S]: 676.4876; Gefunden: 676.4860.

[(cAAC)B(CN)]₂S₃ (13)



Eine Suspension von S₈ (15.0 mg, 469 μmol) in Benzol (2 mL) wurde zu einer Lösung von [(cAAC)B(CN)]₄ (**3**) (100 mg, 77.6 μmol) in Benzol (1 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch anschließend für 120 h bei RT gerührt. Die erhaltene orange Suspension wurde filtriert und das Filtrat eingengt wodurch [(cAAC)B(CN)]₂S₃ (**13**) als gelber Feststoff erhalten wurde (82.1 mg, 111 μmol, 71%).

Hauptisomer (55%):

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.47 (t, ³J = 7.8 Hz, 1H, *p*-ArH), 7.29, 7.25 (zwei d, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, je 1H, *m*-ArH), 2.81, 2.64 (zwei sept, ³J = 6.6 Hz, je 1H, *i*Pr-CH), 2.10 (s, 2H, CH₂), 1.90, 1.70 (zwei s, je 3H, CH₃), 1.46 (überlappend s und d, je 3H, *i*Pr-CH₃ und CH₃), 1.31–1.33 (überlappend s und zwei d, je 3H, *i*Pr-CH₃ und CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 219.4 (br, C_{Carben}; identifiziert mittels HMBC), 153.2 (*i*-C), 146.5, 146.1, 132.8, 130.9, 125.8, 125.6 (CH_{Ar}), 80.0, 55.8 (C^q), 52.6 (CH₂), 31.5, 30.9, (CH₃), 29.7, 29.4 (CH), 29.6, 27.6, 27.0, 26.6, 25.5, 24.4 ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = -8.5 (s) ppm.

Nebenisomer (45%):

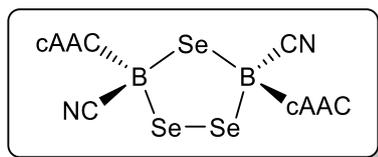
¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.40 (t, ³J = 7.8 Hz, 1H, *p*-ArH), 7.21, 7.18 (zwei d, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, je 1H, *m*-ArH), 2.75, 2.63 (zwei sept, ³J = 6.6 Hz, je 1H, *i*Pr-CH), 2.17 (s, 2H, CH₂), 1.85, 1.79 (zwei s, je 3H, CH₃), 1.43, 1.39 (zwei s, je 3H, CH₃), 1.37, 1.34 (zwei d, ³J = 6.6 Hz, je 3H, *i*Pr-CH₃), 1.32, 1.29 (zwei d, ³J = 6.6 Hz, je 3H, *i*Pr-CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 217.9 (br, C_{Carben}; identifiziert mittels HMBC), 149.7 (*i*-C), 146.3, 146.2, 133.0 (C^q), 131.3, 125.8, 125.7 (CH_{Ar}), 80.3, 55.6 (C^q), 52.2 (CH₂), 31.2, 31.0, 30.0 (CH₃), 29.6, 29.5 (CH), 29.2, 27.4, 27.0, 25.0, 24.8 (CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = -9.1 (s) ppm.

ASAP pos – MS (*m/z*) berechnet für [C₄₂H₆₂B₂N₄S₂+H]⁺: 709.4675; Gefunden: 709.4657.

[(cAAC)B(CN)]₂Se₃ (14**)**



Eine Suspension von elementarem Selen (65.0 mg, 823 μmol) in Benzol (1 mL) wurde zu einer Lösung von [(cAAC)B(CN)]₄ (**3**) (250 mg, 194 μmol) in Benzol (1 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch anschließend für 60 h bei 70 °C gerührt. Die resultierende orange Suspension wurde filtriert und das Filtrat eingengt, wodurch [(cAAC)B(CN)]₂Se₃ (**14**) als oranger Feststoff erhalten wurde (171 mg, 193 μmol , 83%).

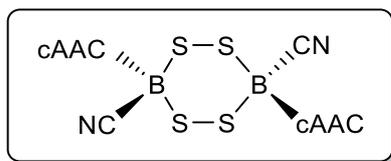
¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 7.20–7.27 (m, 2H, *p*-ArH), 7.03–7.12 (m, 4H, *m*-ArH), 2.81, 2.62 (zwei sept, ³*J* = 6.7 Hz, je 2H, *i*Pr-CH), 2.27, 1.89 (zwei s, je 6H, CH₃), 1.79, 1.66 (zwei d, ³*J* = 6.7 Hz, je 6H, *i*Pr-CH₃), 1.55–1.35 (überlappend s, 4H, CH₂ und m, thf), 1.10, 1.04 (zwei d, ³*J* = 6.7 Hz, je 6H, *i*Pr-CH₃), 0.83, 0.73 (zwei s, je 6H, CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (128.3 MHz, C₆D₆): δ = –12.3 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 219.5 (br, C_{Carben}; identifiziert mittels HMBC), 146.5, 146.0 (C^q), 131.0, 125.7, 125.6 (CH_{Ar}), 78.0, 76.9, 55.9 (C^q), 52.1 (CH₂), 34.1, 31.7 (CH₃), 29.5, 29.3 (CH), 28.1, 27.3, 24.8, 24.8, 25.4, 22.7 (CH₃) ppm.

LIFDI – MS (*m/z*) berechnet für [C₄₂H₆₂B₂N₄Se₃]: 882.2659; Gefunden: 882.2661.

[(cAAC)B(CN)]₂S₄ (15)



Eine Suspension von S₈ (20.0 mg, 625 μmol) in Benzol (4 mL) wurde zu einer Lösung von [(cAAC)B(CN)]₄ (**3**) (100 mg, 77.6 μmol) in Benzol (1 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch anschließend für 120 h bei RT gerührt. Die erhaltene orange Suspension wurde filtriert und das Filtrat eingengt, wodurch [(cAAC)B(CN)]₂S₄ (**15**) als gelber Feststoff erhalten wurde (63.1 mg, 81.7 μmol, 53%).

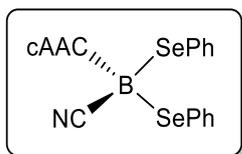
¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.46–7.51 (m, 2H, *p*-ArH), 7.25–7.29 (m, 4H, *m*-ArH), 2.65 (sept, ³J = 6.7 Hz, 4H, *i*Pr-CH), 2.15 (s, 4H, CH₂), 1.65–2.03 (breit s, 12H, CH₃), 1.37 (s, 12H, CH₃), 1.33 (d, ³J = 6.6 Hz, 12H, *i*Pr-CH₃), 1.29 (d, ³J = 6.6 Hz, 12H, *i*Pr-CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = -11.2 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 213.9 (br, C_{Carben}), 146.1, 132.8 (C^q), 131.0, 125.7 (CH_{Ar}), 80.0, 55.4 (C^q), 52.2 (CH₂), 30.1 (CH), 29.5, 29.2, 26.8, 24.8 (CH₃) ppm.

LIFDI – MS (*m/z*) berechnet für [C₄₂H₆₂B₂N₄S₄]: 772.4038; Gefunden: 772.4025.

[(cAAC)B(CN)(SePh)₂] (16)



Eine Lösung von Ph₂Se₂ (194 mg, 621 μmol) in Benzol (1 mL) wurde zu einer Lösung von [(cAAC)B(CN)]₄ (**3**) (200 mg, 155 μmol) in Benzol (1 mL) getropft und das gelbe Reaktionsgemisch anschließend für vier Tage bei RT gerührt. Die erhaltene orangefarbene Lösung wurde im HV von allen flüchtigen Bestandteilen befreit und der erhaltene Feststoff aus THF umkristallisiert, wodurch [(cAAC)B(CN)(SePh)₂] (**16**) als orangefarbener Feststoff erhalten wurde (291 mg, 459 μmol, 74%).

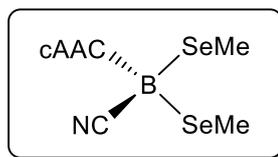
¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.57–8.00 (m, 4H, ArH), 7.09–6.96 (m, 9H, ArH), 2.83 (sept, ³J = 6.6 Hz, 2H, *i*Pr-CH), 1.56–1.88 (überlappend d, 6H, *i*Pr-CH₃ und s, 6H, CH₃), 1.49 (s, 2H, CH₂), 1.08 (d, ³J = 6.6 Hz, 6H, *i*Pr-CH₃), 0.77–1.03 (breit, 6H, CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = –14.4 (s) (I), –15.8 (s) (II) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 146.7, 137.6 (C^q), 136.5, 132.5, 131.2, 127.2, 126.1 (CH_{Ar}), 77.7, 55.2 (C^q), 52.0 (CH₂), 31.9 (CH₃), 29.5 (CH), 27.5, 26.6, 25.6 (CH₃) ppm.

⁷⁷Se{¹H}-NMR (95.4 MHz, C₆D₆): δ = 160.2 (s) ppm.

LIFDI – MS (*m/z*) berechnet für [C₃₃H₄₀B₁N₂Se₂]: 635.1609; Gefunden: 635.1596.

[(cAAC)B(CN)(SeMe)₂] (17)

Eine Lösung aus Me₂Se₂ (67.0 mg, 356 μmol) in Benzol (1 mL) wurde zu einer Lösung von [(cAAC)B(CN)]₄ (**3**) (122 mg, 94.6 μmol) in Benzol (1 mL) getropft und das gelbe Reaktionsgemisch anschließend für 1 h bei RT gerührt. Die resultierende orangefarbene Lösung wurde im HV von allen flüchtigen Bestandteilen befreit und der entstandene Feststoff aus Diethylether umkristallisiert, wodurch [(cAAC)B(CN)(SeMe)₂] (**17**) als helloranger Feststoff isoliert wurde (160 mg, 314 μmol, 88%).

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.48 (t, ³J = 7.85 Hz, 1H, *p*-ArH), 7.28 (d, ³J = 7.8 Hz, 2H, *m*-ArH), 2.79 (sept, ³J = 6.6 Hz, 2H, *i*Pr-CH), 2.13 (s, 2H, CH₂), 1.82 (s, 6H, CH₃), 1.74 (s, 6H, CH₃), 1.40-1.36 (d und s, 6H, *i*Pr-CH₃ und CH₃), 1.32 (d, ³J = 6.6 Hz, 6H, *i*Pr-CH₃) ppm.

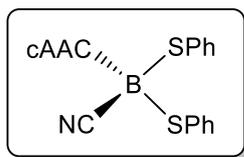
¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = -18.4 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 215.1 (C_{Carben}; identifiziert mittels HMBC), 146.7 (C^q), 130.9, 125.8 (CH_{Ar}), 79.7 (C^q), 52.0 (CH₂), 30.7 (CH₃), 29.5 (CH), 29.2, 27.4, 25.0, 4.79 (CH₃) ppm.

⁷⁷Se{¹H}-NMR (95.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = -102.1 (s) ppm.

LIFDI – MS (*m/z*) berechnet für [C₂₃H₃₇B₁N₂Se₂]: 512.1375; Gefunden: 512.1371.

[(cAAC)B(CN)(SPh)₂] (18)



Ph₂S₂ (33.8 mg, 155 μmol) und [(cAAC)B(CN)₄] (**3**) (50.0 mg, 38.8 μmol) wurden in Benzol (1 mL) gelöst und die orangefarbene Lösung für 80 h bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Suspension filtriert und das Filtrat im HV von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Der erhaltene Rückstand wurde aus THF umkristallisiert, wodurch [(cAAC)B(CN)(SPh)₂] (**18**) als farbloser Feststoff erhalten wurde (56.1 mg, 104 μmol, 67%).

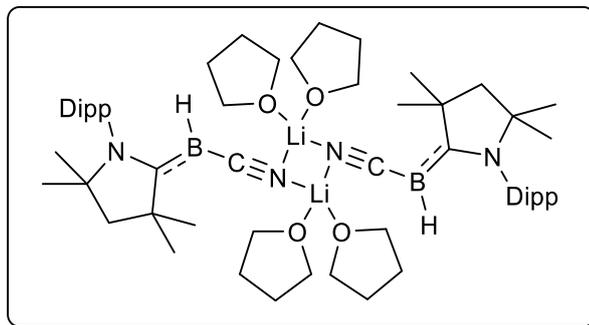
¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.57–7.72 (m, 4H, ArH), 6.95–7.07 (m, 9H, ArH), 2.85 (sept, ³J = 6.6 Hz, 2H, *i*Pr-CH), 1.57–1.80 (überlappend d, 6H, *i*Pr-CH₃ und s, 6H, CH₃), 1.47 (s, 2H, CH₂), 1.08 (d, ³J = 6.6 Hz, 6H, *i*Pr-CH₃), 0.90 (s, 6H, CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = -9.6 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 146.4, 141.5, 137.2 (C^q), 136.0, 131.0, 129.3, 127.5, 126.6, 125.9 (CH_{Ar}), 67.8, 55.2 (C^q), 51.7 (CH₂), 31.3 (CH), 29.5, 28.3, 26.8, 25.8, 25.2 (CH₃) ppm.

ASAP pos – MS (*m/z*) berechnet für [C₃₃H₄₁B₁N₂S₂-CN]⁺: 514.2768; Gefunden: 514.2762; und berechnet für [C₃₃H₃₆B₁N₂S₂-SPh]⁺: 431.2687; Gefunden: 431.2682.

Li(thf)₂[(cAAC)BH(CN)] (19)



Eine Lösung von [(cAAC)BH₂(CN)] (**1**) (500 mg, 1.54 mmol) in THF (15 mL) wurde bei –78 °C innerhalb von 5 min mit LiBu in Hexan (1.80 mL, 1.60 M, 2.88 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde innerhalb von 1 h auf RT erwärmt und anschließend für weitere 2 h gerührt. Entfernen des Lösungsmittels im HV lieferte einen fahlgelben Feststoff, der mit Hexan (4 mL) gewaschen und aus THF (3 mL) umkristallisiert wurde, wodurch Li(thf)₂[(cAAC)BH(CN)] (**19**) als gelber Feststoff isoliert werden konnte (540 mg, 1.14 mmol, 74%).

¹H-NMR (500 MHz, d⁸-THF): δ = 6.97–7.00 (m, 1H, *p*-ArH), 6.93–6.96 (m, 2H, *m*-ArH), 3.58 (m, 8H, THF), 3.35 (sept, ³J = 6.7 Hz, 2H, *i*Pr-CH), 1.85 (s, 2H, CH₂), 1.73 (m, 8H, THF), 1.53 (s, 6H, CH₃), 1.36 (br, 1H, BH), 1.20 (d, ³J = 6.7 Hz, 6H, *i*Pr-CH₃), 1.15 (d, ³J = 6.7 Hz, 6H, *i*Pr-CH₃), 1.08 (s, 6H, CH₃) ppm.

⁷Li{¹H}-NMR (197.4 MHz, d⁸-THF): δ = –0.58 (s) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, d⁸-THF): δ = –10.8 (d, ¹J_{B-H} = 115 Hz) ppm.

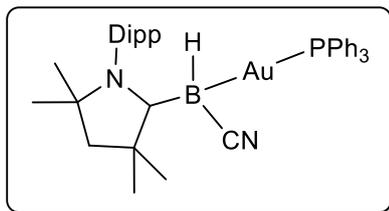
¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, d⁸-THF): δ = 174.0 (C_{Carben}; identifiziert mittels HMBC), 151.6 (NC_{Ar}), 141.2 (*o*-C_{Ar}), 125.7, 123.7 (CH_{Ar}), 68.0 (THF), 62.7 (C(CH₃)₂), 59.4 (CH₂), 44.0 (C(CH₃)₂), 34.1, 29.7 (C(CH₃)₂), 28.6, 27.3 (*i*Pr-CH), 26.2 (THF), 25.6, 24.4 (*i*Pr-CH₃) ppm.

Elementaranalyse (%) berechnet für [C₅₈H₉₆B₂Li₂N₄O₄]: C 73.41, H 10.20, N 5.90%; Gefunden: C 72.68, H 10.63, N 6.41%.

ESI pos – MS (*m/z*) berechnet für [C₄₂H₆₄B₂LiN₄+2H]⁺: 655.5628; Gefunden: 655.5615.

APCI pos – MS (*m/z*) berechnet für [C₄₂H₆₄B₂N₄+3H]⁺: 649.5546; Gefunden: 649.5536.

[(cAAC)BH(CN)(AuPPh₃)] (20)



Li(thf)₂[(cAAC)BH(CN)] (**19**) (100 mg, 211 μmol) wurde in Benzol (2 mL) gelöst und mit einer Lösung von [(PPh₃)AuCl] (104 mg, 210 μmol) in Benzol (2 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei RT gerührt, filtriert und anschließend das Lösungsmittel im HV entfernt. Der fahlgelbe Rückstand wurde aus CH₂Cl₂/Et₂O (1:1.5 mL) umkristallisiert, wodurch [(cAAC)BH(CN)(AuPPh₃)] (**20**) als gelber Feststoff erhalten wurde (105 mg, 134 μmol, 64%).

¹H{¹¹B}-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.43–7.53 (m, 15H, PPh₃-H), 7.30 (t, ³J = 7.4 Hz, 1H, *p*-ArH), 7.18 (d, ³J = 7.4 Hz, 2H, *m*-ArH), 3.01 (sept, ³J = 6.4 Hz, 1H, *i*Pr-CH), 2.85 (sept, ³J = 6.4 Hz, 1H, *i*Pr-CH), 2.07 (d, 1H, ²J = 12.9 Hz, CH₂), 1.89–1.98 (überlappend d, 1H, CH₂, und s, 3H, CH₃), 1.73 (s, 3H, CH₃), 1.31 (s, 3H, CH₃), 1.76 (br s, 1H, BH), 1.24 (d, ³J = 6.4 Hz, 3H, *i*Pr-CH₃), 1.20 (d, ³J = 6.4 Hz, 3H, *i*Pr-CH₃), 1.09 (s, 3H, CH₃), 1.06 (d, ³J = 6.4 Hz, 3H, *i*Pr-CH₃), 0.96 (d, ³J = 6.4 Hz, 3H, *i*Pr-CH₃) ppm.

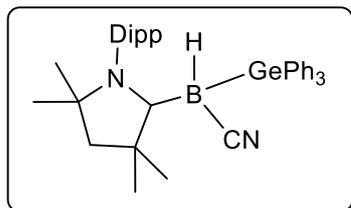
¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = -22.0 (dd, ¹J_{B-H} = 105 Hz, ²J_{B-P} = 30 Hz) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 215.0 (C_{Carben}; identifiziert mittels HMBC), 148.1, 147.2 (*o*-C_{Ar}), 134.5 (d, ²J_{C-P} = 14.0 Hz), 132.0 (d, ¹J_{C-P} = 42.7 Hz), 131.5 (d, ⁴J_{C-P} = 2.3 Hz), 129.5 (d, ³J_{C-P} = 10.3 Hz), 128.5 (*p*-C_{Ar}), 125.0, 124.8 (*m*-C_{Ar}), 71.0 (NCMe₂), 53.3 (CMe₂, identifiziert mittels HMBC), 48.9 (CH₂), 34.6, 31.7, 31.6 (C(CH₃)₂), 30.3 (*i*Pr-CH), 28.9 (C(CH₃)₂), 28.6 (*i*Pr-CH), 27.0, 25.5, 24.3, 23.4 (*i*Pr-CH₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 44.5 (br) ppm.

LIFDI – MS (*m/z*) berechnet für [C₃₉H₄₇AuBN₂P]: 782.3230; Gefunden: 782.3228.

[(cAAC)BH(CN)(GePh₃)] (21)



Eine Lösung von Li(thf)₂[(cAAC)BH(CN)] (**19**) (100 mg, 211 μmol) in Benzol (2 mL) wurde mit einer Lösung von Ph₃GeCl (72.0 mg, 212 μmol) in Benzol (2 mL) versetzt und das Reaktionsgemisch 2 h bei RT gerührt. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im HV konnte [(cAAC)BH(CN)(GePh₃)] (**21**) als fahlgelber Feststoff isoliert werden (96.0 mg, 153 μmol, 73%).

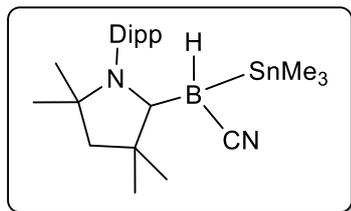
¹H{¹¹B}-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.82–7.86 (m, 6H, Ph-*H*), 7.13–7.15 (m, 9H, Ph-*H*), 7.02 (t, ³*J* = 7.4 Hz, 1H, *p*-Ar*H*), 6.95 (d, ³*J* = 7.4 Hz, 1H, *m*-Ar*H*), 6.85 (d, ³*J* = 7.4 Hz, 1H, *m*-Ar*H*), 2.75 (sept, ³*J* = 6.7 Hz, 1H, *i*Pr-*CH*), 2.54 (s, 1H, *BH*), 2.46 (sept, ³*J* = 6.7 Hz, 1H, *i*Pr-*CH*), 1.66 (s, 3H, *CH*₃), 1.54 (d, ³*J* = 6.7 Hz, 3H, *i*Pr-*CH*₃), 1.49 (d, 1H, ²*J* = 13.1 Hz, *CH*₂), 1.45 (s, 3H, *CH*₃), 1.38 (d, 1H, ²*J* = 13.1 Hz, *CH*₂), 1.08 (d, ³*J* = 6.7 Hz, 3H, *i*Pr-*CH*₃), 0.91–0.87 (überlappend d, 3H, *CH*₃, und s, 3H, *CH*₃), 0.67 (s, 3H, *CH*₃), 0.40 (d, ³*J* = 6.7 Hz, 3H, *i*Pr-*CH*₃) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = -31.8 (d, ¹*J*_{B-H} = 99.8 Hz) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 229.7 (*C*_{Carben}; identifiziert mittels HMBC), 153.4 (br, *NCAr*), 145.7, 145.5 (*o*-*CAr*), 143.4, 136.4 (*C*_{Ph}), 133.1 (*p*-*CAr*), 130.0 (*C*_{Ph}), 128.4 (*C*_{Ph}), 125.3, 125.0 (*m*-*CAr*), 77.7 (*N**CMe*₂), 54.3 (*CMe*₂), 50.5 (*CH*₂), 32.1, 30.5, 30.5, 29.9 (*C*(*CH*₃)₂), 28.8, 27.7 (*i*Pr-*CH*), 27.2, 26.7, 23.3, 22.6 (*i*Pr-*CH*₃) ppm.

LIFDI – MS (*m/z*) berechnet für [C₃₉H₄₇BGeN₂]: 628.3039; Gefunden: 628.3029.

[(cAAC)BH(CN)(SnMe₃)] (**22**)



Li(thf)₂[(cAAC)BH(CN)] (**19**) (47.5 mg, 100 μmol) und Me₃SnCl (19.5 mg, 98.0 μmol) wurden zusammen in C₆D₆ (0.7 mL) gelöst. Nach 10 min bei RT wurde filtriert und [(cAAC)BH(CN)(SnMe₃)] (**22**) als farbloser Feststoff aus dieser Lösung kristallisiert (45.2 mg, 92.8 μmol, 95%).

¹H{¹¹B}-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.11 (t, ³J = 7.4 Hz, 1H, *p*-ArH), 6.94–7.01 (überlappend d, ³J = 7.4 Hz, 2H, *m*-ArH), 2.66 (sept, ³J = 6.7 Hz, 1H, *i*Pr-CH), 2.56 (sept, ³J = 6.7 Hz, 1H, *i*Pr-CH), 1.93 (br s, 1H, BH), 1.62 (br s, 3H, CH₃), 1.45 (br s, 3H, CH₃), 1.41 (d, ³J = 6.7 Hz, 3H, *i*Pr-CH₃), 1.38 (s, 2H, CH₂), 1.17 (br d, 3H, *i*Pr-CH₃), 1.10–1.06 (überlappend d, ³J = 6.7 Hz, 6H, *i*Pr-CH₃), 0.78 (s, 3H, CH₃), 0.71 (breit s, 3H, CH₃), 0.45 (s, 9H, SnCH₃) ppm.

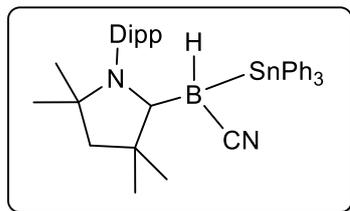
¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = -31.6 (d, ¹J_{B-H} = 106 Hz) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 227.5 (C_{Carben}; identifiziert mittels HMBC), 154.5 (br, NCAr), 145.5, 145.2 (*o*-CAr), 133.1 (*p*-CAr), 125.0, 124.5 (*m*-CAr), 75.1 (NCMe₂), 52.0 (CMe₂), 50.5 (CH₂), 30.3, 30.1 (C(CH₃)₂), 29.1, 28.5 (*i*Pr-CH), 27.5, 25.6, 23.2, 23.0 (*i*Pr-CH₃), -4.9 (SnCH₃) ppm.

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (186.5 MHz, C₆D₆): δ = -25.0 (q, ²J_{B-Sn} = 290 Hz) ppm.

ASAP pos – MS (*m/z*) berechnet für [C₂₄H₄₁BN₂Sn+H]⁺: 489.2458; Gefunden: 489.2457.

[(cAAC)BH(CN)(SnPh₃)] (**23**)



Li(thf)₂[(cAAC)BH(CN)] (**19**) (47.5 mg, 100 μmol) und Ph₃SnCl (38.5 mg, 100 μmol) wurden in C₆D₆ (0.7 mL) umgesetzt. Nach 2 h bei RT wurde filtriert und [(cAAC)BH(CN)(SnPh₃)] (**23**) als farbloser Feststoff aus dieser Lösung kristallisiert (64.4 mg, 95.7 μmol, 96%).

¹H{¹¹B}-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.84–7.95 (m, 6H, SnPh₃-H), 7.20–7.12 (m, 9H, SnPh₃-H), 7.03 (t, ³J = 7.4 Hz, 1H, *p*-ArH), 6.95 (d, ³J = 7.4 Hz, 1H, *m*-ArH), 6.84 (d, ³J = 7.4 Hz, 1H, *m*-ArH), 2.72 (sept, ³J = 6.7 Hz, 1H, *i*Pr-CH), 2.51 (d, ²J_{H-Sn} = 145 Hz, 1H, BH), 2.50 (sept, ³J = 6.7 Hz, 1H, *i*Pr-CH), 1.62 (s, 3H, CH₃), 1.53–1.59 (überlappend d, ²J = 13.2 Hz, 1H, CH₂, und s, 3H, CH₃), 1.44 (d, ³J = 6.7 Hz, 3H, *i*Pr-CH₃), 1.41 (d, ²J = 13.2 Hz, 1H, CH₂), 1.06 (d, ³J = 6.7 Hz, 3H, *i*Pr-CH₃), 0.88 (s, 3H, CH₃), 0.82 (d, ³J = 6.7 Hz, 3H, *i*Pr-CH₃), 0.68–0.73 (überlappend d, 3H, CH₃, und s, 3H, CH₃) ppm.

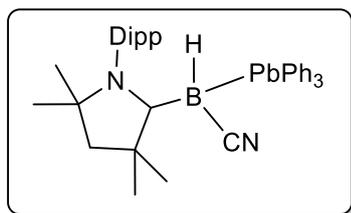
¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = -32.2 (d, ¹J_{B-H} = 102 Hz) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 228.0 (C_{Carben}; identifiziert mittels HMBC), 146.2, 145.3 (*o*-C_{Ar}), 144.9, 133.1 (C_{Ph}), 130.0 (*p*-C_{Ar}), 128.7, 128.5 (C_{Ph}), 125.2, 125.1 (*m*-C_{Ar}), 76.8 (NCMe₂), 53.4 (CMe₂), 50.5 (CH₂), 32.1, 31.0, 30.6 (C(CH₃)₂), 29.6, 28.8 (*i*Pr-CH), 28.4, 26.5, 26.4, 23.2, 22.7 (*i*Pr-CH₃) ppm.

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (186.5 MHz, C₆D₆): δ = -101 (q, ²J_{B-Sn} = 367 Hz) ppm.

LIFDI – MS (*m/z*) berechnet für [C₃₉H₄₇BN₂Sn]: 674.2849; Gefunden: 674.2839.

[(cAAC)BH(CN)(PbPh₃)] (**24**)

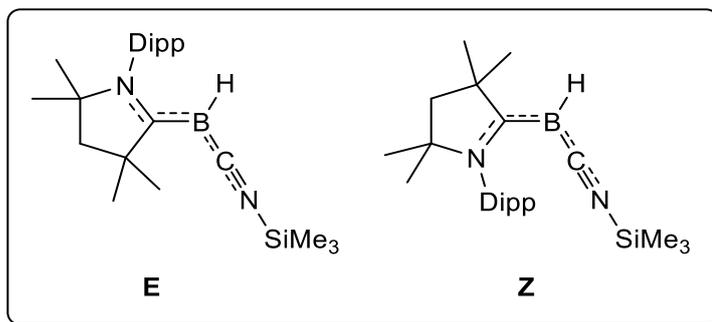


Li(thf)₂[(cAAC)BH(CN)] (**19**) (50.0 mg, 105 μmol) und Ph₃PbCl (50.0 mg, 105 μmol) wurden zusammen in C₆D₆ (0.6 mL) umgesetzt. Nach 1 h bei RT wurde filtriert und die Reaktionsmischung NMR-Spektroskopisch untersucht.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.85 (m, ³J = 6.7 Hz, ²⁰⁷Pb-Satelliten mit ³J_{H-Pb} = 54.2 Hz, 6H, *o*-PbPh₃-H), 7.35 (t, ³J = 7.3 Hz, ²⁰⁷Pb-Satelliten mit ⁵J_{H-Pb} = 57.8 Hz, 3H, *p*-PbPh₃-H), 7.16–7.26 (m, 6H, PbPh₃-H), 7.06 (t, ³J = 7.7 Hz, 1H, ArH), 6.99–7.02 (m, 1H, ArH), 6.86 (d, ³J = 7.7 Hz, 1H, ArH), 2.72 (sept, ³J = 6.7 Hz, 1H, *i*Pr-CH), 2.68 (s, ²⁰⁷Pb-Satelliten mit ²J_{H-Pb} = 192 Hz, 1H, BH), 2.48 (sept, ³J = 6.7 Hz, 1H, *i*Pr-CH), 1.70 (s, 3H, CH₃), 1.57 (s, 3H, CH₃), 1.39 (d, ³J = 6.7 Hz, 3H, *i*Pr-CH₃), 1.19 (d, ³J = 6.7 Hz, 3H, *i*Pr-CH₃), 0.85 (d, ³J = 6.7 Hz, 3H, *i*Pr-CH₃), 0.82–0.79 (überlappend d, ³J = 6.7 Hz, und s, 6H, CH₃ and *i*Pr-CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = –26.7 (breit) ppm.

LIFDI – MS (*m/z*) berechnet für [C₃₉H₄₇BN₂Pb]: 762.3593; Gefunden: 762.3582.

[(cAAC)BH(CNSiMe₃)] (25)


Li(thf)₂[(cAAC)BH(CN)] (**19**) (50.0 mg, 52.7 μmol) und Me₃SiCl (11.5 mg, 105 μmol) wurden zusammen in C₆D₆ (0.6 mL) über einen Zeitraum von 4 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die Suspension filtriert und das Filtrat NMR-Spektroskopisch untersucht, wobei ein vollständiger Umsatz zu [(cAAC)BH(CNSiMe₃)] (**25**) in einem Isomerenverhältnis von ca. 6:4 zu erkennen war. Somit liegt **25** vermutlich als (*E*)-**25**- und (*Z*)-**25**-Isomere vor. In Lösung wandelt sich **25** bei RT langsam in **27** um, weshalb NMR-Daten nur in situ aufgenommen werden konnten.

Hauptisomer (61%):

¹H{¹¹B}-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.24 (m, 1H, ArH), 7.16–7.19 (m, 2H, ArH), 3.26 (sept, ³J = 6.8 Hz, 2H, *i*Pr-CH), 2.41 (s, 1H, BH), 1.90 (s, 2H, CH₂), 1.69 (s, 6H, CH₃), 1.50 (d, ³J = 6.8 Hz, 6H, *i*Pr-CH₃), 1.30 (d, ³J = 6.8 Hz, 6H, *i*Pr-CH₃), 1.16 (s, 6H, CH₃), 0.02 (s, 9H, Si(CH₃)₃) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = -15.5 (d, ¹J_{B-H} = 122 Hz) ppm.

¹³C{¹H,¹¹B}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 203.7 (C_{Carben}; identifiziert mittels HMBC), 148.9, 145.6, 136.7 (C^q), 128.2, 124.6 (CH_{Ar}), 67.4 (C^q), 55.6 (CH₂), 46.5 (C^q), 33.4, 29.5 (CH₃), 29.1 (CH), 27.1, 24.0 (CH₃), -0.6 (Si(CH₃)₃) ppm.

²⁹Si{¹H}-NMR (99.3 MHz, C₆D₆): δ = 2.24 (s) ppm.

Nebenisomer (39%):

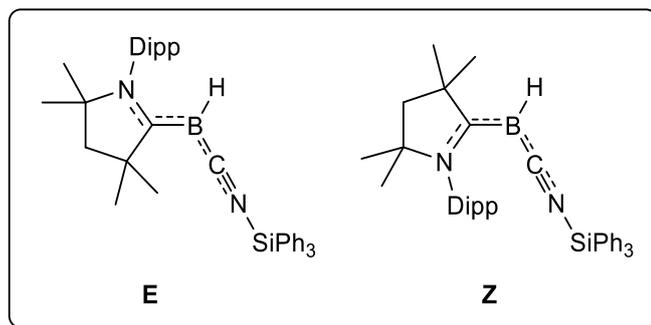
¹H{¹¹B}-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.10–7.13 (m, 1H, ArH), 7.05–7.08 (m, 2H, ArH), 3.31 (sept, ³J = 6.8 Hz, 2H, *i*Pr-CH), 3.03 (s, 1H, BH), 1.89 (s, 2H, CH₂), 1.63 (s, 6H, CH₃), 1.48 (d, ³J = 6.8 Hz, 6H, *i*Pr-CH₃), 1.27 (d, ³J = 6.8 Hz, 6H, *i*Pr-CH₃), 1.17 (s, 6H, CH₃), -0.13 (s, 9H, Si(CH₃)₃) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H},^{11}\text{B}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 200.2$ (C_{Carben} ; identifiziert mittels HMBC), 150.6, 145.1, 137.3 (C^{q}), 128.5, 125.1 (CH_{Ar}), 67.5 (C^{q}), 54.6 (CH_2), 46.3 (C^{q}), 33.8, 29.9 (CH_3), 28.8 (CH), 26.8, 24.9 (CH_3), 0.1 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -16.6$ (d, $^1J_{\text{B-H}} = 119$ Hz) ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99.3 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.74$ (s) ppm.

HRMS: MS-Daten von **25** wurden nicht ermittelt, da **25** nicht analysenrein isoliert werden konnte, sondern immer geringe Teile an **27** mit derselben Masse enthielt (siehe auch **27**).

[(cAAC)BH(CNSiPh₃)] (26)


Li(thf)₂[(cAAC)BH(CN)] (**19**) (100 mg, 105 μmol) und Ph₃SiCl (62.1 mg, 211 μmol) wurden in C₆D₆ (1.0 mL) umgesetzt. Nach 4 h Rühren bei RT wurde die Suspension filtriert und das Filtrat NMR-Spektroskopisch untersucht, wobei quantitativer Umsatz zu [(cAAC)BH(CNSiPh₃)] (**26**) angezeigt wurde. **26** wurde durch Kristallisation als orangefarbener Feststoff (110 mg, 189 μmol, 90 %) erhalten. Die NMR-Daten zeigen eine Mischung von zwei Isomeren im Verhältnis von 9:1 an. Hier werden nur die Daten des Hauptisomeres angegeben.

¹H{¹¹B}-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.68–7.70 (m, 6H, SiPh₃-H), 7.11–7.21 (m, 12H, SiPh₃-H, Dipp-H), 3.16 (sept, ³J = 6.7 Hz, 2H, *i*Pr-CH), 2.54 (s, 1H, BH), 1.74 (s, 2H, CH₂), 1.59–1.47 (überlappend d, 6H, ³J = 6.7 Hz, *i*Pr-CH₃, und s, 6H, CH₃), 1.25 (d, ³J = 6.7 Hz, 6H, *i*Pr-CH₃), 1.07 (s, 6H, CH₃) ppm.

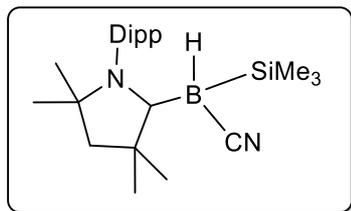
¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = -15.5 (d, ¹J_{B-H} = 102 Hz) ppm.

¹³C{¹H, ¹¹B}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 207.1 (C_{Carben}; identifiziert mittels HMBC), 149.0 (*o*-C_{Ar}), 146.8 (*i*-C_{Ar}), 145.3, 136.4 (*p*-C_{Ar}) 136.0 (C_{Ph}), 133.0 (C_{Ph}), 131.1 (C_{Ph}), 128.7 (C_{Ph}), 125.0 (*m*-C_{Ar}), 96.4 (BCN), 68.5 (NCMe₂), 55.5 (CMe₂), 47.2 (CH₂), 33.6 (C(CH₃)₂), 29.7, 29.4 (*i*Pr-CH), 27.4, 24.3 (*i*Pr-CH₃) ppm.

²⁹Si{¹H}-NMR (99.3 MHz, C₆D₆): δ = -24.5 (s) ppm.

LIFDI – MS (*m/z*) berechnet für [C₃₉H₄₇BN₂Si]: 582.3596; Gefunden: 582.3590.

[(cAAC)BH(CN)(SiMe₃)] (27)



Li(thf)₂[(cAAC)BH(CN)] (**19**) (50.0 mg, 52.7 μmol) und Me₃SiCl (11.5 mg, 105 μmol) wurden zusammen in C₆D₆ (0.6 mL) umgesetzt. Nach 24 h Rühren bei RT wurde die Suspension filtriert und alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Untersuchung des farblosen Feststoffs mittels NMR-Spektroskopie zeigt ein Gemisch aus [(cAAC)BH(CN)(SiMe₃)] (**27**) und einen kleinen Anteil des Hydrolyseprodukts **29** an. Mehrere Versuche der Abtrennung von **27** scheiterten, weshalb keine ¹³C{¹H}-NMR-Daten vom isolierten **27** vorliegen.

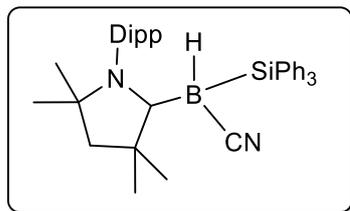
¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 7.07–7.13 (m, 1H, ArH), 6.94–7.01 (m, 2H, ArH), 2.63 (sept, ³J = 6.8 Hz, 1H, *i*Pr-CH), 2.54 (sept, ³J = 6.8 Hz, 1H, *i*Pr-CH), 1.65 (s, 3H, CH₃), 1.53 (d, ³J = 6.8 Hz, 3H, *i*Pr-CH₃), 1.39 (s, 3H, CH₃), 1.30–1.37 (m, 2H, CH₂), 1.19 (d, ³J = 6.8 Hz, 3H, *i*Pr-CH₃), 1.09 (d, ³J = 6.8 Hz, 3H, *i*Pr-CH₃), 1.08 (d, ³J = 6.8 Hz, 3H, *i*Pr-CH₃), 0.78 (s, 3H, CH₃), 0.67 (s, 3H, CH₃), 0.46 (s, 9H, Si(CH₃)₃) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, C₆D₆): δ = -31.4 (d, ¹J_{B-H} = 94 Hz) ppm.

²⁹Si{¹H}-NMR (99.3 MHz, C₆D₆): δ = -3.4 (br; identifiziert mittels ²⁹Si-¹H-HMQC) ppm.

ASAP pos – MS (*m/z*) berechnet für [C₂₄H₄₁BN₂Si+H]⁺: 397.3205; Gefunden: 397.3202.

[(cAAC)BH(CN)(SiPh₃)] (**28**)



[(cAAC)BH(CNSiPh₃)] (**26**) (20.0 mg, 34.3 μ mol) wurde in C₆D₆ (0.6 mL) gelöst und für 42 h bei RT bestrahlt und die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht, wobei ein kompletter Umsatz von **26** beobachtet wurde. Die NMR-Daten zeigen einen Anteil von ca. 70% an [(cAAC)BH(CN)(SiMe₃)] (**28**), sowie ca. 30% Nebenprodukte wie z.B. Ph₃SiH (identifiziert mittels ¹H and ²⁹Si NMR Spektroskopie) und eine nicht identifizierte Bor-Spezies, welche im ¹¹B-NMR ein B–H-Dublett bei ca. –27 ppm zeigt.

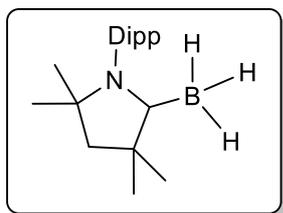
¹H{¹¹B}-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.84–7.90 (m, 6H, SiPh₃-H), 7.14–7.18 (m, 12H, SiPh₃-H, Dipp-H), 2.80 (sept, ³J = 6.7 Hz, 1H, ⁱPr-CH), 2.53 (s, 1H, BH), 2.46 (sept, ³J = 6.7 Hz, 1H, ⁱPr-CH), 1.68 (s, 3H, CH₃), 1.58–1.59 (m, 2H, CH₂), 1.56–1.58 (d, ³J = 6.7 Hz, 3H, ⁱPr-CH₃), 1.38 (s, 3H, CH₃), 1.13 (d, ³J = 6.7 Hz, 3H, ⁱPr-CH₃), 0.91–0.95 (überlappend d, 3H, ³J = 6.7 Hz, ⁱPr-CH₃, und s, 3H, CH₃), 0.69 (s, 6H, CH₃), 0.35 (d, ³J = 6.7 Hz, 3H, ⁱPr-CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = –32.6 (d, ¹J_{B-H} = 80.8 Hz) ppm.

²⁹Si{¹H} NMR (99.3 MHz, C₆D₆): δ = –7.0 (br; identifiziert mittels ²⁹Si-¹H-HMQC) ppm.

LIFDI – MS (*m/z*) berechnet für [C₃₉H₄₇BN₂Si]: 582.3596; Gefunden: 582.3591.

[(cAAC)BH₃] (**29**)



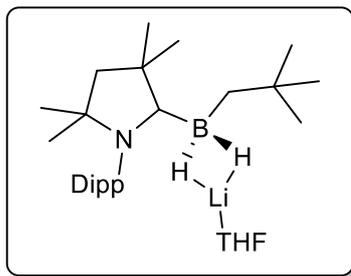
BH₃·SMe₂ (263 mg, 3.50 mmol) wurde in Hexan (2.5 mL) mit einer Lösung von cAAC (1.00 g, 3.50 mmol) in Hexan (2.5 mL) umgesetzt und das Reaktionsgemisch für 4 h gerührt. Nach Filtration wurde der resultierende Feststoff mit Hexan (1 mL) gewaschen und im HV getrocknet, wodurch das farblose Produkt [(cAAC)BH₃] (**29**) erhalten wurde (1.02 g, 3.41 mmol, 97%).

¹H{¹¹B}-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.37–7.44 (m, 1H, ArH), 7.23–7.30 (m, 2H, ArH), 2.70 (sept, ³J = 6.7 Hz, 2H, ⁱPr-CH), 2.06 (s, 2H, CH₂), 1.50 (s, 6H, CH₃), 1.27–1.34 (überlappend s, 6H, CH₃, und d, 6H, ⁱPr-CH₃), 1.21 (d, ³J = 6.7 Hz, 6H, ⁱPr-CH₃), 0.71 (s, 3H, BH₃) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = –32.3 (q, ¹J_{B-H} = 87.0 Hz) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 241.9, 145.8, 134.0 (C^q), 129.3, 124.8 (CH_{Ar}), 76.8, 52.4 (C^q), 51.0 (CH₂), 30.3 (CH), 29.6, 29.0, 25.8, 23.4 (CH₃).

ASAP pos – MS (*m/z*) berechnet für [C₂₀H₃₄BN]⁺: 299.2779; gefunden: 299.2775.

Li(thf)[(cAAC-H)BH₂(Np)] (30)


[(cAAC)BH₃] (**29**) (200 mg, 668 μ mol) wurde in THF (1.0 mL) mit einer Lösung von LiNp (55.0 mg, 704 μ mol) in THF (0.5 mL) tropfenweise umgesetzt und das Reaktionsgemisch anschließend für 22 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im HV wurde ein fahlgelber Feststoff erhalten, der mit kaltem Pentan (2 x 0.5 mL) gewaschen und aus THF (0.5 mL) umkristallisiert wurde, wodurch das farblose Produkt Li(thf)[(cAAC-H)BH₂(Np)] (**30**) erhalten wurde (264 mg, 587 μ mol, 88%).

¹H{¹¹B}-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 6.97–7.00 (dd, 1H, ArH), 6.88–6.91 (dd, 1H, ArH), 6.80–6.84 (m, 1H, ArH), 4.30 (sept, ³J = 6.8 Hz, 1H, ⁱPr-CH), 3.70 (sept, ³J = 6.8 Hz, 1H, ⁱPr-CH), 3.41–3.48 (m, 1H, BCH), 3.06 (m, 4H, THF-H), 1.98 (d, 1H, CH₂), 1.95 (d, 1H, CH₂), 1.60 (s, 6H, CH₃), 1.51 (d, ³J = 6.8 Hz, 3H, ⁱPr-CH₃), 1.37 (s, 3H, CH₃), 1.29 (d, ³J = 6.8 Hz, 3H, ⁱPr-CH₃), 1.25 (s, 3H, CH₃), 1.18–1.23 (überlappend d, 3H, ⁱPr-CH₃, d, 3H, ⁱPr-CH₃, und s, 9H, C(CH₃)₃), 1.12 (m, 2H, THF-H), 1.04–1.10 (m, 1H, BCH₂), 0.89–0.95 (m, 1H, BCH₂), –0.05–0.32 (m, 2H, BH₂) ppm.

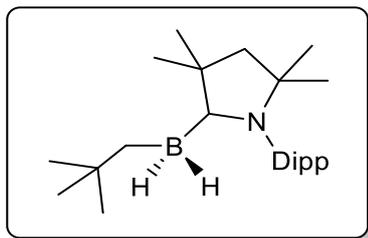
⁷Li{¹H}-NMR (197.4 MHz, C₆D₆): δ = –2.54 (s) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = –20.4 (t, ¹J_{B-H} = 68.1 Hz) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 156.5, 151.7, 144.2 (C^q), 126.3, 124.9, 124.5 (CH_{Ar}), 69.1 (CH), 68.2 (THF), 62.2, 62.2 (CH₂), 42.0 (C^q), 35.2 (CH₂), 32.9, 31.7, 31.7, 29.6 (CH₃), 29.0 (CH), 28.0 (CH₃), 27.2 (CH), 27.0, 26.7, 26.2 (CH₃), 25.1 (THF), 24.9, 24.4 (CH₃) ppm.

ASAP neg – MS (*m/z*) berechnet für [C₂₅H₄₅B₁N₁][–]: 370.3640; gefunden: 370.3638.

[(cAAC)BH₂(Np)] (31)



Li(thf)[(cAAC-H)BH₂(Np)] (**30**) (221 mg, 492 μmol) wurde in C₆D₆ (1.0 mL) tropfenweise mit Me₃SiCl (59.0 mg, 543 μmol) umgesetzt und das Reaktionsgemisch anschließend für 24 h gerührt. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im HV konnte ein fahlgelber Feststoff erhalten werden, welcher aus Pentan (0.5 mL) umkristallisiert wurde. Hiernach wurde das farblose Produkt [(cAAC)BH₂(Np)] (**30**) isoliert (167 mg, 452 μmol, 92%).

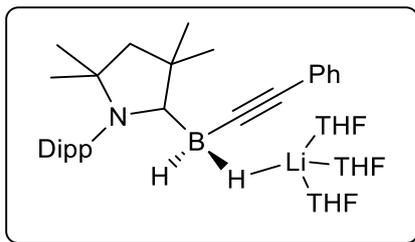
¹H{¹¹B}-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.09–7.13 (m, 1H, ArH), 7.02–7.06 (m, 2H, ArH), 2.70 (sept, ³J = 6.7 Hz, 2H, ⁱPr-CH), 1.65–1.69 (m, 2H, BH₂), 1.47 (s, 2H, CH₂), 1.44 (s, 6H, CH₃), 1.40 (d, ³J = 6.8 Hz, 6H, ⁱPr-CH₃), 1.32 (s, 9H, CH₃), 1.16 (d, ³J = 6.8 Hz, 6H, ⁱPr-CH₃), 0.96–1.01 (m, 2H, BCH₂), 0.84 (s, 6H, CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = -22.2 (t, ¹J_{B-H} = 82.2 Hz) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 238.7 (identifiziert mittels HMBC), 145.4, 134.2 (C^q), 129.1, 124.4 (CH_{Ar}), 74.9, 52.5 (C^q), 52.0 (CH₂), 32.7 (CH₂), 32.0 (CH₃), 29.4 (CH), 29.0, 28.6, 26.1, 23.3 (CH₃) ppm.

ASAP pos – MS (*m/z*) berechnet für [C₂₅H₄₃B₁N₁]⁺: 368.3483; gefunden: 368.3475.

Li(thf)₃[(cAAC-H)BH₂(CCPh)] (32)



[(cAAC)BH₃] (**29**) (100 mg, 334 μ mol) wurde in THF (2.0 mL) tropfenweise mit einer Lösung von LiCCPh·OEt₂ (60.8 mg, 334 μ mol) in THF (1.0 mL) umgesetzt und das Reaktionsgemisch anschließend für 3 d gerührt. Entfernen des Lösungsmittels im HV lieferte einen fahlgelben Feststoff, welcher mit kaltem Pentan (2 x 0.5 mL) gewaschen und aus THF (1.0 mL) umkristallisiert wurde, wonach das farblose Produkt Li(thf)₃[(cAAC-H)BH₂(CCPh)] (**32**) isoliert werden konnte (185 mg, 297 μ mol, 89%).

¹H{¹¹B}-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.35–7.39 (m, 2H, ArH), 7.23–7.27 (m, 1H, ArH), 7.17–7.21 (m, 2H, ArH), 7.01–7.06 (m, 2H, ArH), 6.93–6.97 (m, 2H, ArH), 4.56 (sept, ³J = 6.8 Hz, 1H, ⁱPr-CH), 4.00 (sept, ³J = 6.8 Hz, 1H, ⁱPr-CH), 3.75–3.83 (m, 1H, BCH), 3.43 (m, 12H, THF-H), 2.20 (d, 1H, CH₂), 2.13 (d, 1H, CH₂), 1.79 (s, 3H, CH₃), 1.77 (s, 3H, CH₃), 1.56 (d, ³J = 6.8 Hz, 3H, ⁱPr-CH₃), 1.51 (d, ³J = 6.8 Hz, 3H, ⁱPr-CH₃), 1.48 (s, 3H, CH₃), 1.45 (d, ³J = 6.8 Hz, 3H, ⁱPr-CH₃), 1.38–1.42 ((überlappend d, 3H, ⁱPr-CH₃, und s, 3H, CH₃), 1.29 (m, 12H, THF-H), 0.82–1.09 (m, 2H, BH₂) ppm.

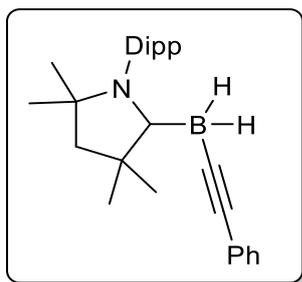
⁷Li{¹H}-NMR (197.4 MHz, C₆D₆): δ = -0.34 (s) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = -30.4 (t, ¹J_{B-H} = 77.1 Hz) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 153.3, 153.0, 143.4 (C^q), 131.2, 126.3, 125.2, 123.8 (CH_{Ar}), 68.3 (CH), 68.3 (THF), 61.9 (C^q), 60.9 (CH₂), 41.2 (C^q), 31.7, 31.0 (CH₃), 29.7 (CH), 29.0, 28.1 (CH₃), 27.4 (CH), 26.9, 25.8 (CH₃), 25.5 (THF), 24.9 (CH₃) ppm.

ASAP neg – MS (*m/z*) berechnet für [C₂₈H₃₉B₁N₁]⁻: 400.3170; gefunden: 400.3168.

[(cAAC)BH₂(CCPh)] (**33**)



Li(thf)₃[(cAAC-H)BH₂(CCPh)] (**32**) (80.0 mg, 128 μmol) wurde in C₆D₆ (0.6 mL) tropfenweise mit Me₃SiCl (14.5 mg, 133 μmol) versetzt und das Reaktionsgemisch anschließend für 1 h gerührt. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel im HV entfernt und der fahlgelbe Feststoff aus THF (0.2 mL) umkristallisiert, wodurch das farblose Produkt [(cAAC)BH₂(CCPh)] (**33**) erhalten wurde (37.1 mg, 92.9 μmol, 73%).

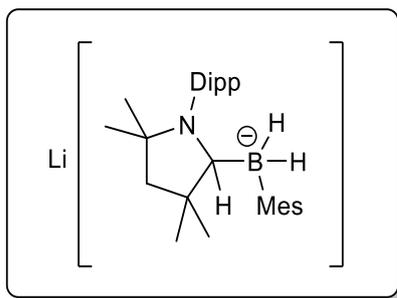
¹H{¹¹B}-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.32–7.37 (m, 1H, ArH), 7.25–7.29 (m, 2H, ArH), 7.13–7.17 (m, 2H, ArH), 7.08–7.12 (m, 2H, ArH), 7.00–7.05 (m, 1H, ArH), 2.75 (sept, ³J = 6.7 Hz, 2H, ⁱPr-CH), 2.10 (s, 2H, CH₂), 1.72 (s, 6H, CH₃), 1.34 (s, 6H, CH₃), 1.30 (d, ³J = 6.7 Hz, 6H, ⁱPr-CH₃), 1.27 (d, ³J = 6.7 Hz, 6H, ¹Pr-CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = -29.6 (t, ¹J_{B-H} = 87.4 Hz) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 236.4, 145.9, 134.0 (C^q), 131.4, 129.8, 129.1, 128.5, 128.1, 125.6, 125.1 (CH_{Ar}), 107.2, 97.0, 77.6, 53.4 (C^q), 51.6 (CH₂), 29.9 (CH), 29.5, 28.8, 25.9, 23.5 (CH₃) ppm.

ASAP pos – MS (*m/z*) berechnet für [C₂₈H₃₉B₁N₁+H]⁺: 400.3170; gefunden: 400.3162.

Li[(cAAC-H)BH₂(Mes)] (34)



[(cAAC)BH₃] (**29**) (100 mg, 334 μ mol) wurde in THF (2.0 mL) tropfenweise mit einer Lösung von LiMes OEt₂ (67.0 mg, 335 μ mol) in THF (1.0 mL) umgesetzt und das Reaktionsgemisch anschließend für 24 h gerührt. Kristallisation bei -30 °C lieferte Li[(cAAC-H)BH₂(Mes)] (**33**), welches jedoch mit ca. 10 % an [(cAAC)BH₂(Mes)] (**35**) verunreinigt war. NMR-spektroskopische und Massenspektrometrische Daten wurden aus einer NMR-Probe in d⁸-THF in situ erhalten.

¹H{¹¹B}-NMR (500 MHz, d⁸-THF): δ = 6.94–6.96 (m, 1H, ArH), 6.86–6.89 (m, 2H, ArH), 6.39 (s, 2H, ArH), 4.36 (sept, ³J = 6.8 Hz, 1H, ⁱPr-CH), 3.68 (m, 1H, BCH), 3.61 (sept, ³J = 6.8 Hz, 1H, ⁱPr-CH), 2.32 (s, 6H, CH₃), 2.05 (s, 3H, CH₃), 1.54–1.57 (überlappend d, 1H, CH₂ und d, 1H, CH₂), 1.37 (d, ³J = 6.8 Hz, 3H, ⁱPr-CH₃), 1.27 (d, ³J = 6.8 Hz, 3H, ⁱPr-CH₃), 1.19 (d, ³J = 6.8 Hz, 3H, ⁱPr-CH₃), 1.16 (d, ³J = 6.8 Hz, 3H, ⁱPr-CH₃), 1.07 (s, 3H, CH₃), 1.00 (s, 3H, CH₃), 0.98 (s, 3H, CH₃), 0.56 (s, 3H, CH₃) ppm.

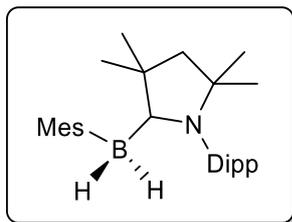
⁷Li{¹H}-NMR (197.4 MHz, d⁸-THF): δ = -0.13 (s) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, d⁸-THF): δ = -23.0 (t, ¹J_{B-H} = 78.8 Hz) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, d⁸-THF): δ = 156.5, 153.8, 153.7, 144.7, 143.2 (C^q), 126.9, 124.1, 123.2, 123.1 (CH_{Ar}), 68.7 (CH), 62.6 (C^q), 60.8 (CH₂), 42.4 (C^q), 30.8, 29.6 (CH₃), 29.1 (CH), 28.4, 27.7 (CH₃), 27.6 (CH), 27.2, 26.4, 26.2, 25.2, 25.0, 21.0 (CH₃) ppm.

ASAP neg – MS (*m/z*) berechnet für [C₂₉H₄₅B₁N₁]⁻: 418.3640; gefunden: 418.3651.

[(cAAC)BH₂(Mes)] (35)



[(cAAC)BH₃] (**29**) (100 mg, 334 μ mol) wurde in THF (2.0 mL) tropfenweise mit einer Lösung von LiMes·OEt₂ (67.0 mg, 335 μ mol) in THF (1.0 mL) umgesetzt und das Reaktionsgemisch anschließend für 24 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im HV entfernt, der Rückstand in Benzol (0.6 mL) aufgenommen und Me₃SiCl (36.4 mg, 335 μ mol) zugetropft. Nach 1 d wurde filtriert und eingengt, wonach das farblose Produkt [(cAAC)BH₂(Mes)] (**35**) erhalten wurde (117 mg, 281 μ mol, 84%).

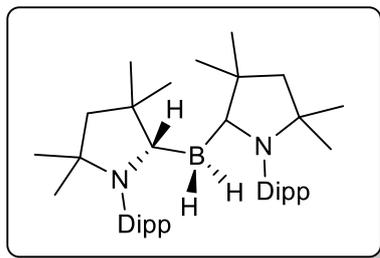
¹H{¹¹B}-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.17–7.20 (m, 1H, ArH), 7.09–7.12 (m, 2H, ArH), 7.06–7.08 (s, 2H, ArH), 2.76 (sept, ³J = 6.6 Hz, 2H, ¹Pr-CH), 2.65 (s, 6H, CH₃), 2.38 (s, 6H, CH₃), 1.54 (d, ³J = 6.6 Hz, 6H, ¹Pr-CH₃), 1.40 (s, 2H, CH₂), 1.20 (s, 6H, CH₃), 1.18 (d, ³J = 6.6 Hz, 6H, ¹Pr-CH₃), 0.87 (s, 6H, CH₃), ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = -22.9 (t, ¹J_{B-H} = 83.2 Hz) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 242.6 (identifiziert mittels HMBC), 145.5, 142.9, 133.8, 133.2 (C^q), 129.1, 128.5, 125.4 (CH_{Ar}), 75.3, 53.3 (C^q), 52.6 (CH₂), 29.3 (CH), 29.2, 28.3, 27.4, 25.9, 24.8, 21.4 (CH₃) ppm.

LIFDI – MS (*m/z*) berechnet für [C₂₉H₄₃B₁N₁]: 416.3483; gefunden: 416.3477.

[(cAAC-H)BH₂(cAAC)] (36)



[(cAAC)BH₃] (**29**) (100 mg, 334 μ mol) und cAAC (95.4 mg, 334 μ mol) wurden in CD₂Cl₂ (0.6 mL) für 24 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf -30 °C gekühlt, wodurch das farblose Produkt [(cAAC-H)BH₂(cAAC)] (**36**) durch Kristallisation isoliert werden konnte (184 mg, 314 μ mol, 94%).

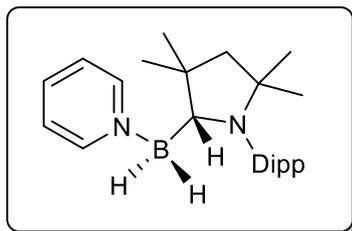
¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.01–7.05 (m, 2H, ArH), 6.96–6.99 (m, 4H, ArH), 2.99 (sept, ³J = 6.7 Hz, 4H, ⁱPr-CH), 1.92–2.40 (m, 3H, BH₃), 1.79 (s, 4H, CH₂), 1.40 (s, 12H, CH₃), 1.14 (d, ³J = 6.7 Hz, 12H, ⁱPr-CH₃), 1.05 (s, 12H, CH₃), 0.78 (br s, 12H, ⁱPr-CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = -18.9 (m) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 153.4, 149.2, 139.1, 128.2 (C^q), 126.5, 124.4 (CH_{Ar}), 68.3 (C^q), 57.9 (CH₂), 46.4 (C^q), 31.0, 28.8 (CH₃), 28.6 (CH), 26.6, 24.9 (CH₃) ppm.

LIFDI – MS (*m/z*) berechnet für [C₄₀H₆₄B₁N₂]: 583.5157; gefunden: 583.5142.

[(cAAC-H)BH₂(pyr)] (**37**)



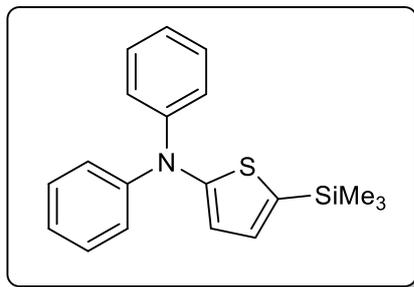
[(cAAC)BH₃] (**29**) (150 mg, 501 μ mol) wurde in Pyridin (1.0 mL) gelöst und anschließend für 24 h gerührt. Nach Entfernen aller flüchtiger Bestandteile im HV wurde der gelbe Feststoff bei -30 °C aus THF (2.0 mL) umkristallisiert, wodurch das gelbe Produkt [(cAAC-H)BH₂(pyr)] (**37**) erhalten wurde (182 mg, 481 μ mol, 96%).

¹H{¹¹B}-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.65–7.69 (m, 2H, ArH), 7.33–7.38 (m, 1H, ArH), 7.17–7.22 (m, 1H, ArH), 6.91–6.96 (m, 1H, ArH), 6.48–6.55 (m, 1H, ArH), 6.13–6.18 (m, 2H, ArH), 4.57 (sept, ³J = 6.8 Hz, 1H, ⁱPr-CH), 3.52 (sept, ³J = 6.8 Hz, 1H, ⁱPr-CH), 3.22–3.26 (m, 1H, BCH), 1.99–2.07 (dd, 2H, CH₂), 1.71 (d, ³J = 6.8 Hz, 3H, ⁱPr-CH₃), 1.67 (s, 3H, CH₃), 1.52 (s, 3H, CH₃), 1.48 (d, ³J = 6.8 Hz, 3H, ⁱPr-CH₃), 1.29–1.24 (überlappend s, 3H, CH₃ und d, 3H, ⁱPr-CH₃), 1.11 (s, 3H, CH₃), 0.55 (d, ³J = 6.8 Hz, 3H, ⁱPr-CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = -4.4 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 243.5 (identifiziert mittels HMBC), 153.7, 152.4 (C^q), 147.5 (CH_{Ar}), 143.4 (C^q), 137.8, 125.9, 124.7, 124.6, 124.4 147.5 (CH_{Ar}), 74.0 (CH), 62.0 (C^q), 60.6 (CH₂), 41.1 (C^q), 32.0, 30.0, 29.7 (CH₃), 29.2, 27.7 (CH), 26.6, 26.5, 26.1, 25.7, 24.3 (CH₃) ppm.

LIFDI – MS (*m/z*) berechnet für [C₂₅H₃₈B₁N₂]: 377.3123; gefunden: 377.3115.

Th^{dpa}-SiMe₃ (38)

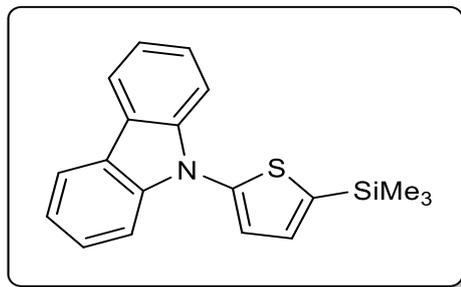
Th^{dpa} (3.1 g, 12.4 mmol) wurde in Et₂O (100 mL) bei -78 °C tropfenweise mit einer 1.6 M LiBu-Lösung (8.5 mL, 13.6 mmol) versetzt und anschließend 15 min bei RT gerührt. Anschließend wurde Me₃SiCl (1.63 g, 1.9 mL, 15.0 mmol) bei -78 °C innerhalb von 5 min zutropft und erneut 15 min bei RT gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wurde der Rückstand mit Hexan (200 mL) extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels konnte Th^{dpa}-SiMe₃ (**38**) als farbloses bis fahlgelbes Öl erhalten werden (3.80 g, 11.8 mmol, 95%).

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.15–7.19 (m, 4H, Ph-*H*), 6.99–7.04 (m, 4H, Ph-*H*), 6.92 (d, ³*J* = 3.55 Hz, 1H, Th-*H*), 6.80–6.85 (m, 2H, Ph-*H*), 6.69 (d, ³*J* = 3.55 Hz, 1H, Th-*H*), 0.20 (s, 9H, Si(CH₃)₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 157.6, 148.7 (C^q), 134.3, 133.7, 129.5, 123.3, 123.3, 122.0 (CH), -0.1 (CH₃) ppm.

Elementaranalyse berechnet für [C₁₉H₂₁NSSi]: C 70.54, H 6.54, N 4.33, S 9.91%; Gefunden: C 70.93, H 6.88, N 4.24, S 9.83%.

Th^{car}-SiMe₃ (39)



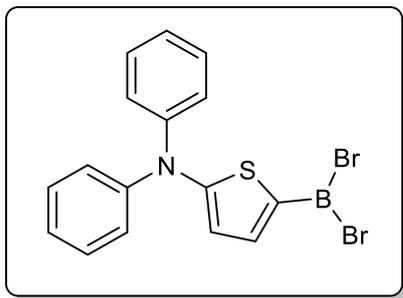
Eine Lösung von Th^{car} (2.4 g, 9.64 mmol) in Et₂O (100 mL) wurde innerhalb von 15 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ tropfenweise mit einer 1.6 M LiBu-Lösung (6.6 mL, 10.6 mmol) versetzt und anschließend 20 min bei RT gerührt. Danach wurde zu dem Ansatz bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ Me₃SiCl (1.27 g, 1.5 mL, 11.7 mmol) innerhalb von 5 min zugetropft und erneut 20 min bei RT gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV, Extraktion mit Hexan (200 mL) und erneutem Entfernen des Lösungsmittels wurde Th^{car}-SiMe₃ (**39**) als farbloser bis fahlgelber Feststoff erhalten (2.90 g, 9.0 mmol, 94 %).

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.94\text{--}7.98$ (m, 2H, Car-*H*), $7.45\text{--}7.50$ (m, 2H, Car-*H*), $7.25\text{--}7.30$ (m, 2H, Car-*H*), $7.17\text{--}7.23$ (m, 2H, Car-*H*), 7.00 (d, $^3J = 3.51$ Hz, 1H, Th-*H*), 6.89 (d, $^3J = 3.51$ Hz, 1H, Th-*H*), 0.25 (s, 9H, Si(CH₃)₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): $\delta = 144.0, 142.0, 138.9$ (C^q), $133.2, 126.3, 125.7, 123.8, 120.7, 120.3, 110.4$ (CH), -0.5 (CH₃) ppm.

Elementaranalyse berechnet für [C₁₉H₁₉NSSi]: C 70.98, H 5.96, N 4.36, S 9.97%; Gefunden: C 71.66, H 5.95, N 4.42, S 10.52%.

Th^{dpa}-BBr₂ (40)



Eine Lösung von BBr₃ (8.71 g, 3.30 mL, 34.8 mmol) in CH₂Cl₂ (20 mL) wurde bei –78 °C innerhalb von 10 min mit einer Lösung von Th^{dpa}-SiMe₃ (**38**) (3.60 g, 11.2 mmol) in CH₂Cl₂ (12 mL) versetzt und 2 h bei RT gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wurde der Rückstand mit Pentan (150 mL) extrahiert und die resultierende Lösung auf ca. 30 mL eingengt. Kristallisation bei –30 °C lieferte Th^{dpa}-BBr₂ (**40**) als orangefarbenen Feststoff (3.60 g, 8.56 mmol, 76 %).

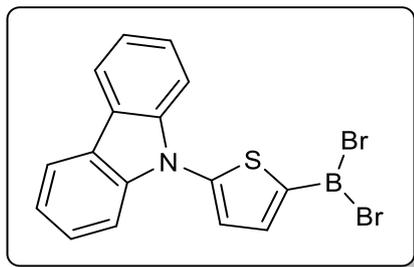
¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.72 (d, ³J = 4.40 Hz, 1H, Th-*H*), 6.92-6.98 (m, 8H, Ph-*H*), 6.83-6.88 (m, 2H, Ph-*H*), 6.25 (d, ³J = 4.40 Hz, 1H, Th-*H*) ppm.

¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆): δ = 42.9 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 170.4 (C^q), 146.1 (CH), 145.9 (C^q), 129.7, 126.2, 125.5, 114.8 (CH) ppm.

Elementaranalyse berechnet für [C₁₆H₁₂BBr₂NS]: C 45.65, H 2.87, N 3.33, S 7.62%;
Gefunden: C 44.82, H 2.88, N 3.22, S 7.44%.

Th^{car}-BBr₂ (41)



Eine Lösung von BBr₃ (2.71 g, 1.0 mL, 10.8 mmol) in CH₂Cl₂ (20 mL) wurde bei -78 °C tropfenweise mit einer Lösung von Th^{car}-SiMe₃ (**39**) (2.30 g, 7.20 mmol) in CH₂Cl₂ (8 mL) versetzt und die grünschwärze Mischung 4 h bei RT gerührt. Nach Entfernen aller flüchtiger Bestandteile im HV und Extraktion mit Hexan (250 mL) wurde das Filtrat auf ca. 50 mL eingengt. Kristallisation bei -30 °C lieferte Th^{car}-BBr₂ (**41**) als gelben Feststoff (2.6 g, 6.2 mmol, 86 %).

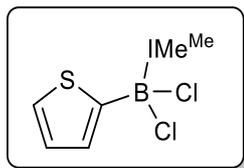
¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.82–7.87 (m, 2H, Car-*H*), 7.68 (d, ³*J* = 4.02 Hz, 1H, Th-*H*), 7.45–7.49 (m, 2H, Car-*H*), 7.20–7.26 (m, 2H, Car-*H*), 7.16–7.20 (m, 2H, Car-*H*), 6.68 (d, ³*J* = 4.02 Hz, 1H, Th-*H*) ppm.

¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆): δ = 46.8 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 178.5 (identifiziert mittels HMBC), 154.6 (C^q), 144.0 (CH), 140.2, 139.3 (C^q), 126.6, 124.8, 121.8, 120.4, 110.5 (CH) ppm.

Elementaranalyse berechnet für [C₁₆H₁₀BBr₂NS]: C 45.87, H 2.41, N 3.34, S 7.65%;
Gefunden: C 45.25, H 2.40, N 3.17, S 8.01%.

(IMe^{Me}) BCl_2Th (**42**)



Th-BCl_2 (132 mg, 800 μmol) wurde in Pentan (10 mL) bei 0 °C tropfenweise mit einer Suspension von IMe^{Me} (100 mg, 800 μmol) in Pentan (10 mL) versetzt und 1 h bei RT gerührt. Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum lieferte einen gelben Feststoff, welcher mit Pentan (10 mL) gewaschen wurde. Hierdurch konnte (IMe^{Me}) BCl_2Th (**42**) als fahlgelber Feststoff erhalten werden (168 mg, 580 μmol , 73%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.75$ (dd, $^3J = 3.31$ Hz, $^4J = 1.10$ Hz, 1H, Th-*H*), 7.30 (dd, $^3J = 4.80$ Hz, $^4J = 1.10$ Hz, 1H, Th-*H*), 7.08 (dd, $^3J = 4.80$ Hz, $^3J = 3.31$ Hz, 1H, Th-*H*), 3.00 (s, 6H, N(1,3)- CH_3), 0.93 (s, 6H, C(4,5)- CH_3) ppm.

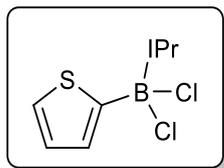
$^{11}\text{B-NMR}$ (160 MHz, C_6D_6): $\delta = -1.3$ (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 132.1, 128.5, 128.1$ (CH), 33.4, 7.75 (CH_3) ppm.

Elementaranalyse berechnet für $[\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{BCl}_2\text{N}_2\text{S}]$: C 45.71, H 5.23, N 9.69, S 11.09%;
Gefunden: C 45.66, H 5.57, N 9.33, S 9.39%.

⁶ Ergebnisse wurden bereits teilweise unter „Masterarbeit Dominic Auerhammer Würzburg 2014“ veröffentlicht

(IPr)BCl₂Th (43)



Th-BCl₂ (400 mg, 2.40 mmol) wurde in Pentan (10 mL) bei 0 °C tropfenweise mit einer Lösung von IPr (360 mg, 2.36 mmol) in Pentan (10 mL) versetzt und 2 h bei RT gerührt. Entfernen aller flüchtiger Bestandteile im HV lieferte einen fahlgelben Feststoff, welcher mit Pentan (2 x 5 mL) gewaschen wurde, wodurch (IPr)BCl₂Th (**43**) als fahlgelber Feststoff erhalten wurde (420 mg, 1.32 mol, 51%).

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.66 (dd, ³J = 3.31 Hz, ⁴J = 1.02 Hz, 1H, Th-H), 7.23 (dd, ³J = 4.81 Hz, ⁴J = 1.02 Hz, 1H, Th-H), 7.00 (dd, ³J = 4.81 Hz, ³J = 3.31 Hz, 1H, Th-H), 6.07 (s, 2H, N-CH=CH-N), 5.21 (sep., ³J = 6.67 Hz, 2H, N-CH-CH₃), 0.86 (d, ³J = 6.64 Hz, 12H, N-CH-CH₃) ppm.

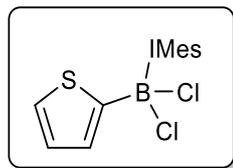
¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆): δ = -1.4 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 131.8, 128.7, 128.4, 117.2, 50.3 (CH), 23.0 (CH₃) ppm.

Elementaranalyse berechnet für [C₁₃H₁₉BCl₂N₂S]: C 49.24, H 6.04, N 8.83, S 10.11%; Gefunden: C 48.68, H 6.05, N 8.85, S 9.63%.

⁷ Ergebnisse wurden bereits teilweise unter „Masterarbeit Dominic Auerhammer Würzburg 2014“ veröffentlicht

(IMes)BCl₂Th (44)



Eine Lösung von Th-BCl₂ (1.22 g, 7.40 mmol) in Pentan (10 mL) wurde bei 0 °C innerhalb von 5 min tropfenweise mit einer Lösung von IMes (2.20 g, 7.23 mmol) in Pentan (90 mL) versetzt und 2 h bei RT gerührt. Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV lieferte einen fahlgelben Feststoff, welcher mit Pentan (2 x 3 mL) gewaschen wurde, wodurch (IMes)BCl₂Th (**44**) als fahlgelber Feststoff erhalten wurde (3.26 g, 6.96 mmol, 95%).

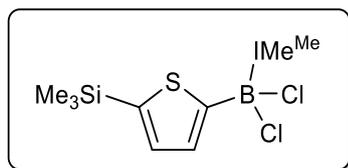
¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.05 (dd, ³J = 4.75 Hz, ⁴J = 1.10 Hz, 1H, Th-*H*), 7.02 (s, 2H, N-CH=CH-N), 6.89–6.87 (m, 4H, Ar-*H*), 6.61 (dd, ³J = 3.36 Hz, ³J = 4.75 Hz, 1H, Th-*H*), 6.49 (dd, ³J = 3.36 Hz, ⁴J = 1.10 Hz, 1H, Th-*H*), 2.33 (s, 6H, CH₃), 2.05 (s, 12H, CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆): δ = -0.86 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 158.0, 149.8, 140.0, 135.5, 134.8 (C^q), 131.7, 129.2, 127.3, 126.9, 124.3 (CH), 21.2, 18.3 (CH₃) ppm.

ASAP pos – MS (*m/z*) berechnet für [C₂₅H₂₇BCl₂N₂S+H]⁺: 469.1438; Gefunden: 469.1433.

(IMe^{Me}) $\text{BCl}_2\text{Th}^{\text{tms}}$ (**45**)



Eine Lösung von $\text{Th}^{\text{tms}}\text{-BCl}_2$ (237 mg, 1.00 mmol) in Toluol (4 mL) wurde bei 0 °C innerhalb von 5 min mit einer Suspension von IMe^{Me} (125 mg, 1.00 mmol) in Toluol (4 mL) versetzt und 1 h bei RT gerührt. Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV lieferte einen gelben Feststoff, welcher mit Pentan (5 mL) gewaschen wurde, wodurch (IMe^{Me}) $\text{BCl}_2\text{Th}^{\text{tms}}$ (**45**) als fahlgelber Feststoff erhalten wurde (308 mg, 850 μmol , 85%).

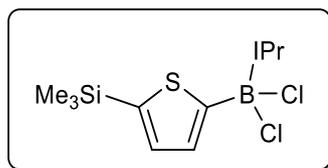
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.82$ (d, $^3J = 3.25$ Hz, 1H, Th-*H*), 7.36 (d, $^3J = 3.25$ Hz, 1H, Th-*H*), 3.09 (s, 6H, N(1,3)- CH_3), 1.03 (s, 6H, C(4,5)- CH_3), 0.35 (s, 9H, Si-(CH_3)₃) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.2$ (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 159.1, 155.6, 142.7, 135.5, 133.5, 125.2$ (CH), 33.6, 8.00, 0.37 (CH_3) ppm.

Elementaranalyse berechnet für $[\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{BCl}_2\text{SSi}]$: C 46.55, H 6.42, N 7.76, S 8.88%;
Gefunden: C 46.06, H 6.67, N 7.87, S 7.48%.

(IPr)BCl₂Th^{tms} (46)



Eine Lösung von Th^{tms}-BCl₂ (237 mg, 1.00 mmol) in Pentan (4 mL) wurde bei 0 °C tropfenweise mit einer Lösung von IPr (152 mg, 1.00 mmol) in Pentan (4 mL) versetzt und 2 h bei RT gerührt. Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV lieferte einen fahlgelben Feststoff, welcher mit Pentan (2 x 3 mL) gewaschen wurde, wodurch (IPr)BCl₂Th^{tms} (**46**) als fahlgelber Feststoff isoliert werden konnte (342 mg, 880 µmol, 88%).

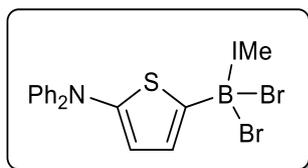
¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.70 (d, ³J = 3.23 Hz, 1H, Th-*H*), 7.24 (d, ³J = 3.23 Hz, 1H, Th-*H*), 6.44 (s, 2H, N-*CH=CH*-N), 5.20 (sep., ³J = 6.70 Hz, 2H, N-*CH-CH*₃), 0.96 (d, ³J = 6.70 Hz, 12H, N-*CH-CH*₃), 0.28 (s, 9H, Si-(*CH*₃)₃) ppm.

¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆): δ = -0.2 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 158.5, 156.0, 143.1, 135.2, 133.0, 128.6, 117.2, 50.4 (CH), 23.0, 0.25 (CH₃) ppm.

Elementaranalyse berechnet für [C₁₆H₂₇BCl₂N₂SSi]: C 49.37, H 6.99, N 7.20, S 8.24%; Gefunden: C 49.71, H 7.10, N 7.23, S 7.59%.

(IMe)BBr₂Th^{dpa} (47)



Eine Lösung von Th^{dpa}-BBr₂ (**40**) (100 mg, 238 μmol) in Hexan (3 mL) wurde bei –30 °C innerhalb von 5 min mit einer Lösung von IMe (23 mg, 240 μmol) in Hexan (1 mL) versetzt, was mit der Bildung eines Feststoffs verbunden war. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wurde der Rückstand mit Hexan (2 x 3 mL) gewaschen, wodurch (IMe)BBr₂Th^{dpa} (**47**) als hellbeiger Feststoff erhalten wurde (108 mg, 209 μmol, 88%).

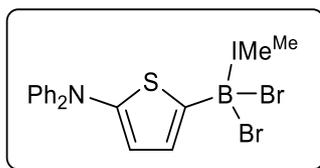
¹H-NMR (500MHz, C₆D₆): δ = 7.15–7.20 (m, 4H, Ph-*H*), 7.11–7.14 (m, 2H, Th-*H*), 7.05–7.09 (m, 4H, Ph-*H*), 6.83–6.87 (m, 2H, Ph-*H*), 5.24 (s, 2H, N(*CH*)-*CH*N), 3.09 (s, 6H, N(CH₃)) ppm.

¹¹B-NMR (160MHz, C₆D₆): δ = –8.0 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 154.9, 148.5, 148.3 (C^q), 129.1, 128.0, 122.6, 122.5, 122.4, 121.4 (CH), 37.4 (CH₃) ppm.

Elementaranalyse berechnet für [C₂₁H₂₀BBr₂N₃S]: C 48.78, H 3.90, N 8.13, S 6.20%;
Gefunden: C 49.05, H 3.57, N 8.23, S 5.75%.

(IMe^{Me})BBr₂Th^{dpa} (48)



Eine Lösung von Th^{dpa}-BBr₂ (**40**) (200 mg, 475 μmol) in Hexan (8 mL) wurde bei –78 °C tropfenweise mit einer Lösung von IMe^{Me} (59.0 mg, 475 μmol) in Hexan (8 mL) versetzt und die fahlgelbe Suspension für weitere 16 h bei RT gerührt. Nach Filtration wurde der erhaltene Feststoff im HV getrocknet und anschließend mit Hexan (2 x 10 mL) gewaschen. Hiernach wurde (IMe^{Me})BBr₂Th^{dpa} (**48**) als beiger Feststoff erhalten (229 mg, 420 μmol, 88%).

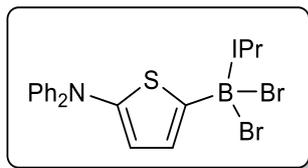
¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.66 (d, ³J = 3.6 Hz, 1H, Th-*H*), 7.21–7.25 (m, 4H, Ph-*H*), 7.06–7.11 (m, 4H, Ph-*H*), 6.84–6.89 (m, 2H, Ph-*H*), 6.77 (d, ³J = 3.6 Hz, 1H, Th-*H*), 3.09 (s, 6H, N(CH₃)), 0.94 (s, 6H, N(C-CH₃)) ppm.

¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆): δ = –7.35 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 154.8, 148.5, 148.3 (C^q), 132.7, 129.1, 129.1, 122.7, 122.7, 122.6, 122.5, 122.4 (CH), 33.5, 7.5 (CH₃) ppm.

Elementaranalyse berechnet für [C₂₃H₂₄BBr₂N₃S]: C 50.68, H 4.44, N 7.71, S 5.88%;
Gefunden: C 50.81, H 4.51, N 8.05, S 5.69%.

(IPr)BBr₂Th^{dpa} (49)



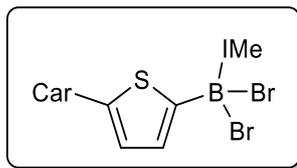
Eine Lösung von Th^{dpa}-BBr₂ (**40**) (100 mg, 238 μmol) in Benzol (3 mL) wurde mit einer Lösung von IPr (36.2 mg, 238 μmol) in Benzol (1 mL) versetzt und für 2 h bei RT gerührt. Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV und waschen des Rückstands mit Hexan (2 mL) lieferte (IPr)BBr₂Th^{dpa} (**49**) als farblosen Feststoff (110 mg, 192 μmol, 81%).

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 7.62 (d, ³J = 3.6 Hz, 1H, Th-*H*), 7.15–7.18 (m, 2H, Ph-*H*), 7.11–7.14 (m, 2H, Ph-*H*), 7.02–7.08 (m, 4H, Ph-*H*), 6.82–6.87 (m, 2H, Ph-*H*), 6.70 (d, ³J = 3.6 Hz, 1H, Th-*H*), 6.11 (s, 2H, NCH), 5.25 (sept, ³J = 6.6 Hz, 2H, NCH), 0.94 (d, ³J = 6.6 Hz, 12H, NCCH₃) ppm.

¹¹B-NMR (128 MHz, C₆D₆): δ = -7.4 ppm.

Elementaranalyse berechnet für [C₂₅H₂₈BBR₂N₃S]: C 52.38, H 4.92, N 7.33, S 5.59%;
Gefunden: C 52.12, H 5.07, N 7.22, S 4.97%.

(IMe)BBr₂Th^{car} (50)



Th^{car}-BBr₂ (**41**) (419 mg, 1.00 mmol) wurde in Hexan (12 mL) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ tropfenweise mit einer Lösung von IMe (96.0 mg, 1.00 mmol) in Hexan (1 mL) versetzt, wodurch eine fahlgelbe Suspension entstand. Nach 16 h bei RT wurde die Lösung abdekantiert, alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der resultierende Feststoff mit Hexan (2 x 5 mL) gewaschen, wodurch (IMe)BBr₂Th^{car} (**50**) als beiger Feststoff erhalten wurde (485 mg, 0.96 mmol, 96%).

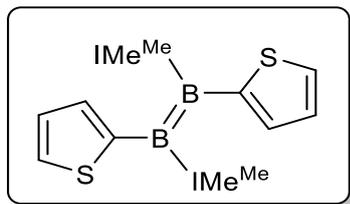
¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): $\delta = 8.10\text{--}8.14$ (m, 2H, Car-*H*), $7.50\text{--}7.54$ (m, 1H, Th-*H*, 2H, Car-*H*), $7.43\text{--}7.47$ (m, 2H, Car-*H*), $7.28\text{--}7.33$ (m, 2H, Car-*H*), 7.25 (d, $^3J = 3.6$ Hz, 1H, Th-*H*), 6.95 (s, 2H, N(*CH*)-(*CH*)N), 3.08 (s, 6H, N(*CH*₃)) ppm.

¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆): $\delta = -8.2$ (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): $\delta = 155.0, 142.2, 133.1$ (C^q), $126.3, 123.8, 123.6, 125.8, 120.8, 120.5, 110.6$ (CH), 38.9 (CH₃) ppm.

Elementaranalyse berechnet für [C₂₁H₁₈BBr₂N₃S]: C 48.97, H 3.52, N 8.16, S 6.23%;
Gefunden: C 48.92, H 3.50, N 7.98, S 5.82%.

[(IMe^{Me})BTh]₂ (51)



(IMe^{Me})BCl₂Th (**42**) (289 mg, 1.00 mmol) und KC₈ (284 mg, 2.10 mmol) wurden in Toluol (8 mL) über einen Zeitraum von 2 d bei RT gerührt. Filtration und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV lieferte [(IMe^{Me})BTh]₂ (**51**) als lilafarbenen Feststoff (78.2 mg, 179 µmol, 36%).

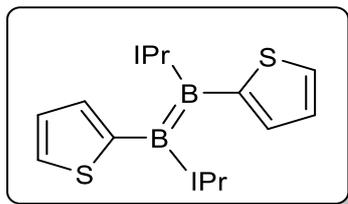
¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.15–7.17 (dd, Überlappend mit dem Lösungsmittel, 2H, Th-*H*), 7.13 (dd, ³*J* = 4.80 Hz, ⁴*J* = 0.95 Hz, 2H, Th-*H*), 6.50 (dd, ³*J* = 3.26 Hz, ⁴*J* = 0.95 Hz, 2H, Th-*H*), 3.58 (s, 12H, N(1,3)-CH₃), 1.50 (s, 12H, C(4,5)-CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆): δ = 22.1 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 171.4 (identifiziert mittels HMBC) (C^q), 128.6, 123.9, 122.8, 120.7 (CH), 33.1, 8.50 (CH₃) ppm.

LIFDI – MS (*m/z*) berechnet für [C₂₂H₃₀B₂N₄S₂]: 436.2093; Gefunden: 436.2090.

[(IPr)BTh]₂ (52)



(IPr)BCl₂Th (**43**) (31.7 mg, 100 μmol) und KC₈ (54.0 mg, 400 μmol) wurden in Toluol (1 mL) über einen Zeitraum von 6 d bei RT gerührt. Filtration und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV lieferte [(IPr)BTh]₂ (**52**) als lilafarbenen Feststoff (14.1 mg, 28.6 μmol, 57%).

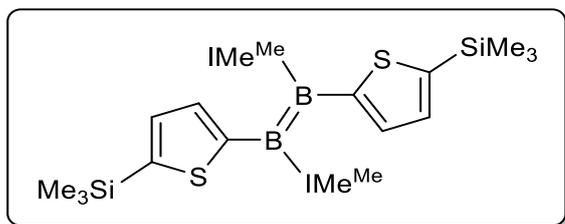
¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.03–7.05 (dd, ³J = 3.4 Hz, ³J = 4.8 Hz, 2H, Th-*H*), 6.97–6.99 (dd, ³J = 4.8 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 2H, Th-*H*), 6.52 (s, 4H, N-CH=CH-N), 6.18–6.19 (dd, ³J = 3.3 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 2H, Th-*H*), 5.62 (sept., ³J = 6.8 Hz, 4H, N-CH-CH₃), 1.18 (d, ³J = 6.8 Hz, 12H, N-CH-CH₃), 1.12 (d, ³J = 6.8 Hz, 12H, N-CH-CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆): δ = 20.2 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 172.2 (identifiziert mittels HMBC), 161.0 (identifiziert mittels HMBC) (C^q), 128.4, 127.6, 122.6, 119.6, 115.2, 49.9 (CH), 23.6, 22.5 (CH₃) ppm.

LIFDI – MS (*m/z*) berechnet für [C₂₆H₃₈B₂N₄]: 492.2719; Gefunden: 492.2707.

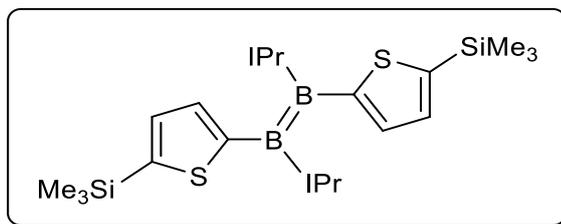
$[(\text{IMe}^{\text{Me}})\text{BTh}^{\text{tms}}]_2$ (**53**)



Eine Suspension von $(\text{IMe}^{\text{Me}})\text{BCl}_2\text{Th}^{\text{tms}}$ (**45**) (36.1 mg, 100 μmol) und KC_8 (40.8 mg, 300 μmol) in Benzol (0.6 mL) wurde für 10 h bei RT gerührt. Nach Filtration wurde die lilafarbene Lösung ^{11}B -NMR-spektroskopisch untersucht, wodurch die Gegenwart des Diborens **53** belegt werden konnte. Eine Isolierung als Reinstoff gelang jedoch nicht.

^{11}B -NMR (128 MHz, C_6H_6): $\delta = 20.9$ (s) ppm.

[(IPr)BTh^{tms}]₂ (54)



Eine Suspension von (IPr)BCl₂Th^{tms} (**46**) (1.50 g, 3.86 mmol) und KC₈ (3.00 g, 22.2 mmol) in Toluol (4 mL) wurde 60 h bei RT gerührt. Nach Filtration und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV konnte [(IPr)BTh^{tms}]₂ (**54**) als lilafarbener Feststoff erhalten werden (687 mg, 1.08 mmol, 56%).

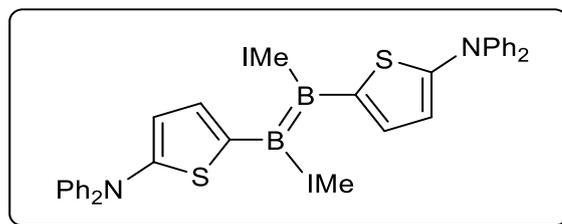
¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.25 (d, ³J = 3.34 Hz, 2H, Th-*H*), 6.54 (s, 4H, N-CH=CH-N), 6.21 (d, ³J = 3.34 Hz, 2H, Th-*H*), 5.51 (sept., ³J = 6.80 Hz, 4H, N-CH-CH₃), 1.17 (d, ³J = 6.80 Hz, 12H, N-CH-CH₃), 1.11 (d, ³J = 6.80 Hz, 12H, N-CH-CH₃), 0.35 (s, 18H, Si-(CH₃)₃) ppm.

¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆): δ = 20.7 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 172.2, 167.9 (C^q), 135.4 (CH), 131.0 (C^q), 124.2, 115.3 (CH), 49.9 (CH), 23.7, 22.5, 0.07 (CH₃) ppm.

APCI pos – MS (*m/z*) berechnet für [C₃₂H₅₄B₂N₄S₂Si₂]⁺: 636.3509; Gefunden: 636.3489.

[(IMe)BTh^{dpa}]₂ (55)



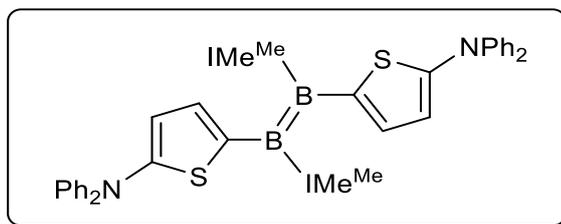
Eine Suspension von (IMe)BBr₂Th^{dpa} (**47**) (51.7 mg, 100 μ mol) und KC₈ (54.1 mg, 400 μ mol) in Benzol (3 mL) wurde 1 h bei RT gerührt. Nach Filtration und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wurde [(IMe)BTh^{dpa}]₂ (**55**) als lilafarbener Feststoff erhalten (28.0 mg, 39.2 μ mol, 78%).

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.31–7.35 (m, 8H, Ph-*H*), 7.05–7.09 (m, 4H, Ph-*H*), 6.79–6.83 (m, 4H, Ph-*H*), 6.77 (d, ³*J* = 3.5 Hz, 2H, Th-*H*), 6.05 (d, ³*J* = 3.5 Hz, 2H, Th-*H*), 5.94 (s, 4H, N(*CH*)-*CH*N), 3.43 (s, 12H, N(*CH*₃)) ppm.

¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆): δ = 22.5 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 172.0 (identifiziert mittels HMBC), 159.3 (identifiziert mittels HMBC) 149.3, 145.2 (C^q), 129.1, 125.1, 122.2, 122.1, 121.6, 119.5 (CH), 36.1 (CH₃) ppm.

$[(\text{IMe}^{\text{Me}})\text{BTh}^{\text{dpa}}]_2$ (**56**)

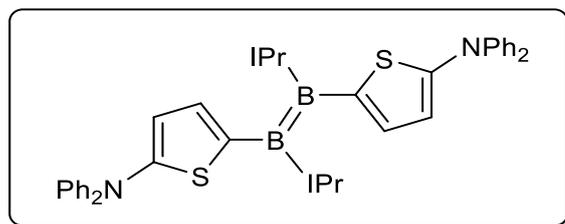


Eine Suspension von $(\text{IMe}^{\text{Me}})\text{BBr}_2\text{Th}^{\text{dpa}}$ (**48**) (200 mg, 367 μmol) und KC_8 (200 mg, 1.47 mmol) in C_6D_6 (2 mL) wurde für 3 h bei RT gerührt. Nach Filtration wurde die lilafarbene Lösung NMR-spektroskopisch untersucht, was die Gegenwart von $[(\text{IMe}^{\text{Me}})\text{BTh}^{\text{dpa}}]_2$ (**56**) belegt.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.31\text{--}7.36$ (m, 8H, Ph-*H*), $7.02\text{--}7.07$ (m, 8H, Ph-*H*), $6.76\text{--}6.82$ (m, 4H, Ph-*H*, und d, 2H, Th-*H*), 6.14 (d, $^3J = 3.6$ Hz, 2H, Th-*H*), 3.62 (s, 12H, N(CH_3)), 1.42 (s, 12H, N(C- CH_3)) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, C_6D_6): $\delta = 22.5$ (s) ppm.

[(IPr)BTh^{dpa}]₂ (57)



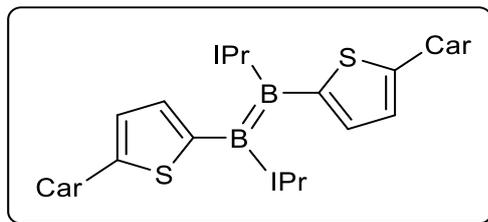
Eine Suspension von (IPr)BBr₂Th^{dpa} (**49**) (110 mg, 192 μmol) und KC₈ (114 mg, 832 μmol) in C₆D₆ (2 mL) wurde für 3 h bei RT gerührt. Nach Filtration wurde die lilafarbene Lösung NMR-Spektroskopisch untersucht, was die Gegenwart von [(IPr)BTh^{dpa}]₂ (**57**) belegt.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 7.30–7.35 (m, 8H, Ph-*H*), 7.03–7.09 (m, 8H, Ph-*H*), 6.77–6.83 (m, 4H, Ph-*H*), 6.69 (d, ³*J* = 3.6 Hz, 2H, Th-*H*), 6.37 (s, 4H, NCH), 5.91 (d, ³*J* = 3.6 Hz, 2H, Th-*H*), 5.57 (sept, ³*J* = 6.8 Hz, 4H, NCH), 1.19 (d, ³*J* = 6.6 Hz, 12H, NCCH₃), 1.11 (d, ³*J* = 6.6 Hz, 12H, NCCH₃) ppm.

¹¹B-NMR (128 MHz, C₆D₆): δ = 20.8 (s) ppm.

Elementaranalyse berechnet für [C₅₀H₅₆B₂N₆S₂]: C 72.64, H 6.83, N 10.16, S 7.76%;
Gefunden: C 71.79, H 6.23, N 10.42, S 7.07%.

[(I^{Me})BTh^{car}]₂ (58)



Eine Suspension von (I^{Me})BBr₂Th^{car} (**50**) (50.0 mg, 97.1 μmol) und KC₈ (50.0 mg, 370 μmol) in C₆D₆ (0.6 mL) wurde 1 h bei RT gerührt. Nach Filtration und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wurde [(I^{Me})BTh^{car}]₂ (**58**) als lilafarbener Feststoff erhalten (28.0 mg, 33.0 μmol, 68%).

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.99–8.02 (m, 4H, Car-*H*), 7.68–7.72 (m, 4H, Car-*H*), 7.38–7.34 (m, 4H, Car-*H*), 7.19–7.23 (m, 4H, Car-*H*), 6.96 (d, ³*J* = 3.5 Hz, 2H, Th-*H*), 6.16 (d, ³*J* = 3.5 Hz, 2H, Th-*H*), 5.96 (s, 4H, N(*CH*)-*CH*N), 3.48 (s, 12H, N(*CH*₃)) ppm.

¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆): δ = 22.2 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 172.0 (identifiziert mittels HMBC), 143.5, 143.2, 132.6 (C^q), 126.1, 126.0, 123.9, 120.5, 120.1, 119.7, 111.0 (CH), 36.0 (CH₃) ppm.

Elementaranalyse berechnet für [C₄₂H₃₆B₂N₆S₂]: C 71.00, H 5.11, N 11.83, S 9.02%;
Gefunden: C 70.78, H 5.05, N 12.31, S 6.57%.

VI Anhang

a) Quantenchemische Rechnungen

Die quantenchemischen Rechnungen wurden in Kooperation mit Dr. Mehmet Ali Celik, Prof. Dr. J. Oscar C. Jimenez-Halla und Dr. Marc-Andre Legare durchgeführt.

1 Rechnungen Kapitel 1

Rechnungen für **Kapitel 1** wurden von Dr. Mehmet Ali Celik angefertigt. Text und Bildmaterial dieses Kapitels wurde bereits in dieser Form unter folgender Adresse in der Supporting Information veröffentlicht:

http://onlinelibrary.wiley.com/store/10.1002/anie.201608429/asset/supinfo/anie201608429-sup-0001-misc_information.pdf?v=1&s=78a4f784c0e8f22a9ecba7c88fa7834dcfac8e24

(Link aufgerufen am 21.11.2017 11.23 Uhr)

The geometries have been optimized using M05-2X^[83] und B3LYP^[84] functionals in conjunction with def2-SVP^[85] basis set. The structures were characterized as minima by calculating the vibrational frequencies. The CN stretching modes of the complex were calculated using BP86^[84a, 86] functional in conjunction with def2-SVP.^[85] The UV spectrum of the complex was calculated at the CAM-B3LYP level^[87] using the def2-SVP basis set including the PCM^[88] solvent model. The calculations were performed with the Gaussian 09, Revision E.01 program package.^[89]

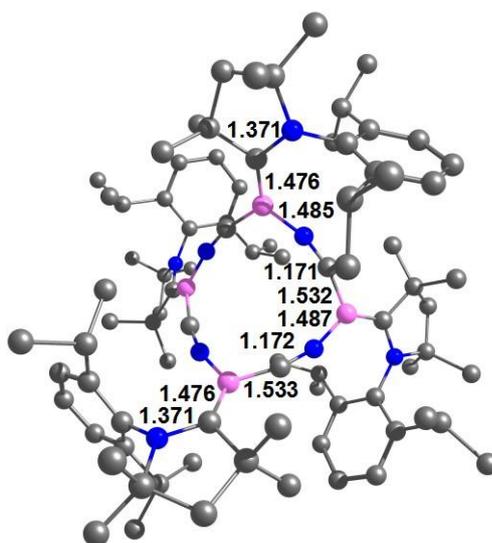


Figure 4. Optimized geometry of **3** at M05-2X/def2-SVP level.

Table 1. TD-DFT computed transitions for **3**.

$\lambda=386.4$ (f: 0.9084)			$\lambda=382.0$ (f: 1.0125)			$\lambda=367.9$ (f: 0.7644)		
		weight			weight			weight
HOMO-3	LUMO+2	2.2	HOMO-2	LUMO	6.4	HOMO-3	LUMO	30.2
HOMO-2	LUMO	5.2	HOMO-2	LUMO+1	28.6	HOMO-2	LUMO+2	3.1
HOMO-2	LUMO+1	16.7	HOMO-1	LUMO	3.4	HOMO-2	LUMO+3	3.5
HOMO-1	LUMO	6.7	HOMO-1	LUMO+1	20.5	HOMO-2	LUMO+4	2
HOMO-1	LUMO+1	29.3	HOMO	LUMO+2	3.6	HOMO-2	LUMO+12	3.8
HOMO	LUMO+2	28.4	HOMO	LUMO+3	24.1	HOMO-2	LUMO+13	6
HOMO	LUMO+11	3.5	HOMO	LUMO+4	2.2	HOMO-1	LUMO+3	3.6
			HOMO	LUMO+10	2.5	HOMO-1	LUMO+12	6.1
						HOMO-1	LUMO+13	2.5
						HOMO	LUMO+12	31.2

Table 2. Calculated C≡N stretching mode of the complex BP86/def2-SVP.

ν (C≡N) of the complex (cm ⁻¹)	Intensity (KM/Mole)
1997	138.79
2036	256.30
2039	240.85
2072	0.02
ν (C≡N) of free CN ⁻	
2084	4.39

2 Rechnungen Kapitel 3

Rechnungen für **Kapitel 3** wurden von Dr. Mehmet Ali Celik angefertigt. Der Textabschnitt dieses Kapitels wurde bereits in dieser Form unter folgender Adresse in der Supporting Information veröffentlicht:

http://onlinelibrary.wiley.com/store/10.1002/anie.201705561/asset/supinfo/anie201705561-sup-0001-misc_information.pdf?v=1&s=3629ede05c9844e9ce2f13b8d1d357cea24d43c2

(Link aufgerufen am 21.11.2017 11.31 Uhr)

Geometry optimization of the complexes without symmetry constraints were carried out at the BP86 level^[84a, 86] using the basis set def2-SVP.^[85] The structures were characterized as minima by frequency calculation. The charge analyses were performed using NBO methods^[90] at the BP86/def2-SVP level. Calculations were carried out using Gaussian 09, Revision D.01.^[89]

3 Rechnungen Kapitel 4

Rechnungen für **Kapitel 4** wurden von Prof. Dr. J. Oscar C. Jimenez-Halla angefertigt. Text und Bildmaterial dieses Kapitels wurde bereits in dieser Form unter folgender Adresse in der Supporting Information veröffentlicht:

<http://www.rsc.org/suppdata/c7/sc/c7sc03193a/c7sc03193a1.pdf>

(Link aufgerufen am 21.11.2017 11.29 Uhr)

All the static DFT calculations were performed with the Gaussian 09 set of programs^[91] by using a two-layer ONIOM scheme developed by Morokuma and coworkers.^[92] Within this scheme, the dip and methyl substituents on the cAAC^{Me} ligands and the tetramethylene fragment of THF molecules were set as a part of the low layer. For the high layer, the meta-GGA M06-2X density-functional from Zhao and Truhlar,^[93] which empirically reproduces very well the dispersion effects, was used. The electronic configurations of the molecular systems in this layer were described with a split-valence basis set of triple- ζ quality with one polarization function and a set of diffuse functions, 6-311+G(d), for all the atoms. For the low layer, the semi-empirical method PM6 was employed.^[94] Geometry optimizations were carried out without symmetry constraints, and the stationary points were characterized by analytical frequency calculations. The PM6 charges were utilized for the QM part on the model system (embedcharge keyword in Gaussian09). The universal solvation model (SMD).^[95] based on the charge density of a solute molecule interacting with a continuum dielectric of the solvent, was also used in the geometry optimizations to model the solvent effects. Tetrahydrofuran was set up as the solvent. The reported Gibbs free energies in this work include zero-point energy, thermal and entropic corrections evaluated at 298 K and 1 atm in the gas phase.

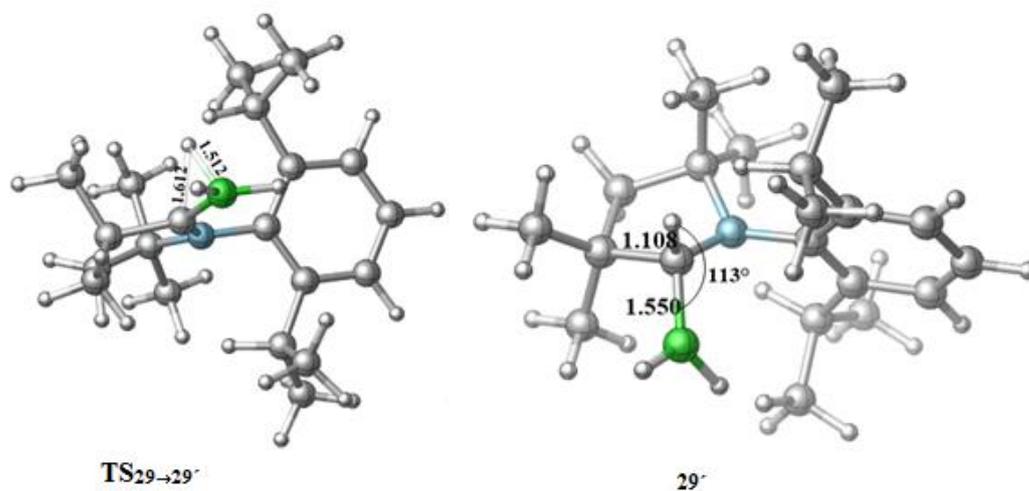


Figure 5. Optimized geometries of the transition state from **29** to its tautomer **29'** and of **29'** itself calculated at the SMD(thf):ONIOM(M06-2X/6-311+G(d):PM6) level. Selected bond distances are in Å.

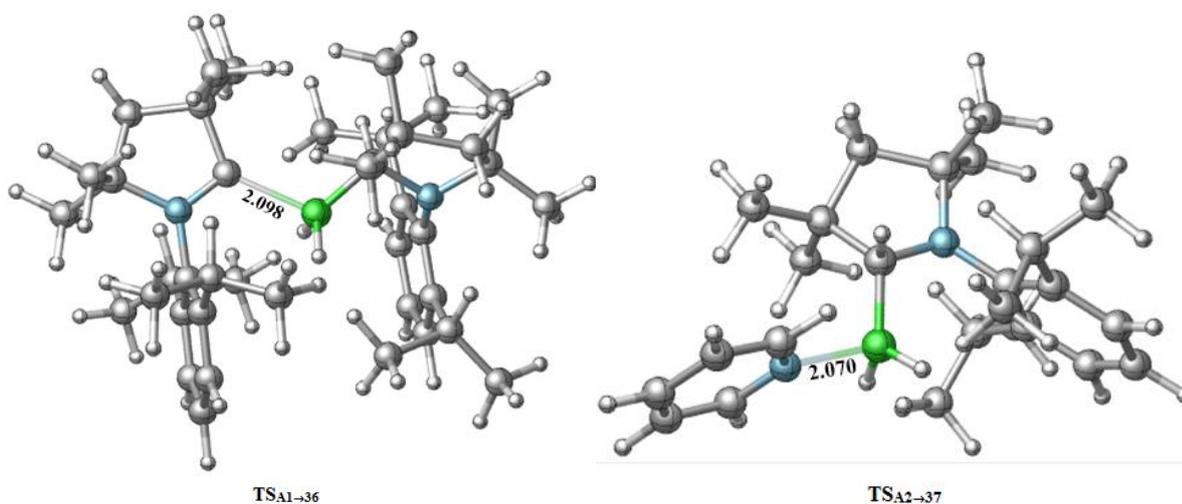


Figure 6. Optimized geometries of the transition states found in the reaction mechanisms calculated at the SMD(thf):ONIOM(M06-2X/6-311+G(d):PM6) level. Selected bond distances are in Å.

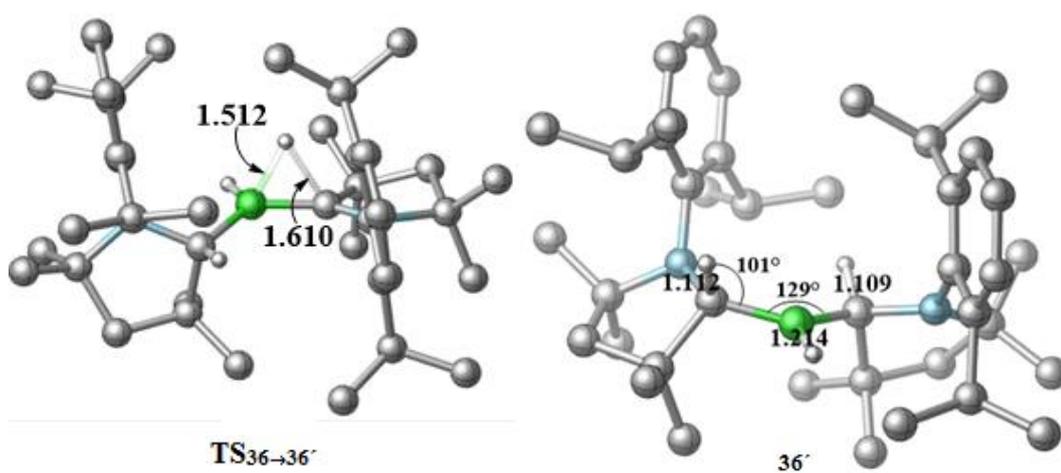


Figure 7. Optimized geometries of the transition state from **36** to its tautomer **36'** and of **36'** itself calculated at the SMD(thf):ONIOM(M06-2X/6-311+G(d):PM6) level. Selected bond distances are in Å.

b) Festkörper IR-Spektroskopie

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen wurden in Kooperation mit Prof. Dr. Maik Finze und Dr. Michael Hailmann durchgeführt. Das Bildmaterial dieses Kapitels wurde bereits in dieser Form unter folgender Adresse in der Supporting Information veröffentlicht:

http://onlinelibrary.wiley.com/store/10.1002/anie.201608429/asset/supinfo/anie201608429-sup-0001-misc_information.pdf?v=1&s=78a4f784c0e8f22a9ecba7c88fa7834dcfac8e24

(Link aufgerufen am 21.11.2017 11.23 Uhr)

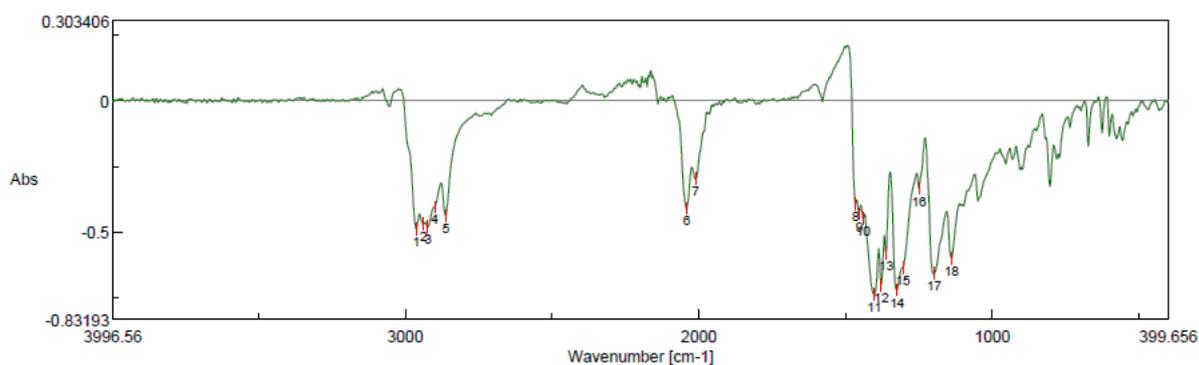


Abbildung 56. Festkörper IR-Spektrum von **3**.

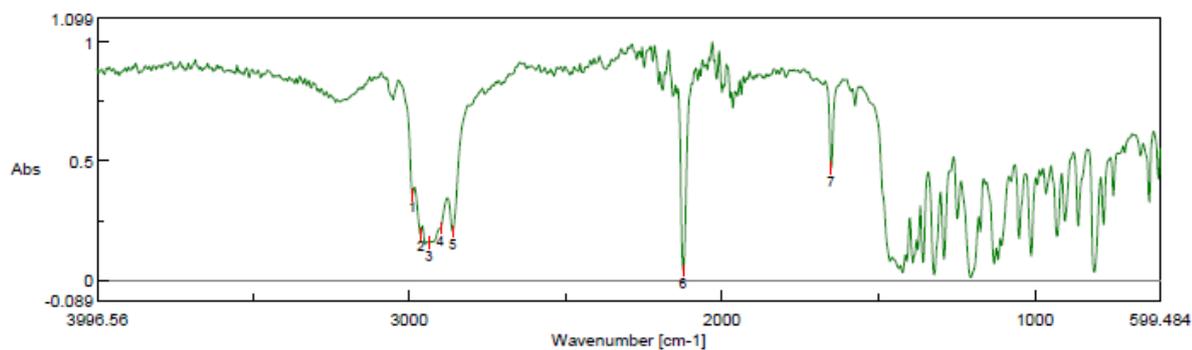


Abbildung 57. Festkörper IR-Spektrum von **5**.

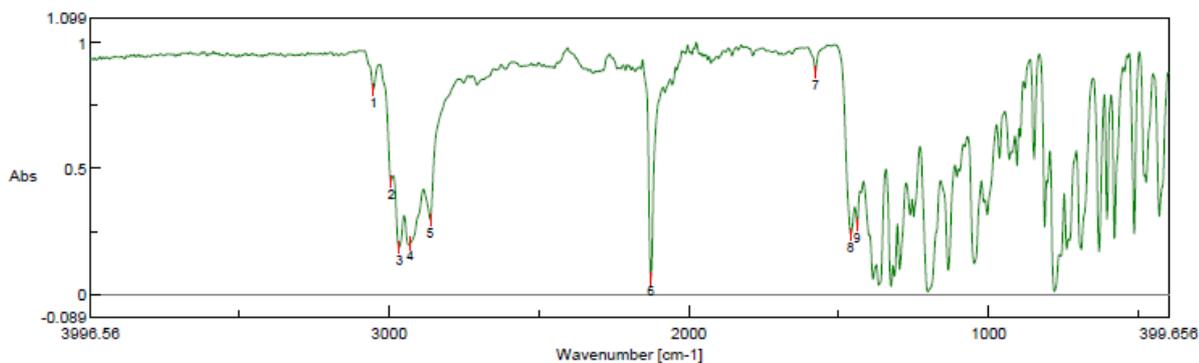


Abbildung 58. Festkörper IR-Spektrum von **6**.

c) UV-vis-Spektroskopie

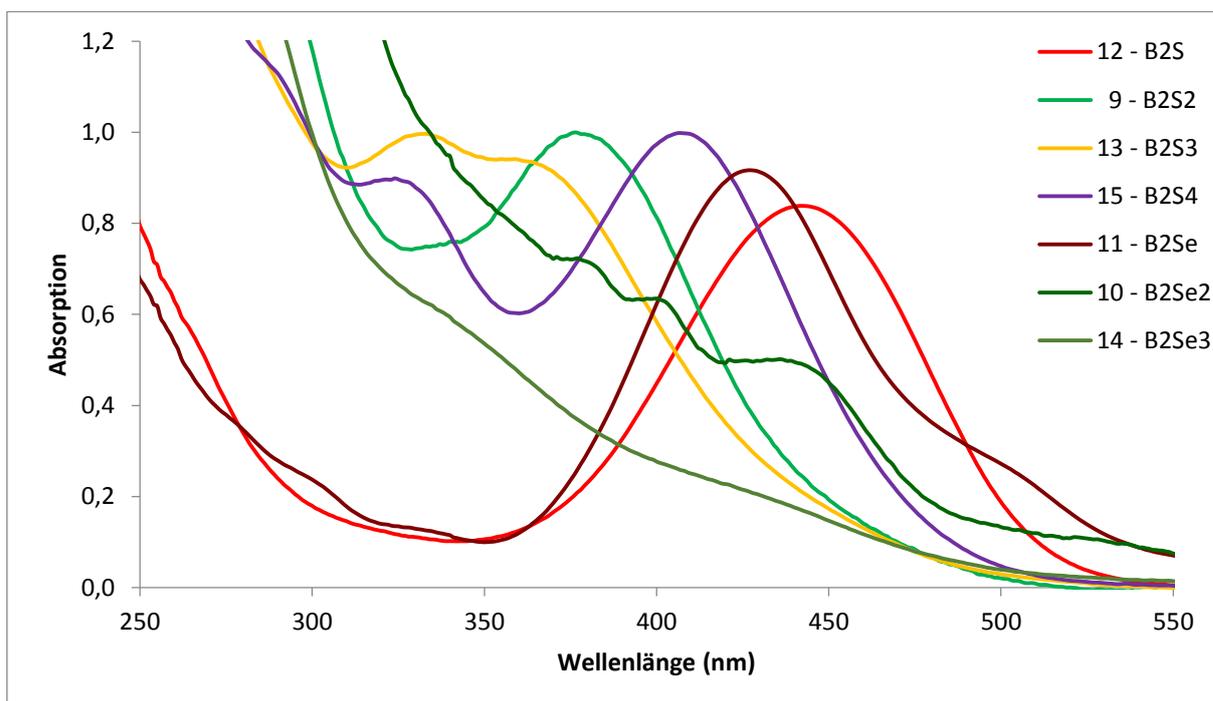


Abbildung 59. UV-vis-Spektren der isolierten B₂E_n-Heterocyclen: E = S, n = 1 (**12**: $\lambda_{\max} = 442$), n = 2 (**9**: $\lambda_{\max} = 376$ nm), 3 (**13**: $\lambda_{\max} = 359, 333$ nm), 4 (**15**: $\lambda_{\max} = 407, 324$ nm); E = Se, n = 1 (**11**: $\lambda_{\max} = 427$ nm), n = 2 (**10**: $\lambda_{\max} = 436, 400, 376$ nm), n = 3 (**14**).

d) Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung

Tabelle 11: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **1**, **2** und **3**.

Verbindung	1	2	3
Empirische Formel	C ₂₁ H ₃₃ BN ₂	C ₂₁ H ₃₁ BBr ₂ N ₂	C ₈₄ H ₁₂₄ B ₄ N ₈ , 2,5 C ₆ H ₆
Molekulargewicht [g·mol⁻¹]	324.30	482.11	1484.51
Temperatur [K]	103(2)	103(2)	100(2)
Strahlung, 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>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zellparameter			
<i>a</i> [Å]	10.6497(7)	9.3205(11)	15.4112(10)
<i>b</i> [Å]	9.0212(5)	16.2050(18)	27.1790(15)
<i>c</i> [Å]	21.2033(15)	14.6813(15)	22.0931(12)
<i>α</i> [°]	90.00	90.00	90.00
<i>β</i> [°]	103.970(4)	93.584(6)	94.951(2)
<i>γ</i> [°]	90.00	90.00	90.00
Volumen [Å³]	1976.8(2)	2213.1(4)	9219.4(9)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte [mg·m⁻³]	1.090	1.447	1.069
Absorptionskoeffizient [mm⁻¹]	0.062	3.670	0.061
F(000)	712	984	3236
Beugungsbereich	1.971 bis 26.94°	1.874 bis 27.10°	1.722 bis 27.103°
Gemessene Reflexe	15962	4862	86711
Unabhängige Reflexe	4296	4862	20332
Min. / Max. Transmission	0.3404/0.7455	0.298/0.688	0.5833/0.7456
Daten / Parameter / Einschränkungen	4296 / 213 / 0	4862 / 244 / 12	20332 / 1314 / 1274
GOF (Goodness of fit) von F²	0.991	1.041	1.014
R-Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0625, wR ² = 0.1299	R ₁ = 0.0631, wR ² = 0.1284	R ₁ = 0.0479, wR ² = 0.1082
R-Werte (gesamter Datensatz)	R ₁ = 0.1493, wR ² = 0.1634	R ₁ = 0.1026, wR ² = 0.1515	R ₁ = 0.0709, wR ² = 0.1199
Max. / Min. Restelektronendichte [e·Å⁻³]	0.322 / -0.304	1.231 / -0.895	0.505 / -0.226

Tabelle 12: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **4**, **5** und **6**.

Verbindung	4	5	6
Empirische Formel	C ₂₃ H ₃₁ BN ₄	C ₂₈ H ₄₃ BN ₄	C ₂₇ H ₄₆ BN ₂ P
Molekulargewicht [g·mol⁻¹]	374.33	446.47	440.44
Temperatur [K]	103(2)	103(2)	103(2)
Strahlung, 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>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Zellparameter			
<i>a</i> [Å]	16.491(2)	30.491(2)	19.1502(7)
<i>b</i> [Å]	8.9499(11)	12.2465(8)	15.1666(6)
<i>c</i> [Å]	16.735(2)	15.3234(10)	19.1597(7)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	118.472(2)	114.571(2)	100.3050(10)
γ [°]	90.00	90.00	90.00
Volumen [Å³]	2171.2(5)	5203.7(6)	5475.0(4)
Z	4	8	8
Berechnete Dichte [mg·m⁻³]	1.145	1.140	1.069
Absorptionskoeffizient [mm⁻¹]	0.068	0.067	0.116
F(000)	808	1952	1936
Beugungsbereich	2.397 bis 27.099°	1.469 bis 28.433°	1.723 bis 27.103°
Gemessene Reflexe	18296	73581	12075
Unabhängige Reflexe	4800	6554	12075
Min. / Max. Transmission	0.5851/0.7456	0.5929/0.7457	0.5961/0.7455
Daten / Parameter / Einschränkungen	4800 / 261 / 9	6554 / 310 / 0	12075 / 582 / 0
GOF (Goodness of fit) von F²	1.015	1.029	1.067
R-Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0512, wR ² = 0.1161	R ₁ = 0.0390, wR ² = 0.1017	R ₁ = 0.0599, wR ² = 0.1311
R-Werte (gesamter Datensatz)	R ₁ = 0.0805, wR ² = 0.1323	R ₁ = 0.0471, wR ² = 0.1090	R ₁ = 0.1102, wR ² = 0.1584
Max. / Min. Restelektronendichte [e·Å⁻³]	0.526 / -0.261	0.409 / -0.200	0.829 / -0.586

Tabelle 13: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **8**, **9** und **10**.

Verbindung	8	9	10
Empirische Formel	C ₅₀ H ₇₀ B ₂ N ₄ O	C ₄₂ H ₆₂ B ₂ N ₄ S ₂ , (C ₆ H ₆)	C ₄₂ H ₆₂ B ₂ N ₄ Se ₂ , (C ₆ H ₆)
Molekulargewicht [g·mol⁻¹]	764.76	786.80	880.60
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Tetragonal	Triclinic	Triclinic
Raumgruppe	<i>I</i> 4 ₁ / <i>a</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Zellparameter			
<i>a</i> [Å]	31.2444(13)	8.8508(9)	8.8289(11)
<i>b</i> [Å]	31.2444(13)	8.8654(8)	8.8405(16)
<i>c</i> [Å]	18.7887(10)	14.6186(15)	14.667(3)
<i>α</i> [°]	90	75.639(3)	85.939(13)
<i>β</i> [°]	90	86.110(3)	75.916(10)
<i>γ</i> [°]	90	80.401(3)	79.987(10)
Volumen [Å³]	18341.8(18)	1095.24(19)	1093.0(3)
Z	16	1	1
Berechnete Dichte [mg·m⁻³]	1.108	1.193	1.219
Absorptionskoeffizient [mm⁻¹]	0.065	0.160	1.723
F(000)	6656	426	420
Beugungsbereich	1.816 bis 27.207°	1.438 bis 27.102°	1.432 bis 27.876°
Gemessene Reflexe	178565	17332	16496
Unabhängige Reflexe	10208	4811	5214
Min. / Max. Transmission	0.6645/0.7455	0.6030/0.7456	0.6030/0.7456
Daten / Parameter / Einschränkungen	10208 / 664 / 446	4811 / 261 / 0	5214 / 261 / 0
GOF (Goodness of fit) von F²	1.031	1.057	0.998
R-Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0540, wR ² = 0.1022	R ₁ = 0.0605, wR ² = 0.1429	R ₁ = 0.0536, wR ² = 0.0969
R-Werte (gesamter Datensatz)	R ₁ = 0.1043, wR ² = 0.1215	R ₁ = 0.0847, wR ² = 0.1595	R ₁ = 0.0896, wR ² = 0.1099
Max. / Min. Restelektronendichte [e·Å⁻³]	0.244 / -0.243	1.250 / -0.560	0.577 / -0.755

Tabelle 14: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **11**, **12** und **13**.

Verbindung	11	12	13
Empirische Formel	C ₄₂ H ₆₂ B ₂ N ₄ Se	C ₂₃ H ₃₇ BN ₂ Se ₂	C ₄₂ H ₆₂ B ₂ N ₄ S ₃ , 2 (C ₄ H ₈ O)
Molekulargewicht [g·mol⁻¹]	723.53	510.27	884.96
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Orthorombic	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P bca</i>	<i>P 2₁/c</i>	<i>C 2/c</i>
Zellparameter			
<i>a</i> [Å]	17.9979(9)	17.551(6)	15.945(3)
<i>b</i> [Å]	16.8362(7)	15.552(5)	17.530(4)
<i>c</i> [Å]	28.4040(13)	17.729(6)	17.924(3)
<i>α</i> [°]	90	90	90
<i>β</i> [°]	90	93.183(8)	102.905(4)
<i>γ</i> [°]	90	90	90
Volumen [Å³]	8606.9(7)	4832(3)	4883.6(16)
Z	8	8	4
Berechnete Dichte [mg·m⁻³]	1.117	1.403	1.204
Absorptionskoeffizient [mm⁻¹]	0.904	3.072	0.195
F(000)	3088	2096	1920
Beugungsbereich	1.805 bis 26.383°	2.130 bis 26.370°	1.751 bis 26.370°
Gemessene Reflexe	163924	32869	18447
Unabhängige Reflexe	8789	9859	4997
Min. / Max. Transmission	0.6450/0.7454	0.5286/0.7454	0.3498/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	8789 / 1083 / 2994	9859 / 633 / 210	4997 / 284 / 0
GOF (Goodness of fit) von F²	1.093	0.970	0.985
R-Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0660, wR ² = 0.1217	R ₁ = 0.0694, wR ² = 0.1626	R ₁ = 0.0738, wR ² = 0.1255
R-Werte (gesamter Datensatz)	R ₁ = 0.1080, wR ² = 0.1373	R ₁ = 0.2188, wR ² = 0.2245	R ₁ = 0.1619, wR ² = 0.1523
Max. / Min. Restelektronendichte [e·Å⁻³]	0.549 / -0.461	0.687 / -0.688	0.406 / -0.451

Tabelle 15: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **14**, **15** und **16**.

Verbindung	14	15	16
Empirische Formel	C ₄₂ H ₆₂ B ₂ N ₄ Se ₃ , 2 (C ₄ H ₈ O)	C ₄₂ H ₆₂ B ₂ N ₄ S ₄ , 3 (C ₄ H ₈ O)	C ₃₃ H ₄₁ BN ₂ Se ₂ , C ₄ H ₈ O
Molekulargewicht [g·mol⁻¹]	1025.66	989.12	706.51
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	103(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Orthorombic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> <i>bca</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Zellparameter			
<i>a</i> [Å]	16.059(3)	16.39(3)	10.784(4)
<i>b</i> [Å]	17.563(3)	17.61(3)	16.852(5)
<i>c</i> [Å]	17.928(3)	38.28(7)	19.026(6)
α [°]	90	90	90.00
β [°]	103.042(5)	90	91.03(3)
γ [°]	90	90	90.00
Volumen [Å³]	4926.3(15)	11049(34)	3457.4(19)
Z	4	8	4
Berechnete Dichte [mg·m⁻³]	1.383	1.189	1.357
Absorptionskoeffizient [mm⁻¹]	2.282	0.217	2.170
F(000)	2136	4288	1464
Beugungsbereich	1.743 bis 27.100°	1.636 bis 24.713°	2.417 bis 26.372°
Gemessene Reflexe	37199	52737	25978
Unabhängige Reflexe	5443	9390	7047
Min. / Max. Transmission	0.5834/0.7455	0.561/0.958	0.5928/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	5443 / 284 / 18	9390 / 621 / 444	7047 / 396 / 0
GOF (Goodness of fit) von F²	1.073	1.036	0.956
R-Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0574, wR ² = 0.0891	R ₁ = 0.2150, wR ² = 0.4095	R ₁ = 0.0648, wR ² = 0.1155
R-Werte (gesamter Datensatz)	R ₁ = 0.1018, wR ² = 0.1007	R ₁ = 0.4879, wR ² = 0.5370	R ₁ = 0.1634, wR ² = 0.1440
Max. / Min. Restelektronendichte [e·Å⁻³]	1.575 / -1.112	0.860 / -0.533	0.684 / -0.896

Tabelle 16: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **17**, **18** und **19**.

Verbindung	17	18	19
Empirische Formel	C ₂₃ H ₃₇ BN ₂ Se ₂	C ₃₃ H ₄₁ BN ₂ S ₂ , (C ₄ H ₈ O)	C ₅₈ H ₉₆ B ₂ Li ₂ N ₄ O ₄
Molekulargewicht [g·mol⁻¹]	510.27	612.71	948.89
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	103(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Zellparameter			
<i>a</i> [Å]	17.551(6)	10.672(2)	10.864(3)
<i>b</i> [Å]	15.552(5)	16.818(4)	11.567(3)
<i>c</i> [Å]	17.729(6)	18.902(5)	12.169(3)
α [°]	90.00	90	93.094(8)
β [°]	93.183(8)	91.75(3)	98.778(8)
γ [°]	90.00	90	103.999(7)
Volumen [Å³]	4832(3)	3390.8(13)	1459.7(7)
Z	8	4	1
Berechnete Dichte [mg·m⁻³]	1.403	1.200	1.079
Absorptionskoeffizient [mm⁻¹]	3.072	0.189	0.065
F(000)	2096	1320	520
Beugungsbereich	2.130 bis 26.370°	1.621 bis 26.405°	1.701 bis 25.263°
Gemessene Reflexe	32869	74082	28348
Unabhängige Reflexe	9859	6933	5234
Min. / Max. Transmission	0.5286/0.7454	0.6871/0.7399	0.6291/0.7452
Daten / Parameter / Einschränkungen	9859 / 633 / 210	6933 / 426 / 0	5234 / 328 / 0
GOF (Goodness of fit) von F²	0.970	1.022	1.043
R-Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0688, wR ² = 0.1606	R ₁ = 0.0352, wR ² = 0.0865	R ₁ = 0.0615, wR ² = 0.1509
R-Werte (gesamter Datensatz)	R ₁ = 0.2183, wR ² = 0.2220	R ₁ = 0.0423, wR ² = 0.0917	R ₁ = 0.0907, wR ² = 0.1641
Max. / Min. Restelektronendichte [e·Å⁻³]	0.687 / -0.688	0.336 / -0.274	0.510 / -0.337

Tabelle 17: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **20**, **21** und **22**.

Verbindung	20	21	22
Empirische Formel	C ₃₉ H ₄₇ AuBN ₂ P, CH ₂ Cl ₂	C ₃₆ H ₄₇ BGeN ₂	C ₂₄ H ₄₁ BN ₂ Sn, 0.5 C ₆ H ₆
Molekulargewicht [g·mol⁻¹]	867.46	591.15	526.14
Temperatur [K]	100(2)	296(2)	296(2)
Strahlung, 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>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Zellparameter			
<i>a</i> [Å]	14.1199(6)	10.3898(9)	32.06(2)
<i>b</i> [Å]	14.3342(6)	15.0124(12)	10.110(7)
<i>c</i> [Å]	20.0372(9)	22.795(2)	17.210(13)
<i>α</i> [°]	90.00	90.00	90.00
<i>β</i> [°]	107.5970(10)	100.673(5)	96.76(3)
<i>γ</i> [°]	90.00	90.00	90.00
Volumen [Å³]	3865.7(3)	3494.0(5)	5539(7)
<i>Z</i>	4	4	8
Berechnete Dichte [mg·m⁻³]	1.490	1.124	1.262
Absorptionskoeffizient [mm⁻¹]	4.015	0.901	0.938
F(000)	1744	1256	2200
Beugungsbereich	2.076 bis 27.102°	1.633 bis 27.262°	2.114 bis 26.409°
Gemessene Reflexe	124849	60669	58503
Unabhängige Reflexe	8541	7766	5628
Min. / Max. Transmission	0.5606/0.7458	0.4461/0.7455	0.6300/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	8541 / 436 / 0	7766 / 400 / 0	8541 / 436 / 0
GOF (Goodness of fit) von F²	1.250	1.010	1.156
R-Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0212, wR ² = 0.0524	R ₁ = 0.0482, wR ² = 0.0824	R ₁ = 0.0259, wR ² = 0.0712
R-Werte (gesamter Datensatz)	R ₁ = 0.0301, wR ² = 0.0636	R ₁ = 0.0976, wR ² = 0.0989	R ₁ = 0.0283, wR ² = 0.0804
Max. / Min. Restelektronendichte [e·Å⁻³]	0.665 / -1.409	0.783 / -1.137	2.103 / -1.181

Tabelle 18: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **23**, **24** und **26**.

Verbindung	23	24	26
Empirische Formel	C ₃₉ H ₄₇ BN ₂ Sn, 2 C ₆ H ₆	C ₃₉ H ₄₇ BN ₂ Pb, C ₇ H ₈	C ₃₉ H ₄₇ BN ₂ Si
Molekulargewicht [g·mol⁻¹]	829.52	853.92	582.68
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	296(2)
Strahlung, 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>n</i>
Zellparameter			
<i>a</i> [Å]	11.964(2)	13.089(2)	8.870(2)
<i>b</i> [Å]	23.617(4)	14.968(3)	16.353(2)
<i>c</i> [Å]	16.432(3)	21.242(4)	23.046(4)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	108.143(4)	107.069(7)	90.89(3)
γ [°]	90.00	90.00	90.00
Volumen [Å³]	5539(7)	3978.3(12)	3342.2(11)
<i>Z</i>	4	4	4
Berechnete Dichte [mg·m⁻³]	1.249	1.426	1.158
Absorptionskoeffizient [mm⁻¹]	0.615	4.274	0.100
F(000)	1736	1728	1256
Beugungsbereich	1.563 bis 27.189°	1.690 bis 24.710°	1.527 bis 26.419°
Gemessene Reflexe	38165	35240	29974
Unabhängige Reflexe	9735	6786	6832
Min. / Max. Transmission	0.4667/0.7455	0.4125/0.7455	0.6282/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	9735 / 508 / 0	6786 / 468 / 275	6832 / 399 / 0
GOF (Goodness of fit) von F²	1.091	0.986	1.033
R-Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0438, wR ² = 0.0992	R ₁ = 0.0860, wR ² = 0.1296	R ₁ = 0.0392, wR ² = 0.0959
R-Werte (gesamter Datensatz)	R ₁ = 0.0764, wR ² = 0.1226	R ₁ = 0.2114, wR ² = 0.1613	R ₁ = 0.0498, wR ² = 0.1024
Max. / Min. Restelektronendichte [e·Å⁻³]	0.933 / -1.165	3.728 / -2.758	0.377 / -0.336

Tabelle 19: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **27**, **29** und **30**.

Verbindung	27	29	30
Empirische Formel	C ₂₄ H ₄₁ BN ₂ Si	C ₂₀ H ₃₄ BN	C ₂₉ H ₅₃ BLiNO
Molekulargewicht [g·mol⁻¹]	396.49	299.29	449.47
Temperatur [K]	100(2)	103(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Zellparameter			
<i>a</i> [Å]	29.5154(18)	9.4869(7)	9.633(2)
<i>b</i> [Å]	10.0637(5)	16.4069(12)	31.696(7)
<i>c</i> [Å]	18.0066(10)	12.2003(8)	10.432(2)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	113.163(2)	93.931(2)	115.215(6)
γ [°]	90.00	90.00	90.00
Volumen [Å³]	4917.4(5)	1894.5(2)	2881.6(11)
Z	8	4	4
Berechnete Dichte [mg·m⁻³]	1.071	1.049	1.036
Absorptionskoeffizient [mm⁻¹]	0.107	0.059	0.059
F(000)	1744	664	1000
Beugungsbereich	1.501 bis 27.100°	2.083 bis 27.972°	2.251 bis 27.215°
Gemessene Reflexe	32107	42434	69291
Unabhängige Reflexe	5413	4532	6413
Min. / Max. Transmission	0.5919/0.7455	0.5751/0.7456	0.6856/0.7455
Daten / Parameter / Einschränkungen	5413 / 268 / 0	4532 / 219 / 0	6413 / 317 / 0
GOF (Goodness of fit) von F²	1.033	1.027	1.121
R-Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0455, wR ² = 0.1131	R ₁ = 0.0411, wR ² = 0.1054	R ₁ = 0.0568, wR ² = 0.1363
R-Werte (gesamter Datensatz)	R ₁ = 0.0560, wR ² = 0.1200	R ₁ = 0.0481, wR ² = 0.1110	R ₁ = 0.0720, wR ² = 0.1432
Max. / Min. Restelektronendichte [e·Å⁻³]	0.459 / -0.257	0.361 / -0.202	0.211 / -0.379

Tabelle 20: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **31**, **32** und **35**.

Verbindung	31	32	35
Empirische Formel	C ₂₅ H ₄₄ BN	C ₄₀ H ₆₃ BLiNO ₃	C ₂₉ H ₄₄ BN
Molekulargewicht [g·mol⁻¹]	369.42	623.70	417.46
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Orthorhombic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> <i>bca</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Zellparameter			
<i>a</i> [Å]	15.4830(17)	17.9286(9)	13.724(3)
<i>b</i> [Å]	9.8194(10)	17.5371(9)	16.513(3)
<i>c</i> [Å]	16.6483(19)	24.5618(13)	23.647(5)
α [°]	90.00	90.00	90.00(3)
β [°]	105.121(4)	90	105.61(3)
γ [°]	90.00	90.00	90.00(3)
Volumen [Å³]	2443.5(5)	7722.6(7)	5161(2)
Z	4	12	8
Berechnete Dichte [mg·m⁻³]	1.004	1.073	1.075
Absorptionskoeffizient [mm⁻¹]	0.056	0.065	0.060
F(000)	824	2736	1840
Beugungsbereich	2.431 bis 27.090°	2.322 bis 27.215°	1.988 bis 27.907°
Gemessene Reflexe	52145	96646	124895
Unabhängige Reflexe	5369	8557	12282
Min. / Max. Transmission	0.6595/0.7455	0.7003/0.7455	0.6397/0.7456
Daten / Parameter / Einschränkungen	5369 / 263 / 0	8557 / 580 / 529	12282 / 647 / 118
GOF (Goodness of fit) von F²	1.030	1.017	1.041
R-Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0469, wR ² = 0.0969	R ₁ = 0.0531, wR ² = 0.1133	R ₁ = 0.0663, wR ² = 0.1613
R-Werte (gesamter Datensatz)	R ₁ = 0.0762, wR ² = 0.1100	R ₁ = 0.0818, wR ² = 0.1275	R ₁ = 0.1054, wR ² = 0.1884
Max. / Min. Restelektronendichte [e·Å⁻³]	0.493 / -0.186	0.309 / -0.299	0.538 / -0.362

Tabelle 21: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **36**, **37** und **42**.

Verbindung	36	37	42
Empirische Formel	C ₄₀ H ₆₅ BN ₂ , 0.5 CH ₂ Cl ₂	C ₂₅ H ₃₉ BN ₂	C ₁₁ H ₁₅ BCl ₂ N ₂ S
Molekulargewicht [g·mol⁻¹]	627.21	378.39	289.02
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	103(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Triclinic	Orthorhombic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P bca</i>	<i>C c</i>
Zellparameter			
<i>a</i> [Å]	9.0886(6)	15.5756(10)	13.6378(12)
<i>b</i> [Å]	11.7351(10)	16.3913(10)	8.4427(7)
<i>c</i> [Å]	18.4941(15)	18.0729(11)	11.9700(9)
α [°]	82.046(4)	90.00	90.00
β [°]	75.867(2)	90.00	91.602(7)
γ [°]	89.921(3)	90.00	90.00
Volumen [Å³]	1893.3(3)	4614.1(5)	1377.7(2)
<i>Z</i>	2	8	4
Berechnete Dichte [mg·m⁻³]	1.100	1.089	1.393
Absorptionskoeffizient [mm⁻¹]	0.130	0.062	0.601
F(000)	690	1664	600
Beugungsbereich	2.228 bis 27.153°	2.127 bis 27.133°	2.838 bis 27.878°
Gemessene Reflexe	32370	32408	4668
Unabhängige Reflexe	8312	5097	2513
Min. / Max. Transmission	0.3590/0.7455	0.5049/0.7455	0.5111/0.7458
Daten / Parameter / Einschränkungen	8312 / 442 / 1	5097 / 270 / 0	2513 / 195 / 142
GOF (Goodness of fit) von F²	1.028	1.020	1.006
R-Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0645, wR ² = 0.1618	R ₁ = 0.0466, wR ² = 0.1073	R ₁ = 0.0548, wR ² = 0.1184
R-Werte (gesamter Datensatz)	R ₁ = 0.0947, wR ² = 0.1815	R ₁ = 0.0887, wR ² = 0.1295	R ₁ = 0.0816, wR ² = 0.1362
Max. / Min. Restelektronendichte [e·Å⁻³]	0.519 / -0.635	0.253 / -0.219	0.297 / -0.329

Tabelle 22: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **43**, **44** und **45**.

Verbindung	43	44	45
Empirische Formel	C ₁₃ H ₁₉ BCl ₂ N ₂ S	C ₂₅ H ₂₇ BCl ₂ N ₂ S	C ₁₂ H ₂₃ BCl ₂ N ₂ SSi
Molekulargewicht [g·mol⁻¹]	317.07	469.25	296.20
Temperatur [K]	100(2)	103(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Orthorhombic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	– <i>P</i> <i>bcn</i>	<i>P</i> 43
Zellparameter			
<i>a</i> [Å]	10.419(3)	7.726(3)	20.932(2)
<i>b</i> [Å]	13.724(3)	33.495(13)	20932(2)
<i>c</i> [Å]	15.352(4)	18.726(8)	20.018
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	90.22(3)	90.00	90.00
γ [°]	90.00	90.00	90.00
Volumen [Å³]	2195.1(10)	4846(3)	8770(2)
Z	4	8	22
Berechnete Dichte [mg·m⁻³]	0.959	1.286	1.234
Absorptionskoeffizient [mm⁻¹]	0.382	0.370	0.449
F(000)	664	1968	3440
Beugungsbereich	2.45 bis 26.86°	1.723 bis 27.103°	2.752 bis 26.016°
Gemessene Reflexe	16080	12075	28441
Unabhängige Reflexe	4683	12075	12708
Min. / Max. Transmission	0.6481/0.7454	0.6192/0.7455	0.6738/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	4683 / 213 / 114	4136 / 332 / 436	12708 / 1038 / 115
GOF (Goodness of fit) von F²	1.060	1.350	1.038
R-Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0462, wR ² = 0.1180	R ₁ = 0.1314, wR ² = 0.2659	R ₁ = 0.0675, wR ² = 0.1720
R-Werte (gesamter Datensatz)	R ₁ = 0.0628, wR ² = 0.1261	R ₁ = 0.1423, wR ² = 0.2701	R ₁ = 0.0850, wR ² = 0.1876
Max. / Min. Restelektronendichte [e·Å⁻³]	0.355 / –0.435	0.600 / –0.856	0.401 / –1.777

Tabelle 23: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **46**, **47** und **48**.

Verbindung	46	47	48
Empirische Formel	C ₁₉ H ₃₀ BCl ₂ N ₂ SSi	C ₂₁ H ₂₁ BBr ₂ N ₃ S	C ₂₆ H ₂₇ BBr ₂ N ₃ S
Molekulargewicht [g·mol⁻¹]	428.31	518.10	584.19
Temperatur [K]	100(2)	101(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Zellparameter			
<i>a</i> [Å]	7.839(2)	7.6797(6)	9.006(4)
<i>b</i> [Å]	9.015(4)	11.6902(10)	22.087(8)
<i>c</i> [Å]	18.002(7)	12.4407(9)	12.464(5)
α [°]	99.866(7)	99.259(2)	90
β [°]	92.607(9)	106.416(2)	93.760(17)
γ [°]	108.923(11)	96.935(3)	90
Volumen [Å³]	1178.6(7)	1040.98(14)	2474.0(17)
Z	2	2	4
Berechnete Dichte [mg·m⁻³]	1.207	1.653	1.568
Absorptionskoeffizient [mm⁻¹]	0.421	4.006	3.381
F(000)	454	518	1180
Beugungsbereich	1.15 bis 26.80°	1.743 bis 26.414°	1.844 bis 26.634°
Gemessene Reflexe	9831	17278	45134
Unabhängige Reflexe	5039	4285	5143
Min. / Max. Transmission	0.5166/0.7454	0.4795/0.7454	0.4576/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	5039 / 242 / 0	4285 / 255 / 0	5143 / 302 / 0
GOF (Goodness of fit) von F²	1.066	1.035	1.102
R-Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0454, wR ² = 0.1142	R ₁ = 0.0333, wR ² = 0.0904	R ₁ = 0.0334, wR ² = 0.0957
R-Werte (gesamter Datensatz)	R ₁ = 0.0549, wR ² = 0.1194	R ₁ = 0.0361, wR ² = 0.0920	R ₁ = 0.0375, wR ² = 0.0971
Max. / Min. Restelektronendichte [e·Å⁻³]	0.714 / -0.612	0.498 / -0.692	0.598 / -0.822

Tabelle 24: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **49**, **50** und **51**.

Verbindung	49	50	51
Empirische Formel	C ₂₅ H ₂₈ BBr ₂ N ₃ S	C ₂₁ H ₂₁ BBr ₂ N ₃ S	C ₂₂ H ₃₀ B ₂ N ₄ S ₂
Molekulargewicht [g·mol⁻¹]	573.19	518.10	436.24
Temperatur [K]	100(2)	101(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>C c</i>	<i>P 1̄</i>	<i>P 2₁/n</i>
Zellparameter			
<i>a</i> [Å]	8.1498(6)	7.6797(6)	8.3594(17)
<i>b</i> [Å]	26.9537(19)	11.6902(10)	15.145(3)
<i>c</i> [Å]	11.6905(8)	12.4407(9)	9.2406(19)
α [°]	90	99.259(2)	90
β [°]	104.607(2)	106.416(2)	105.793(5)
γ [°]	90	96.935(3)	90
Volumen [Å³]	2485.0(3)	1040.98(14)	1125.7(4)
Z	4	2	2
Berechnete Dichte [mg·m⁻³]	1.532	1.653	1.287
Absorptionskoeffizient [mm⁻¹]	3.365	4.006	0.254
F(000)	1160	518	464
Beugungsbereich	1.511 bis 27.102°	1.743 bis 26.414°	2.656 bis 26.805°
Gemessene Reflexe	18186	17278	2405
Unabhängige Reflexe	5457	4285	2405
Min. / Max. Transmission	0.5330/0.7455	0.4795/0.7454	0.6705/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	5457 / 293 / 2	4285 / 255 / 0	2405 / 187 / 285
GOF (Goodness of fit) von F²	0.944	1.035	1.066
R-Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0268, wR ² = 0.0522	R ₁ = 0.0333, wR ² = 0.0904	R ₁ = 0.0434, wR ² = 0.0793
R-Werte (gesamter Datensatz)	R ₁ = 0.0299, wR ² = 0.0530	R ₁ = 0.0361, wR ² = 0.0920	R ₁ = 0.0655, wR ² = 0.0866
Max. / Min. Restelektronendichte [e·Å⁻³]	0.438 / -0.284	0.498 / -0.692	0.343 / -0.278

Anhang

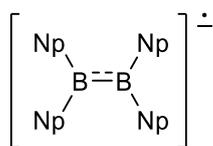
Tabelle 25: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **52**, **53** und **54**.

Verbindung	52	53	54
Empirische Formel	C ₂₆ H ₃₈ B ₂ N ₄ S ₂	C ₂₈ H ₄₆ B ₂ N ₄ S ₂ Si ₂	C ₁₆ H ₂₇ BN ₂ SSi
Molekulargewicht [g·mol⁻¹]	492.34	580.61	318.35
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	103(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Zellparameter			
<i>a</i> [Å]	10.218(3)	13.2474(15)	9.9248(19)
<i>b</i> [Å]	14.028(5)	10.2887(12)	10.2615(19)
<i>c</i> [Å]	19.145(6)	12.5490(16)	10.468(2)
α [°]	90	90	110.798(5)
β [°]	99.480(10)	109.497(3)	107.383(5)
γ [°]	90	90	98.618(6)
Volumen [Å³]	2706.6(15)	1612.3(3)	911.1(3)
Z	4	2	2
Berechnete Dichte [mg·m⁻³]	1.208	1.196	1.160
Absorptionskoeffizient [mm⁻¹]	0.218	0.264	0.239
F(000)	1056	624	344.0
Beugungsbereich	2.157 bis 26.413°	1.631 bis 26.022°	2.216 bis 26.370°
Gemessene Reflexe	32078	15684	13023
Unabhängige Reflexe	2774	3144	8685
Min. / Max. Transmission	0.7155/0.7454	0.5993/0.7453	0.3043/0.7457
Daten / Parameter / Einschränkungen	2774 / 205 / 220	3144 / 179 / 0	3681 / 197 / 0
GOF (Goodness of fit) von F²	1.117	1.042	0.990
R-Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0551, wR ² = 0.1331	R ₁ = 0.0488, wR ² = 0.1074	R ₁ = 0.0748, wR ² = 0.1319
R-Werte (gesamter Datensatz)	R ₁ = 0.0577, wR ² = 0.1348	R ₁ = 0.0841, wR ² = 0.1191	R ₁ = 0.1619, wR ² = 0.1597
Max. / Min. Restelektronendichte [e·Å⁻³]	0.898 / -0.310	0.387 / -0.377	0.574 / -0.488

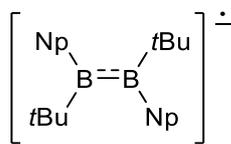
Tabelle 26: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **56** und **58**.

Verbindung	56	58
Empirische Formel	C ₄₆ H ₄₈ B ₂ N ₆ S ₂ , 2 C ₆ H ₆	C ₄₂ H ₃₆ B ₂ N ₆ S ₂ 2 C ₆ H ₆
Molekulargewicht [g·mol⁻¹]	926.86	866.72
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Triclinic	Orthorhombic
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> <i>na</i> 21
Zellparameter		
<i>a</i> [Å]	11.615(3)	16.8976(13)
<i>b</i> [Å]	14.701(3)	10.0868(7)
<i>c</i> [Å]	14.800(3)	26.5938(19)
α [°]	88.687(6)	90
β [°]	88.628(6)	90
γ [°]	88.670(6)	90
Volumen [Å³]	2525.0(10)	4532.7(6)
Z	2	4
Berechnete Dichte [mg·m⁻³]	1.219	1.270
Absorptionskoeffizient [mm⁻¹]	0.150	0.163
F(000)	984	1824
Beugungsbereich	1.377 bis 26.464°	1.531 bis 26.398°
Gemessene Reflexe	38728	41621
Unabhängige Reflexe	10402	9290
Min. / Max. Transmission	0.6209/0.7454	0.6085/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	10402 / 621 / 0	9290 / 581 / 1
GOF (Goodness of fit) von F²	1.026	1.013
R-Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0386, wR ² = 0.0962	R ₁ = 0.0408, wR ² = 0.0884
R-Werte (gesamter Datensatz)	R ₁ = 0.0495, wR ² = 0.1026	R ₁ = 0.0563, wR ² = 0.0961
Max. / Min. Restelektronendichte [e·Å⁻³]	0.558 / -0.315	0.315 / -0.246

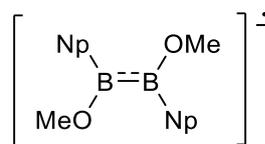
e) Abbildungsverzeichnis nummerierter Verbindungen



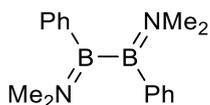
I



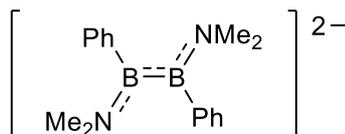
II



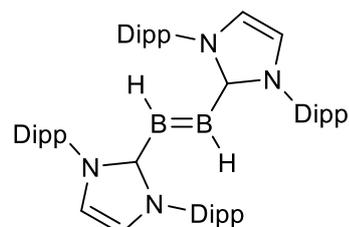
III



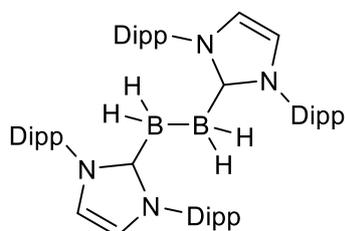
IV



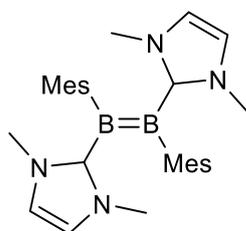
V



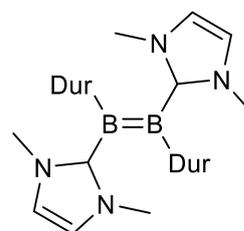
VI



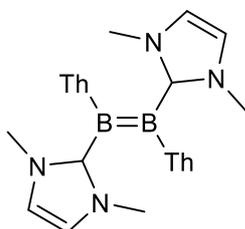
VII



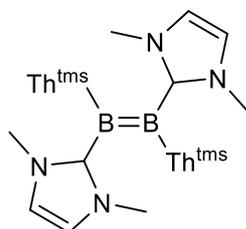
VIII



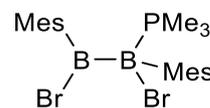
IX



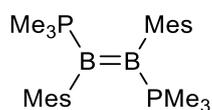
X



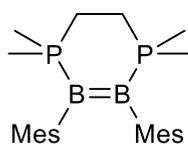
XI



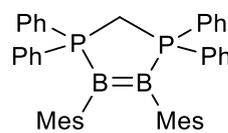
XII



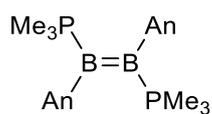
XIII



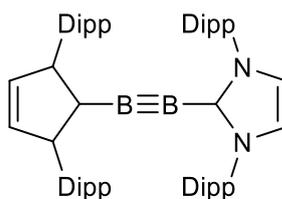
XIV



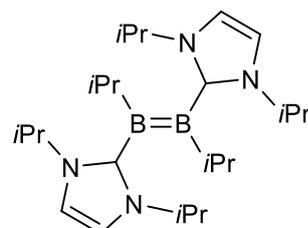
XV



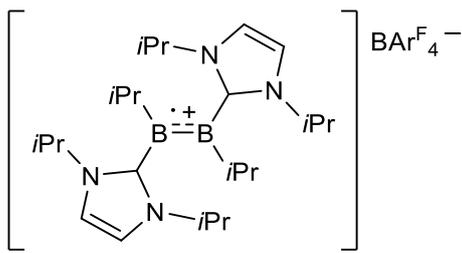
XVI



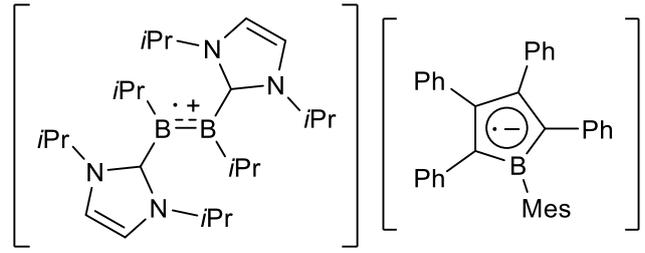
XVII



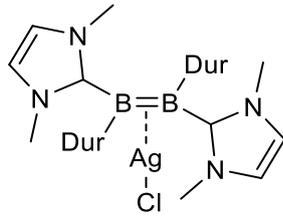
XVIII



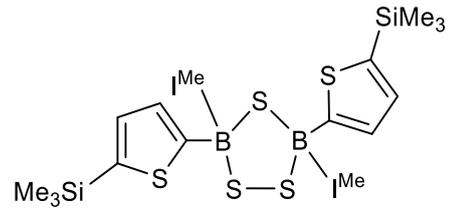
XIX



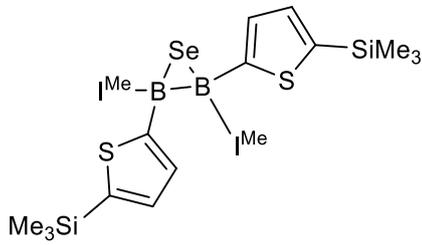
XX



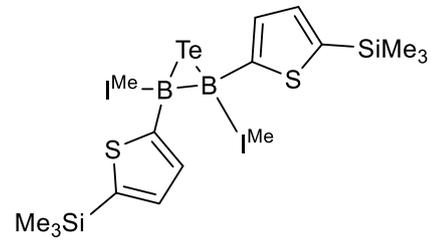
XXI



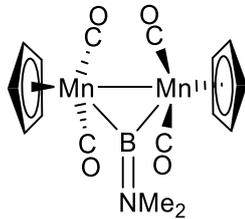
XXIII



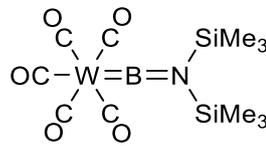
XXIV



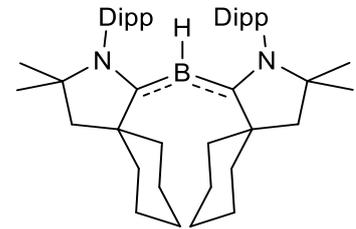
XXV



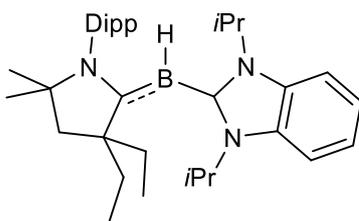
XXVI



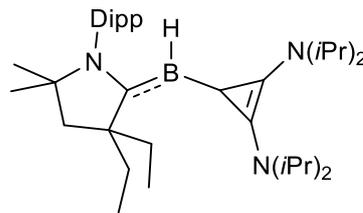
XXVII



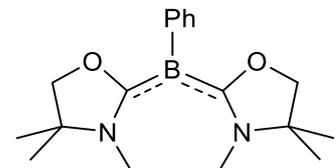
XXVIII



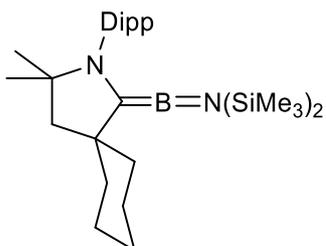
XXIX



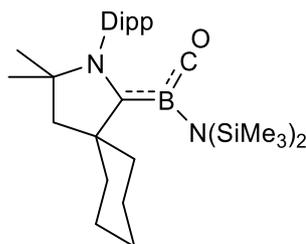
XXX



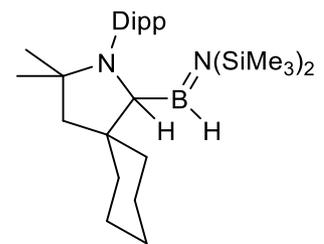
XXXI



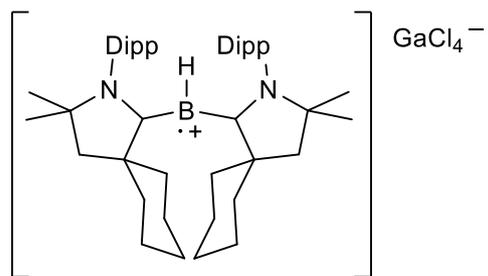
XXXII



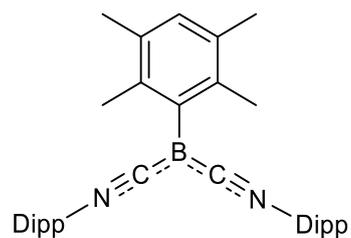
XXXIII



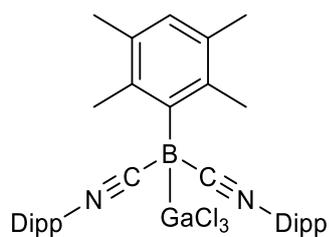
XXXIV



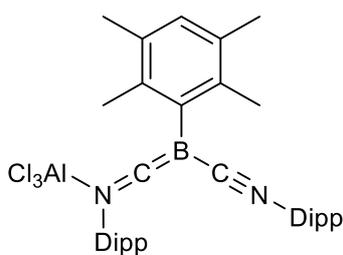
XXXV



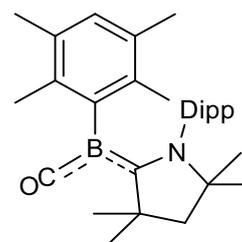
XXXVI



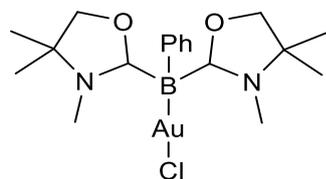
XXXVII



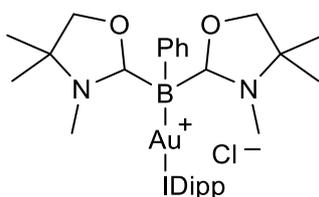
XXXVIII



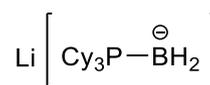
XXXIX



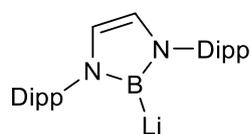
XL



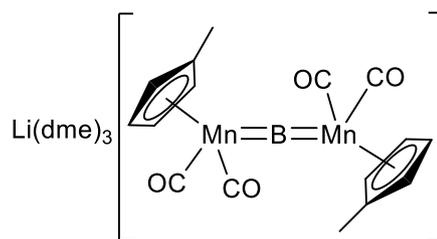
XLI



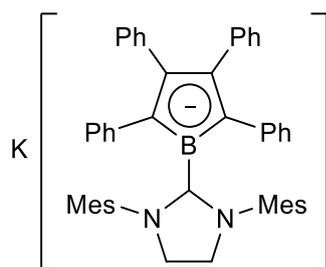
XLII



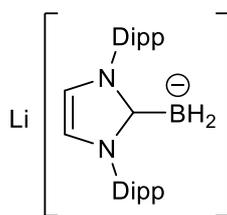
XLIII



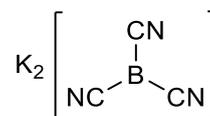
XLIV



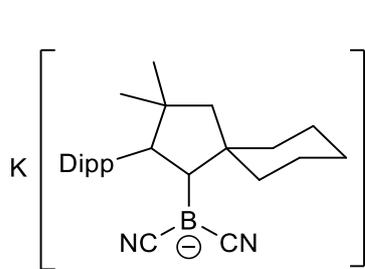
XLV



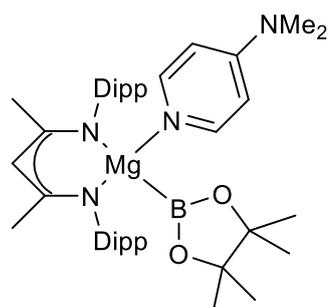
XLVI



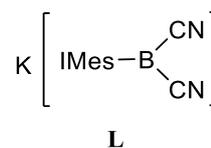
XLVII



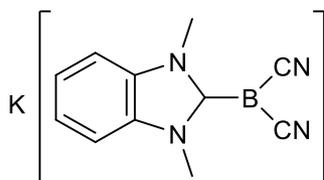
XLVIII



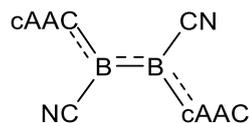
XLIX



L



LI



LII

VII Literaturverzeichnis

- [1] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **2002**.
- [2] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie - Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, Walter de Gruyter, Berlin, **2003**.
- [3] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, J. Kreutzberg, R. Boese, A. H. Maulitz, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2041–2045.
- [4] a) M. Arrowsmith, H. Braunschweig, T. E. Stennett, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 100–120; b) M. Arrowsmith, H. Braunschweig, T. E. Stennett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 96–115.
- [5] a) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, V. H. Gessner, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3197–3208; b) M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10282–10292; c) M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 10416–10426.
- [6] a) J. Landmann, F. Keppner, D. B. Hofmann, J. A. P. Sprenger, M. Häring, S. H. Zottnick, K. Müller-Buschbaum, N. Ignatev, M. Finze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2795–2799; b) J. Landmann, F. Keppner, D. B. Hofmann, J. A. P. Sprenger, M. Häring, S. H. Zottnick, K. Müller-Buschbaum, N. Ignatev, M. Finze, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 2839–2843; c) D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 5984–5992; d) D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 6078–6086.
- [7] E. C. Neeve, S. J. Geier, I. A. I. Mkhaliid, S. A. Westcott, T. B. Marder, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9091–9161.
- [8] A. Stock, A. Brandt, H. Fischer, *Chem. Ber.* **1925**, *58*, 643–657.
- [9] T. Wartik, R. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3265–3266.
- [10] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Petterson, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6242–6245.
- [11] a) H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 870–871; b) H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 903–904; c) A. Berndt, H. Klusik, K. Schluter, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *222*, c25–c27.
- [12] a) A. Moezzi, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1082–1083; b) A. Moezzi, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1075–1076.
- [13] L. B. Knight Jr., K. Kerr, P. K. Miller, C. A. Arrington, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16842–16848.
- [14] M. Zhou, N. Tsumori, Z. Li, K. Fan, L. Andrews, Q. A. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12936–12937.
- [15] a) Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412–12413; b) Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, Y. Xie, C. S. Wannere, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3298–3299.
- [16] a) P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9931–9934; b) P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10069–10073.
- [17] a) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, A. K. Phukan, F. Pinzner, S. Ullrich, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3305–3308; b) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, A. K. Phukan, F. Pinzner, S. Ullrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3241–3244.
- [18] P. Bissinger, H. Braunschweig, M. A. Celik, C. Claes, R. D. Dewhurst, S. Endres, H. Kelch, T. Kramer, I. Krummenacher, C. Schneider, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15917–15920.
- [19] A. Papakondylis, E. Miliordos, A. Mavridis, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 4335–4340.
- [20] L. Ducati, N. Takagi, G. Frenking, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 11693–11698.

- [21] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422.
- [22] a) P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, C. Hörl, I. Krummenacher, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 359–362; b) P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, C. Hörl, I. Krummenacher, T. Kupfer, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 366–369.
- [23] M. Ito, N. Tokitoh, T. Kawashima, R. Okazaki, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5557–5560.
- [24] a) H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, C. Schneider, S. Ullrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10271–10275; b) H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, C. Schneider, S. Ullrich, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10409–10413.
- [25] a) H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, W. C. Ewing, I. Fischer, M. Hess, F. R. Knight, A. Rempel, C. Schneider, S. Ullrich, A. Vargas, J. D. Woollins, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5606–5609; b) H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, W. C. Ewing, I. Fischer, M. Hess, F. R. Knight, A. Rempel, C. Schneider, S. Ullrich, A. Vargas, J. D. Woollins, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 5697–5700.
- [26] a) P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1629–1632; b) P. L. Timms, *Accounts of Chemical Research* **1973**, *6*, 118–123; c) B. Pachaly, R. West, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 454–455; d) B. Pachaly, R. West, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 444–445; e) H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2534–2535.
- [27] a) H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 825–826; b) H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 904–905.
- [28] a) H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3179–3180; b) H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3355–3357.
- [29] A. W. Ehlers, E. J. Baerends, F. M. Bickelhaupt, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 210–221.
- [30] R. Kinjo, B. Donnadieu, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610–613.
- [31] a) V. Lavallo, Y. Canac, C. Prasang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705–5709; b) V. Lavallo, Y. Canac, C. Prasang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5851–5855; c) M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 256–266.
- [32] D. A. Ruiz, M. Melaimi, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7837–7839.
- [33] a) L. Kong, Y. Li, R. Ganguly, D. Vidovic, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9280–9283; b) L. Kong, Y. Li, R. Ganguly, D. Vidovic, R. Kinjo, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9434–9437.
- [34] a) F. Dahcheh, D. Martin, D. W. Stephan, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13159–13163; b) F. Dahcheh, D. Martin, D. W. Stephan, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13375–13379.
- [35] a) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, L. Pentecost, K. Radacki, A. Vargas, Q. Ye, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 436–440; b) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, L. Pentecost, K. Radacki, A. Vargas, Q. Ye, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 447–451.
- [36] H. Braunschweig, I. Krummenacher, M. A. Legare, A. Matler, K. Radacki, Q. Ye, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1802–1805.
- [37] L. Kong, R. Ganguly, Y. Li, R. Kinjo, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2893–2902.
- [38] T. Imamoto, T. Hikosaka, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6753–6759.
- [39] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113–115.
- [40] Y. Segawa, Y. Suzuki, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16069–16079.

- [41] a) H. Braunschweig, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5650–5653; b) H. Braunschweig, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5732–5735.
- [42] a) H. Braunschweig, C.-W. Chiu, K. Radacki, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2041–2044; b) H. Braunschweig, C.-W. Chiu, K. Radacki, T. Kupfer, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2085–2088.
- [43] a) J. Monot, A. Solovyev, H. Bonin-Dubarle, E. Derat, D. P. Curran, M. Robert, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacote, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9166–9169; b) J. Monot, A. Solovyev, H. Bonin-Dubarle, E. Derat, D. P. Curran, M. Robert, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacote, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9352–9355.
- [44] a) E. Bernhardt, V. Bernhardt-Pitchougina, H. Willner, N. Ignatev, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12085–12088; b) E. Bernhardt, V. Bernhardt-Pitchougina, H. Willner, N. Ignatev, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12291–12294.
- [45] a) D. A. Ruiz, G. Ung, M. Melaimi, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7590–7592; b) D. A. Ruiz, G. Ung, M. Melaimi, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7739–7742.
- [46] A. F. Pécharman, A. L. Colebatch, M. S. Hill, C. L. McMullin, M. F. Mahon, C. Weetman, *Nature Commun.* **2017**, *8*, 1–7.
- [47] R. Böser, L. C. Haufe, M. Freytag, P. G. Jones, G. Hörner, R. Frank, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 6274–6280.
- [48] a) J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4469–4473; b) J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4551–4555.
- [49] A. J. Graham, F. Mota, E. Shurdha, A. L. Rheingold, J. J. Novoa, J. S. Miller, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 13240–13245.
- [50] D. Williams, B. Pleune, J. Kouvetakis, M. D. Williams, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7735–7741.
- [51] D. G. Gusev, *Organometallics* **2009**, *28*, 6458–6461.
- [52] W. Clegg, C. Dai, F. J. Lawlor, T. B. Marder, P. Nguyen, N. C. Norman, N. L. Pickett, W. P. Power, A. J. Scott, *J. Chem. Soc.* **1997**, 839–846.
- [53] a) B. Wrackmeyer, E. V. Klimkina, W. Milius, *Polyhedron* **2010**, *29*, 2324–2334; b) B. Wrackmeyer, E. V. Klimkina, W. Milius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4481–4492.
- [54] a) P. Frankhauser, H. Pritzkow, W. Siebert, *Z. Naturforschung* **1994**, *49b*, 250–254; b) L. Weber, E. Dobbert, H.-G. Stammer, B. Neumann, R. Boese, D. Bläser, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 491–497; c) T. Habereeder, H. Nöth, M. Wagner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1665–1669; d) T. Habereeder, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 789–796; e) H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, U. Englert, *J. Chem. Soc.* **2002**, 2289–2296; f) T. Habereeder, H. Nöth, *Appl. Organometal. Chem.* **2003**, *17*, 525–538; g) C. Kleeberg, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8276–8287.
- [55] a) R. Bertermann, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5453–5457; b) R. Bertermann, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5557–5561.
- [56] A. Blumenthal, P. Bissinger, H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 107–110.
- [57] I. Hemeon, R. D. Singer, *Sci. Synth.* **2002**, *4*, 211–218.
- [58] a) W. Biffar, H. Nöth, R. Schwerthöffer, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, *11*, 2067–2080; b) W. C. Still, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3063–3064.
- [59] Y. Sahin, A. Ziegler, T. Happel, H. Meyer, M. J. Bayer, H. Pritzkow, W. Massa, M. Hofmann, P. v. R. Schleyer, W. Siebert, A. Berndt, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*, 244–256.

- [60] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, M. Nutz, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, Q. Ye, *Nature* **2015**, 522, 327–330.
- [61] a) F. L. Taw, P. S. White, R. G. Bergman, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4192–4193; b) F. L. Taw, A. H. Mueller, R. G. Bergman, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9808–9813.
- [62] U. Edlund, T. Lejon, P. Pyykkö, T. K. Venkatachalam, E. Buncel, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5982–5985.
- [63] a) G. D. Frey, J. D. Masuda, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9444–9447; b) G. D. Frey, J. D. Masuda, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 9634–9637.
- [64] S. Württemberger-Pietsch, H. Schneider, T. B. Marder, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 13032–13036.
- [65] J.-S. Huang, W.-H. Lee, C.-T. Shen, Y.-F. Lin, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, C.-W. Chiu, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 12427–12434.
- [66] M. R. Momeni, E. Rivard, A. Brown, *Organometallics* **2013**, 32, 6201–6208.
- [67] E. I. Negishi, *Organomet. Chem.* **1976**, 108, 281–324.
- [68] A. C. Hillier, W. J. Sommer, B. S. Yong, J. L. Petersen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2003**, 22, 4322–4326.
- [69] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313–348.
- [70] a) K. Parab, K. Venkatasubbaiah, F. Jäkle, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12879–12885; b) A. Sundararaman, R. Varughese, H. Li, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, F. Jäkle, *Organometallics* **2007**, 26, 6126–6131.
- [71] a) L. Weber, J. Halama, V. Werner, K. Hanke, L. Böhling, A. Chrostowska, A. Dargelos, M. Maciejczyk, A.-L. Raza, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5416–5425; b) L. Weber, J. Halama, L. Böhling, A. Chrostowska, A. Dargelos, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3091–3101; c) L. Weber, J. Halama, L. Böhling, A. Brockhinke, A. Chrostowska, C. Darrigan, A. Dargelos, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4268–4279.
- [72] B. Wrackmeyer, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 1075–1088.
- [73] H. Braunschweig, A. Damme, J. O. C. Jimenez-Halla, C. Hörl, I. Krummenacher, T. Kupfer, L. Mailänder, K. Radacki, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 20169–20177.
- [74] a) P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kupfer, K. Radacki, K. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 19044–19047; b) Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 12326–12337; c) D. P. Curran, A. Boussonnière, S. J. Geib, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 1602–1605; d) D. P. Curran, A. Boussonnière, S. J. Geib, E. Lacôte, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 1634–1637; e) N. Arnold, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, K. Radacki, A. Trumpp, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 13927–13934; f) M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, H. Gao, M.-A. Légaré, V. Paprocki, J. Seufert, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 12210–12217.
- [75] D. Savoia, E. Tagliavini, C. Trombini, A. Umani-Ronchi, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 5344–5348.
- [76] W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1627–1636.
- [77] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561–562.
- [78] A. J. Arduengo-III, H. V. R. Dias, H. Rasika, L. Richard, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5530–5534.
- [79] a) R. Jazzar, R. D. Dewhurst, J.-B. Bourg, B. Donnadiou, Y. Canac, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2899–2902; b) R. Jazzar, R. D. Dewhurst, J.-B. Bourg, B. Donnadiou, Y. Canac, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 2957–2960.
- [80] M. W. Hooper, M. Utsunomiya, J. F. Hartwig, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 2861–2873.

- [81] J. K. Kwon, J. H. Cho, Y. S. Ryu, S. H. Oh, E. K. Yum, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 4820–4825.
- [82] P. Wisian-Neilson, M. K. Das, B. F. Spielvogel, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2327–2329.
- [83] Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 364–382.
- [84] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A.* **1988**, *38*, 3098–3100; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789; c) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [85] A. Schaefer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [86] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [87] T. Yanai, D. Tew, N. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51–57.
- [88] M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 43–54.
- [89] 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. J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, Revision **E.01**, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [90] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
- [91] 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. J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, 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, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, Revision **E.01**, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2013**.
- [92] a) M. Svensson, S. Humbel, R. D. J. Froese, T. Matsubara, S. Sieber, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19357–19363; b) S. Dapprich, I. Komáromi, K. S. Byun, K. Morokuma, M. J. Frisch, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1999**, *462*, 1–21; c) T. Vreven, K. S. Byun, I. Komáromi, S. Dapprich, J. A. M. Jr., K. Morokuma, M. J. Frisch, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 815–826.
- [93] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 157–167.
- [94] J. J. P. Stewart, *J. Mol. Model.* **2007**, *13*, 1173–1213.
- [95] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378–6396.

