

Julius-Maximilians-Universität

Würzburg



**Synthese und Reduktionsverhalten
neuer *Lewis*-Basen-Addukte des Bors
sowie
Redox-aktiver Ligandentransfer durch Silylene**

Dissertation

Jens Seufert

Würzburg 2018

**Synthese und Reduktionsverhalten
neuer *Lewis*-Basen-Addukte des Bors
sowie
Redox-aktiver Ligandentransfer durch Silylene**

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

vorgelegt von

Jens Seufert

aus

Schweinfurt

Würzburg 2018

Eingereicht am:

an der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Julius-Maximilians-
Universität Würzburg

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. *Gutachter:* Prof. Dr. Holger Braunschweig

2. *Gutachter:*

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. *Prüfer:* Prof. Dr. Holger Braunschweig

2. *Prüfer:*

3. *Prüfer:*

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums:

.....

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Für Sophie & meine Familie

„The beauty of a living thing is not the atoms that go into it, but the way those atoms are put together“ – Carl Sagan

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experimente wurden in der Zeit von Februar 2015 bis Oktober 2018 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Holger Braunschweig durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

„Synthesis and Reduction of Sterically Encumbered Mesoionic Carbene-Stabilized Aryldihaloboranes“

M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, H. Gao, M.-A. Légaré, V. Paprocki, J. Seufert, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 12210.

„Isolation and Characterization of Crystalline, Neutral Diborane(4) Radicals“

J. Seufert, E. Welz, I. Krummenacher, V. Paprocki, J. Böhnke, S. Hagspiel, R. D. Dewhurst, R. Tacke, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 10752; *Angew. Chem.* **2018**, 130, 10912.

Das Copyright liegt weiterhin bei dem entsprechenden Verlag.

Danksagung

Zuallererst möchte ich mich bei meinem Doktorvater **Prof. Dr. Holger Braunschweig** bedanken. Danke Holger für die wunderbare Atmosphäre, unter der ich diese ereignisreiche Zeit verbringen durfte. Sowohl für die wissenschaftliche Freiheit, die du mir gewährt hast, als auch für die stets offene Tür und deine unerschütterliche Begeisterung über die (Bor)Chemie. Auch die Möglichkeit, meine Ergebnisse in Hongkong und diversen Borchemikertreffen präsentieren zu dürfen, hat mir sehr viel Freude bereitet. Ein riesen Dankeschön auch an **Birgit Zepke**, die beste Organisatorin für einfach Alles.

My labmate **Siyan Liu** deserves a big 謝謝 for his unbreakable cheerful, good-natured character and the excellent language course in mandarin.

Ich möchte allen derzeitigen Mitgliedern des Arbeitskreises und des Institutes von Herzen danken. Für gute Zusammenarbeit, Diskussionen über Wissen, Wissenschaft und Unnützes, aber auch für die heitere Atmosphäre und eine rege Begeisterung für das bayrische Bier und den fränkischen Wein. Ohne Euch wäre alles nur halb so schön gewesen.

Auch allen ehemaligen Mitgliedern, die mich hier im Arbeitskreis aufgenommen oder begleitet haben, möchte ich meinen Dank aussprechen. Vor allem **Dr. Theresa Dellermann, Dr. Jürgen Bauer, Dr. Klaus Dück, Dr. Stefanie Bertsch, Dr. Johannes Brand, Dr. William Ewing** und **Dr. Hauke Kelch**.

Dr. Justin Wolf gebührt mein Dank und Respekt für die Betreuung und Engagement im ACII-Praktikum und natürlich den Nerven aus Stahl bei „Ihr wisst schon was“.

Diese Arbeit wäre ohne die vielen Helfer und Beteiligten nicht möglich gewesen. Danke daher an: **Dr. Ivo Krummenacher** für ESR- und CV-Messungen. **Tobias Brückner** für UV-Vis-Spektroskopie. **Christoph Mahler** für Massenspektroskopie. **Jonas Müssig, Anna Rempel, Dr. Theresa Dellermann, Carsten Lenczyk, Dr. Julian Böhnke, Dr. Crispin Lichtenberg, Dr. Merle Arrowsmith, Dr. Krzysztof Radacki** und natürlich ganz besonders **Valerie Paprocki** für die Messungen schöner und weniger schöner Kristalle. **Dr. Rüdiger Bertermann** für das Beantworten der vielen „kurzen“ Fragen. **Marie-Luise Schäfer** (NMR), **Liselotte Michels** (EA), **Sabine Timmroth** (EA), **Berthold Fertig** (Glasbläserei) und **Manfred Reinhard** (Feinmechanik).

Für die Hilfe beim Anfertigen von Manuskripten, sowie Korrekturen dieser Arbeit gebührt diesen Personen mein Dank: **Dr. Rian Dewhurst, Dr. Merle Arrowsmith, Dr. Crispin Lichtenberg, Dr. Jörn Lube, Felix Lindl, Valerie Paprocki, Jonas Müssig** und natürlich **Dr. Julia Schuster**.

Meinen Praktikanten und Studenten **Fabian Schorr, Stefan Hagspiel** und **Alexander Okorn** möchte ich für die tolle Mitarbeit und euer Engagement danken. Ihr habt einen wichtigen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet und es freut mich, dass ihr alle in unserem Arbeitskreis gelandet seid.

Für das Anfertigen quantenchemischer Berechnungen und die Erläuterung dieser möchte ich mich bei **Dr. William Ewing**, **Dr. Marc-André Légaré**, **Dr. Oscar Jimenez-Halla** und natürlich **Eileen Welz** herzlich bedanken.

Meinen Kooperationspartnern **Prof. Dr. Reinhold Tacke**, **Prof. Dr. Bernd Engels** und **Dr. Fabian Dielmann** danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Wie könnte ich anders, als **Felix Lindl** und **Valerie Paprocki** ganz besonders zu danken. Was für ein glücklicher Zufall, mit noch Unbekannten diese Zeit zu beginnen und später im Labor nebenan als gute Freunde beenden zu dürfen. Danke für die schönen Jahre (und all jene, die noch kommen), für Hilfe und ehrliche Kritik, für gemeinsame Urlaube und all die schönen Dinge, über die man hier nicht schreiben sollte. Auch **Michel Keller**, **Eileen Welz** und **Annika Ruppert** müssen im gleichen Atemzug genannt werden. **Anna Rempel** für ihre Liebe zu gutem Essen und der Bereitschaft, dennoch Spareribs zu teilen. **Jonas Müssig** für die schönsten Autofahrten zu irgendwelchen Treffen oder Urlauben mit guter Musik und Gesprächen. **Michael Meier** für seine politische Korrektheit und Lebensweisheiten. **Dr. Julia Schuster** für ihr weiches Herz aber hartes Durchsetzungsvermögen bei Glovebox-Vergehen. **Dominik Prieschl** für seine gefüllten Taschen beim Skatspielen und Hilfe gegen Felix. **A. H.** (top secret) für kreative Umgestaltungsideen der Türschilder. **Kai Hammond** für (Premium) Startmaterialien und seine Schule des Lebens. **Marcel Müller** für Ausgangsverbindungen, aber viel wichtiger noch zusammen mit **Christian Saalfrank** für gemeinsames Kochen und phänomenale Essorgien. **Carsten Lenczyk**, **Benjamin Hupp** und **Florian Rauch** für eine arbeitskreisumfassende, tolle Zeit und schöne Abende.

Oh, and the great **Dr. Rian D. Dewhurst** of course. Your pretty ok, i guess. Sorry, not sorry Rian. Just kidding, you're sincerely awesome. Everyone knows the middle D stands for great.

Da das Beste immer zum Schluss kommt: Danke an **Mama**, **Papa** und natürlich dich, **Sophie**. Danke für eure lebenslange Unterstützung, als Anker auf stürmischen See und als Freund. Um euch gerecht zu werden, würde der Platz nie ausreichen.

Ich muss mich auch entschuldigen. Entschuldigung an jeden, der es verdient hier zu stehen, es aber nicht tut.

Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström = 10^{-10} m
Abb.	Abbildung
aNHC	abnormales <i>N</i> -heterocyclisches Carben
Anth	Anthracenyl
Äquiv.	Äquivalente
Ar	Aryl
BAr ^F ₄	Tetrakis(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)borat
BDE	Bindungsdissoziationsenergie
br	breites Singulett (NMR)
Bu	<i>n</i> -Butyl
Bz	Benzyl
bzw.	beziehungsweise
cAAC	cyclisches Alkylaminocarben
^{Me} cAAC	<i>N</i> -(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden
CIF	Crystallographic Information File
<i>cis</i>	auf der gleichen Seite liegend
Cp	Cyclopentadienyl
Cp ^{3T}	η^5 -1,2,4-Tri(<i>tert</i> butyl)cyclopentadienylid
CSD	Cambridge Structural Database
CV	Cyclovoltammogramm
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett (NMR)
DAM	Diazomethan
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Dipp	Diisopropylphenyl
dme	Dimethoxyethan
Dur	2,3,5,6-Tetramethylphenyl
Eind	1,1,3,3,5,5,7,7-octaethyltetrahydro- <i>s</i> -indacenyl
ESR	Elektronenspinresonanz
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	et alii (lateinisch: und andere)
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential
E_{pa}	anodisches Peakpotential
E_{pc}	kathodisches Peakpotential
Fc	Ferrocen (Bis(η^5 -cyclopentadienyl)eisen)
HGE	Hauptgruppenelement
HMDS	Hexamethyldisilazan
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HRMS (LIFDI)	High Resolution Mass Spectrometry
<i>in silico</i>	lateinisch: mittels Computer oder Computer-Simulation erzeugt
<i>in situ</i>	lateinisch: am Ort, unmittelbar
IDipp	<i>N,N'</i> -Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden
IMe	<i>N,N'</i> -Dimethylimidazol-2-yliden
IMe ^{Me}	4,5, <i>N,N'</i> -Tetramethylimidazol-2-yliden
IR	Infrarot

<i>J</i>	Kopplungskonstante (NMR)
L	Neutralligand (Pfeilschreibweise)
LB	<i>Lewis</i> -Base
LM	Lösungsmittel
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
m	Multiplett (NMR)
Me	Methyl
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl
Mes-TPB	1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborol
MIC	mesoionisches Carben
NacNac	<i>N,N'</i> -Di(2,6-diisopropylphenyl)- β -diketiminat
NB/Pr	1,3-Diisopropylbenzimidazolidin-2-ylidenamin
NBO	Natural Bond Order
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NIMes	1,3-Dimesityl-4,5-dimethylimidazolidin-2-ylidenamin
NMR	Kernresonanzspektroskopie
PA	Protonenaffinität
Ph	Phenyl
pin	Pinnakolat
pip	Piperidyl
pm	Pikometer
PPB	1,2,3,4,5-Pentaphenylborol
ppm	parts per million
<i>i</i> Pr	<i>Isopropyl</i>
q	Quintett (NMR)
R	beliebiger organischer Substituent (sofern nicht anders angegeben)
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
sept.	Septett (NMR)
SIMes	<i>N,N'</i> -(2,4,6-Trimethylphenyl)imidazolidin-2-yliden
SOMO	Singly Occupied Molecular Orbital
t	Triplett (NMR)
<i>t</i> Bu	<i>Tert</i> butyl
TEP	Tolman Electronic Parameter
THF	Tetrahydrofuran
Th*	2-Trimethylsilyl-5-Thiophenyl
tmp	2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl
TMS	Trimethylsilyl
<i>trans</i>	auf der entgegengesetzten Seite liegend
ÜM	Übergangsmetall
ÜZ	Übergangszustand
UV/Vis	Ultraviolettes und sichtbares Licht
V	virtuelles Signal (NMR)
z. B.	zum Beispiel
ZS	Zwischenstufe
3c-2e	Dreizentren-Zweielektronen

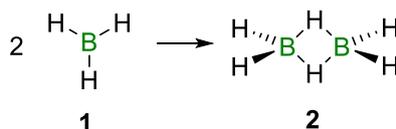
Inhaltsverzeichnis

I.	Einleitung	1
1.	Elektronische Struktur von N-heterocyclischen Carbenen (NHCs)	2
2.	Etablierte Variationen der Carbenstruktur	4
3.	Carbene als stabilisierende Lewis-Basen in der Borchemie	7
3.1.	Boryl-Radikale	7
3.2.	Boryl-Anionen	9
3.3.	Borylene	11
3.4.	Lewis-Basen-Addukte von Diboranen	13
3.5.	Diborene	17
3.6.	Diborine	22
4.	Höhere Homologe der Carbene	23
4.1.	Allgemein	23
4.2.	Stabile Silylene und deren Anwendung in der Borchemie	24
II.	Zielsetzung	29
III.	Ergebnisse	31
1.	Synthese von 1,2,3-Triazoliumsalzen, Deprotonierung zu MICs und Umsetzungen mit Halogenboranen	31
2.	Reduktionsversuche von MIC-Boran-Addukten	37
3.	Synthese von Phosphan-stabilisierten Diboranen	41
4.	Reduktionsversuche zu Phosphan-stabilisierten Bor-Bor-Mehrfachbindungssystemen	49
5.	Synthese von verbrückenden Carbenen und Umsetzungen mit Boranen ...	52
6.	Reaktivitätsstudien von Silylenen	60
6.1.	Synthese von Bis(amidinato)- und Bis(guanidinato)silylenen	60
6.2.	Reaktivität gegenüber $B(C_6F_5)_3$ analog zu <i>Metzler</i> und <i>Denk</i>	61
6.3.	Reaktivität gegenüber $DuBH_2$	63
6.4.	Umsetzungen mit Halogenboranen	65
6.4.1.	Reaktivität gegenüber $MesBCl_2$ zu einem Silaboran	65
6.4.2.	Reaktivität gegenüber $DuBBr_2$	68
6.4.3.	Reduktionsversuche zu Silaborenen	71
6.4.4.	Reaktivität gegenüber Fluor- und Iod-Boranen	73
6.5.	Reaktivität gegenüber Borolen	77
6.6.	Redox-aktiver Ligandentransfer auf Diborane	81

6.6.1.	Umsetzungen mit Diaryldihalogenidboranen(4)	81
6.6.2.	Umsetzungen mit Tetrahalogenidboranen(4) zu Disiladiboranen	91
6.6.2.1.	Reaktivität gegenüber B_2Br_4	92
6.6.2.2.	Reaktivität gegenüber B_2Cl_4	95
6.6.3.	Insertion eines Silylens in die B–B-Bindung eines gespannten Diborans .	97
6.7.	Ligandentransfer mittels Silylen-analoger Germylene	99
6.8.	Reaktivität gegenüber Bis- <i>paratoly</i> diazomethan unter Bildung eines Silazins	102
6.9.	Synthese eines Dialanylsilans	104
IV.	Zusammenfassung	107
V.	Summary	115
VI.	Experimentalteil	123
1.	Allgemeine Arbeitstechniken	123
2.	Analytische Methoden	123
3.	Ausgangsverbindungen	124
4.	Synthesen	125
VII.	Anhang	151
VIII.	Literaturverzeichnis	165

I. Einleitung

Zu Beginn des 18. Jahrhunderts gelang erstmals die Isolierung elementaren Bors durch *Gay-Lussac*, *Thenard* und *Davy* mittels Alkalimetallreduktion des in der Erdkruste nur sehr selten vorkommenden Dibortrioxids B_2O_3 .¹ Schon bald wurde die Sonderstellung des Elements Bor im Periodensystem ersichtlich, da das Halbmetall, ungleich seiner Gruppenhomologen, zur Ausbildung kovalenter Bindungen neigt, wohingegen die anderen leichten Vertreter der Triele bevorzugt ionisch als $[E]^{3+}$ vorliegen. Auch die Wasserstoffverbindungen des Bors, sogenannte Borane, unterscheiden sich von Kohlenwasserstoffen enorm. Aufgrund des Elektronensextetts von Bor liegt das dem Methan analoge BH_3 (**1**, Schema 1) nicht monomer vor, sondern kompensiert ebenjenen Elektronenmangel durch Dimerisierung hin zu B_2H_6 (**2**) mit nicht elektronenpräzisen Bindungen. Die definitive Struktur dieser Elektronenmangelverbindung und verwandter Borane des Typs B_nH_m (mit Dreizentren-Zweielektronen (3c-2e) Bindungen) konnte durch die Pionierarbeiten von *Stock* und *Lipscomb* aufgeklärt werden, für welche *Lipscomb* 1976 mit dem Nobelpreis für Chemie geehrt wurde.²⁻³



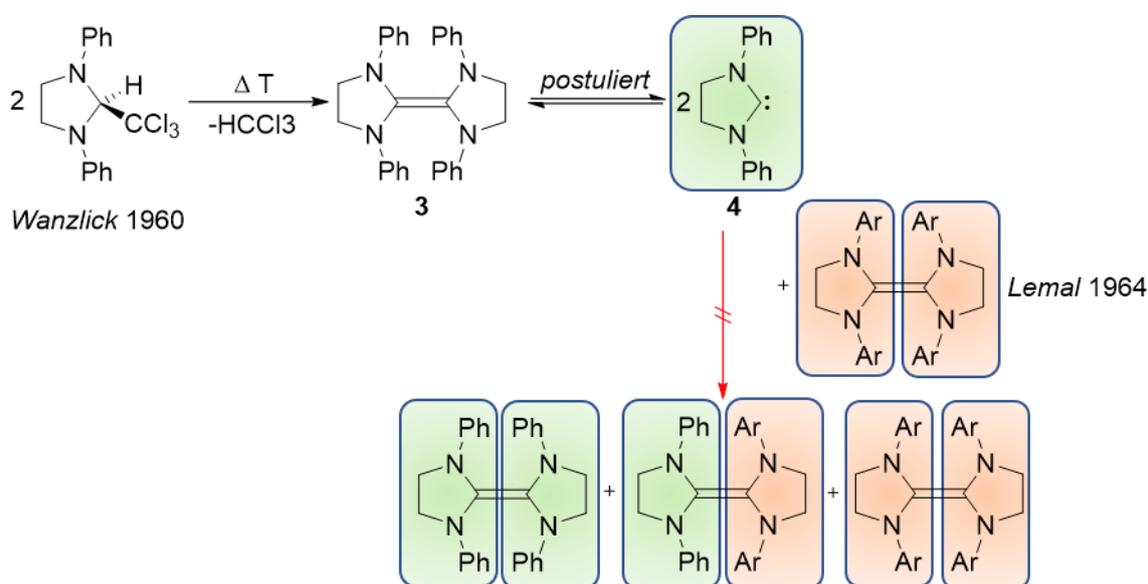
Schema 1: Dimerisierung von BH_3 zu B_2H_6 .

Neben der Stabilisierung des Elektronensextetts durch Dimerisierung neigt Bor ebenfalls dazu, Cluster aufzubauen, deren Kategorisierung durch *Wade* mit den *Wade*-Regeln 1971 erreicht wurde. Diese später durch *Mingos* erweiterten Regeln lassen eine Strukturvorhersage des Clusters ausschließlich aufgrund der Summenformel zu, wobei der thermodynamisch stabilste Vertreter aller Cluster das ikosaedrische *closo*-Dodecaborat $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ ist.⁴⁻⁵

Für die Hauptgruppenchemie ebenfalls von großer Bedeutung, ist die Absättigung des Elektronensextetts des Bors durch koordinierende *Lewis*-Basen (LB), welche das freie p_z -Orbital am trigonalen, meist *Lewis*-sauren Borzentrum, besetzen. Einer der wichtigsten Vertreter ist das Amminboran H_3BNH_3 , das 1964 durch *Shore* und *Boddeker* in großem Maßstab zugänglich gemacht wurde und - als *Lewis* Säure-Base Addukt von Ammoniak mit Trihydroboran - dem Ethan isoelektronisch ist.⁶ Ein wichtiges Maß für die thermodynamische Labilität solcher Addukte gegenüber Dissoziation ist das Zusammenspiel aus σ -Donorstärke der *Lewis*-Base und *Lewis*-Acidität des Borans. Mit der Isolierung der N-heterocyclischen Carbene (NHCs) durch *Arduengo* 1991 wurde eine Substanzklasse zugänglich gemacht, die aufgrund ihrer außergewöhnlichen Eigenschaften auch in der Borchemie eine Vielzahl neuartiger Struktur motive ermöglichte.⁷

1. Elektronische Struktur von N-heterocyclischen Carbenen (NHCs)

Carbene, also divalente Verbindungen des Kohlenstoffs mit 6 Valenzelektronen, waren aus der organischen Chemie ausschließlich als hochreaktive Intermediate mit kurzer Lebensdauer bekannt, deren Existenz nur über Abfangreaktionen indirekt bewiesen werden konnte. Das charakteristische N–C–N Strukturmotiv der NHCs wurde erstmals 1960 von *Wanzlick* verwirklicht, wobei er sein *Wanzlick-Gleichgewicht* postulierte, nach dem das freie Carben **4** im Gleichgewicht mit dessen Dimer **3** steht (Schema 2).⁸ Durch Kreuzexperimente konnte dieses postulierte Gleichgewicht zwar 1964 von *Lemal* widerlegt werden,⁹ der Grundstein für die Isolierung des ersten freien Carbens durch *Arduengo* - über Deprotonierung eines Imidazoliumsalzes - war jedoch gelegt.⁷



Schema 2: Postuliertes *Wanzlick-Gleichgewicht* und widerlegende Kreuzungsexperimente von *Lemal*.

Maßgeblich für die thermodynamische Stabilität von NHCs ist deren elektronischer Singulett Grundzustand 1A_1 . Dieser kann durch das charakteristische CN₂ Strukturmotiv der NHCs im Vergleich zum modellhaften Triplett-Carben CH₂ erklärt werden:

Das zentrale Kohlenstoffatom liegt in Bezug auf die N–C–N Achse gewinkelt mit sp²-Hybridisierung vor. Die daraus resultierenden Grenzorbitale bauen sich somit aus einem sp²-Orbital mit σ -Symmetrie bezüglich der fiktiven Bindungsachse und einem orthogonalen p-Orbital mit π -Symmetrie auf. Werden diese Orbitale mit zwei Elektronen populiert, ergeben sich zwei potentielle Singulett- und Triplett-Zustände. Der entscheidende Faktor ist die energetische Separierung dieser Zustände. Überschreitet der Singulett-Triplett Abstand ΔE_{ST} mit etwa 46 kcal/mol die Spinpaarungsenergie, wird der nun energetisch günstigere Singulett-Zustand bevorzugt.¹⁰ Beide benachbarten Stickstoffatome üben in den NHCs einen negativen induktiven Effekt (–I) aus, der zur energetischen Absenkung der σ -Anteile am sp²-Orbital führt. Gleichzeitig wird das p-Orbital durch positive mesomere Effekte (+M) der freien Elektronenpaare am Stickstoff energetisch

angehoben, wodurch synergistisch die Separierung der beiden Grenzorbitale erzeugt wird (Abb. 1, rechts). Quantenchemische Rechnungen zu Modellverbindungen der NHCs liefern eine Energiedifferenz ΔE_{ST} von etwa -84 kcal/mol, wonach der 1A_1 -Zustand stark begünstigt ist.¹¹ Im Gegensatz dazu besitzt das Methylen CH_2 diese synergistischen Effekte nicht, weshalb die Singulett-Triplett-Separierung bei CH_2 nur etwa 9 kcal/mol beträgt und dadurch der günstigere Triplett-Zustand 3B_1 vorliegt.¹² Das *highest-occupied-molecular-orbital* (HOMO) ist bei NHCs demnach ein doppelt besetztes sp^2 -Hybridorbital, das *lowest-unoccupied-molecular-orbital* (LUMO) kann vereinfacht als unbesetztes p-Orbital des Kohlenstoffatoms angesehen werden.

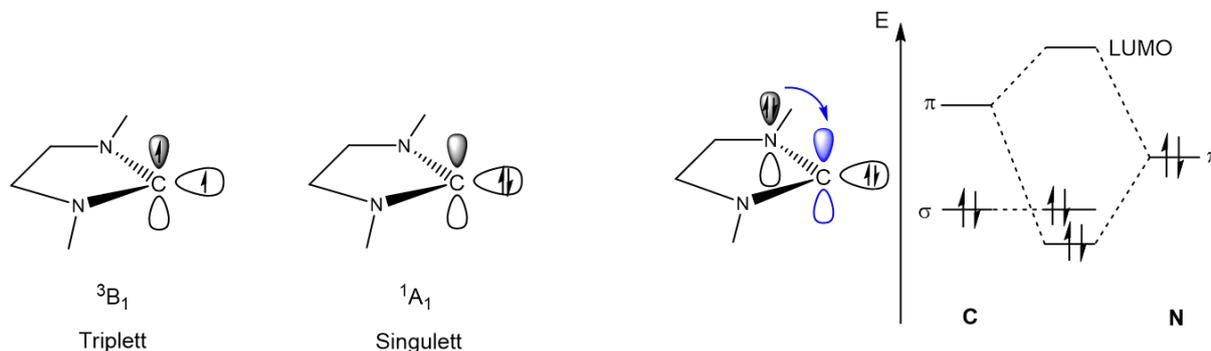


Abbildung 1: Elektronenverteilung im Triplett- und Singulett-Zustand (links) und vereinfachtes MO-Diagramm zur Erklärung der mesomeren Effekte der Stickstoffatome (rechts).

Für eine anschauliche Erklärung der Bindungsverhältnisse dieser *Lewis*-Basen an Übergangsmetalle, ist das *Dewar-Chatt-Duncanson*-Modell von Nutzen.¹³ Dieses unterscheidet zwischen einer σ -Hinbindung von einem besetzten Carben-Orbital in das freie d_z -Orbital des Metalls (M) und einer π -Rückbindung vom besetzten Metall-d-Orbital mit π -Symmetrie (bezüglich der C-M-Bindungsachse) in das freie p-Orbital des Carbens.

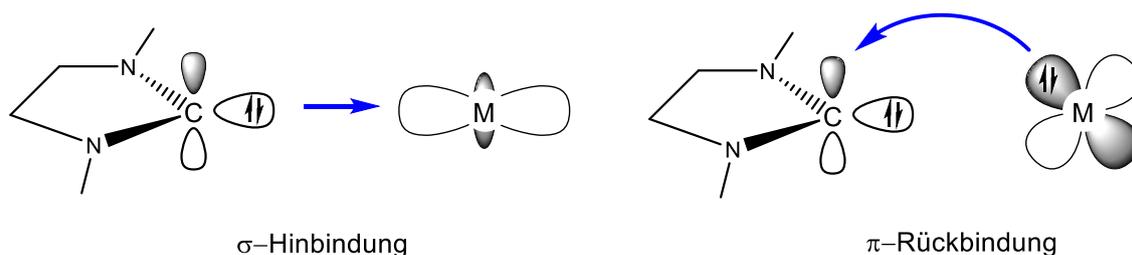


Abbildung 2: σ -Hinbindung und π -Rückbindung im *Dewar-Chatt-Duncanson*-Modell.

Der elektronische Charakter dieser starken *Lewis*-Basen wurde in den folgenden Jahren weitläufig untersucht und eine Vielzahl an Variationen der zu Grunde liegenden Struktur realisiert. So führte unter anderem die Änderung der Ringgröße, des Heteroatoms in α -Position zum Carben-Kohlenstoffatom, aber auch eine Variation des Substitutionsmusters am Heteroatom, sowie des Rückgrats zu einer enormen Vielfalt an Strukturmotiven.¹⁴⁻¹⁵

2. Etablierte Variationen der Carbenstruktur

Einen großen Beitrag zur Erweiterung des Carben-Strukturmotivs lieferte die Gruppe um *Bertrand*. Neben den 2005 vorgestellten cyclischen Aminoalkylcarbenen (cAAC, **IV**, Abb. 3),¹⁶ bei welchen eines der Stickstoffatome in α -Position durch ein Kohlenstoffatom ersetzt ist, wurde bereits 2001 durch *Crabtree* mit den Imidazol-4-ylidenen auch der Begriff der abnormalen NHCs (aNHC) geprägt (**VI**).¹⁷ Dieser umfasst alle Grundgerüste, bei denen das freie Carben in seiner *Lewis*-Formel nicht ladungsneutral, sondern ausschließlich mesoionisch dargestellt werden kann. Daher werden aNHCs auch oft mesoionische Carbene (MIC) genannt. Ergänzend zu den von *Crabtree* beschriebenen Vertretern veröffentlichte *Albrecht* 2008 mesoionische Carbene mit einem 1,2,3-Triazol Grundgerüst (**V**).¹⁸

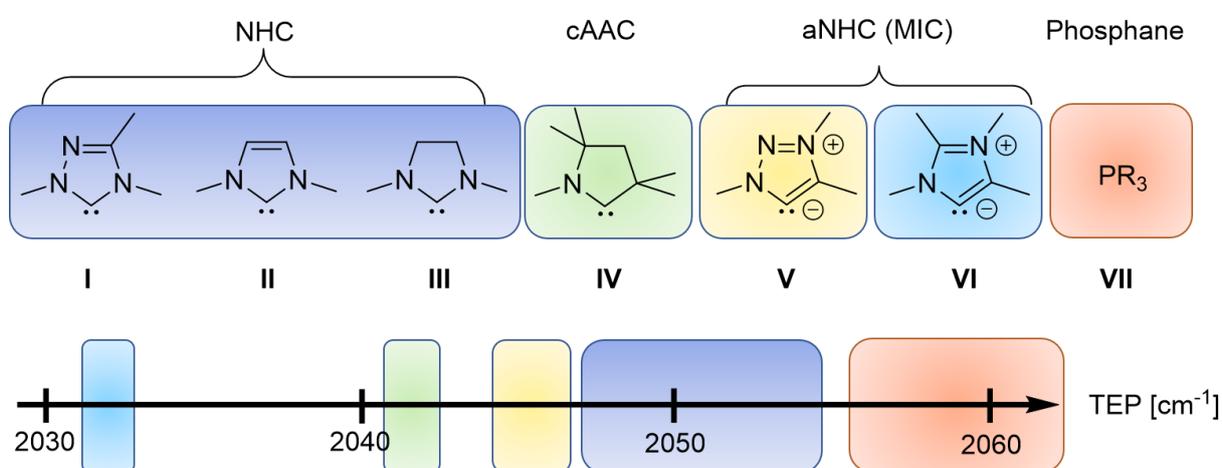


Abbildung 3: Verschiedene Strukturtypen von Carbenen und deren TEP.

Die wichtigsten Größen zum Vergleich der verschiedenen Carben-Typen sind deren σ -Donorstärke und π -Akzeptorfähigkeit. Hier ist der experimentell bestimmbare *Tolman electronic parameter* (TEP) von großem Nutzen.¹⁹ Ist ein Donorligand an ein Übergangsmetall gebunden, erhöht sich durch den elektronenschiebenden Effekt der σ -Hinbindung die Ladungsdichte am Metallzentrum. Ein *trans*-ständiger Carbonylligand erfährt dadurch bedingt nun eine höhere π -Rückbindung vom Metall, was zu einer Verstärkung der M–C-Bindung führt. Gleichzeitig wird dadurch die C–O-Dreifachbindung geschwächt, was über Infrarot-Spektroskopie quantifiziert werden kann. Freies Kohlenmonoxid erzeugt vergleichsweise im IR-Spektrum eine Resonanz von $\nu_{\text{CO}} = 2143 \text{ cm}^{-1}$. Der TEP wurde von *Tolman* ursprünglich für Phosphanliganden entwickelt, die Übertragbarkeit des Parameters auf andere σ -Donorliganden zeigt aber deutlich, dass Carbene die Phosphor-basierten Donoren in ihrer *Lewis*-Basizität übertreffen.²⁰ Vor dem Siegeszug der Carbene waren Phosphanliganden in der Katalyse konkurrenzlos. Beispielsweise war der 1992 von *Grubbs* entwickelte Rutheniumkomplex **Grubbs I** (Abb. 4) als Katalysator für die Olefin-Polymerisation von großer Bedeutung.²¹ Nach den ersten Veröffentlichungen über NHCs beschrieben 1999 unabhängig voneinander *Nolan*, *Fürstner* und *Grubbs* selbst eine verbesserte Version des Katalysators mit NHC-Liganden (**Grubbs II**).²²⁻²³

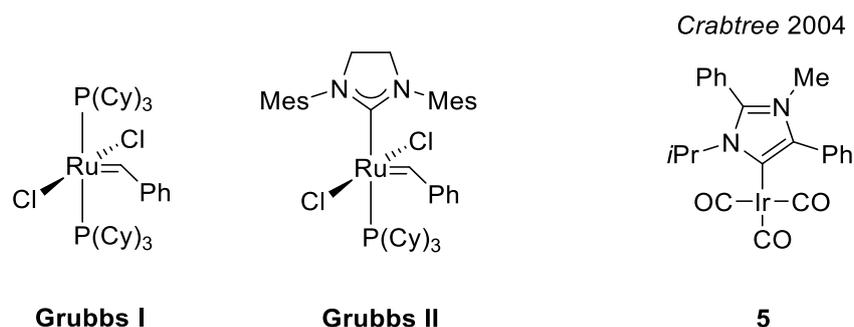


Abbildung 4: Katalysatoren zur Olefin-Polymerisation und der TEP-Rekordhalter **5**.

Den Rekord für den höchsten TEP aller NHCs hält zum Zeitpunkt dieser Arbeit die 2004 von *Crabtree* vorgestellte Verbindung **5** mit einem mesoionischen Carben mit $\nu_{\text{CO}} = 2039 \text{ cm}^{-1}$.²⁴ Der TEP birgt jedoch einige Probleme, da er durch indirekte Bestimmung der Elektronendichte am Metall nicht zwischen σ - und π -Effekten unterscheidet, diese aber einen gegenläufigen Effekt auf die Elektronendichte am Metall ausüben. Für die ursprünglich betrachteten Phosphanliganden ist diese Tatsache vernachlässigbar, da Phosphane meist nur über sehr geringe π -Akzeptorfähigkeit verfügen. Phosphane besitzen kein freies, bindendes Grenzorbital mit π -Symmetrie bezüglich der P-M-Bindungsachse, wodurch eine π -Rückbindung vom Metall nur in ein antibindendes σ^* -Orbital der Phosphor-Substituenten-Bindung (P-R) erfolgen kann (Abb. 5).

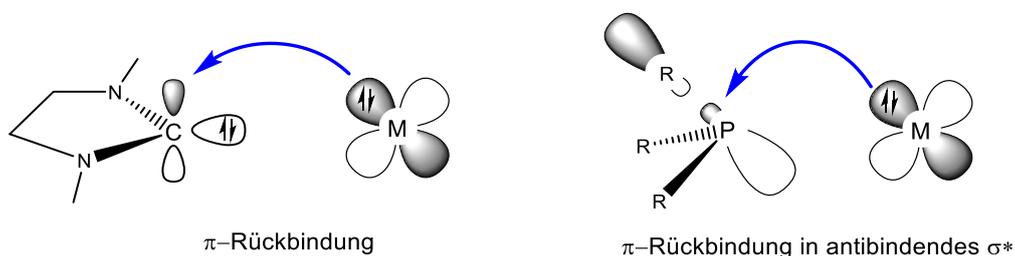
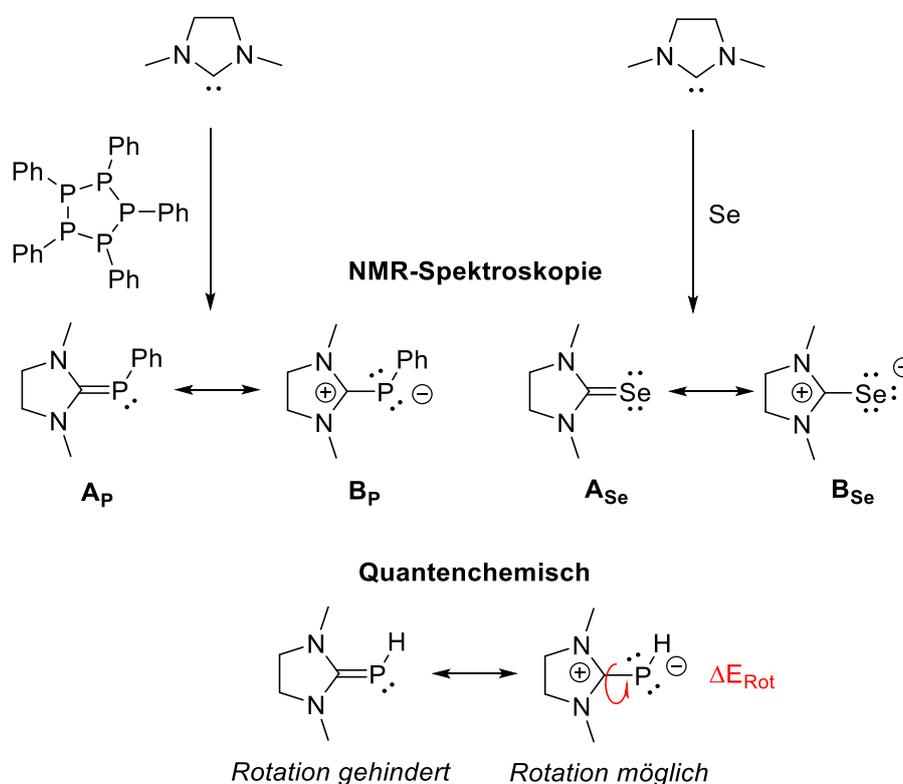


Abbildung 5: Unterschiede in der π -Rückbindung von Carbenen und Phosphanen im *Dewar-Chatt-Duncanson*-Modell.

Für eine exakte Betrachtung des reinen σ -Effekts ist die *in silico* bestimmbare Protonenaffinität (PA, auch ΔE_{PA}) eine nützliche Größe. Die Protonenaffinität beschreibt die Energiefreisetzung bei Protonierung des Carbens in der Gasphase, und ist (wie der TEP) an vielen Carben-Strukturtypen erprobt, was eine tabellarische Vergleichbarkeit ermöglicht. Hierbei ist zu beachten, dass die Protonenaffinität, anders als die *Brønsted*-Basenstärke $\text{p}K_{\text{a}}$, keinen Entropieterm beinhaltet. Des Weiteren wird die PA per Definition in der Gasphase berechnet. Sie ist dadurch theoretisch betrachtet von einer Stabilisierung der Reaktanden bzw. Produkte durch Lösemittelmoleküle unbeeinflusst.

Für eine Quantifizierung der π -Akzeptorstärke stehen mehrere Methoden zur Verfügung (Schema 3): Experimentell ist die ^{31}P -NMR-Spektroskopie an Carben-Phosphinidenen geeignet, da das Maß der elektronischen Abschirmung des Phosphorkerns vereinfacht von dem Verhältnis

der beiden formulierbaren Resonanzstrukturen für das C–P-Fragment abhängt.²⁵ Bei starker π -Akzeptorstärke überwiegt formal die Resonanzstruktur **A_P** mit C–P-Doppelbindung, was durch eine Entschirmung des ³¹P-Kerns zu einer Tieffeld-Verschiebung des Signals im NMR-Spektrum führt. Eine schwache π -Akzeptorstärke führt zur Dominanz von Resonanzstruktur **B_P** und damit einer Hochfeldverschiebung der Signale. Der Nachteil dieser Methode ist der zusätzliche Aufwand zur Synthese der Carben-Phosphinidene. Eine vorteilhafte Alternative ist die ⁷⁷Se-NMR-Spektroskopie von Carben-Seleniden,²⁶ die sich ähnliche physikalische Grundprinzipien zunutze macht. Auch hier führt das Verhältnis zweier Resonanzstrukturen (**A_{Se}** und **B_{Se}**) zu Abschirmung bzw. Entschirmung des zu detektierenden ⁷⁷Se-Kerns. Der entscheidende Vorteil ist jedoch das einfache Syntheseprotokoll zur Generierung der Selen-Addukte. Sie lassen sich in einer Eintopf-Synthese bei tiefen Temperaturen (–78 °C) mit elementarem Selen darstellen und sind somit auch für kurzlebige Carben-Intermediate als Abfangreaktion geeignet. Des Weiteren besitzt das Selenatom keinen Substituenten außer dem Carben, wodurch konformelle Änderungen keinen Einfluss nehmen können. Vergleicht man schwache mit starken π -Akzeptor-Carbenen, ist ein Unterschied in der NMR-Verschiebung δ von über 800 ppm zu detektieren. Leider ist die ⁷⁷Se-NMR-Spektroskopie stark von Lösungsmittel, Konzentration und Temperatur abhängig. Durch eine Korrelation von 0.995 zwischen ³¹P- und ⁷⁷Se-Verschiebung bieten beide Methoden aber zusammen ein Repertoire, das auf die jeweiligen Einschränkungen angepasst werden kann.²⁶



Schema 3: Experimentelle und quantenchemische Möglichkeiten zur Quantifizierung der π -Akzeptorstärke von Carbenen.

Sind experimentelle Bestimmungen nicht möglich, gibt es eine *in silico* Alternative, bei der die energetische Barriere ΔE_{Rot} der Rotation um die Carben-Phosphiniden-Bindung quantenchemisch berechnet wird. Hoher Doppelbindungscharakter durch starke π -Akzeptorstärke führt daher zu großen Energiebarrieren.²⁷

3. Carbene als stabilisierende Lewis-Basen in der Borchemie

3.1. Boryl-Radikale

Der einfache synthetische Zugang, sowie die weitreichend veränderbaren Eigenschaften der Carbene führten dazu, dass diese starken *Lewis*-Basen zur Stabilisierung einer Vielzahl an hochreaktiven Hauptgruppenelement (HGE)-Verbindungen genutzt werden konnten.²⁸ Im Fokus auf das Element Bor war vor allem das Erreichen niedriger Oxidationsstufen an diesem elektropositiven Element von wissenschaftlichem Interesse.

Für die Stabilisierung von HGE-Verbindungen in niedrigen Oxidationsstufen sind neutrale *Lewis*-Basen eine geeignete Substanzklasse, da sie das elektropositive Zentralatom zwar koordinativ absättigen, dessen formale Oxidationsstufe jedoch nicht verändern. Um diesen Umstand übersichtlich darzustellen, wird im Zuge dieser Arbeit die *Lewis*-Schreibweise mit einem Pfeil für koordinative Bindungen bevorzugt verwendet. Es wird jedoch darauf hingewiesen, dass dieser Formalismus ein Gegenstand reichlicher Diskussionen ist und dadurch für jede Verbindung gesondert betrachtet werden sollte.²⁹⁻³³ Es finden sich daher in der Primär- und Sekundär-Literatur autorenabhängig teils unterschiedliche Darstellungen identischer Moleküle.

Die ersten NHC-Boran Addukte wurden 1993 von *Kuhn* veröffentlicht, wobei bei der Synthese bereits Basen-stabilisierte Monoborane eingesetzt wurden.³⁴ Diese Addukte besitzen allesamt eine Oxidationsstufe von +III für das Boratom. Eine Möglichkeit, die Oxidationsstufe auf +II zu verringern, ist die radikalische Abstraktion eines Wasserstoff-Atoms von einem Monoboran hin zum Boryl-Radikal. Diese Radikale können effiziente Co-Initiatoren in der radikalischen Polymerisation darstellen, da eine Delokalisierung des SOMOs in den NHC das ungepaarte Elektron thermodynamisch stabilisiert.³⁵⁻³⁶ Des Weiteren führen stabilere Radikale zu weniger Reaktionsabbruch durch Dimerisierung. Theoretische Studien zeigen, dass die σ -Donorstärke der Lewis-Base nur wenig bis keinen Einfluss auf die Bindungs-Dissoziations-Energie der B-H-Bindung ausübt. Im Gegensatz dazu spielt die π -Akzeptorfähigkeit der Lewis-Base eine übergeordnete Rolle, da eine höhere Delokalisierung des ungepaarten Elektrons zu stabileren Reaktionsprodukten führt.³⁷

Bor-zentrierte Radikale können aber nicht nur über Liganden-Abstraktion gewonnen werden. *Gabbai* berichtete 2009 erstmals über die reversible Reduktion eines NHC-stabilisierten Boryl-Kations zum Boryl-Radikal **6** mittels elementarem Magnesiums (Abb. **9**).³⁸ Das violette Produkt

wurde mittels ESR-Spektroskopie nachgewiesen und war (anders als die in der Katalyse eingesetzten Vertreter) persistent.

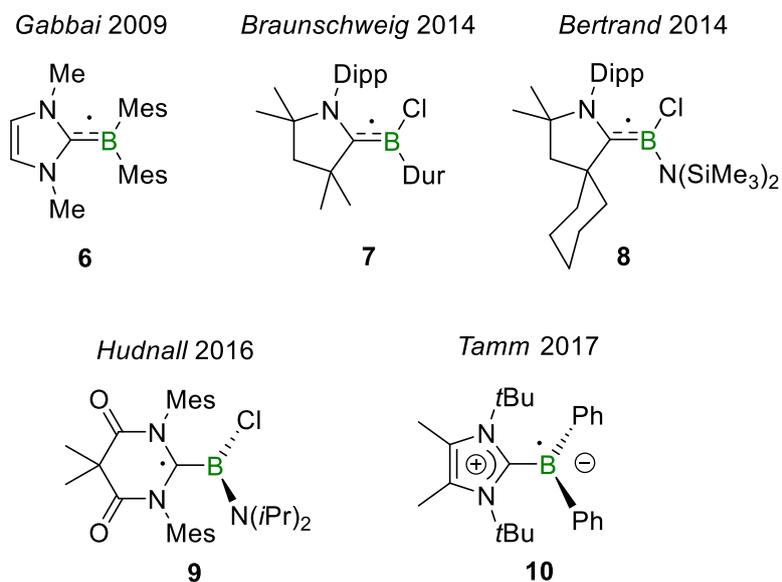
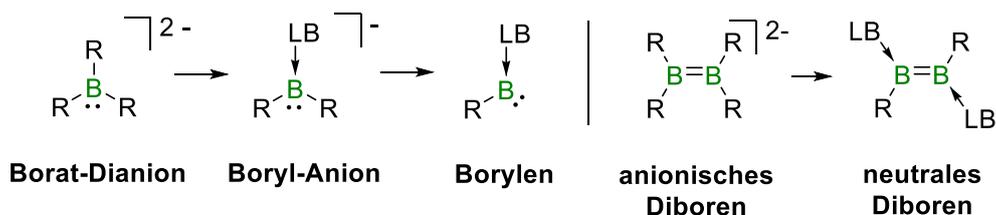


Abbildung 6: Carben-stabilisierte Boryl-Radikale

Bei Boryl-Radikal **6** ist das ungepaarte Elektron mit hohem Bor-Anteil im (B-C_{Carben}) π-Orbital lokalisiert, in den cAAC-substituierten Vertretern **7** und **8** erhöht sich der Anteil der Carben-Beteiligung am SOMO, die planare Geometrie bleibt jedoch weiter erhalten.³⁹⁻⁴⁰ Bei der von *Hudnall* veröffentlichten Verbindung **9** ist die Spindichte nahezu ausschließlich auf dem Carben lokalisiert, weshalb **9** eher als Boryl-substituiertes Radikal beschrieben wird.⁴¹ Der geringe Anteil an Delokalisierung zeigt sich in der fast orthogonalen Verdrillung zwischen N-C_{Carben}-N' und C_{ipso}-B-C_{ipso'} von 85.6°. Eine ähnliche Abweichung der planaren Geometrie mit 84.6(1)° zeigt ebenfalls das von *Tamm* beschriebene - invers polarisierte - Radikal **10**.⁴²

3.2. Boryl-Anionen

Der sukzessive Austausch eines kovalent gebundenen Substituenten (R) durch eine Lewis-Base führt vom Borat-Anion zu einem Boryl-Anion und schließlich zu den neutralen Borylenen, von denen einfach, aber auch zweifach basenstabilisierte Vertreter bekannt sind (Abb. 7). Ergänzend dazu stehen die Diborene, welche formal als Dimere von Borylenen angesehen werden können. In allen genannten Verbindungsklassen besitzt das Bor-Atom eine formale Oxidationsstufe von +I.



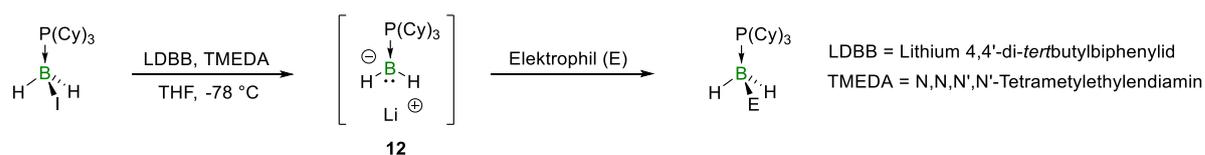
R = kovalent gebundener Substituent

LB = neutrale Lewis-Base

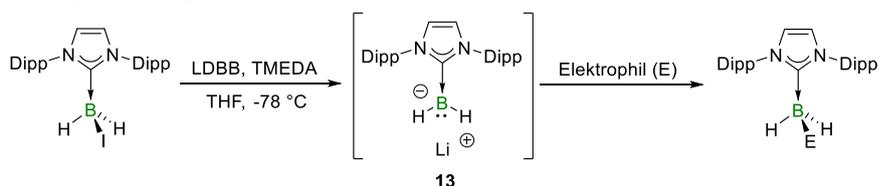
Abbildung 7: Ausgewählte Verbindungsklassen mit Boratomen in der Oxidationsstufe +I.

Der erste stabile Vertreter der Boryl-Anionen wurde 2006 von *Nozaki* und *Yamashita* vorgestellt (Schema 4).⁴³ Durch den Einbau von Bor in das NHC-Grundgerüst ist Verbindung **11** unter Berücksichtigung der negativen Ladung isoelektronisch zu NHCs. Das Anion **11** zeigt eine für dieses elektropositive Element seltene, nukleophile Reaktivität des sp^2 hybridisierten Bor-Zentrums. Die koordinative Absättigung geschieht bei Verbindung **11** nicht über eine LB, sondern durch sterisch anspruchsvolle 2,5-Diisopropylphenyl-Substituenten an den Stickstoffatomen in α -Position zum Bor, sowie Koordination an das Lithium-Kation. Basen-stabilisierte Boryl-Anionen wurden jedoch schon viel früher untersucht. So konnte bereits 1994 durch *Imamoto* eine *in situ* generierte, kurzlebige Boryl-Spezies **12** mit Elektrophilen abgefangen werden.⁴⁴ Als Lewis-Base wurde Tricyclohexylphosphan (PCy_3) eingesetzt, welches jedoch über nahezu keine π -Akzeptorfähigkeit besitzt und damit die hohe Elektronendichte am reaktiven Zentrum nicht stabilisieren kann. Selbst der Austausch der Phosphane durch NHCs führte 2010 durch *Curran*, *Fensterbank*, *Malacria* und *Lacote* bei nahezu identischen Bedingungen lediglich zu einer transienten Spezies **13**, deren Existenz ebenfalls nur über Abfangreaktionen und DFT-Rechnungen bestätigt werden konnte.⁴⁵

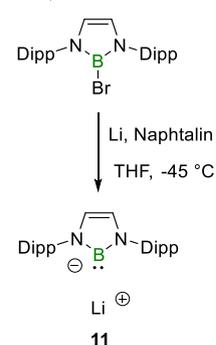
Imamoto 1994



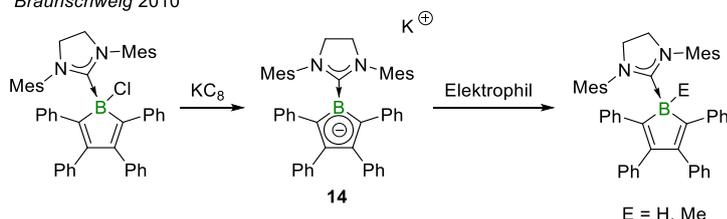
Curran, Fensterbank, Malacria, Lacote 2010



Nozaki, Yamashita 2006

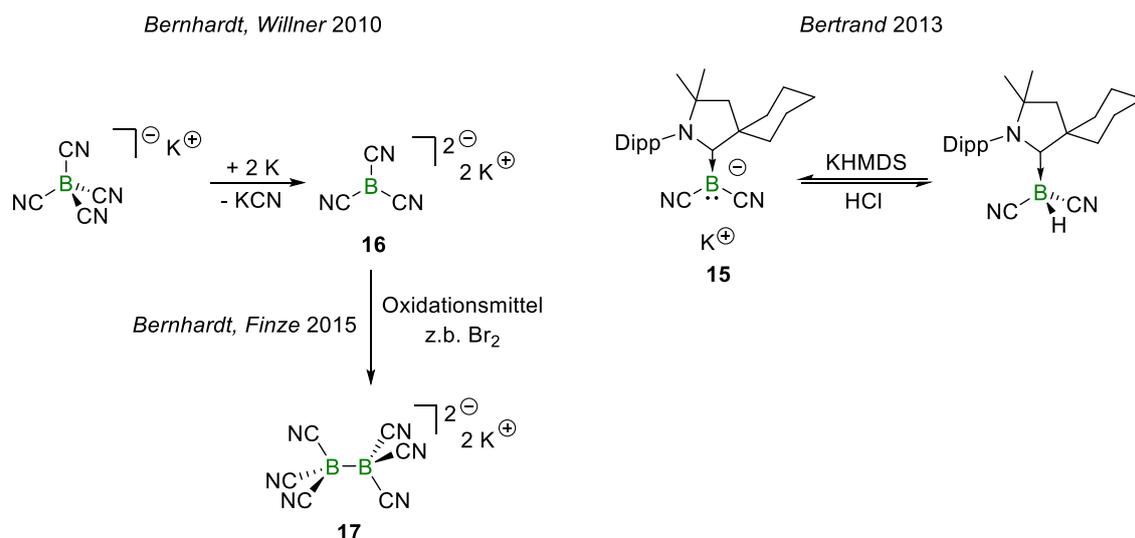


Braunschweig 2010



Schema 4: Die transienten Boryl-Anionen **12** und **13**, sowie stabile Vertreter **11** und **14**.

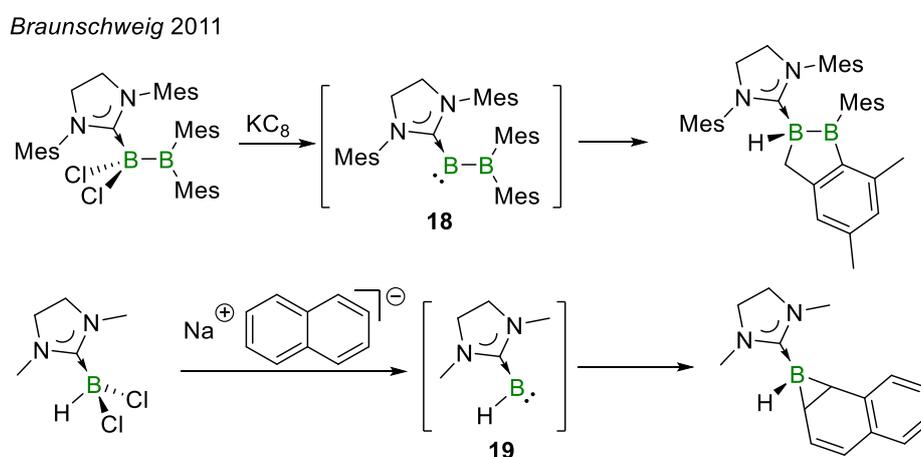
Über ein Strukturmotiv mit cyclischer Peripherie berichtete *Braunschweig* im selben Jahr.⁴⁶ Durch Reduktion eines NHC-Adduktes von Chlorborol mittels Kaliumgraphit entstand das NHC-stabilisierte Borolyl-Anion **14**. Die borzentrierte Reaktivität gegenüber Elektrophilen wie Methyljodid (Me^+) oder Trimethylammoniumchlorid (H^+) bestätigt die Nucleophilie des Boratoms mit formaler Oxidationsstufe +I. Das erste cAAC-stabilisierte Boryl-Anion **15** wurde 2013 von *Bertrand* beschrieben (Schema 5).⁴⁷ Der Einbau von Cyanid-Substituenten am Boratom führt in Kombination mit dem cAAC-Liganden zu einer hohen Delokalisierung des freien Elektronenpaares. Verbindung **15** zeigt aber dennoch nucleophile Reaktivität des Borzentrums. Erwähnenswert ist der Syntheseweg über Deprotonierung eines Bor-gebundenen Wasserstoffes. Aufgrund der Elektronegativitätsdifferenz zwischen Bor ($\text{EN}_{\text{Pauling}} = 2.04$) und Wasserstoff ($\text{EN}_{\text{Pauling}} = 2.2$) ist Wasserstoff meist hydridisch, also negativ polarisiert. Der elektronenziehende Effekt der Cyano-Gruppen ermöglichte erstmals eine Deprotonierung. An dieser Stelle muss auch das Tricyanoborat-Dianion $[\text{B}(\text{CN})_3]^{2-}$ (**16**) erwähnt werden, welches erstmals 2011 von *Bernhardt und Willner* veröffentlicht wurde.⁴⁸ Es konnte erstaunlicherweise durch Alkalimetall-Reduktion eines bereits negativ geladenen Tetracyanoborat-Anions erhalten werden. Aufbauend auf den Vorarbeiten *Bernhardts* konnte *Finze* 2015 schließlich das Hexacyanodiboran-Dianion $[\text{B}_2(\text{CN})_6]^{2-}$ (**17**) auf unterschiedlichen Wegen synthetisieren.⁴⁹



Schema 5: Das erste cAAC-stabilisierte Boryl-Anion **15**, sowie die Borat-Anionen **16** und **17** ohne Lewis-Base.

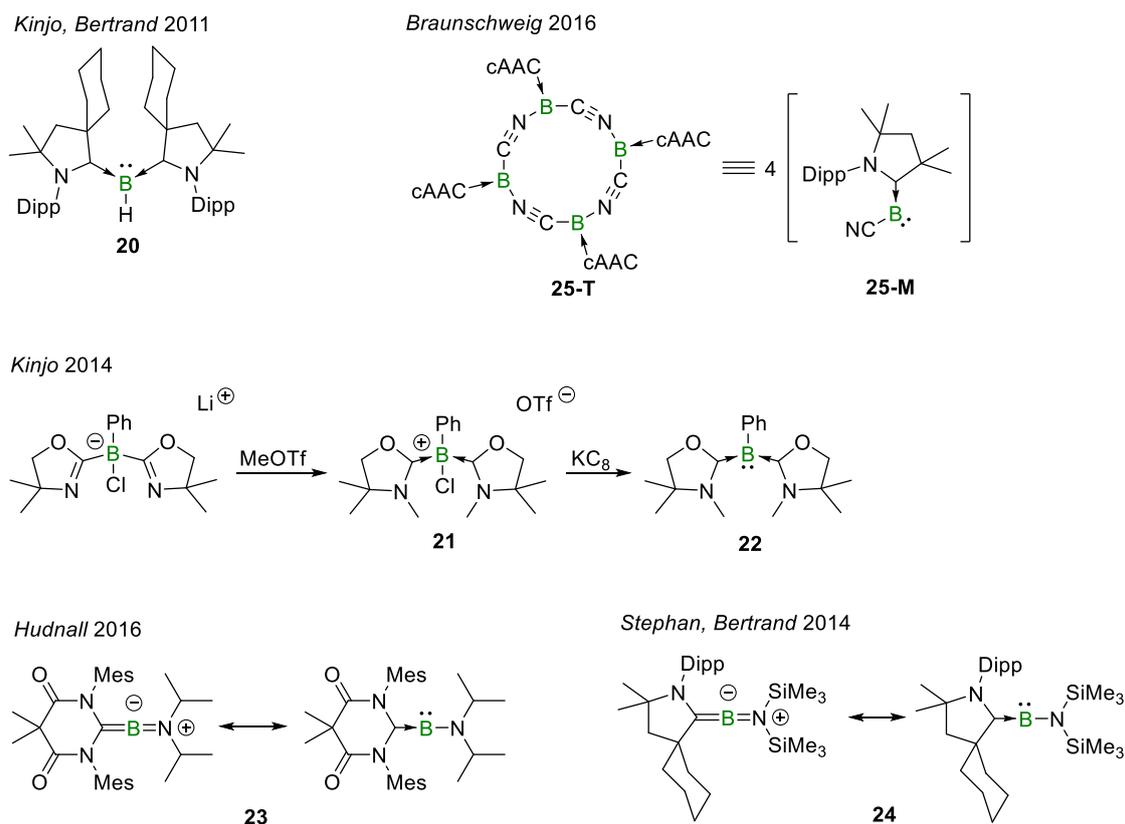
3.3. Borylene

Neben den Boryl-Anionen stellen neutrale Borylene eine weitere Substanzklasse dar, in der das zentrale Boratom die Oxidationsstufe +I trägt. Sie sind ebenfalls isoelektronisch zu Carbenen, jedoch deutlich schwieriger zu stabilisieren. Zwar wurden hochreaktive Borylen-Subhalogenide des Typs B-X (X = F, Cl, Br) schon 1967 von *Timms* und später durch *Tanimoto* mittels Mikrowellenspektroskopie untersucht,⁵⁰⁻⁵² aber erst 1995 schaffte es *Braunschweig*, das erste Borylen in der Koordinationssphäre des Übergangsmetalls Mangan zu stabilisieren.⁵³ Es wurden intensive Bemühungen unternommen, Borylene durch NHC-Liganden zu stabilisieren, die entstehenden Spezies waren jedoch allesamt nicht thermodynamisch stabil und konnten nur über Abfangreaktionen oder intramolekulare Insertionsreaktionen indirekt als Zwischenstufe nachgewiesen werden.⁵⁴⁻⁵⁸ Eine Auswahl verschiedener Vertreter ist exemplarisch in Schema 6 dargestellt.



Schema 6: Eine Auswahl NHC-stabilsierter Borylene (**18** und **19**), welche über Abfangreaktionen nachgewiesen wurden.

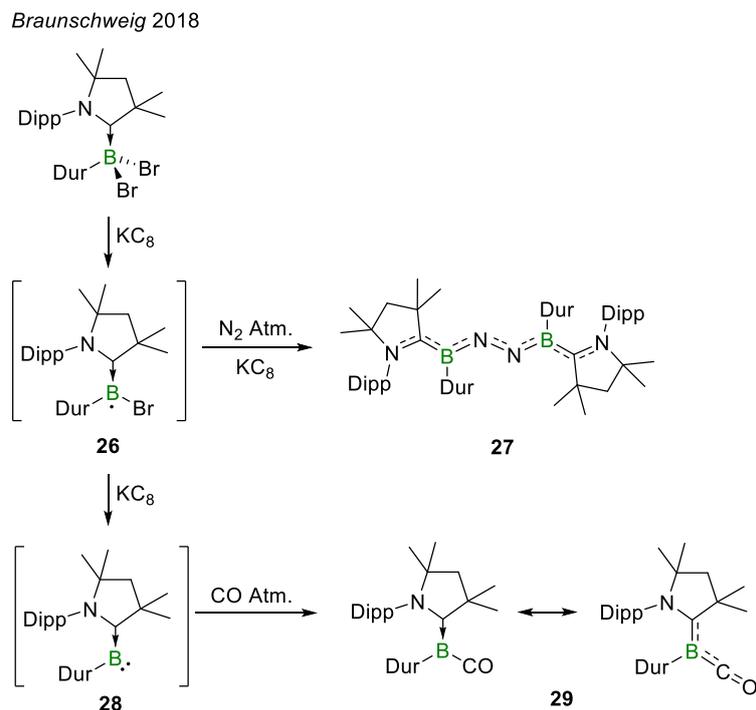
Erst durch Verwendung der cAACs und analoger Carbene mit hoher π -Akzeptorfähigkeit konnte diese noch junge Substanzklasse ausreichend stabilisiert werden. 2011 beschrieben *Kinjo* und *Bertrand* das zweifach basenstabilisierte Borylen **20** (Schema 7) als Erstes seiner Art,⁵⁹ auf welches jedoch im Kapitel **I.3.5** ausführlicher eingegangen wird. Einen ungewöhnlichen Syntheseweg zur Erzeugung von Borylenen konnte *Kinjo* 2014 mit Hilfe der Oxazolidine verwirklichen.⁶⁰ Diese sind anfänglich über kovalente Bindungen als Oxazolidyl-Substituenten an das Bor gebunden (**21**) und werden erst durch Methylierung der α -Stickstoffatome formal zu Oxazolidinen (**22**).



Schema 7: Carben-stabilisierte Borylene **21-25**.

Eine exakte Beschreibung der von *Hudnall*, *Stephan* und *Bertrand* vorgestellten Aminoborylene **23** und **24** ist erst bei Berücksichtigung mehrerer Resonanzstrukturen möglich.^{39, 41} Beide Verbindungen liegen im Festkörper - analog zu Allenen - linear bezüglich der $\text{C}_{\text{Carben}}\text{-B-N}$ -Achse vor. *Bertrand* konnte dies durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmen, bei der von *Hudnall* beschriebenen Verbindung wurden quantenchemische Rechnungen angefertigt. Des Weiteren bekräftigen NMR-spektroskopische Studien aufgrund erhöhter Symmetrie eine lineare Konformation. Beim Allen **24** liegt die C-B-Bindung mit 1.401(5) Å deutlich im Doppelbindungsbereich. Beide Moleküle weisen zwar Heteroallen-Struktur auf, die Bor-zentrierte, nukleophile Reaktivität bestätigt jedoch die Klassifizierung als Borylen. 2016 gelang es *Braunschweig*, das sich selbst intermolekular stabilisierende Borylen **25-M** als Tetramer **25-T** zu

isolieren.⁶¹ Durch kleine Lewis-Basen, wie beispielsweise IMe^{Me} , kann dieses in seine Monomere aufgebrochen werden und zeigt Borylen-typische Reaktivität gegenüber Elektrophilen.

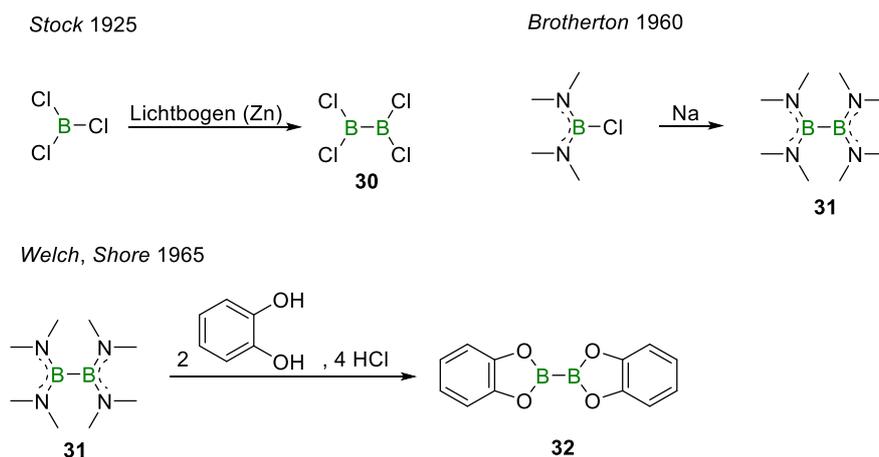


Schema 8: Synthese des Borylens **28** und Abfangreaktionen mit N_2 (**27**) und CO (**29**). Die Aktivierung von molekularem Stickstoff verläuft höchstwahrscheinlich über die radikalische Zwischenstufe **26**.

Interessanterweise war es *Braunschweig 2018* ebenfalls möglich, bei der Synthese des Borylens **28** neben Kohlenmonoxid auch höchst unreaktive Moleküle wie Distickstoff zu aktivieren.⁶²

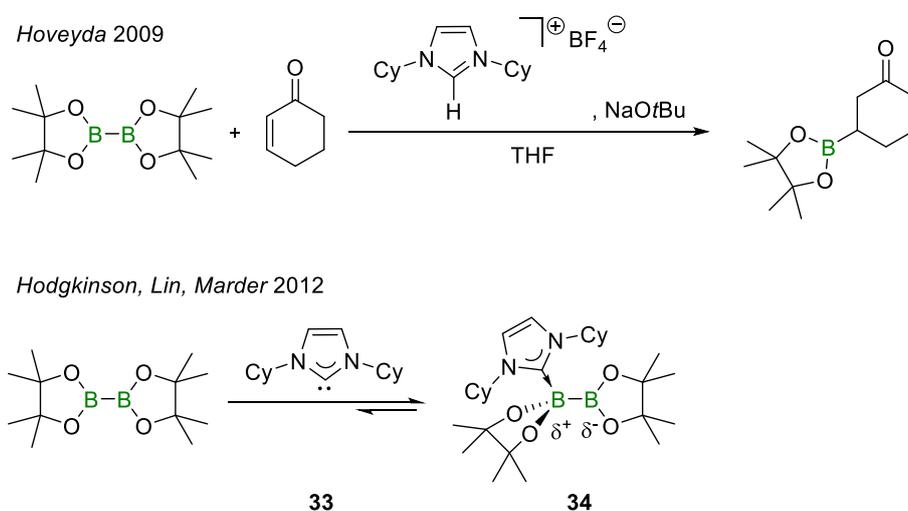
3.4. Lewis-Basen-Addukte von Diboranen

Diborane sind Verbindungen mit einer B–B-Einfachbindung, wodurch jedes Boratom formal bereits die Oxidationsstufe +II trägt. Dadurch stellen diese eine interessante Substanzklasse dar, um das Element Bor in niedrigen Oxidationsstufen zu stabilisieren. Die Grundlagen der Diboran(4)-Chemie gehen auf Pionierarbeiten von *Stock* 1925 zurück.⁶³ Dieser wies über reduktive Kupplung von flüssigem BCl_3 an einem Lichtbogen mit Zink-Elektroden das erste Diboran(4), das B_2Cl_4 (**30**, Schema 9), in Spuren nach. Die Synthese wurde zwar durch *Schlesinger* verbessert,⁶⁴ Tetrachlorodiboran(4) ist jedoch elektronisch und sterisch nur gering stabilisiert, und daher stark oxidations- und hydrolyseempfindlich. Erst 1960 konnte durch *Brotherton* mit der Synthese von Tetrakis-dimethylaminodiboran(4) - $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ (**31**) - eine lagerbare Diboran-Ausgangsverbindung in großem Maßstab zugänglich gemacht werden, die außerdem eine einfache Variation des Substitutionsmusters ermöglicht.⁶⁵ Gleichzeitig wurde auch die Bedeutung von Substituenten ersichtlich, welche durch π -Rückbindung in die unbesetzten p_z -Orbitale der Boratome diese gegenüber Hydrolyse unempfindlicher machen. Aufbauend auf der Grundlage der reduktiven Kupplung zweier Monoboran Fragmente in Kombination mit π -Donor-Substituenten konnte so der Grundstein für die Diboran-Chemie gelegt werden.



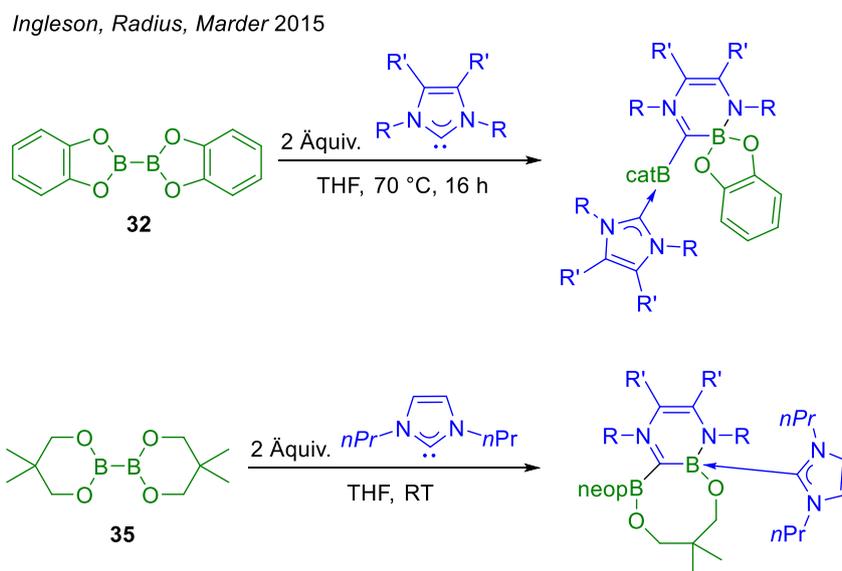
Schema 9: Pionierarbeiten in der Diboran-Chemie von *Stock*, *Brotherton*, *Welch* und *Shore*.

Zu enormer synthetischer Bedeutung sind in den letzten Jahren unter anderem die Alkoholat-substituierten Diborane gelangt (z.B. **32**). Sie dienen als hervorragendes Substrat für Borylierungen und damit auch weiterführend für die mit dem Nobelpreis geehrten Übergangsmetall-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen von *Suzuki* und *Miyaura*.⁶⁶ Die Einbringung von Boryl-Gruppen ist für organische Syntheseprotokolle oftmals von großem Nutzen, da sich Boryl-Substituenten in eine enorme Vielfalt organischer Gruppen transformieren lassen. In Arbeiten von *Hoveyda* konnte 2009 gezeigt werden, dass NHC-Addukte von $\text{B}_2(\text{pin})_2$ (pin = Pinakolat) eine effiziente, metallfreie Borylierung von α,β -ungesättigten Ketonen und Estern ermöglichen (Schema 10).⁶⁷ *Hoveyda* postulierte, dass der entscheidende Beitrag der NHCs die Polarisierung der B–B-Bindung durch Bildung eines sp^2 - sp^3 -Diborans ist. Das sp^2 -substituierte Boratom ist negativ polarisiert und fungiert so als Nucleophil. Darauffolgend führten 2012 *Hodgkinson*, *Lin* und *Marder* Studien über die Struktur dieser Addukte in Lösung und im Festkörper durch.⁶⁸ Sie konnten durch kinetische Studien zeigen, dass der Cyclohexyl-substituierte Carben-Ligand **33** in einer Gleichgewichtsreaktion mit $\text{B}_2(\text{pin})_2$ zu **34** nur schwach gebunden vorliegt.



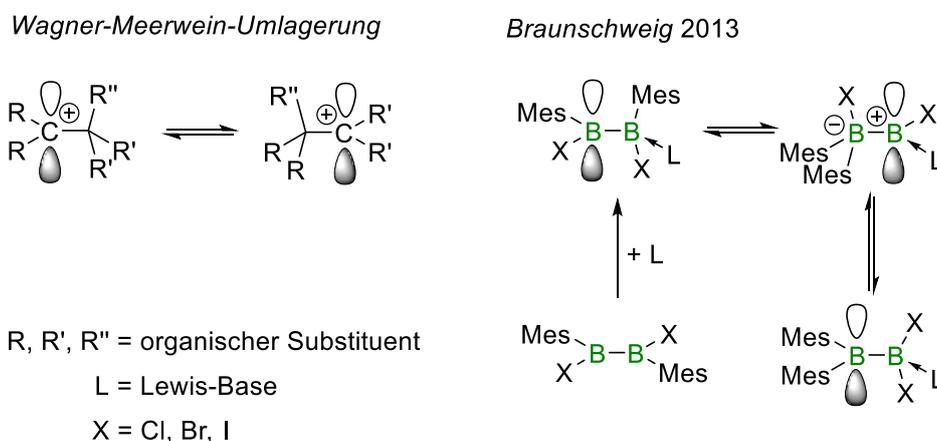
Schema 10: Metallfreie Borylierung von *Hoveyda* und Studien zur Adduktbildung von **33** mit $\text{B}_2(\text{pin})_2$ zu **34** von *Hodgkinson*, *Lin* und *Marder*.

Gemeinsame Arbeiten von *Ingleson*, *Radius* und *Marder* zum besseren Verständnis dieser Substanzklasse bewiesen außerdem, dass die Koordination von NHCs an $B_2(\text{cat})_2$ (**32**, cat = Catechol) und $B_2(\text{neop})_2$ (**35**, neop = Neopentylglycolat) zwar zu *Lewis*-Addukten führt, diese Addukte jedoch unter thermischer Belastung teils zu komplexen Insertionsreaktionen neigen (Schema 11).⁶⁹



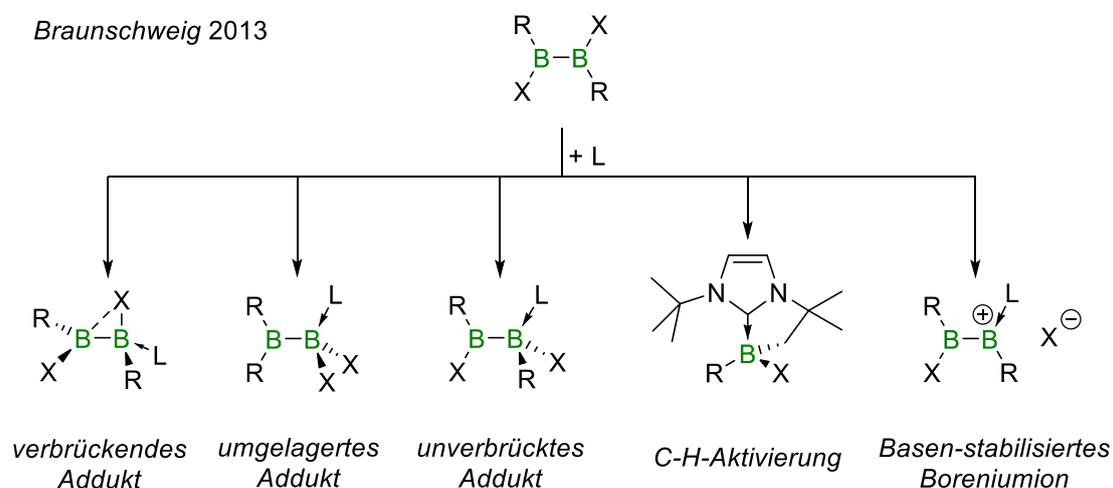
Schema 11: Reaktivitätsstudien von *Ingleson*, *Radius* und *Marder* zu NHC-Addukten von Alkoholat-substituierten Diboranen.

Ersetzt man Alkoholat-Substituenten am Diboran durch sterisch anspruchsvolle Aryl-Reste bzw. Halogenide, werden die Diborane zwar labiler gegenüber Hydrolyse, dieser Umstand sollte jedoch gleichzeitig eine Koordination von *Lewis*-Basen ebenfalls erleichtern. An NHC- und Phosphan-Addukten von Dihalogendiaryldiboranen ($B_2X_2Ar_2$) stellte die Arbeitsgruppe um *Braunschweig* 2013 eine Vielzahl unterschiedlicher Produkttypen vor (Schema 12).⁷⁰ Auszugsweise ist hier besonders das anorganische Äquivalent zur *Wagner-Meerwein-Umlagerung* zu erwähnen, bei dem durch Basenkoordination ein 1,2-Halogen-Aryl Austausch beobachtet wurde.



Schema 12: Anorganische *Wagner-Meerwein-Umlagerung* bei NHC-Diboran-Addukten.

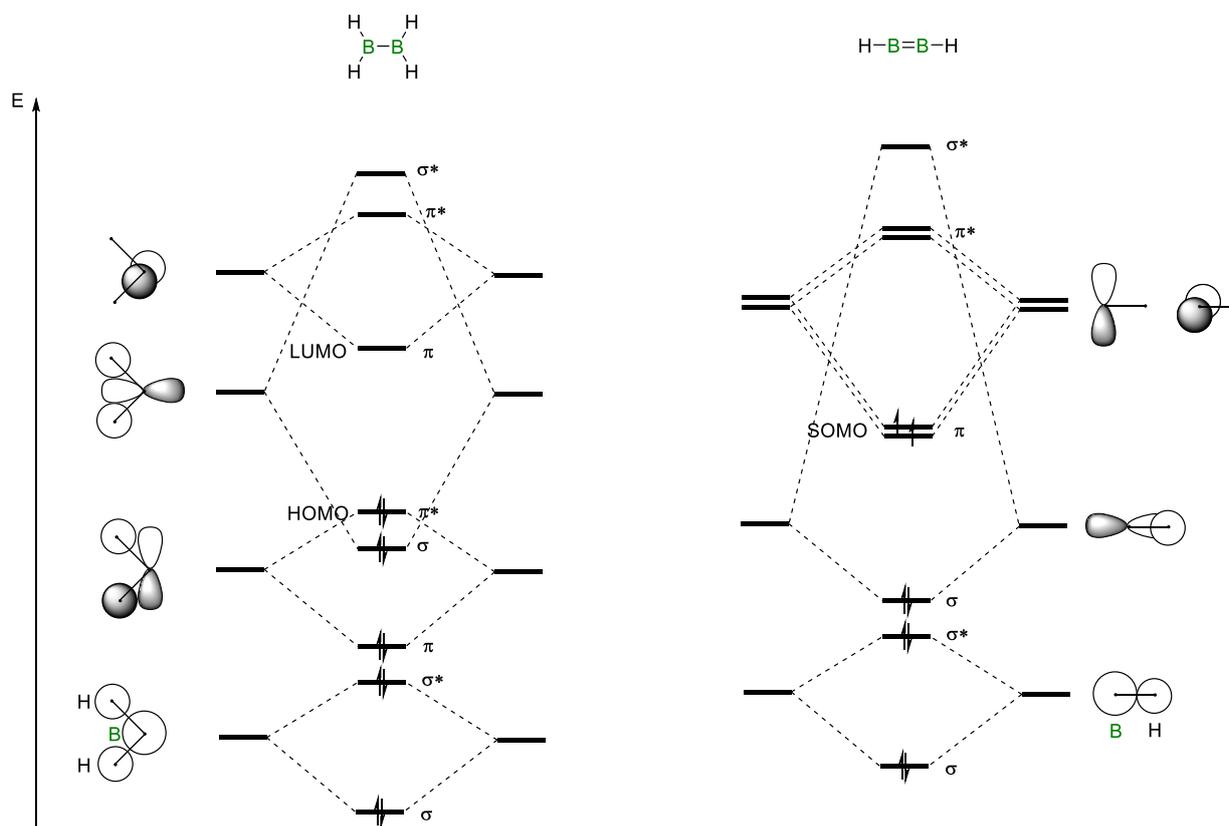
Entscheidend für die jeweilige Reaktivität ist sowohl der sterische Anspruch der Base, als auch das Substitutionsmuster am Diboran (Schema **13**). Verbrückende Addukte wurden vor allem bei $R = \text{Mes}$ in Verbindung mit PMe_3 als Base L beobachtet, wobei für die sterisch anspruchsvolleren Phosphane PEt_3 und respektive PMeCy_2 zusätzlich die umgelagerte Spezies im Gleichgewicht vorliegt. Auch Carben-Liganden, wie SIMes oder IDipp , führten zu umgelagerten Addukten. Sobald jedoch der Mesityl-Rest durch *t*-Butyl getauscht wird, entstehen ausschließlich unverbrückte Addukte, ungeachtet der Lewis-Base L. Für den spezifischen Fall von $R = \text{tBu}$ in Verbindung mit $X = \text{Cl}$ wird als Ausnahme hiervon bei der Umsetzung mit dem Carben ItBu das C–H-Aktivierungsprodukt erhalten. Auch die Bildung von Boreniumionen wurde bei $R = \text{NMe}_2$ beobachtet. Zusammenfassend lässt sich die Reaktivität von Lewis-Basen gegenüber $\text{B}_2\text{X}_2\text{R}_2$ als komplex, aber teilweise vorhersagbar beschreiben.



Schema **13**: Reaktionsprodukte aus den Umsetzungen verschieden substituierter Diborane mit diversen Lewis-basen, wie NHCs oder Phosphane.

3.5. Diborene

Betrachtet man die elektronische Situation in Diboranen(4) mithilfe eines MO-Schemas (Schema 14), so besitzt das LUMO eines Diborans, im Gegensatz zu den Alkenen, einen bindenden Charakter. Dieser Umstand führt dazu, dass eine Besetzung des LUMOs zu einer Erhöhung der B–B-Bindungsordnung führt.

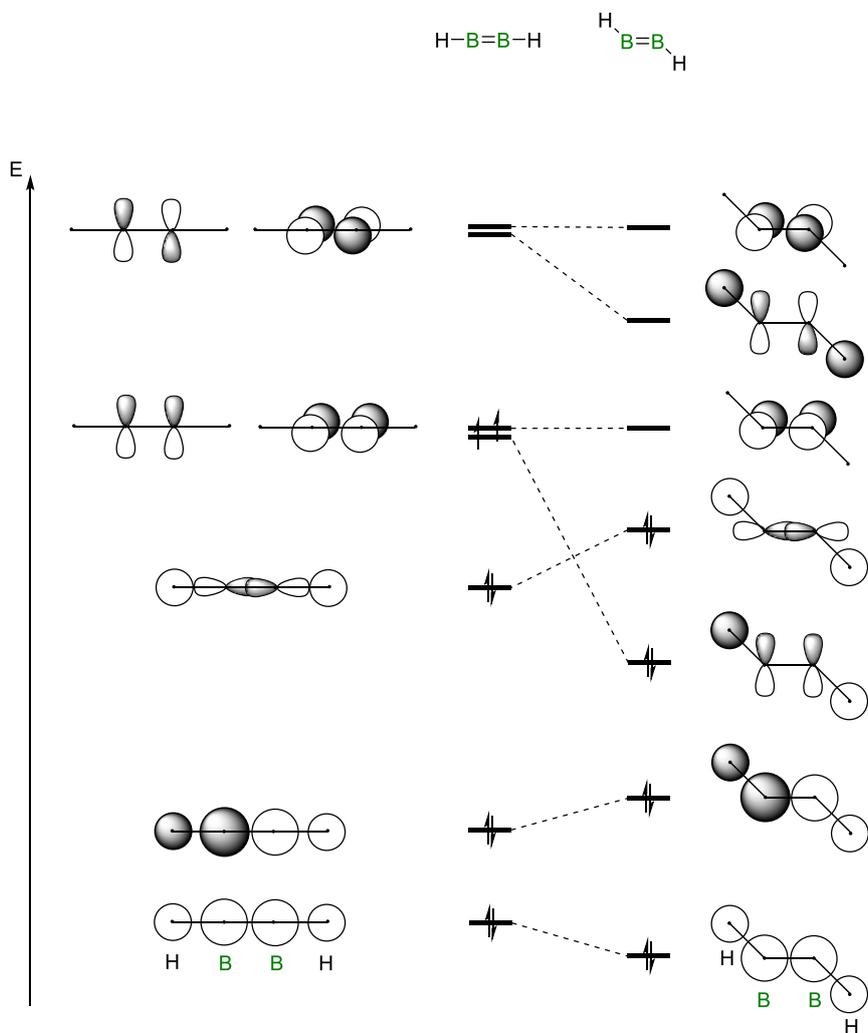


Schema 14: MO-Diagramme von B_2H_4 und B_2H_2 . In Anlehnung an Lit.⁷¹

Die ersten Arbeiten über Diborane mit partiellem Mehrfachbindungscharakter gehen auf die Arbeitsgruppen *Berndt* und *Power* zurück, wobei *Berndt* das erste Diboran-Radikalanion 1981 mittels ESR-Spektroskopie charakterisieren konnte.⁷² Erst 16 Jahre später erbrachte *Power* den strukturellen Beweis mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse.⁷³ Es war ihm jedoch schon 1992 möglich, durch weitere Reduktion die dianionischen Spezies **36** zu generieren (Schema 16).⁷⁴ Das dianionische Diboren von *Power* wird durch sterisch anspruchsvolle Arylsubstituenten kinetisch stabilisiert, die repulsiven Wechselwirkungen der beiden negativen Ladungen führen aber nur zu einer Bindungsverkürzung der B–B-Bindung von 1.706(12) Å auf 1.636(11) Å.

Neutrale Diborene wurden 1975 lediglich durch theoretische Arbeiten von *Schleyer* an dem modellhaften B_2H_2 betrachtet.⁷⁵ Er beschrieb den Grundzustand des hochreaktiven, linearen Moleküls als Triplet, wodurch es erst 1995 durch *Knight* gelang, dieses in Edelgasmatrices zu isolieren und mittels ESR-Spektroskopie zu untersuchen.⁷⁶ Fügt man dem linearen B_2H_2 Fragment jedoch zwei neutrale Lewis-Basen zur koordinativen Absättigung hinzu, so ergibt sich aus der MO-

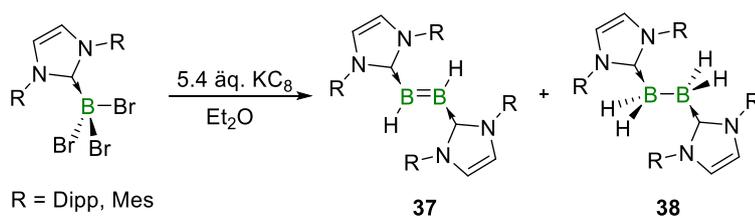
Theorie - durch die Symmetrierniedrigung von $D_{\infty h}$ zu C_{2h} - eine Aufhebung der Entartung beider, jeweils einfach besetzter Molekül-Orbitale (Schema 15). Zweifach basenstabilisierte *trans*-Diborene liegen demnach nicht im Triplett-, sondern im Singulett-Grundzustand vor. In diesen Diborenen besitzen beide Bor-Atome alkenanalog eine trigonal planare Umgebung mit formaler sp^2 -Hybridisierung.



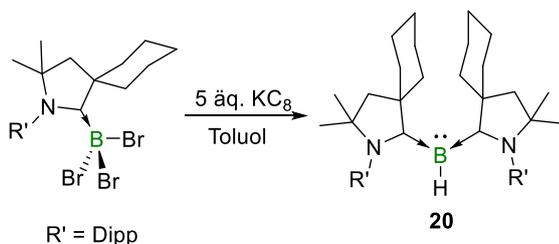
Schema 15: MO-Diagramm von B_2H_2 in der $D_{\infty h}$ (links) und C_{2h} (rechts) Symmetrie. (In Anlehnung an Lit.⁷⁷)

Der Arbeitsgruppe um *Robinson* gelang 2007 ein Durchbruch in der Diboren-Chemie mit der reduktiven Kupplung zweier NHC-stabilsierter Diboran Fragmente (Schema 16).⁷⁸ Durch Reduktion von NHC-stabilsiertem BBR_3 mit 5.4 Äquivalenten KC_8 konnte das erste neutrale Diboren **37** in 12 % Ausbeute mit einer charakteristischen ^{11}B -NMR Verschiebung von $\delta = 25.3$ ppm synthetisiert werden. Die B–B-Bindung ist im Vergleich zum Tetrahydrodiboran **38** von 1.828(4) Å auf 1.561(18) Å verringert.

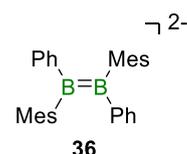
Robinson 2007



Kinjo, Bertrand 2011

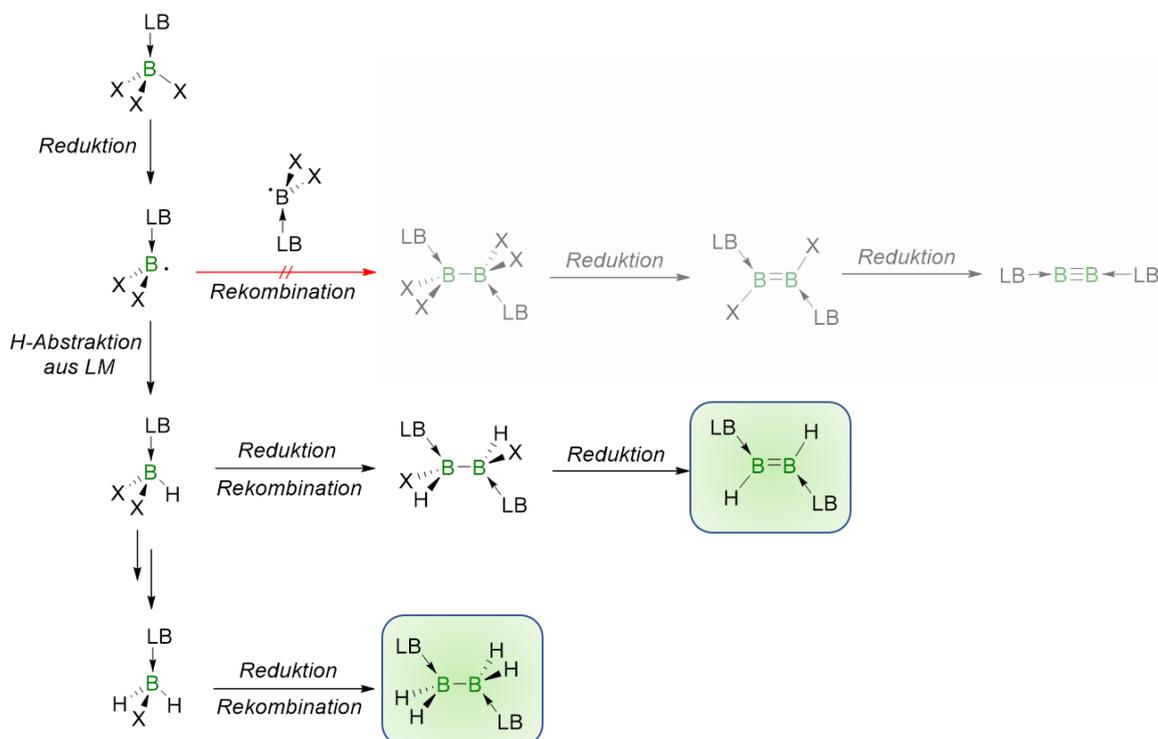


Power 1992



Schema 16: Das erste dianionische Diboren **36** von Power, sowie das erste neutrale Diboren **37** von der Arbeitsgruppe um Robinson. Als Verdeutlichung des großen Einflusses des verwendeten Carbens auf den Reaktionspfad ist hier das Borylen **20** gegenübergestellt.

Das neutrale Diboren **37** von Robinson trug jedoch überraschenderweise Wasserstoff-Substituenten, was durch den Mechanismus der radikalischen Kupplung erklärt werden kann (Schema 17). Nach Reduktion des NHC-stabilisierten Addukts könnte das Boryl-Radikal mit einer zweiten Boryl-Spezies zu einem Diboran kuppeln, die konkurrierende radikalische Wasserstoffabstraktion ist jedoch weitaus schneller.



Schema 17: Mechanismus der radikalischen Kupplung zweier basenstabilisierter Monoboran-Fragmente zu einem Diboren und konkurrierende Nebenreaktionen.

Das Syntheseprinzip von *Robinson* wurde durch *Kinjo* und *Bertrand* 2011 auch auf die elektronenreicheren cAACs übertragen.⁵⁹ Hierbei entstand jedoch kein Diboran bzw. Diboren, sondern das bereits erwähnte, zweifach basenstabilisierte Borylen **20** (Schema **16**). Der veränderte Reaktionsverlauf ist höchstwahrscheinlich auf die bessere π -Akzeptorfähigkeit der cAACs im Vergleich zu NHCs zurückzuführen. Zwar konnte ebenfalls eine Wasserstoffabstraktion aus dem Medium beobachtet werden, die Anlagerung einer zweiten Base führte aber zur Stabilisierung der Borylen-Stufe. Quantenchemische Rechnungen belegten die Lokalisierung der Elektronendichte des HOMOs am Boratom, wodurch sich eine formale Oxidationsstufe des Bors von +I ergibt. Dies ist ein weiteres Beispiel für den großen Einfluss der verwendeten Carbenstruktur auf den Reaktionsverlauf.

Aufbauend auf der Methode der reduktiven Kupplung berichtete *Braunschweig* 2012 über eine Verbesserung der Diboren-Synthese durch Austausch der sterisch anspruchsvollen Carbene IMes und IDipp, gegen kleinere, Methyl- und *iso*Propyl-substituierte NHCs.⁷⁹ In Verbindung mit Aryl- und Alkyl-substituierten Dihalogenboranen scheinen diese die reduktive Kupplung zu beschleunigen und damit die Ausbeute an Diborenen deutlich von 12 % auf bis zu 84 % zu erhöhen. Die B–B-Bindungslängen lagen mit 1.593(5) Å für R = Mes und 1.590(5) Å für R = Dur im gleichen Bereich wie die von *Robinson* vorgestellten Dihydrodiborene. Ab diesem Punkt ließen sich sowohl die verwendeten Carbene, als auch die Arylsubstituenten in einer breiten Vielfalt verändern, wodurch auch Thionyl-, Furanyl- und Anthracenyl-substituierte Diborene realisiert werden konnten (Abb. **8**).⁷⁹⁻⁸³

Braunschweig 2012 - 2016

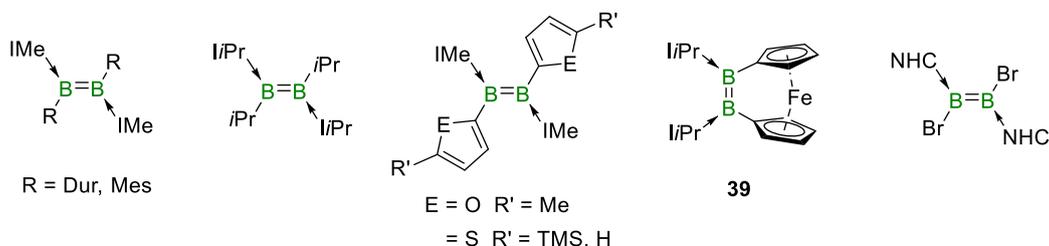
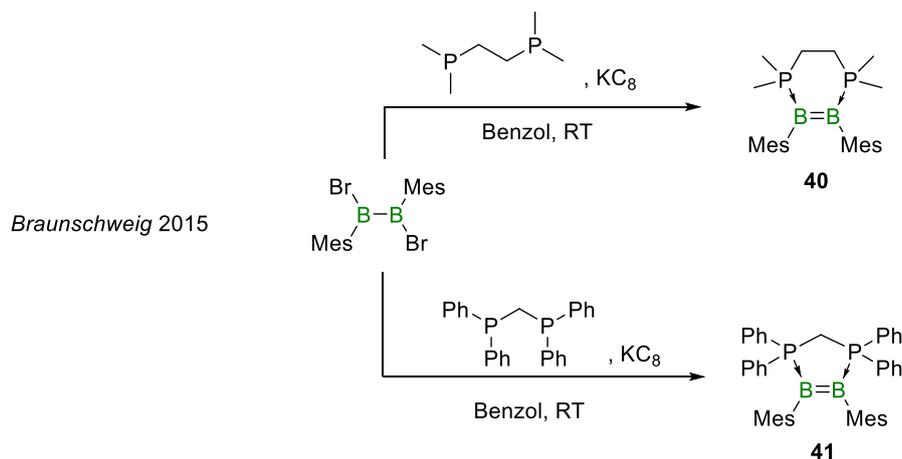


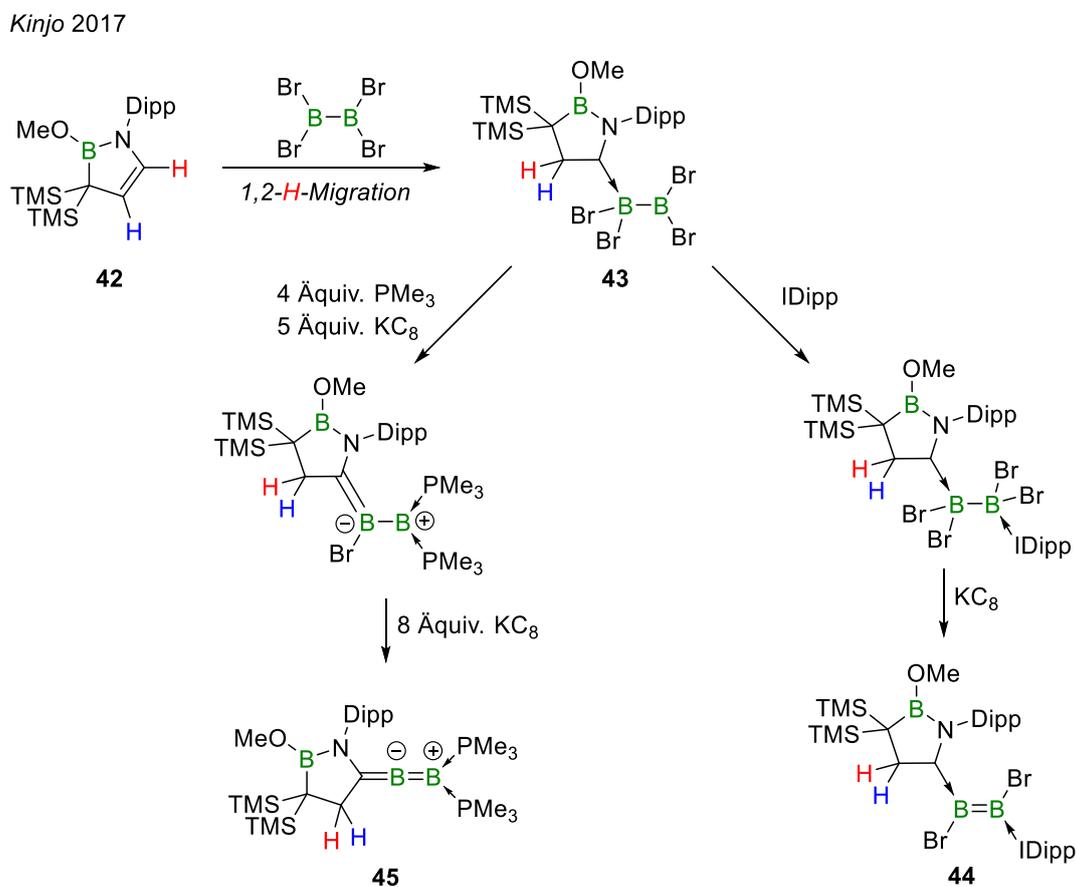
Abbildung **8**: Eine Auswahl bereits realisierter Diborene inklusive der *cis*-konfigurierten Verbindung **39**.

Das Ferrocenyl-verbrückte Diboren **39** stellt einen Vertreter von selteneren, *cis*-konfigurierten Diborenen dar. Diese besitzen eine Sonderstellung, da eine reduktive Kupplung ohne starre Peripherie (wie beispielsweise Ferrocenyl oder bidentate Liganden) ausschließlich zur *trans*-Konfiguration führt. Die ersten *cis*-Diborene wurden aber schon 2015 ebenfalls von *Braunschweig* beschrieben (Schema **18**).⁸⁴ Für die Synthese von **40** und **41** wurde die radikalische Kupplung umgangen, indem Diaryldihalogenborane(4) als Boran-Vorstufe agieren. Bidentate Phosphanliganden konnten trotz ihrer schwächeren σ -Donorstärke ebenfalls als Konformationsbestimmende *Lewis*-Basen eingesetzt werden.⁸⁴ Mit verbrückenden, bidentaten Carbenen, wurde dieses Strukturmotiv jedoch noch nicht verwirklicht.



Schema 18: Synthese der Diborene **40** und **41** mit bidentaten Phosphanliganden und seltener *cis*-Konfiguration.

Einen vollkommen anderen Syntheseweg für Diborene stellte *Kinjo* 2017 vor (Schema 19).⁸⁵⁻⁸⁶ Durch Zugabe eines Halogenborans wird am 1,2-Azaborol-Derivat **42** eine 1,2-*H*-Migration induziert, welche dem 1,2-Azaborol formal eine Carben-Struktur verleiht, die den cAACs ähnelt. Das einfach stabilisierte sp^2 - sp^3 -Diboran **43** kann weiterführend sowohl mit IDipp, als auch mit PMe_3 , unter reduktiven Bedingungen umgesetzt werden. Im Falle des Carbens wurde so das erste Diboren **44** mit zwei unterschiedlichen Basen gebildet. Mit Hilfe des Phosphans konnte durch weiterführende, erschöpfende Reduktion, das Diboren **45** mit Allen-artiger Struktur erreicht werden.

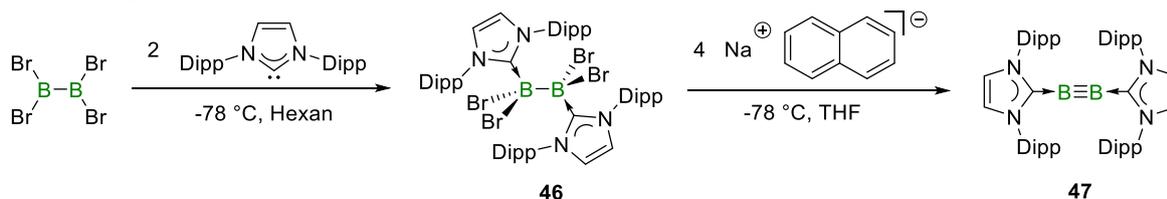


Schema 19: Syntheseweg zum heterosubstituierten Diboren **44** und dem allenischen Diboren **45** von *Kinjo*.

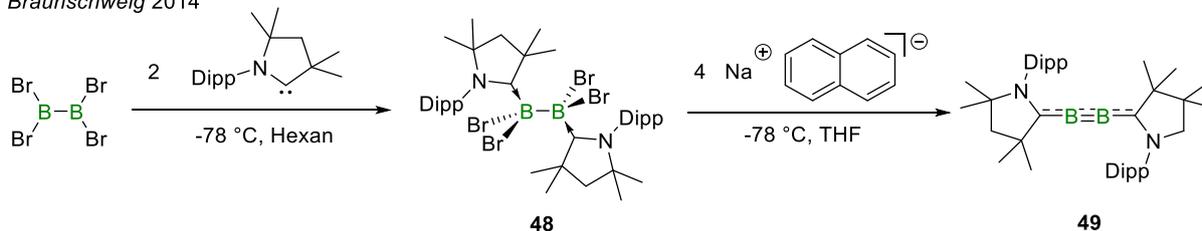
3.6. Diborine

Bor besitzt in einer neutralen, homodinuklearen Dreifachbindung die formale Oxidationsstufe 0. Die erste Isolierung einer B–B-Dreifachbindung gelang 2002 in der Gruppe um *Zhou*.⁸⁷ Durch Co-Kondensation von elementarem Bor unter CO-Atmosphäre konnte das lineare Diborin OC–B≡B–CO in der Argon-Matrix bei 8 K mittels FT-IR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Theoretische Studien von *Mavridis*, *Jones*, *Frenking* und *Michalak* konnten zeigen, dass Lewis-Basen-stabilisierte Diborine der Form L–B≡B–L generell stabil sein sollten.⁸⁸⁻⁹⁰ Wie *Robinson* 2007 jedoch berichtete, führt die reduktive Kupplung von Basen-stabilisierten Monoboran-Fragmenten zu unerwünschter Wasserstoffabstraktion. Erst 2012 konnte *Braunschweig* die Problematik der Wasserstoffabstraktion umgehen, indem als Ausgangssubstanz Tetrabromodiboran(4) verwendet wurde.⁸⁰ Auf diesem Weg konnte die erste alkinanalogue Borverbindung **47** mit B–B-Dreifachbindung durch Reduktion eines NHC-Adduktes (**46**) mit Natrium-Naphthalenid ohne die Notwendigkeit einer radikalische Kupplung generiert werden (Schema **20**).

Braunschweig 2012



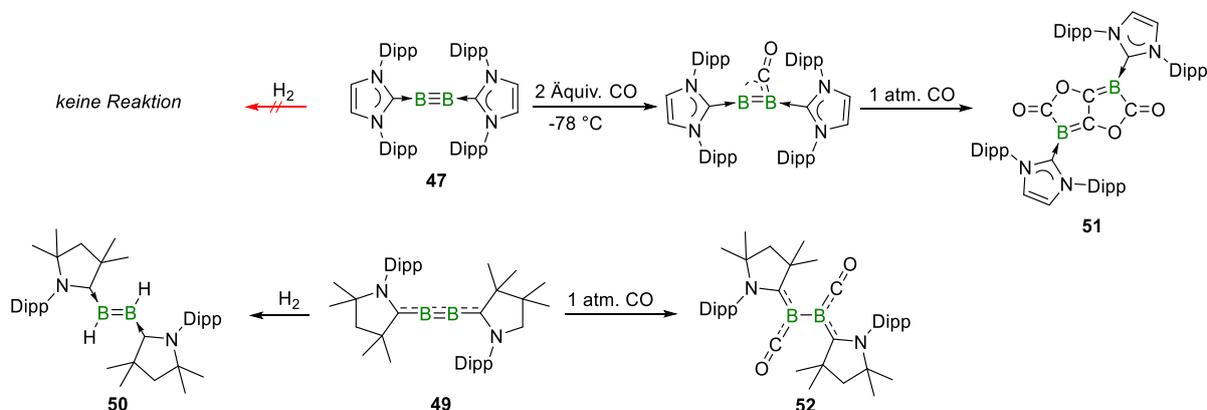
Braunschweig 2014



Schema **20**: Zweifach basenstabilisierte Addukte von B₂Br₄ mit IDipp (**46**) und cAAC (**48**) und respektive Reduktion zum Diborin **47** und dem Diboracumulen **49**.

Auch hier zeigt sich wieder der starke Einfluss des verwendeten Carbens. Wird anstelle eines NHCs das elektronenreichere cAAC verwendet (**48**), führt dessen bessere π-Akzeptorfähigkeit zu einer Delokalisierung der Dreifachbindung hin zur Cumulen-artigen Struktur von **49**.⁹¹ Durch die geringe π-Akzeptorfähigkeit des Carbens IDipp ist lediglich eine kinetische Stabilisierung mittels sterisch anspruchsvoller Substituenten vorhanden. Schon bei geringer Variation der Peripherie hin zu Mesityl-substituierten NHCs ist das analoge Diborin nicht mehr stabil und isolierbar. Im Gegensatz dazu bieten cAACs nur relativ wenig sterischen Schutz, die Stabilisierung der elektronenreichen B–B-Einheit geschieht hier thermodynamisch. Auch in den Bindungslängen macht sich die unterschiedliche elektronische Situation bemerkbar. Im Diborin **47** ist der B–B-Abstand mit 1.449(3) Å im Vergleich zum Diboracumulen **49** mit 1.489(2) Å kürzer. Aufgrund der fehlenden Delokalisierung der Dreifachbindung in das Carben-Fragment ist jedoch die B–C-

Bindung mit 1.487(3) Å im Vergleich zu 1.459(2) Å für **47** länger. Diese unterschiedlichen elektronischen Beschaffenheiten machen sich in der Reaktivität bemerkbar. Diborin **47** reagiert mit molekularem Wasserstoff selbst unter hohem Druck nicht, das Diboracumulen **49** addiert H₂ hingegen oxidativ unter Bildung eines Dihydrodiborens **50**.⁹²



Schema 21: Gegenüberstellung der Reaktivität von **47** und **49** mit kleinen Molekülen, wie beispielsweise H₂ und CO.

Auch die erschöpfende Reaktion mit Kohlenmonoxid führt bei Diborin **47** zu einem Bisboralacton (**51**), wohingegen Cumulen **49** zu einem Bisboraketone (**52**) umgesetzt wird.⁹³⁻⁹⁴

4. Höhere Homologe der Carbene

4.1. Allgemein

Im Periodensystem der Elemente ist der Übergang von der 2. zur 3. Periode mit großen Unterschieden verbunden. So weitet sich der Kovalenzradius bei vielen Elementen um ca. 50 % auf, wohingegen eine Gegenüberstellung der 3. mit der 4. Periode nur etwa eine Zunahme von 17 % mit sich bringt.¹ Durch diffusere Orbitale und damit verringerte Nähe zum Atomkern führt dies unter anderem zur Ermöglichung höherer Koordinationszahlen, leichterer Polarisierbarkeit und geringeren Elektronegativitäten. Auch eine stärkere energetische Separierung der s- und p-Orbitale hat große Auswirkungen auf den Austausch von Elementen der 2. Periode durch ihre höheren Homologe. Betrachtet man die Carben-Modellverbindung CH₂ im Vergleich zu SiH₂, GeH₂, SnH₂ und PbH₂, so liegen die höheren Homologen des Methylens allesamt im Singulett-Grundzustand ¹A₁ vor. Grundlegend hierfür ist die bereits erwähnte Separierung der s- und p-Orbitale, welche die Energiedifferenz ΔE_{ST} zwischen Singulett- und Triplett-Zustand erhöht. Beim Methylen CH₂ liegt der Singulett-Zustand ¹A₁ um 9 kcal/mol höher als der Triplett-Zustand ³B₁. Im starken Kontrast dazu befindet sich ¹A₁ bei SiH₂ (-21kcal/mol), GeH₂ (-23kcal/mol), SnH₂ (-24kcal/mol) und PbH₂ (-41kcal/mol) nun energetisch tiefer als ³B₁.^{12, 95-96}

Verbunden mit dem Übergang zu den höheren Perioden wird das Valence-Bond(VB)-Modell an seine Grenzen gebracht. Kann man bei einem vier-bindigem Kohlenstoff noch sp³-Hybridisierung diskutieren, so führt der vergrößerte Unterschied in der radialen Ausdehnung der s- und p-Orbitale

bei den höheren Homologen zu einer verschlechterten Kombination. Dies wird allgemein als Hybridisierungsdefekt beschrieben. Bemerkbar wird diese theoretische Annahme in der geometrischen Struktur der alkenanalogen Verbindungen der Gruppe 14. Alkene besitzen eine D_{2h} -Symmetrie mit trigonal planarer Umgebung für die zentralen Kohlenstoff-Einheiten, wohingegen Disilene, Digermene, Distannene und Diplumbene allesamt unter *Jahn-Teller-Verzerrung* zweiter Ordnung in der *trans-bent* Struktur vorliegen. Die Symmetrierniedrigung hin zu C_{2h} führt zu einer Mischung von π - und σ^* -Orbitalen ($b_{1u}+3b_{3u}$, siehe Abbildung) und damit einem Energiegewinn für das Molekül durch Absenkung des HOMO's. Da die energetische Separierung dieser π - und σ^* -Orbitale zu tieferen Perioden hin immer kleiner wird, verstärkt sich der Effekt von Silicium hin zu Blei, wodurch die Abwinkelung schrittweise erhöht wird.⁷¹

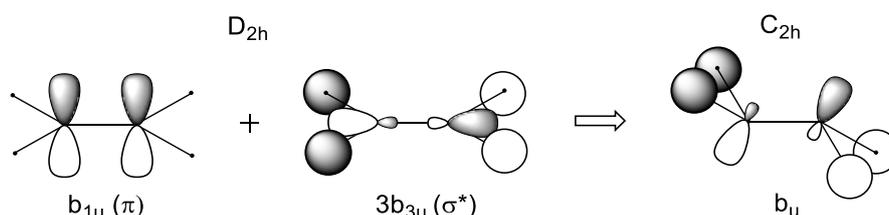
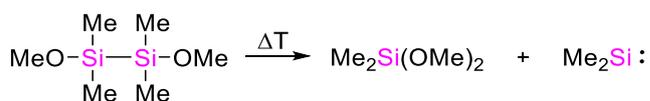


Abbildung 9: Symmetrierniedrigung der höheren Alken-analoga von D_{2h} zu C_{2h} durch Kombination des bindenden Orbitals b_{1u} mit dem anitbindenden $3b_{3u}$.

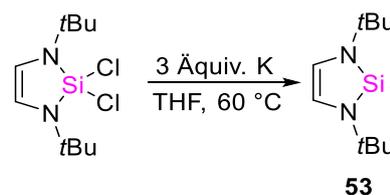
4.2. Stabile Silylene und deren Anwendung in der Borchemie

Ähnlich wie auch die Carbene, waren Silylene in den 60er Jahren ausschließlich als transiente Spezies bekannt, deren Isolierung und Charakterisierung großes wissenschaftliches Interesse genöß.⁹⁷ Nachdem Silylene in den 70er und 80er Jahren u.a. von *Atwell* und *Weyenberg* über Matrixisolation von Photolyseprodukten der Polysilane besser untersucht werden konnten,⁹⁸⁻⁹⁹ schafften es *Denk* und *West* 1994 erstmals, den stabilen Vertreter **53** herzustellen (Schema **22**).¹⁰⁰ Im Nachhinein ist es nicht überraschend, dass das erste, bei Raumtemperatur stabile, Silylen - analog zu NHCs - in ein Imidazol-Grundgerüst eingebettet war. Gerade für eine Anwendung in der Industrie war es von Interesse, Silylene in der Übergangsmetallkatalyse einzusetzen. Nun liegt natürlich der Vergleich von Silylenen und NHCs in Bezug auf deren elektronische Eigenschaften nahe. 1998 verglich *Frenking* durch quantenchemische Berechnungen die Bindungsstärke von Silylenen mit Carbenen und Germylenen an den Münzmetall-Komplexen $CuCl$, $AgCl$ und $AuCl$.¹⁰¹ Er quantifizierte dabei die Bindungs-Dissoziations-Energie BDE der Liganden-Metall Bindung und fand heraus, dass Silylene um ca. 20 kcal/mol schwächer an die jeweiligen Münzmetalle gebunden sind als Kohlenstoff-basierte Vertreter. Jedoch bezog sich diese Arbeit lediglich auf das unsubstituierte Imidazol-Grundgerüst. Theoretische Studien von *Szilvási* untersuchten eine Vielzahl von strukturell diversen Silylenen in Bezug auf deren σ -Donor- und π -Akzeptorfähigkeiten und stellten fest, dass auf Silicium basierte Liganden in beiden Punkten äußerst effizient sein können.²⁷

Atwell, Weyenberg 1966



West, Denk 1994

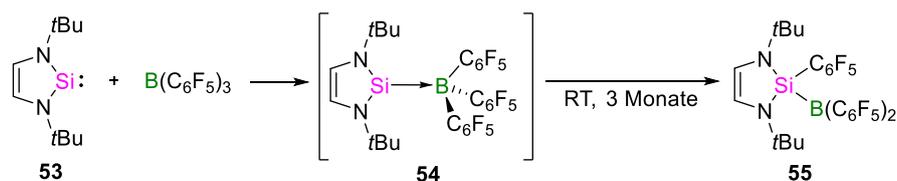


Schema 22: Pionierarbeiten von *Atwell* und *Weyenberg* zur Generierung freier, transienter Silylene und das erste stabile Silylen **53** von *West* und *Denk*.

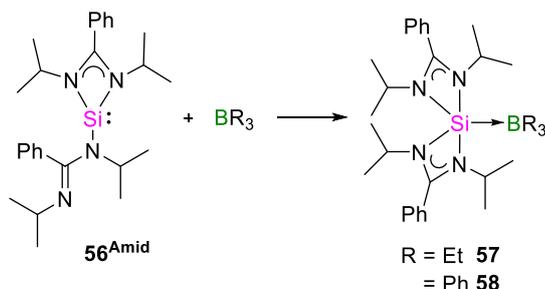
Die strukturelle Vielfalt von Silylenen ist außerdem etwas größer als bei Carbenen, da Silicium die Fähigkeit besitzt, höhere Koordinationszahlen als vier auszubilden. So finden sich auch Beispiele von Silylenen mit vier Liganden, zusätzlich zu dem freien Elektronenpaar am Zentralatom.¹⁰²

Bezogen auf die Borchemie ist die Reaktivität von Silylenen jedoch bei Weitem nicht so vielfältig untersucht, wie die der NHCs und Phosphane. Das erste Beispiel in der Literatur findet sich 1996 von *Metzler* und *Denk*, die Silylen **53** mit Tris(pentafluorophenyl)boran umsetzten (Schema 23).¹⁰³ Zwar konnte eine Adduktbildung unter anderem mit einem Signal im ¹¹B-NMR von $\delta = -14.3$ ppm und weiterer NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden, jedoch unterlag das Produkt **54** einer nachfolgenden, oxidativen Insertion des Siliciumatoms in eine B–C-Bindung (**55**). Rückblickend stellt diese erste Umsetzung ein prototypisches Reaktionsmuster der Silylene gegenüber Boranen dar, welches von Adduktbildung und Redox- bzw. Insertionsreaktionen dominiert wird. Weiterführende Arbeiten von *Tacke* und *Bickelhaupt* beschrieben 2014 ein stabiles Lewis-Säure-Base-Addukt eines elektronenreichen Bis(amidinato)-substituierten Silylens **56**^{Amid} gegenüber Triethyl- und Triphenylboran (**57** und **58**).¹⁰⁴ Beide Verbindungen wurden mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert, wodurch Si–B-Bindungslängen von 2.076(4)/2.077(3) Å (**57**, zwei Moleküle in der Elementarzelle) und 2.067(3) Å (**58**) ermittelt werden konnten.

Metzler, Denk 1996



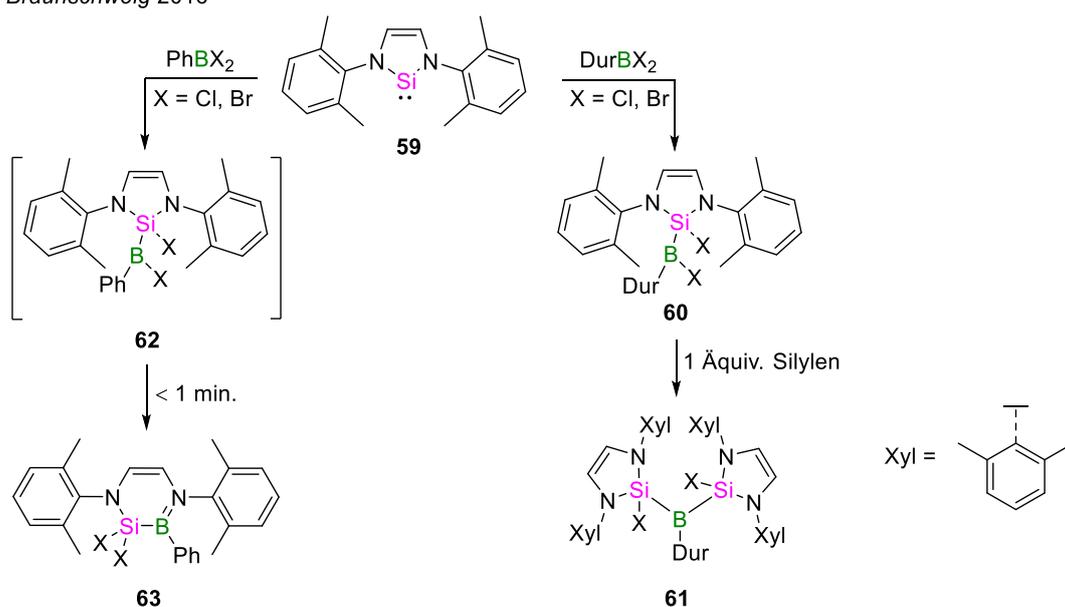
Tacke, Bickelhaupt 2014



Schema 23: Erste Umsetzungen von Silylenen mit Boranen zum C–B-Insertionsprodukt **55** und den stabilen Addukten **57** und **58**.

Die Reaktivität gegenüber Halogen-substituierten Monoboranen wurde 2016 erstmals von *Braunschweig* untersucht (Schema 24).¹⁰⁵ Das *o*-Xylyl-substituierte Silylen **59** führte bei der Umsetzung mit Aryldihalogenboranen zu Silaboranen, bei denen der sterische Anspruch des Aryl-Substituenten nun entscheidend für den weiteren Reaktionsverlauf war. Für Ar = Dur konnte sowohl das einfache B–X-Insertionsprodukt **60**, als auch - nach Zugabe eines weiteren Äquivalents Silylen - das zweifache B–X-Insertionsprodukt **61** isoliert werden. Wird stattdessen Ar = Ph verwendet, so reagieren Silaborane **62** innerhalb weniger Minuten zu 1,2-Silaborininen **63** weiter.

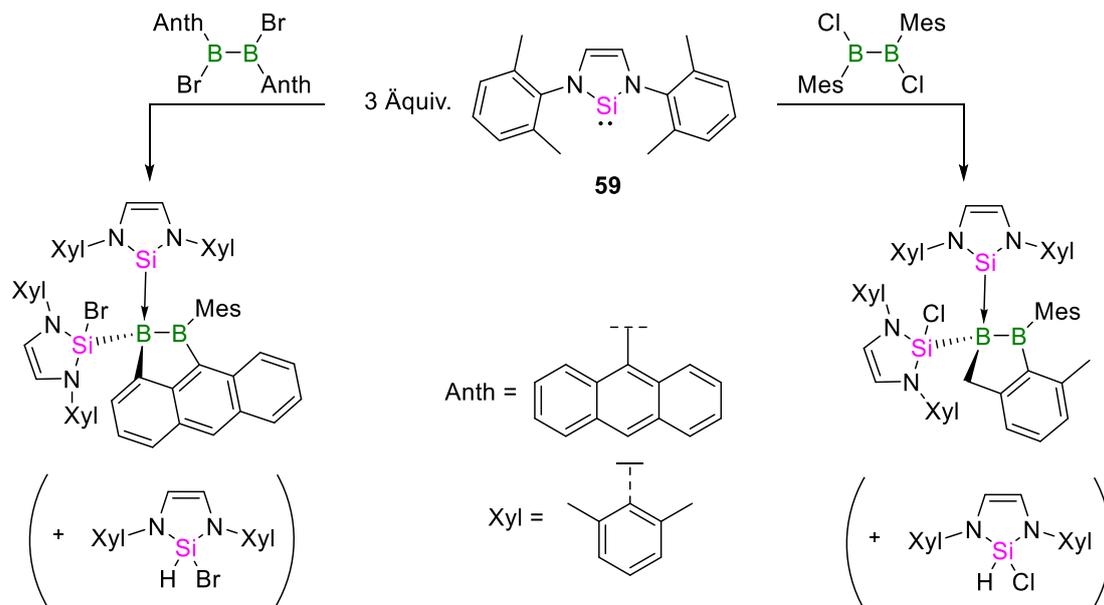
Braunschweig 2016



Schema 24: Umsetzungen von **59** mit Aryldihalogenboranen zu Silaboranen (**60** und **62**). Für Ar = Ph findet eine Insertion zu 1,2-Silaborininen **63** statt. Bei Ar = Dur kann eine zweifache B–X-Insertion zu **61** erreicht werden.

In der gleichen Arbeitsgruppe wurde Silylen **59** ebenfalls mit Dihalogendiaryldiboranen umgesetzt (Schema **25**).¹⁰⁶ Es stellte sich heraus, dass die Reaktivität gegenüber Monoboranen nicht ohne Weiteres auf Diborane übertragbar ist, da der postulierte Mechanismus sowohl Insertions- und Borylierungs-Schritte, als auch die bereits in Kapitel X erwähnte anorganische *Wagner-Meerwein* Umlagerung umfasst.

Braunschweig 2017



Schema **25**: Reaktivitätsstudien von **58** gegenüber Dihalogendiaryldiboranen.

Wie bereits erwähnt bieten Silylene in ihrer geometrischen und elektronischen Struktur eine große Vielfalt und daher das Potential, bisher unbekannte Reaktionstypen zu induzieren. Gleichzeitig ist ein besseres Verständnis der Reaktivität von Silylenen gegenüber Boranen von großem wissenschaftlichem Interesse.

II. Zielsetzung

Da eine Variation des Carben-Grundgerüsts den Reaktionsverlauf stark beeinflusst, war es Ziel dieser Arbeit, diverse Carben-, Phosphan- und Silylen-Struktur motive zu testen. Der Fokus lag hierbei vor allem in der Erprobung von Carbenen und Phosphanen mit hoher π -Akzeptorfähigkeit. Im Falle der Silylene sollte die Reaktivität höherkoordinierter Vertreter mit starker σ -Donorfähigkeit gegenüber Boranen zu einem besseren Verständnis dieser Substanzklasse führen.

Bei der Variation des Carben-Grundgerüsts lagen die sogenannten mesoionischen Carbene (MICs) im Vordergrund. Speziell MICs mit 1,2,3-Triazoliden-Struktur besitzen TEPs, welche zwischen normalen NHCs und cAACs liegen. Des Weiteren war die Erprobung von verbrückten Carbenen von Interesse, da diese zu bislang unbekanntem, NHC-stabilisierten Diborenen mit *cis*-Konfiguration führen könnten (Abb. 10).

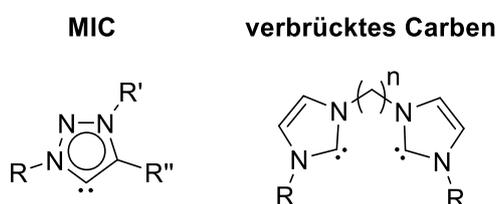


Abbildung 10: MIC Strukturprinzip mit R, R' und R'' = Alkyl und Aryl, sowie Alkyl-verbrückte, bidentate Carbene mit R = Alkyl und Aryl.

Wie bereits in Kapitel I.2 erwähnt, verfügen Phosphane oftmals nur über vergleichsweise geringe π -Akzeptorfähigkeit, da die Rückbindung in antibindende Orbitale erfolgt. Hier sollte der Einbau elektronegativer Substituenten am Phosphoratom zu einer Absenkung dieser Orbitale führen und B–B-Mehrfachbindungen damit nicht nur kinetisch, sondern thermodynamisch durch Delokalisierung stabilisieren (Abb.11).

π -Rückbindung in antibindendes σ^* des Phosphanliganden

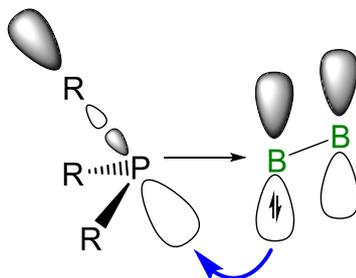


Abbildung 11: Schematische Orbitalwechselwirkung bei einer π -Rückbindung eines Bor–Bor- π -Systems in das σ^* einer Phosphor–Substituenten(R)-Bindung.

Basierend auf Studien von Szilvási wurden die Bis(amidinato)- und Bis(guanidinato)-substituierte Silylene **56^{Amid}** und **56^{Guan}** gewählt (Abb. 12), da diese synthetisch einfach zugänglich sind und zugleich mit Protonenaffinitäten von 1233 kJ mol^{-1} (**56^{Amid}**) und 1278 kJ mol^{-1} (**56^{Guan}**) stärkere σ -

Donorfähigkeiten als IDipp oder PCy₃ besitzen.²⁷ Abgesehen von den Addukten mit Triphenyl- und Triethylboran sind in der Literatur keine Umsetzungen dieser *Lewis*-Basen mit Boranen bekannt,¹⁰⁴ weswegen deren Reaktivität gegenüber diverser Mono- und Diborane von großem Interesse war.

Tacke 2012 / 2013

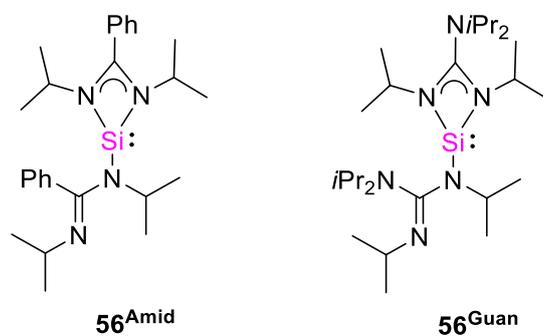
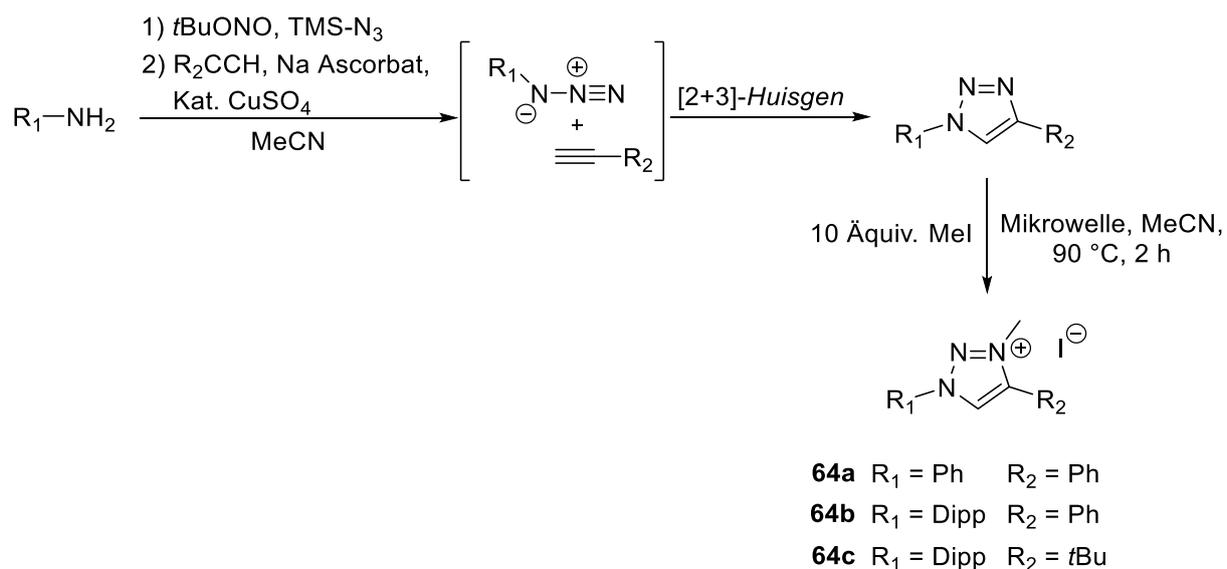


Abbildung 12: Elektronenreiche Bis(amidinato)- und Bis(guanidinato)silylene **56Amid** und **56Guan**.

III. Ergebnisse

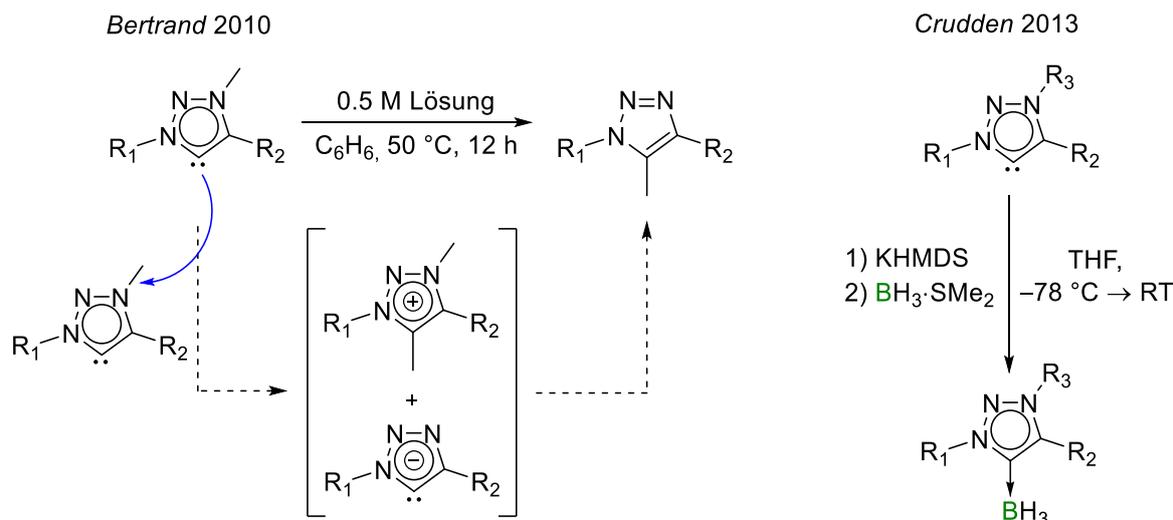
1. Synthese von 1,2,3-Triazoliumsalzen, Deprotonierung zu MICs und Umsetzungen mit Halogenboranen

Der synthetische Aufbau von 1,2,3-Triazolium-Grundgerüsten wurde analog zu Literaturvorschriften von *Albrecht* und *Moses* in einer Kupfer-katalysierten [2+3]Huisgen-Cycloaddition aus Alkinen und Aziden analog Schema **26** realisiert.¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ Das Azid wird dabei analog zu *Moses* in einer Eintopfreaktion *in situ* aus dem jeweiligen Arylamin durch Diazotierung mittels *tert*-Butylnitrit und Umsetzung mit TMS-Azid erzeugt. Bei der regioselektiven „click“-Reaktion entstand literaturgemäß ausschließlich das 1,4-substituierte Triazol. Die Methylierung konnte im Vergleich zur Literatur verbessert werden, indem die Synthese bei 90 °C mit einem hohen Überschuss Methyljodid in der Mikrowelle durchgeführt wird. Das analysenreine Triazoliumsalz kann anschließend nach 2 h durch Zugabe von Et₂O analysenrein ausgefällt werden.



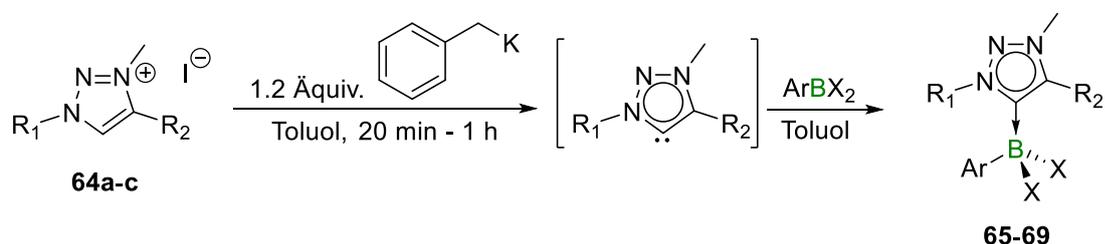
Schema **26**: Syntheseprotokoll der 1,2,3-Triazoliumsalze **64a-c**.

Vorarbeiten von *Bertrand* zeigten jedoch, dass freie 3-Methyl-substituierte MICs nach Deprotonierung nur für wenige Stunden bei RT stabil sind, da die in Schema **27** gezeigte, mehrstufige 3,5-Umlagerung stattfindet.¹¹⁰ Auch in Substanz wurden die MICs nur als bedingt lagerbar beschrieben. Es wurde daher nach einer Möglichkeit gesucht, eine Isolierung der MICs zu vermeiden, das freie Carben *in situ* zu erzeugen und ferner mit Halogenboranen umzusetzen.



Schema 27: Zersetzung von freien MICs durch mehrstufige 3,5-Umlagerung der Methylgruppe von *Bertrand* und MIC-BH₃-Addukte von *Crudden*. R₁, R₂ und R₃ sind Alkyl- und Aryl-Gruppen.

Über die erfolgreiche Deprotonierung von Triazolium-Salzen zu MICs berichteten *Crudden*, *Albrecht* und *Bertrand*.^{107, 110-111} Sie verwendeten meist Kaliumhexamethyldisilazid (KHMDS) als Base und Et₂O oder THF als stabilisierende Lösungsmittel. Aufgrund der Inkompatibilität von Amidbasen und der beiden erwähnten Lösemittel mit Halogenboranen wurde zur Deprotonierung der Triazolium-Vorstufen Benzylkalium (BzK) in Toluol verwendet. Vorarbeiten aus dem Arbeitskreis (von *Arrowsmith* und *Gao*) zeigten, dass die Verwendung eines leichten Überschusses von 1.2 Äquivalenten Base mit einer Reaktionsdauer von 20 min bis 60 min zu einer erfolgreichen Deprotonierung und nur geringer Menge an Nebenprodukten führen. Die Triazoliumsalze **64a-c** wurden daher mit der Base vorgelegt und bei RT mit Toluol versetzt, wodurch eine dunkle Färbung auftrat. Eine Vollständigkeit der Umsetzung ist optisch durch das Entfärben des roten BzK bestimmbar. Die MIC-Lösung wurde anschließend von dem entstehenden KI abfiltriert und zu Lösungen der jeweiligen Aryldihalogenborane in Toluol getropft. Dabei entfärbte sich die MIC-Lösung nahezu instantan.



65	R ₁ = Ph	R ₂ = Ph	Ar = Terphenyl	X = Cl
66	R ₁ = Dipp	R ₂ = Ph	Ar = Dur	X = Br
67	R ₁ = Dipp	R ₂ = Ph	Ar = Mes	X = Cl
68	R ₁ = Dipp	R ₂ = Ph	Ar = TMS-Thiophen	X = Cl
69	R ₁ = Dipp	R ₂ = <i>t</i> Bu	Ar = Dur	X = Br

Schema 28: Synthese der MIC-Boran-Addukte **65–68** aus den Triazolium-Vorstufen **64a-c**. Das Addukt **69** wurde von *Dr. Merle Arrowsmith* im gleichen Arbeitskreis parallel dargestellt.

Durch Übersichten der Reaktionslösung mit Hexan konnten die Addukte **66–68** analysenrein kristallisiert werden. Bei Verbindung **65** schlug die analysenreine Isolierung fehl, jedoch wurden geringe Mengen an Einkristallen für die Röntgenstrukturanalyse erhalten. Darüber hinaus wurden in Kooperation mit und durch Vorarbeiten von *Dr. Merle Arrowsmith* und *Haopeng Gao* das 4-*tert*-Butyl-substituierte 1,2,3-Triazoliumsalz und daraus auf analogem Weg das Addukt **69** synthetisiert.

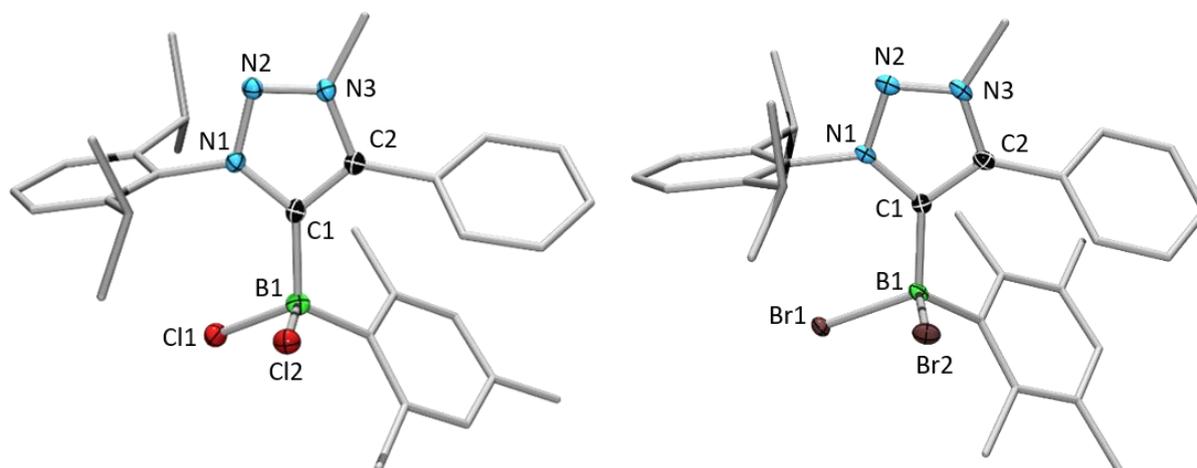


Abbildung 13: Struktur von **67** (links) und **66** (rechts) im Festkörper. Alle Ellipsoide wurden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Wasserstoffatome und der Ligandensphäre nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des ersten Moleküls in der Elementarzelle: **67**: B1–C1 1.625(3), B1–Cl1 1.939(3), B1–Cl2 1.930(3), C1–N1 1.393(3), N1–N2 1.328(3), N2–N3 1.344(3), C1–C2 1.403(4), C2–N3 1.367(3); N1–C1–C2 104.8(2), C1–B1–Cl1 99.5(2), C1–N1–Cl2 111.5(2). **66**: B1–C1 1.632(3), B1–Br1 2.056(3), B1–Br2 2.095(2), C1–N1 1.372(3), N1–N2 1.340(3), N2–N3 1.317(3), C1–C2 1.393(3), C2–N3 1.358(3); N1–C1–C2 103.0(3), C1–B1–Cl1 97.4(9), C1–N1–Cl2 113.5(4).

Verbindungen **65** bis **69** zeigen im ^{11}B -NMR-Spektrum typische Signale für tetraedrisch koordinierte Boratome mit δ [ppm] = 0.19 bis 4.5. Als Sonde für eine erfolgreiche Komplexbildung des Borans durch den MIC dient die Methylgruppe in N3-Position. Im ^1H -NMR-Spektrum erfährt diese beispielsweise im Vergleich zum Triazoliumsalz **64b** eine Hochfeldverschiebung von δ [ppm] = 4.67 hin zu 2.73 (**66–68**). Die Gegenüberstellung der Addukte mit unterschiedlichen R_2 -Substituenten zeigt nur einen geringen Einfluss auf die ^{11}B -NMR-Verschiebung (maximal 1.4 ppm), somit liegt die Vermutung nahe, dass *tert*Butyl- und Phenyl-substituierte MICs ähnliche elektronische Eigenschaften besitzen. Im Gegensatz dazu weist das Thiophenyl-substituierte MIC-Addukt **68** mit δ [ppm] = 0.19 im Vergleich mit dem NHC-substituierten Analogon (δ [ppm] = –1.7) eine leichte Tieffeldverschiebung auf.¹¹² Bei keinem der isolierten MIC-Addukte konnte im ^{13}C -NMR-Spektrum der Signalsatz des Carben-Kohlenstoffes detektiert werden, was wohlmöglich durch die Verbreiterung des Signales aufgrund des Quadrupolmoments von Bor zurückzuführen ist.

Strukturell wirkt sich eine Komplexbildung der mesoionischen Carbene stark auf die Bindungsparameter des Triazolium-Grundgerüsts aus (Abb. 13 und 14). Die C1–C2-Bindung

erfährt eine Aufweitung um ca. 0.032 Å und die C1–N1-Bindung um etwa 0.029 Å im Vergleich zum 1,2,3-Triazoliumsalz. Die C2–C1–N1-Winkel sind um etwa 3° verringert. Alle Boratome besitzen eine pseudotetraedrische Umgebung und die B–C_{1MIC} Bindungen liegen mit 1.625(2) Å bis 1.641(2) Å allesamt in einem ähnlichen Bereich wie analoge IMe-Boran Addukte.¹¹³ Der sterische Einfluss der Peripherie in C2-Position wirkt sich am intensivsten auf die Festkörperstruktur aus. Außer bei **65** ist in allen Festkörperstrukturen der C2-Phenyl-Substituierten MICs eine Maximierung der π-π-Wechselwirkung zwischen C2-Phenyl und B-Aryl durch geringe dihedrale Verdrillungen von 16.1° bis 20.7° (Ph-Aryl) zu erkennen.

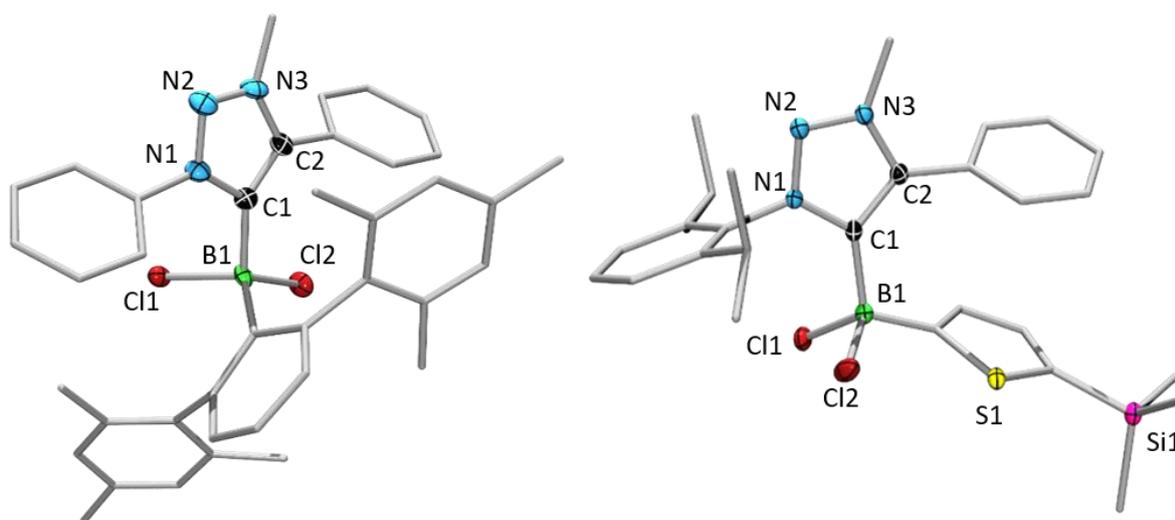
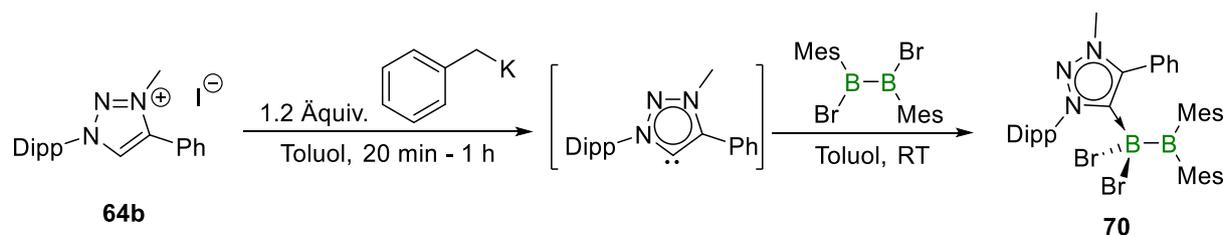


Abbildung 14: Struktur von **65** (links) und **68** (rechts) im Festkörper. Alle Ellipsoide wurden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Wasserstoffatome und der Ligandensphäre nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des ersten Moleküls in der Elementarzelle: **65**: B1–C1 1.647(4), B1–Cl1 1.884(4), B1–Cl2 1.919(4), C1–N1 1.381(4), N1–N2 1.333(4), N2–N3 1.304(4), C1–C2 1.387(5), C2–N3 1.369(4); N1–C1–C2 102.9(3), C1–B1–Cl1 100.1(2), C1–B1–Cl2 109.3(2). **68**: B1–C1 1.625(2), B1–Cl1 1.887(2), B1–Cl2 1.897(2), C1–N1 1.375(2), N1–N2 1.325(2), N2–N3 1.316(2), C1–C2 1.392(2), C2–N3 1.363(2); N1–C1–C2 102.7(1), C1–B1–Cl1 107.4(1), C1–B1–Cl2 110.0(1).

Bei der Umsetzung von **64b** mit Dimesityldibromdiboran(4) konnte ebenfalls nach Zugabe von einem Äquivalent des *in situ* erzeugten MICs eine Entfärbung der Lösung beobachtet werden (Schema **29**). NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten im ¹¹B-NMR-Spektrum zwei Signale im Verhältnis von 1:1 bei δ [ppm] = –4.9 (sp³-B) und 86.6 (sp²-B), die auf die Bildung eines sp²-sp³-Diborans hinwiesen. Röntgenkristallographische Untersuchungen an Einkristallen belegten die Adduktbildung, jedoch führte die Umsetzung zu dem 1,1'-Aryl-2,2'-Halogen-substituierten Diboran **70**. Dieses entsteht, wie bereits in der Einleitung erwähnt, aus einer anorganischen *Wagner-Meerwein*-Umlagerung beim Einsatz sterisch anspruchsvoller *Lewis*-Basen.



Schema 29: Deprotonierung von **64b** und Umsetzung mit $B_2Br_2Mes_2$ zum sp^2 - sp^3 -Diboran **70**.

Die NMR-spektroskopischen Daten von **70** weisen des Weiteren darauf hin, dass der elektronische Einfluss des MICs eher vergleichbar mit gesättigten NHCs, als mit cAACs ist. Das analoge $[Mes_2BB^{Me}cAAC)Br_2]$ liefert ^{11}B -NMR-spektroskopische Signale bei δ [ppm] = 86.1 und -1.9.¹¹⁴ Im Kontrast dazu zeigt $[Mes_2BB(SiMes)Br_2]$ sehr ähnliche Verschiebungen von δ [ppm] = 79.7 und -5.0.⁷⁰ Die B1–B2-Bindung ist mit 1.757(9) Å in einem ähnlichen Bereich, wie die umgelagerten Addukte mit $PMeCy_2$ (1.749(3) Å) und dem gesättigten SiMes (1.762(4) Å).⁷⁰ Die B1–C_{Carben}-Bindung liegt bei 1.620(8) Å und ist damit im Vergleich zu $B1-C_{SiMes} = 1.652(4)$ Å im Rahmen der Messungenauigkeit gleich. Auch die bereits erwähnte Maximierung der π - π -Wechselwirkungen macht sich im Festkörper durch den kleinen Torsionswinkel von 2.3(3)° zwischen C2-Phenyl und B2-Mesityl bemerkbar. Das sp^3 -Boratom liegt pseudotetraedrisch vor und das sp^2 -Boratom besitzt mit einer Winkelsumme von $\Sigma = 359.5(5)^\circ$ eine trigonal planare Umgebung.

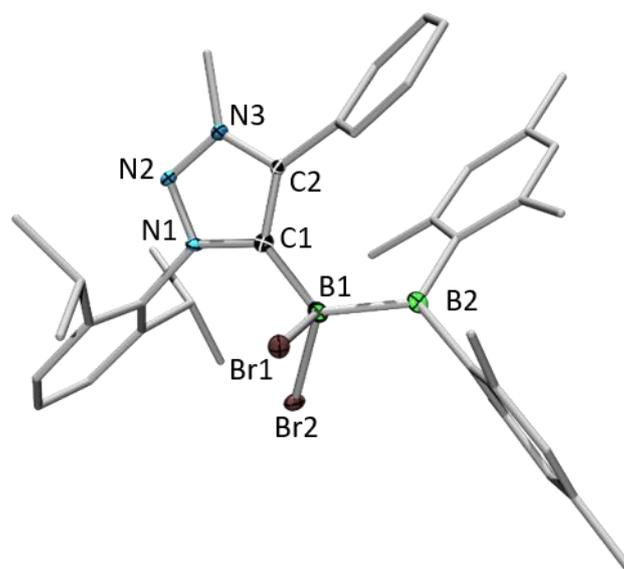
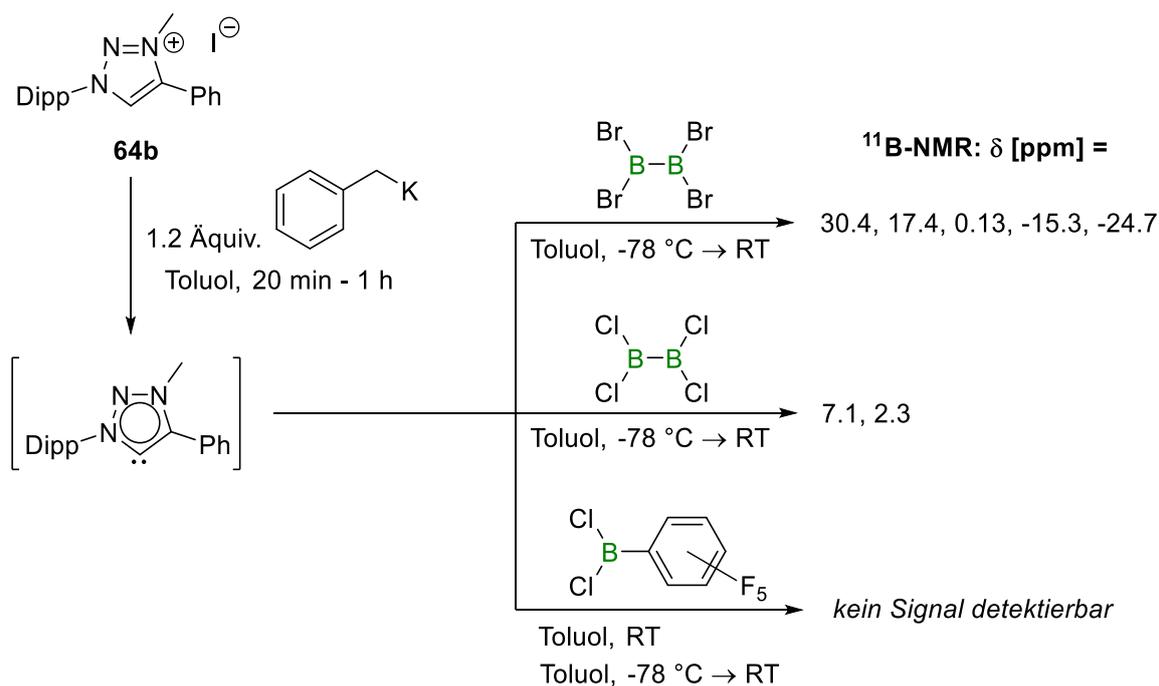


Abbildung 15: Struktur von **70** im Festkörper. Alle Ellipsoide wurden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Wasserstoffatome und der Ligandensphäre nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des ersten Moleküls in der Elementarzelle: B1–B2 1.757(9), B1–Br1 2.099(8), B1–Br2 2.081(7), B1–C1 1.620(8), C1–N1 1.394(7), N1–N2 1.327(5), N2–N3 1.323(7), N3–C2 1.365(7), C1–C2 1.388(8); C1–B1–B2 120.2(5), C1–B1–Br2 105.0(4), C1–B1–Br2 108.9(4).

Verbindungen **65** bis **70** zeigen allesamt keinerlei Anzeichen von Zersetzung in Substanz, sowohl im Festkörper, als auch in aprotischen Lösungsmitteln bei RT.

In Schema 30 sind erfolglose Adduktversuche ausgehend von **64b** zusammengefasst:



Schema 30: Erfolgreiche Umsetzungen von **64b** mit diversen Mono- und Diboranen.

Die Umsetzungen mit Tetrabromdiboran(4) verliefen sehr unselektiv. Obwohl die Signalsätze bei $\delta \text{ [ppm]} = 30.4$ und 17.4 auf Hydrolyse hindeuten, war diese Reaktion selbst nach sorgfältiger Kontrolle aller Ausgangssubstanzen und Lösemittel reproduzierbar. Die Resonanzen bei $\delta \text{ [ppm]} = 7.1$ und 2.3 deuteten für die Reaktion mit Tetrachlordiboran(4) auf eine erfolgreiche Adduktbildung hin. Aus dem dabei erhaltenen fahlgelben Feststoff konnte jedoch keine Reinsubstanz isoliert werden. Bei der Reaktion von **64b** mit $\text{BCl}_2(\text{C}_6\text{F}_5)$ konnten lediglich komplexe Mischungen im ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektrum, sowie resonanzlose ^{11}B -NMR-Spektren erhalten werden.

2. Reduktionsversuche von MIC-Boran-Addukten

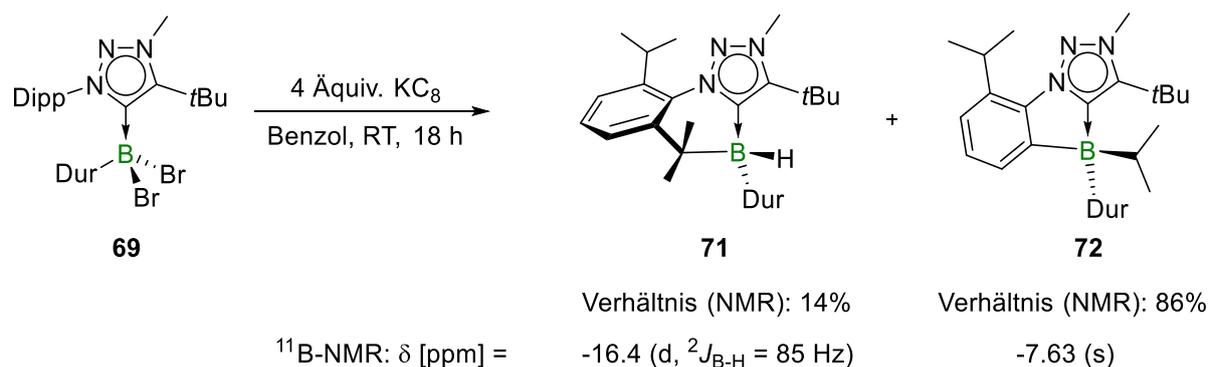
Das Reduktionsverhalten der MIC-Addukte war von größtem Interesse, da die mesoionischen Carbene in ihrer elektronischen Struktur als Bindeglied zwischen NHCs und cAACs gesehen werden können. So wurden Diborene, aber auch möglicherweise Borylene, Boryl-Radikale und -Anionen als Reaktionsprodukte erwartet.

Tabelle 1: Eine Auswahl durchgeführter Reduktionsexperimente mit **67** und **68**.

Verbindung	Reduktionsmittel	Bedingungen	¹¹B-NMR δ [ppm]
67	2-10 Äquiv. KC ₈	THF/Benzol, RT	-12.4, -17.5 (d, 90 Hz)
	2-5 Äquiv. Li-Sand	THF/Et ₂ O, RT	24.4, -17.5 (d, 90 Hz)
	2 Äquiv. Mg(I)	Toluol, RT	Keine Reaktion
68	2-10 Äquiv. KC ₈	THF/Benzol, RT	-19.1 (d, 89 Hz)
	2-5 Äquiv. Li-Sand	THF, RT	-1.7, -18.8 (d, 89 Hz)
	Mg(I)	Toluol, RT	Keine Reaktion

Die Reduktionen mit KC₈ oder Li-Sand führten sofort zu einer intensiven Rotfärbung, die auf die Bildung von Diborenen hinwies. Es wurden stöchiometrische, sowie erschöpfende Reduktionen durchgeführt, wobei kein Unterschied detektiert werden konnte. Reaktionskontrollen nach ca. 5 min zeigten bei Umsetzung von **67** mit Li-Sand eine Resonanz bei δ [ppm] = 24.4. Der Farbumschlag war jedoch in allen Fällen nicht persistent. Versuche, die möglicherweise entstandenen Diborene mit Hexan auszufällen, oder bei -30°C auszukristallisieren, führten unweigerlich zu gelblichen bis farblosen Feststoffen, die im ¹¹B-NMR-Spektrum nur noch Resonanzen bei δ [ppm] = -1.7 bis -19.1 aufwiesen. Durch Entkopplungsexperimente konnten die Signale bei -17.5 bis -19.1 jeweils B-H-Spezies zugewiesen werden. Die detektierten Kopplungskonstanten lagen mit 89 und 90 Hz im Bereich von ²J_{B-H}-Kopplungen. Die Signale bei -1.7 und -12.4 ppm wurden als Singulett beobachtet. Trotz intensiver Bemühungen war es nicht möglich, für diese entstandenen Spezies Einkristalle zu erhalten, da die öligen Reaktionsgemische trotz Hochvakuum nicht von Lösemittelresten befreit werden konnten oder ausgefallener, kristalliner Feststoff von unzureichender Qualität für röntgenkristallographische Untersuchungen war.

Die Reduktionen des *tert*-Butyl-substituierten MIC-Boran-Adduktes **69** wurden von *Dr. Merle Arrowsmith* im gleichen Arbeitskreis durchgeführt. Dabei wurden analoge Ergebnisse erzielt, jedoch war es möglich, bei der Umsetzung mit 4 Äquiv. KC₈ in Benzol Einkristalle zu erhalten. Röntgenkristallographische Untersuchungen dieser Einkristalle zeigten, dass bei Reduktion eine Insertion des Boratoms in eine C-H-, bzw. C-C-Bindung des Dipp-Substituenten am MIC stattfindet (**71** bzw. **72**, Schema **31**).



Schema 31: Reduktion von **69** zu den C–H-, bzw. C–C-Insertionsprodukten **71** und **72**.

Das C–H-Insertionsprodukt **71** erzeugt im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum ein Dublett bei $\delta \text{ [ppm]} = -16.4$ mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{B-H}} = 85 \text{ Hz}$, das C–C-Insertionsprodukt **72** ein Singulett mit einer Verschiebung von $\delta \text{ [ppm]} = -7.63$. Wie in Tabelle 1 dargestellt, führten mit hoher Wahrscheinlichkeit die Reduktionen von **67** mit KC_8 , sowie von **68** mit Li-Sand zu analogen Verbindungen. Daher liegt die Vermutung nahe, dass das in Schema 31 gezeigte Reaktionsverhalten auf Phenyl-substituierte MIC-Borane übertragbar ist.

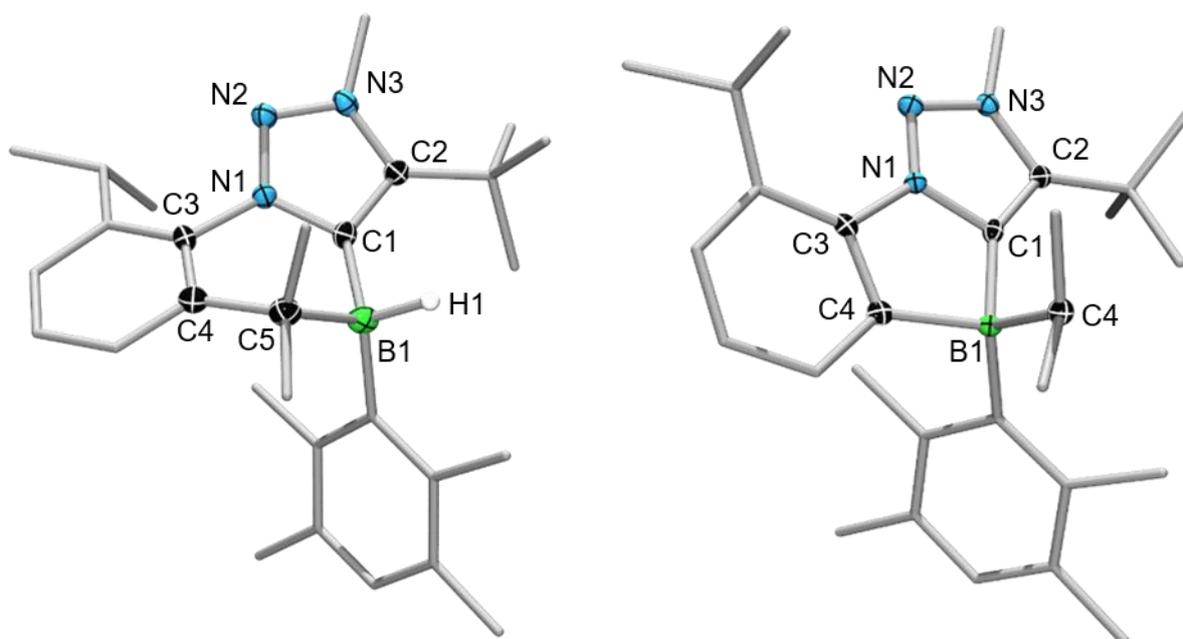
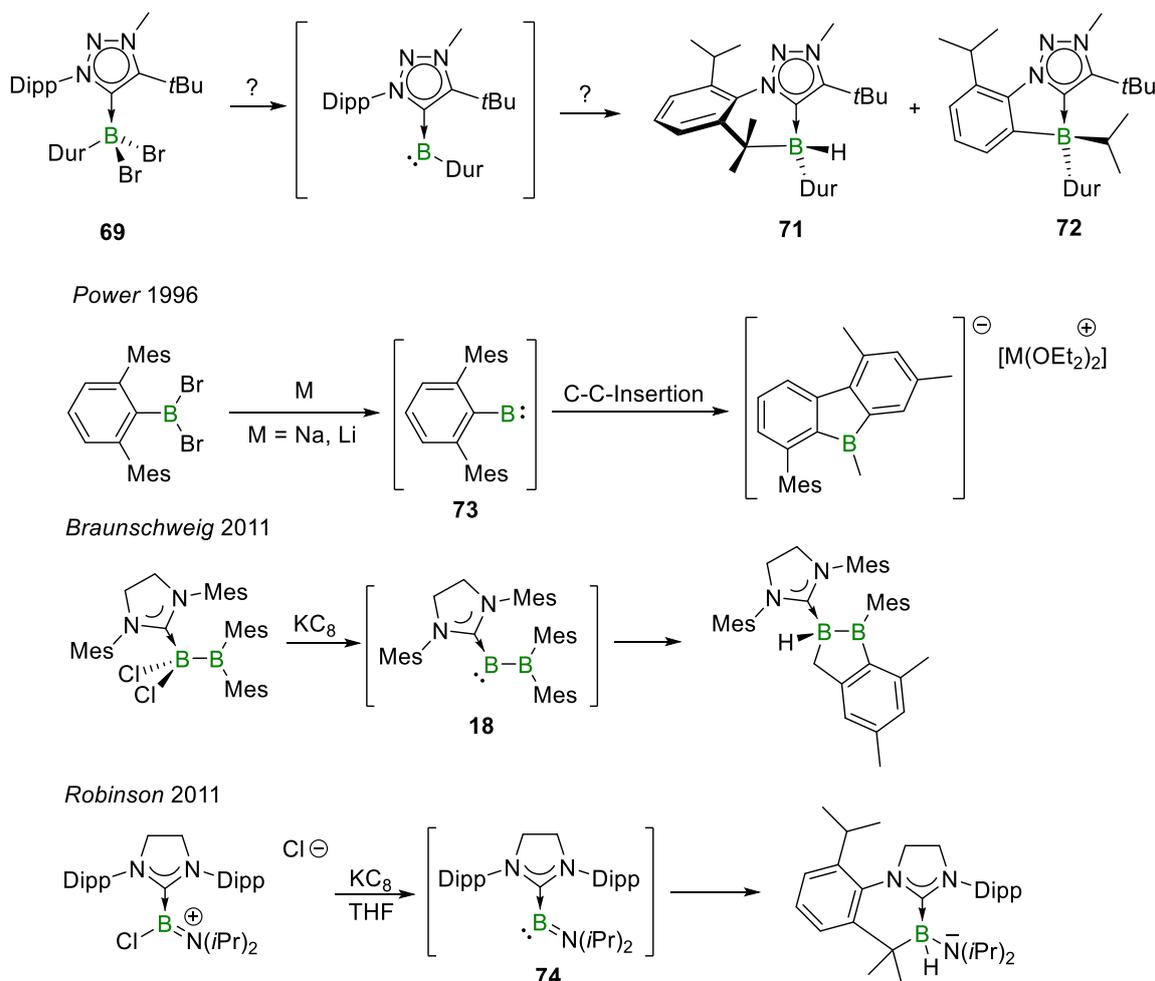


Abbildung 16: Struktur von **71** (links) und **72** (rechts) im Festkörper. Alle Ellipsoide wurden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der nicht Bor-gebundenen Wasserstoffatome und der Ligandensphäre nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **71**: B1–C1 1.630(3), B1–C5 1.675(3), C1–N1 1.377(2), N1–N2 1.324(2), N2–N3 1.329(2), C1–C2 1.388(3), C2–N3 1.372(2); N1–C1–C2 102.8(1), C1–B1–C5 103.2(1), C1–N1–C3–C4 35.6(9); **72**: B1–C1 1.659(2), B1–C4 1.645(3), B1–C5 1.675(2), C1–N1 1.372(2), N1–N2 1.326(2), N2–N3 1.329(2), C1–C2 1.389(2), C2–N3 1.375(2); N1–C1–C2 102.9(1), C1–B1–C4 95.4(1), C1–N1–C3–C4 2.26.

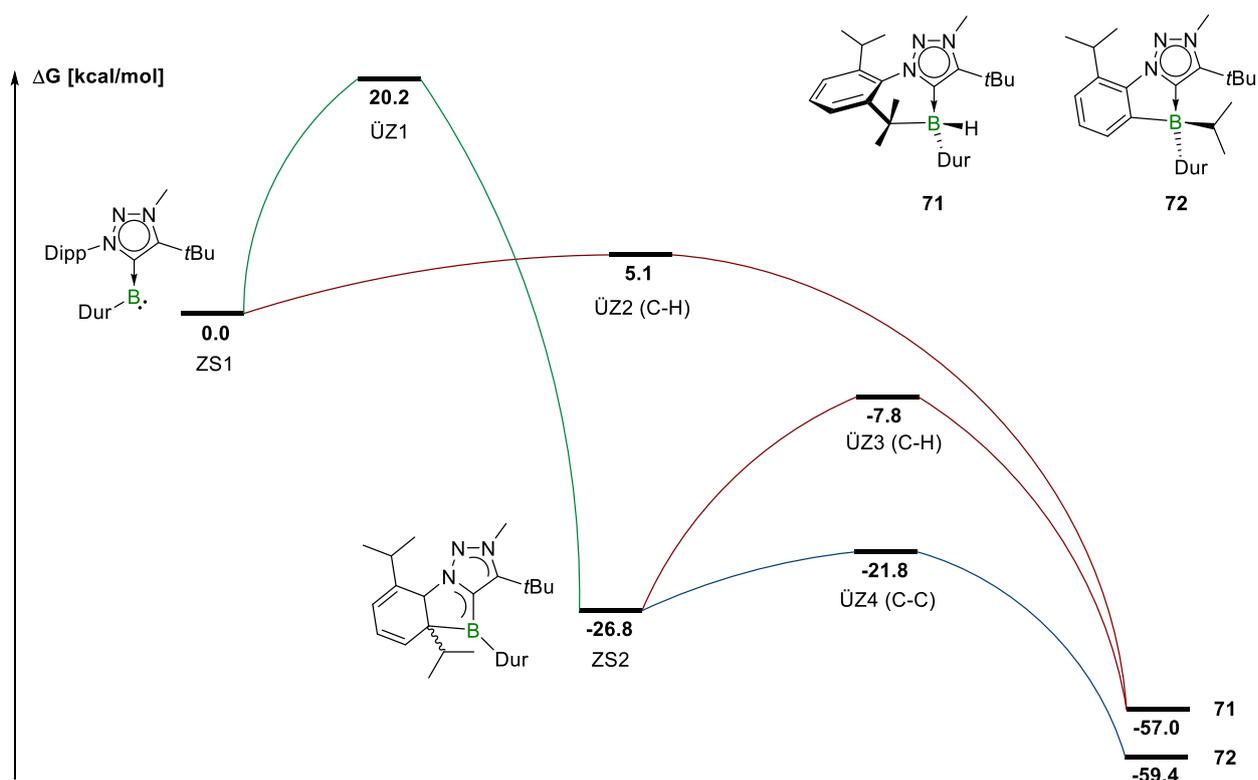
Strukturell weisen Verbindungen **71** und **72** im Festkörper einige Besonderheiten auf (Abb. **16**). Im C–C-Insertionsprodukt **72** ist der aromatische Kern des ehemaligen Dipp-Substituenten zum 1,2,3-Triazolium-Grundgerüst mit 2.26° Torsion nahezu planar. Die Bindungen des Triazolium-Grundgerüsts sind für beide Produkte im Vergleich zur Ausgangsverbindung nahezu unverändert.

Die isolierten Substanzen deuten auf die reduktive Generierung von intermediären Borylenen hin, welche anschließend oxidativ in eine C–H-, bzw. C–C-Bindung insertieren. In der Literatur sind bereits einige Beispiele bekannt, bei denen Halogenborane durch Reduktion eine C–H-, bzw. C–C-Bindungsspaltung induzieren. Wie bereits in Kapitel **I.3.3** erwähnt, wurden Borylene anfänglich durch eben diese Reaktivität indirekt nachgewiesen. Bei dem unstabilierten Dibromterphenylboran von *Power* wurde 1996 bei Alkalimetallreduktion eine Insertion der Borylen-Zwischenstufe **73** in eine Phenyl-Methyl-Bindung beobachtet.¹¹⁵ Ebenso berichteten *Braunschweig* und *Robinson* 2011 über die Insertion von transienten Borylenen (**18** und **74**) in benzyliche C–H-Bindungen (Schema **32**).⁵⁶⁻⁵⁷



Schema **32**: Postulierte Borylen-Zwischenstufe zur Bildung von **71** und **72**, sowie eine Auswahl von reduktiv erzeugten, transienten Borylenen von den Arbeitsgruppen um *Power*, *Braunschweig*, und *Robinson*.

Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus und Bestätigung des postulierten Borylen-Intermediats wurden für Verbindungen **71** und **72** von *Dr. Marc-André Légaré* quantenchemische DFT-Rechnungen auf ω B97xd/6-31G**-Niveau durchgeführt (siehe Schema **33**). Diese zeigen, dass die Entstehung des C–C-Insertionsproduktes über Zwischenstufe **ZS2** ($\Delta G = -26.8$ kcal/mol) abläuft. Die Bedingung hierfür ist eine Isomerisierung des Moleküls, bei der das Boratom intramolekular an den Dipp-Substituenten, unter Aufhebung der Aromatizität, gebunden ist. Die Aktivierungsenergie von 20.2 kcal/mol (**ÜZ1**) kann leicht überwunden werden, wonach anschließend, mittels **ÜZ4** (C–C), das stabile Produkt **72** gebildet wird. Das C–H-Insertionsprodukt benötigt die Isomerisierung zu **ZS2** nicht und kann direkt aus dem Borylen (**ZS1**) gebildet werden. **ÜZ2** (C–H) liegt nur bei 5.1 kcal/mol, die Barriere aus dem Isomer **ZS2** liegt mit 19 kcal/mol (**ÜZ3**) deutlich höher. Diese Befunde können jedoch nicht das NMR-spektroskopische Verhältnis von **71:72** mit 14% zu 86% erklären. Da die Reduktionsversuche der Phenyl-substituierten Addukte **67** und **68** (Tabelle **1**) keine reproduzierbaren Signal-Verhältnisse ergaben, ist ein radikalischer Mechanismus nicht auszuschließen.



Schema **33**: Von *Dr. Marc-André Légaré* mittels DFT berechneter Reaktionsmechanismus auf dem ω B97xd/6-31G**-Niveau

Zusammengefasst kann das Reduktionsverhalten von MIC-Boranaddukten eher mit dem der NHCs, als dem der cAACs, verglichen werden. Obwohl MICs eine höhere π -Akzeptorfähigkeit als NHCs besitzen, konnten keine stabilen Borylene isoliert werden.

3. Synthese von Phosphan-stabilisierten Diboranen

In der Einleitung wurde ein starker Fokus auf Carbene als *Lewis*-Basen gelegt, da diese bisher in einer enormen Vielfalt erfolgreich zur Stabilisierung niedervalenter Borverbindungen eingesetzt werden konnten. Wie auch in der Übergangsmetallkatalyse waren Carbene den Phosphanen in ihren elektronischen Eigenschaften dahingehend oft überlegen, dass Carbene weitaus stärkere σ -Donoren und gleichzeitig bessere π -Akzeptoren sind. Dennoch konnten gerade Phosphane in einigen Fällen hochreaktive Moleküle erfolgreich stabilisieren und gleichzeitig ungewöhnliche Reaktionstypen induzieren. Neben dem bereits erwähnten cumulenischen Diboren (**45**, Abb. 17) und den *cis*-konfigurierten Diboranen **40** und **41**, veröffentlichte die Arbeitsgruppe um Braunschweig eine weitere Reihe von neutralen, Phosphan-stabilisierten Diboranen (**75–78**).^{84, 86, 116}

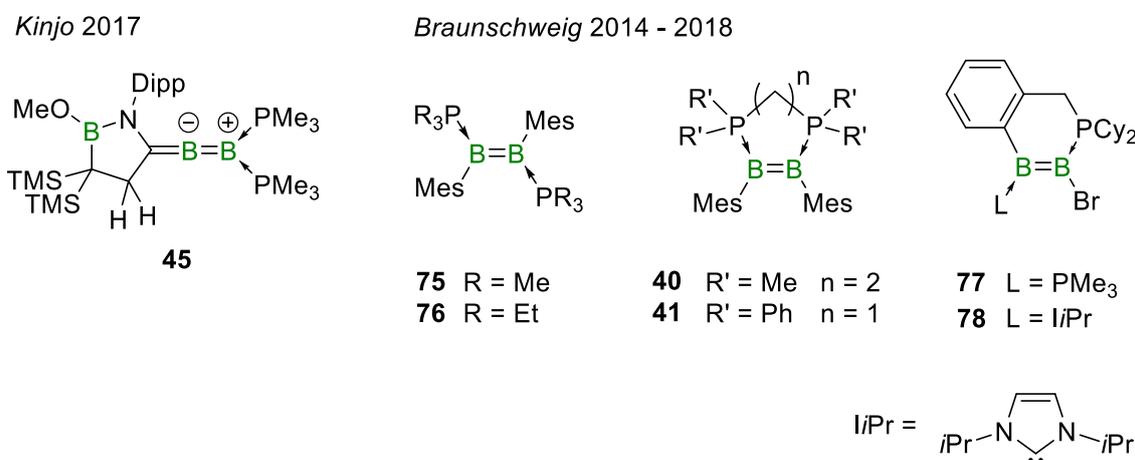
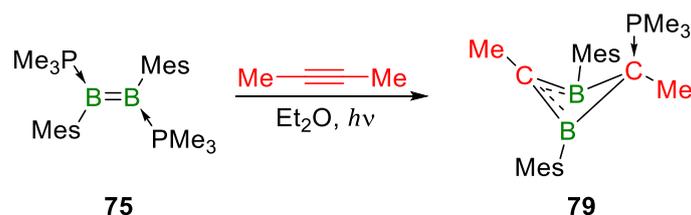


Abbildung 17: Bisher veröffentlichte, Phosphan-stabilisierte Diborene von den Arbeitsgruppen um *Kinjo* und *Braunschweig*.

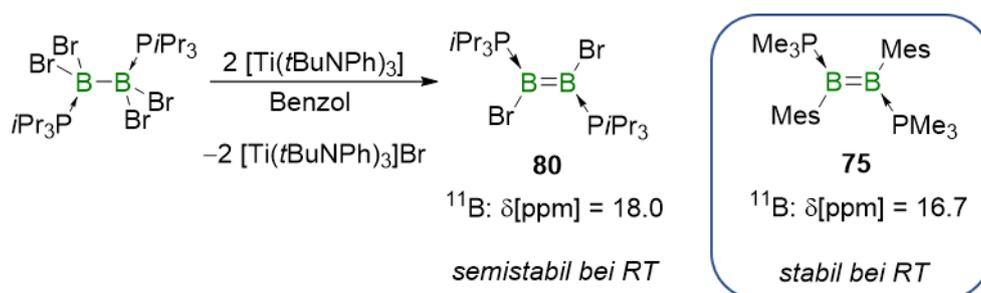
Als Beispiel für eine Reaktivität, die bislang ausschließlich bei Phosphan-stabilisierten Diboranen beobachtet wurde, ist die Umsetzung von Verbindung **75** mit 2-Butin zu nennen (Schema 34). Die Reaktion verläuft unter Ausbildung eines viergliedrigen Heterocyclus (**79**), wobei sowohl die B–B-Doppelbindung, als auch die C–C-Dreifachbindung unter Abspaltung eines Phosphanliganden aufgebrochen wird.



Schema 34: Reaktion von **75** mit 2-Butin unter Ausbildung des Heterocyclus **79**.

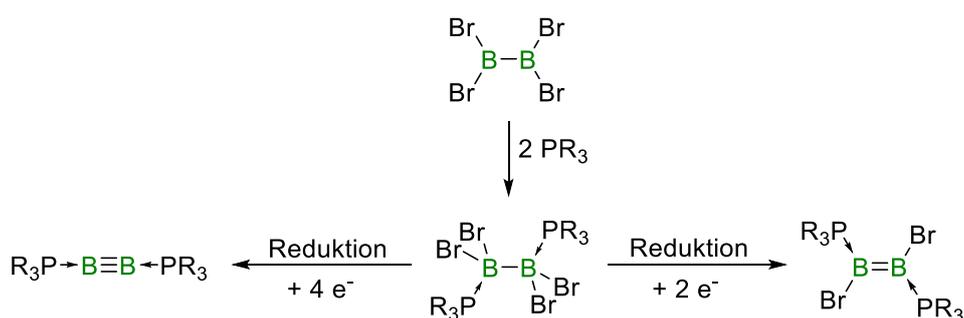
Wie bereits in der Einleitung erwähnt, verläuft eine π -Rückbindung bei Phosphan-Übergangsmetall-Komplexen über eine Populierung antibindender σ^* -Orbitale der Phosphor-

Substituenten-Bindungen. Daher wurde die Strategie entwickelt, elektronegative Substituenten am Phosphoratom zu verwenden, um diese σ^* -Orbitale in ihrer Energie abzusenken und eine effiziente π -Rückbindung zu ermöglichen. Falls dieses Konzept Erfolg hat, wäre eine Stabilisierung von Diborenen mit Halogensubstituenten denkbar und hoch interessant, da von diesen Vertretern (abgesehen von **80**) nur sehr wenige Beispiele bekannt sind. Vorarbeiten von *Dr. Jan Mies* konnten beweisen, dass diese Halogen-substituierten Spezies zwar synthetisch zugänglich, aber bei RT nur semistabil sind (Schema **35**).¹¹⁷



Schema **35**: Synthese des semistabilen Diborens **80** von *Dr. Jan Mies* und vergleichsweise das stabile Diborene **75** mit Mesityl-Substituenten.

Die Entstehung des Diborens **80** konnte zwar spektroskopisch und durch Röntgenstrukturanalyse zweifelsfrei nachgewiesen werden, eine vollständige Abtrennung des entstehenden [Ti(*t*BuNPh)₃]Br war jedoch nicht möglich.¹¹⁷ Bei Verbindung **80** fehlt die sterische Abschirmung der reaktiven B–B-Doppelbindung durch Mesityl-Substituenten, was dessen geringere Stabilität im Vergleich zu **75** erklärt. Eben diese verringerte sterische Abschirmung sollte elektronisch durch den Einsatz von Phosphanliganden mit effizienterer π -Rückbindung kompensiert werden. Fortführend sind noch keine Phosphan-stabilisierte Diborine bekannt, deren Synthese ebenfalls von gleichwertigem Interesse war (Schema **36**, links).



Schema **36**: Allgemeine Synthesestrategie zur reduktiven Bildung von Phosphan-stabilisierten Diborenen (rechts) und Diborinen (links).

Im Folgenden ist eine Übersicht der verwendeten Phosphanliganden dargestellt (Abb. **18**). Auf der rechten Seite sind Phosphanbasen abgebildet, welche durch elektronegative Substituenten eine Stabilisierung von niedervalenten Borverbindungen durch π -Rückbindung realisieren sollen. Gegenüberstehend sind links jene Phosphanliganden gezeigt, welche zwar vergleichsweise geringe π -Rückbindung ermöglichen, jedoch sterisch anspruchsvoller als PMe₃ oder *i*-Pr₃P sind und

dadurch das reaktive Bor–Bor-Mehrfachbindungs-Zentrum kinetisch stabilisieren. Verbindungen **85** und **86** wurden 2015 von der Arbeitsgruppe um *Dielmann* publiziert und uns freundlicherweise für Reaktivitätsstudien zur Verfügung gestellt.¹¹⁸ Falls bekannt, ist der TEP und der ebenfalls von *Tolman* entwickelte *Tolman cone angle* angegeben.¹⁹ Der *Tolman cone angle* (θ) gibt den zylindrischen Kegel, welcher vom gebundenen Phosphaliganden sterisch in Anspruch genommen wird, in Grad an. Falls kein tabellierter Wert des TEP vorhanden war, wurde dieser (falls möglich) über die Formel $\nu(\text{PX}_1\text{X}_2\text{X}_3) [\text{cm}^{-1}] = 2056.1 + \sum_{i=1}^3 X_i$ berechnet.¹⁹

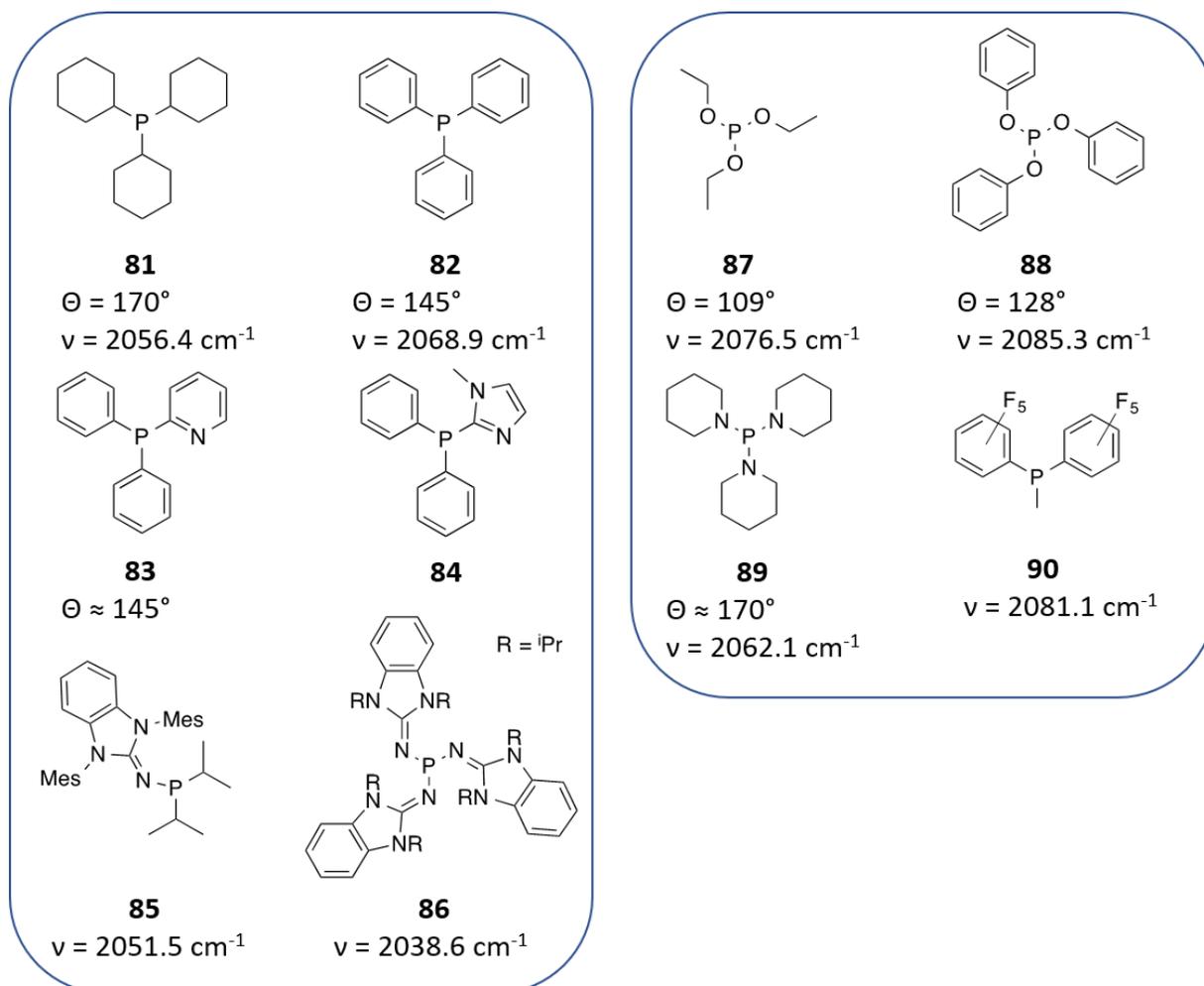
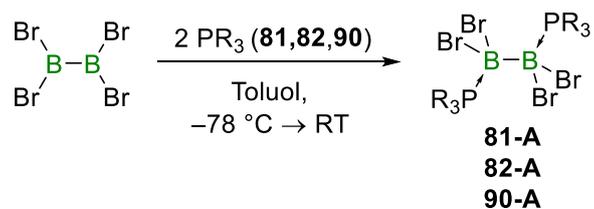


Abb. 18: Verwendete Phosphanliganden (**81–90**) zur Adduktbildung mit B_2Br_4 . Θ gibt den *Tolman cone angle* in [°] an, ν den TEP in $[\text{cm}^{-1}]$.

Die Umsetzungen mit B_2Br_4 zur Adduktbildung wurden in Toluol bei -78°C durchgeführt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf RT erwärmt und ausgefallener, farbloser Feststoff mit kaltem Toluol und Hexan gewaschen. Für die *Lewis*-Basen **81**, **82** und **90** wurden ^{11}B - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Signalsätze erhalten, die für eine erfolgreiche Adduktbildung sprechen (Schema 37). Diese Addukte konnten in Rohausbeuten von 54–80% isoliert werden und wurden ohne weiter Aufarbeitung für spätere Reduktionsversuche eingesetzt.



	$^{11}\text{B-NMR: } \delta[\text{ppm}] =$	$^{31}\text{P-NMR: } \delta[\text{ppm}] =$
81-A	-4.2	-2.1
82-A	-6.0	-7.4
90-A	-10	-55

Schema 37: Erfolgreiche Adduktbildungen mit B_2Br_4 zu **81-A**, **82-A** und **90-A** und ausgewählte NMR-Verschiebungen.

Wie zu erwarten, führt die Komplexbildung der Phosphanliganden zu einer Hochfeldverschiebung der erhaltenen Signale im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum im Vergleich zum freien B_2Br_4 ($\delta[\text{ppm}] = 69$). Durch langsames Eindampfen von Hexan in eine gesättigte Toluollösung konnten vom Addukt **81-A** Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abb. 19).

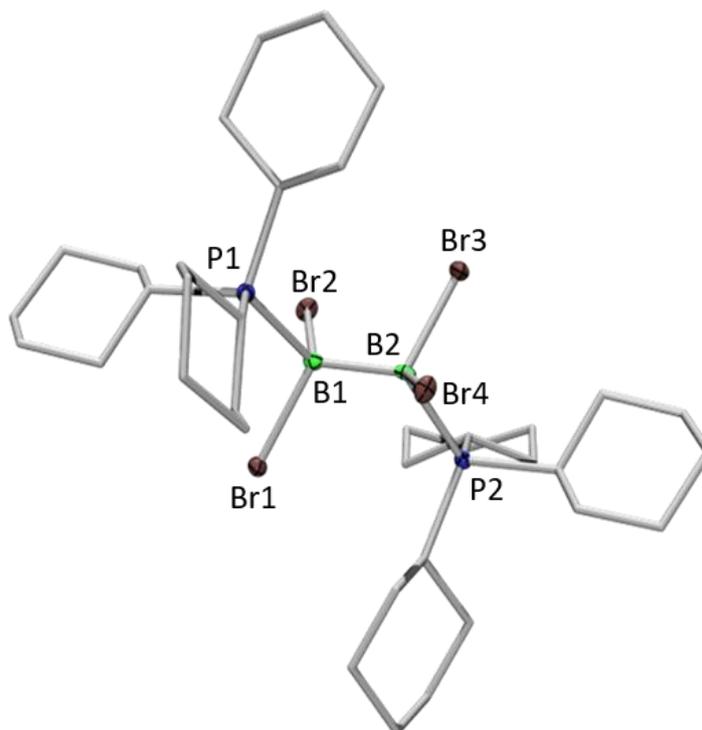
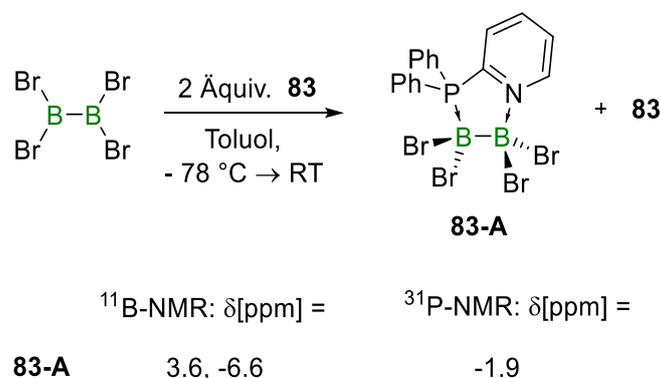


Abbildung 19: Struktur von **81-A** im Festkörper. Alle Ellipsoide wurden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Wasserstoffatome und der Ligandensphäre nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1-B2 1.746(7), B1-P1 2.020(5), B2-P2 2.026(5), P1-B1-B2 119.3(3), B1-B2-P2 120.1(3).

In der Festkörperstruktur von **81-A** beträgt der B1-B2-Abstand 1.746(7) Å und liegt im normalen Bereich für Bor-Bor-Einfachbindungen. Die Phosphanliganden nehmen eine antiperiplanare Konformation ein. Die Phosphor-Bor-Abstände (B1-P1 = 2.020(5) Å, B2-P2 = 2.026(5) Å) sind

etwas länger als die der analogen Verbindung mit PMe_3 ($\text{B1-P1} = \text{B1}'\text{-P1}' = 1.9556(2) \text{ \AA}$), aber kürzer als die Abstände im Bisaddukt mit PtBu_3 ($\text{B1-P1} = 2.049(5) \text{ \AA}$ und $\text{B2-P2} = 2.0330(2) \text{ \AA}$).¹¹⁷ Daher liegt die Annahme nahe, dass der sterische Anspruch der Phosphanbasen hierfür ausschlaggebend ist (PMe_3 : $\Theta = 118^\circ$, PCy_3 : $\Theta = 170^\circ$, PtBu_3 : $\Theta = 182^\circ$).¹⁹

Die Phosphanbasen **83** und **84** besitzen durch einen Pyridinyl- bzw. Imidazolyl-Substituenten eine zweite Koordinationsstelle. Die Umsetzung von **83** mit B_2Br_4 führte zu dem chelatisierenden Bisaddukt **83-A**. Die Umsetzung mit **84** resultierte hingegen lediglich in der Zersetzung beider Substanzen. Auch ein Überschuss des Phosphanliganden **83** führt zur selektiven Bildung des Bisadduktes **83-A**. Im ^{11}B -NMR-Spektrum sind zwei Signale zu detektieren, wobei das Signale im tieferen Feld bei $\delta[\text{ppm}] = 3.6$ (**83-A**) wahrscheinlich von dem Boratom, welches von Stickstoff koordiniert ist, generiert wird.



Schema 38: Synthesen des Bisadduktes **83-A**, sowie ausgewählte NMR-Verschiebungen.

Von Verbindung **83-A** konnten Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse durch langsame Diffusion von Hexan in eine gesättigte Toluollösung erhalten werden. Die Strukturanalyse bestätigt die chelatisierende Konnektivität des Phosphanliganden (Abb. 20).

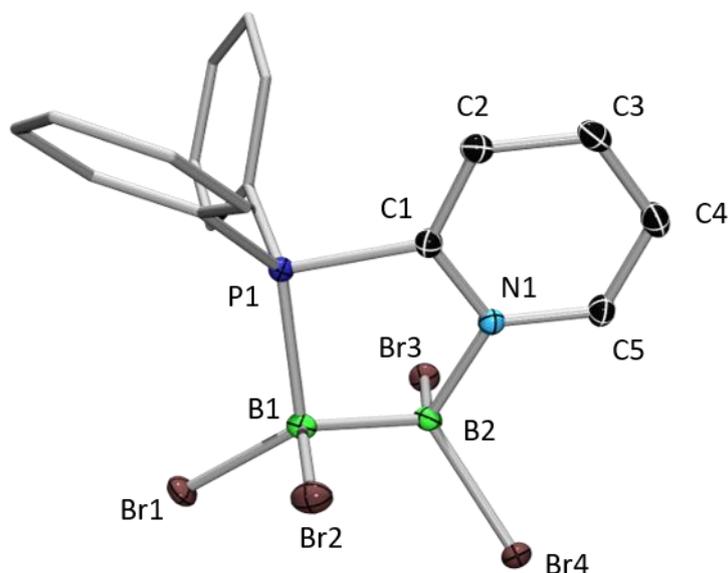
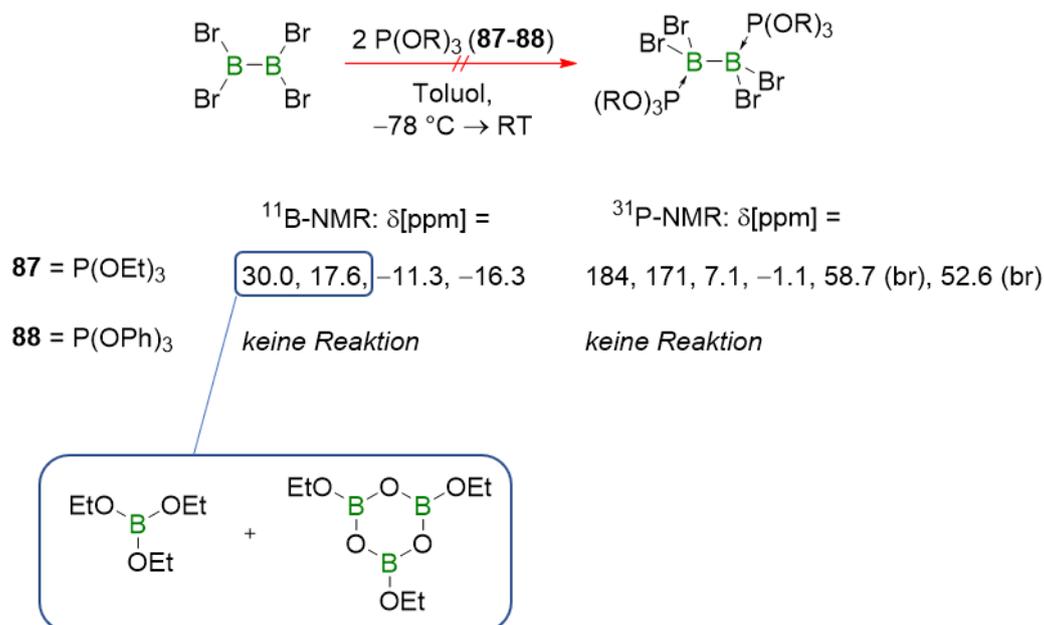


Abbildung 20: Struktur von **83-A** im Festkörper. Alle Ellipsoide wurden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Wasserstoffatome, Ligandensphäre und Lösungsmittelmoleküle nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.731(3), B1–P1 1.967(3), B1–N1 1.611(3), N1–C1 1.360(2), N1–C5 1.348(3), C1–C2 1.381(2), C5–C4 1.383(3), C2–C3 1.393(2), C4–C3 1.382(2). Σ der Innenwinkel von B1–B2–N1–C1–P1 = 526.8(3).

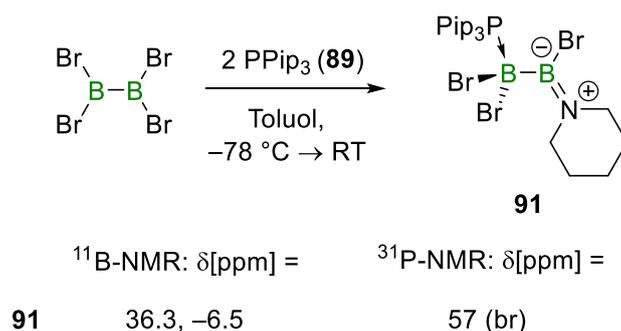
In der Festkörperstruktur von **83-A** liegt die B1–B2-Bindungslänge mit 1.731(3) Å im Bereich von einer Einfachbindung. Der B1–P1-Abstand befindet sich mit 1.967(3) Å ebenfalls im Bereich bekannter Phosphan-Boran-Addukte.¹¹⁹ Der Fünfring, welcher aus B1, B2, N1, C1 und P1 besteht, weicht mit einer Winkelsumme von 526.8(3)° leicht von der Planarität ab (Summe der Innenwinkel eines Pentagons = 540°).

Erstaunlicherweise zeigen die Oxo-substituierten Phosphanliganden **87** und **88** gänzlich unterschiedliche Reaktivitäten (Schema 39). Bei der Verwendung von P(OPh)₃ (**88**) wird NMR-spektroskopisch keine Adduktbildung detektiert. Das sterisch weniger anspruchsvolle P(OEt)₃ (**87**) führt hingegen zu einer Vielzahl von Produkten. Die verbreiterten Signale im ³¹P-NMR-Spektrum bei δ [ppm] = 58.7 und 52.6 deuten prinzipiell zwar auf Adduktbildung mit B₂Br₄ hin, ein ¹¹B-NMR-Spektrum zeigt jedoch dominante Resonanzen bei δ [ppm] = 30.0 und 17.6 (relative Integral-Verhältnisse > 80%). Diese indizieren Borsäurederivate und damit eine Zersetzung des Tetrahalogendiborans(4). Eine weitere NMR-Messung nach 2 h bestätigt die fortlaufende Zersetzung, da die erwähnten Signale an Intensität zunehmen.



Schema 39: Versuche zur Adduktbildung von **87** und **88** mit B₂Br₄ und erhaltene Signale im ¹¹B- und ³¹P-NMR.

Anschließend wurde das Tripiperidinylphosphan **89** mit B₂Br₄ umgesetzt (Schema 40). Eine NMR-spektroskopische Analyse des ausgefallenen, farblosen Feststoffes zeigte im ¹¹B-NMR-Spektrum Signale bei $\delta[\text{ppm}] = 36.3$ und -6.5 . Hier wurde ursprünglich davon ausgegangen, dass die Resonanz bei $\delta[\text{ppm}] = -6.5$ für eine erfolgreiche Adduktbildung spricht, das Signal bei $\delta[\text{ppm}] = 36.3$ jedoch Zersetzung zu Monoboran-Aminderivaten bedeutet. Auch ein ³¹P-NMR-Spektrum wies neben Startmaterial auf die gleiche Tatsache hin: Von den zwei erhaltenen Signalen deutete das breite, hochfeldverschobene Signal bei $\delta[\text{ppm}] = 57$ auf ein Phosphan-Boran-Addukt hin, eine weitere Resonanz bei 165.5 wurde Zersetzungsprodukten zugeordnet.



Schema 40: Umsetzung von **89** mit B₂Br₄ unter Bildung des sp²-sp³-Diborans **91** und ausgewählte NMR-Signale.

Durch fraktionierende Kristallisation konnten von dem farblosen Feststoff Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Strukturaufklärung widerlegte die ursprüngliche Vermutung und zeigte, dass das Phosphan-stabilisierte sp²-sp³-Diboran **91** entsteht (Abb. 21). Das Phosphan **89** zeigt eine interessante Reaktivität gegenüber B₂Br₄. Ein Boratom des Diborans(4) wird durch eine Phosphanbase stabilisiert, wohingegen am zweiten Boratom eine partielle Ligandenmetathese mit dem Phosphan stattfindet. Als Triebkraft dieser Reaktion wird die

Ausbildung einer Bor–Stickstoff-Bindung vermutet, wodurch das formal sp^2 -hybridisierte Boratom mesomer stabilisiert wird.

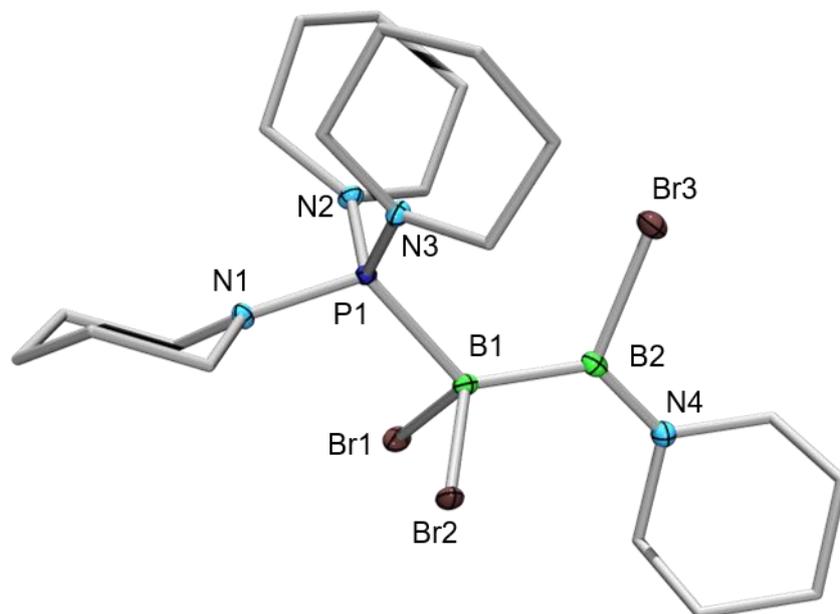
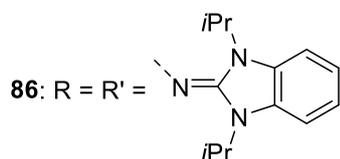
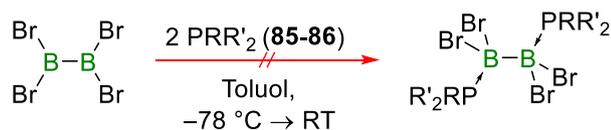


Abbildung 21: Struktur von **91** im Festkörper. Alle Ellipsoide wurden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Wasserstoffatome, Ligandensphäre und Lösungsmittelmoleküle nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.725(3), P1–B1 1.989(2), N1–P1 1.668(1), N2–P1 1.648(1), N3–P1 1.651(2), B1–Br1 2.078(2), B1–Br2 2.064(2), B2–Br3 1.995(2), B2–N4 1.388(3); P1–B1–B2 124.1(1), B1–B2–N4 127.0(1), N4–B2–Br3 115.1(1), Br3–B2–B1 117.9(1).

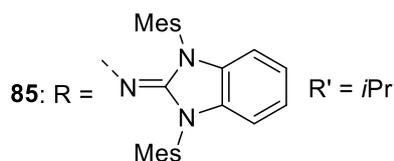
In der Festkörperstruktur von **91** ist B1 verzerrt tetraedrisch und B2 trigonal planar umgeben (Winkelsumme um B2: $\Sigma = 360.0(2)^\circ$). Der B1–B2-Abstand beträgt 1.725(3) Å und liegt damit im Bereich einer Einfachbindung. Die P1–B1-Bindung ist mit 1.989(2) Å ebenfalls im Bereich einer typischen Einfachbindung. Die mesomere Stabilisierung von B2 durch das freie Elektronenpaar von N4 wird mit der verkürzten B2–N4-Bindung mit 1.388(3) Å indiziert, wobei dieser Abstand mit Bor–Stickstoff-Doppelbindungen in bekannten Iminoboranen vergleichbar ist.¹²⁰

Die beiden Phosphanbasen **85** und **86**, welche freundlicherweise von der Arbeitsgruppe um *Diemann* zur Verfügung gestellt wurden, führten zu einer komplexen Mischung von Produkten (Schema **41**). Nach Zugabe der Phosphanbasen zu B_2Br_4 bei $-78^\circ C$ fiel kein Feststoff aus der Reaktionslösung aus, weshalb NMR-Spektren der Reaktionslösungen nach Erwärmung auf RT durchgeführt wurden. In den ^{11}B -NMR-Spektren war keine Resonanz zu erkennen. Die ^{31}P -NMR-Spektren zeigten eine Vielzahl an Signalen im Verschiebungsbereich von $\delta[\text{ppm}] = 180.0$ bis -44.9 (**86**) und 133.3 bis -17.2 (**85**). Des Weiteren war in beiden Fällen noch intakte Phosphanbase zu erkennen.



$^{11}\text{B-NMR: } \delta[\text{ppm}] =$
kein Signal

$^{31}\text{P-NMR: } \delta[\text{ppm}] =$
180.0, 173.7, 173.0, 152.2, 151.0,
140.0, 138.9, 137.7, 137.0, 136.5,
130.5, -22.3, -23.5, -44.9



kein Signal

133.3, 77.5, 64.2, 62.5, 59.5, 50.3,
24.3, -12.7, -17.2

Schema 41: Erfolgreiche Versuche zur Adduktbildung von **85** und **86** mit B_2Br_4 und erhaltene NMR-Signale.

Diese Umsetzungen führten zu der Erkenntnis, dass der Einbau von elektronegativen Alkoholat- oder Amid-Substituenten am Phosphoratom größtenteils eine Zersetzung des Tetrabromdiborans(4) hervorruft. Dem gegenüber bildet die Phosphanbase **90** mit Pentafluorphenyl-Substituenten ein Lewis-Säure-Base-Addukt mit B_2Br_4 . Im Folgenden werden die Reduktionsversuche der erhaltenen Addukte **81-A**, **82-A** und **90-A** diskutiert.

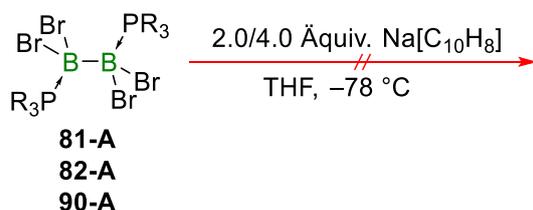
4. Reduktionsversuche zu Phosphan-stabilisierten Bor–Bor-Mehrfachbindungssystemen

Wie sich in Vorarbeiten in der Arbeitsgruppe um *Braunschweig* herausstellte, war die Wahl des Reduktionsmittels sowohl für die Synthese des ersten Diborins **47**, als auch für die Phosphan-stabilisierten Diborene **75-78**, von enormer Bedeutung. Das molekular vorliegende Natrium-Naphtalid ($\text{Na}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$) besitzt in THF ein sehr hohes Reduktionspotential von -3.10 V (gegenüber dem Ferrocen/Ferrocenium-Standard)¹²¹ und konnte 2012 für die Synthese der ersten Bor–Bor-Dreifachbindung eingesetzt werden.⁸⁰ Für die Bildung einer Vielzahl von Diborenen wurde das Interkalationsreagenz KC_8 erfolgreich verwendet. Dieses besitzt ein Reduktionspotential von ca. -2.38 V und liegt nicht molekular vor, weshalb in Vorarbeiten von *Dr. Jan Mies* beispielsweise Überreduktionen beobachtet wurden.¹¹⁷

Die Addukte **81-A**, **82-A** und **90-A** wurden in THF gelöst und bei -78°C tropfenweise mit frisch hergestellten $\text{Na}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$ -Lösungen versetzt. Es wurden sowohl 2.0 Äquivalente Reduktionmittel für die Generierung von Diborenen getestet, als auch 4.0 Äquivalente für die potentielle Entstehung von Diborinen (Schema 42). In fast allen Fällen fand eine instantane Entfärbung der grünen Reduktionslösung statt und es wurde ein Farbumschlag nach braun/schwarz beobachtet. Die Ausnahmen hiervon waren die Reduktion des Adduktes **90-A** mit 4.0 Äquivalenten $\text{Na}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$. Hier war ein Farbumschlag von farblos nach Blau zu erkennen. Anschließend wurde die

Ergebnisse

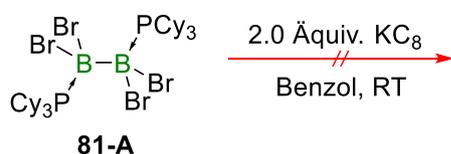
Reaktionslösung für 2 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und Reaktionskontrollen mittels ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie durchgeführt.



	^{11}B -NMR: $\delta[\text{ppm}] =$	^{31}P -NMR: $\delta[\text{ppm}] =$
81-A	kein Signal	-10.0 (freies PCy_3)
82-A	kein Signal	-5.8 (freies PPh_3)
90-A	kein Signal	-52.6 (q, freies $\text{PMe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$)

Schema 42: Reduktionsversuche der Addukte **81-A**, **82-A** und **90-A** mit $\text{Na}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$ und erhaltene NMR-Signale.

Für alle Reduktionen wurden resonanzlose ^{11}B -NMR-Spektren erhalten und in den ^{31}P -NMR-Spektren war jeweils ausschließlich freier Phosphanligand zu detektieren. Die Reaktionen wurden auf RT erwärmt und erneut mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Bei den Reduktionen der Addukte **81-A** und **90-A** war keine Veränderung der Signalsätze zu beobachten. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der erwärmten Reaktionslösung von **82-A** zeigte jedoch zwei neue Signale bei $\delta[\text{ppm}] = 30.3$ und 17.9 , was auf eine Zersetzung des Diborans(4) zu Borsäurederivaten mittels Etherspaltung in THF hinweist. Die Reduktionen mit 2.0 Äquivalenten $\text{Na}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$ lieferten analoge Resultate. Wie bereits erwähnt, führten die Reduktionsversuche von *Dr. Jan Mies* mit KC_8 zu Überreduktionen der Substrate.¹¹⁷ Dies konnte auch für die Addukte **81-A**, **82-A** und **90-A** bestätigt werden. So führt z. B. die Reduktion des Addukts **81-A** mit 2.0 Äquiv. KC_8 nach 30 min zu einem komplexen Produktgemisch (Schema 43). Zwar könnte das Signal im ^{11}B -NMR bei $\delta[\text{ppm}] = 21.2$ von einem potentiellen Diboren stammen, eine Integration der Signale deutet jedoch darauf hin, dass dieses nur zu etwa 5% entsteht. Auch eine Isolierung einzelner Produkte schlug fehl. Eine Veränderung der Temperatur ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $60\text{ }^{\circ}\text{C}$) bewirkt kein erhöhtes Integralverhältnis der hypothetischen Diboren-Spezies.

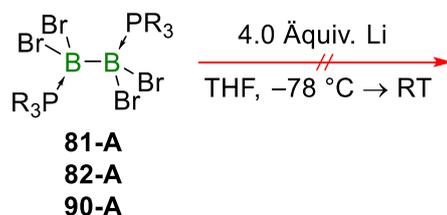


^{11}B -NMR: $\delta[\text{ppm}] =$	^{31}P -NMR: $\delta[\text{ppm}] =$
46.2, 39.7, 38.0, 21.2, 6.4, -3.4 , -29.4	76.6, 69.6, 17.6 (d, $J = 71\text{ Hz}$), 13.1, 11.8 (d, $J = 60\text{ Hz}$), 5.9 (d, $J = 71\text{ Hz}$), -3.2 , -4.6 (d, $J = 60\text{ Hz}$)

Schema 43: Reduktion des Adduktes **81-A** mit KC_8 und erhaltene NMR-Signale.

Es wurde ebenfalls versucht, die erhaltenen Addukte **81-A**, **82-A** und **90-A** mit Alkalimetallen zu reduzieren. Hierfür wurden die Addukte mit 4 Äquiv. Lithium versetzt und anschließend bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$

mit THF als koordinierendes Lösungsmittel versetzt. Nach 1–3 h wurde die Reaktionslösung auf RT erwärmt und NMR-spektroskopisch vermessen (Schema 44). Bei den Reduktionen der Addukte **81-A** und **90-A** wurde ein Farbumschlag von farblos nach braun beobachtet, jedoch führte die Umsetzung des Adduktes **82-A** mit Li zu einer Farbveränderung von farblos nach rot. Sowohl das ^{11}B -, als auch das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte aber keinen Hinweis auf die erfolgreiche Bildung einer Bor–Bor-Mehrfachbindungsspezies.



	^{11}B -NMR: δ [ppm] =	^{31}P -NMR: δ [ppm] =
81-A	<i>kein Signal</i>	-10.0 (freies PCy_3)
82-A	2.2, -8.8, -10.7	-5.8 (freies PPh_3), -16.9 (br), -23, -25
90-A	<i>kein Signal</i>	-52.6 (q, freies $\text{PMe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$)

Schema 44: Reduktionsversuche der Addukte **81-A**, **82-A** und **90-A** mit Li und erhaltene NMR-Signale

Von besonderem Interesse war auch die Reduktion des Addukts **83-A** mit verbrückendem Phosphanliganden. Diese Versuche führten ebenfalls nicht zu den erwünschten Mehrfachbindungssystemen. Eine Übersicht der verwendeten Reagenzien, bzw. Bedingungen ist in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Reduktionsversuche des Addukts **83-A** mit erhaltenen NMR-Signalen.

Verbindung	Reduktionsmittel	Bedingungen	^{11}B-/^{31}P-NMR δ [ppm]
83-A	2 Äquiv. KC_8	Benzol, RT	^{11}B : <i>kein Signal</i> ; ^{31}P : -3.4 (freies PPh_2Py)
	2 Äquiv. Li-Sand	THF, RT	^{11}B : <i>kein Signal</i> ; ^{31}P : -3.4 (freies PPh_2Py)
	2 Äquiv. $\text{Mg}(\text{I})$	Toluol, RT	<i>Keine Reaktion</i>
	2 Äquiv. $\text{Na}[\text{C}_8\text{H}_{10}]$	THF, -78 °C	^{11}B : <i>kein Signal</i> ; ^{31}P : 9.6 (br), 10.3 (br)

5. Synthese von verbrückenden Carbenen und Umsetzungen mit Boranen

In der Einleitung wurde erwähnt, dass mit verbrückenden Phosphanen seltene, *cis*-konfigurierte Diborene generiert werden können. Trotz der weitumfassenden Verwendung von NHCs in der Borchemie sind bislang keine Beispiele für Boran-Addukte oder gar Diborene mit verbrückenden, zweizähligen Carbenen bekannt. Die Chemie der bidentaten Carbene ist aber vor Allem mit Übergangsmetallen weitreichend erforscht, da diese verbrückenden Liganden ideal für die Bildung von Pincer-Komplexen oder bimetallicen Molekülen sind, und damit eine vielfältige katalytische Anwendbarkeit besitzen.¹²² Strukturell unterscheiden sich die verwendeten Liganden - abgesehen von den Substituenten am α -Stickstoff - hauptsächlich in der Brücke zwischen den beiden Carbenen. Es sind sowohl Beispiele für aliphatische Ketten (**I**) und aromatische Ringsysteme (**III** und **IV**), aber auch Heteroatome als verbrückende Einheit (**II**) bekannt (Abb. 22).

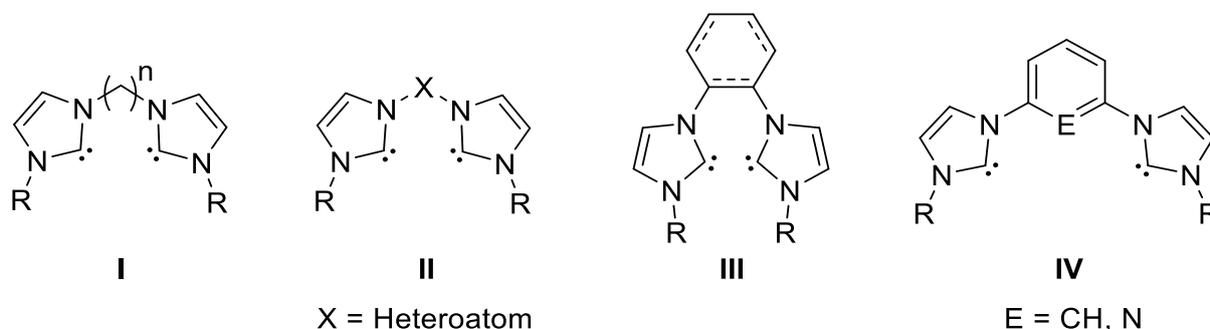
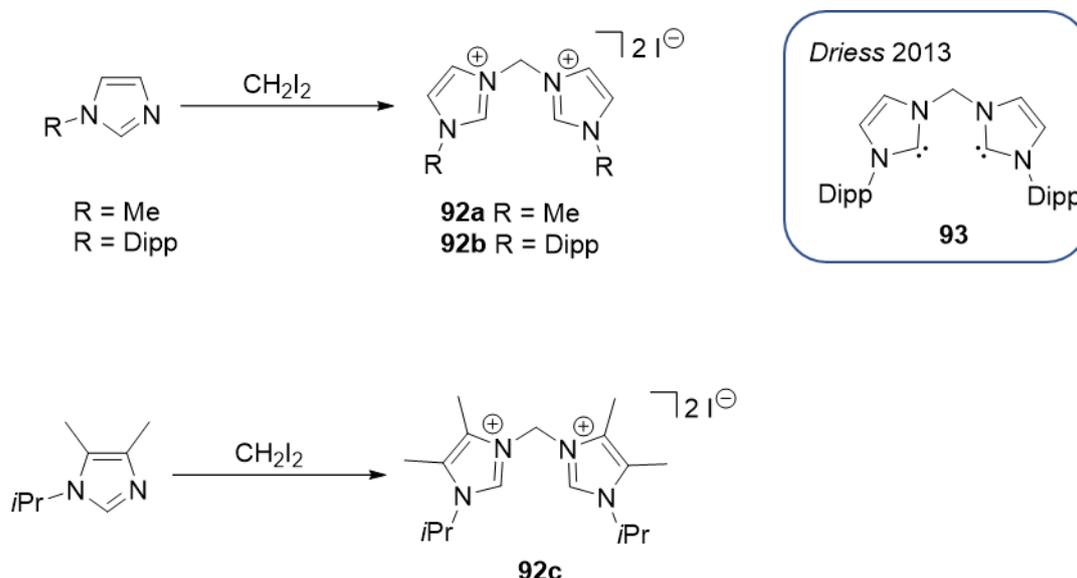


Abbildung 22: Eine Auswahl literaturbekannter Struktur motive für zweizählige Carbenliganden.

Für diese Arbeit war das Strukturmotiv **I** aus mehreren Gründen besonders geeignet: Einerseits bieten aliphatische Ketten ausreichen Flexibilität, um die passende *cis*-Geometrie einzugehen, auf der anderen Seite ermöglicht eine Methylen- ($n = 1$) oder Ethylen-Brücke ($n = 2$) bei einem hypothetischen Diboren noch eine geringe Ringspannung des cyclischen Systems (7 Atome für $n = 1$ mit 6.2 kcal/mol Ringspannung und 8 Atome für $n = 2$ mit 9.7 kcal/mol Ringspannung). Vergleichsweise müsste bei Verwendung des Strukturmotivs **IV** schon ein 9-atomiger Ring mit größerer Ringspannung von 12.6 kcal/mol gebildet werden.¹²³⁻¹²⁴ Als abschließender Punkt ist die Synthese der Vorstufen zu Alkyl-verbrückten, bidentaten Carbenen **I** einfach zugänglich, leicht zu variieren und im Maßstab von mehreren Gramm durchführbar.¹²⁵ Es gibt jedoch auch Nachteile: Eine Isolierung der freien Carbene war durch deren thermische Instabilität meist nicht möglich, weshalb die Carbene *in situ* gebildet und umgesetzt wurden. Lediglich die Arbeitsgruppe um *Driess* konnte das Methylen-verbrückte Carben **93** (Schema 45) isolieren.¹²⁶ Die Charakterisierung des freien Carbens **93** geschah jedoch nur mittels ¹H-NMR-Spektroskopie.

In der Literatur werden zur Deprotonierung der Imidazoliumsalze jedoch fast ausschließlich Alkalimetall-HMDS-Basen und Hydroxid-Basen in koordinierenden Lösemitteln, wie MeCN oder THF, verwendet.¹²² Wie auch bei den mesoionischen Carbenen waren demnach die etablierten Syntheseprotokolle für eine Anwendung auf Halogenborane inkompatibel.

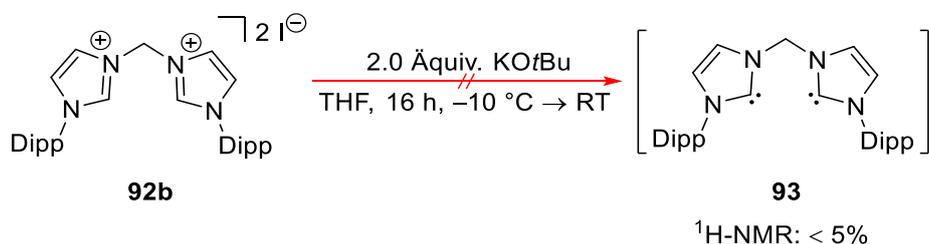
In Anlehnung an Literaturvorschriften wurden die Imidazoliumsalze **92a-c** synthetisiert (Schema **45**).^{125, 127} Mit R = Me, *i*Pr, und Dipp sollte ein breites Spektrum an sterischer Abschirmung gegeben sein.



Schema **45**: Synthetisierte Bisimidazolium-Salze **92a-c**, sowie das von *Driess* veröffentlichte, freie Carben **93**.

Die ersten Versuche galten der Isolierung des freien Carbens **93** nach *Driess* (Schema **46**). Es stellte sich heraus, dass die erwähnte rote Färbung nur wenige Minuten nach Zugabe des Lösungsmittels bei -10°C bestehen blieb. Nach kurzer Zeit verfärbt sich die Reaktionslösung braun bis schwarz und zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lediglich geringe Mengen des freien Carbens, obwohl kein Imidazoliumsalz mehr zu detektieren ist. Trotz mehrfacher Versuche, die berichtete Synthese bei RT, -10°C oder -20°C durchzuführen, konnte diese nicht reproduziert werden. Auch die Verwendung der Imidazoliumsalze **92a** und **92c** lieferte keine $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Nachweise auf eine selektive Deprotonierung.

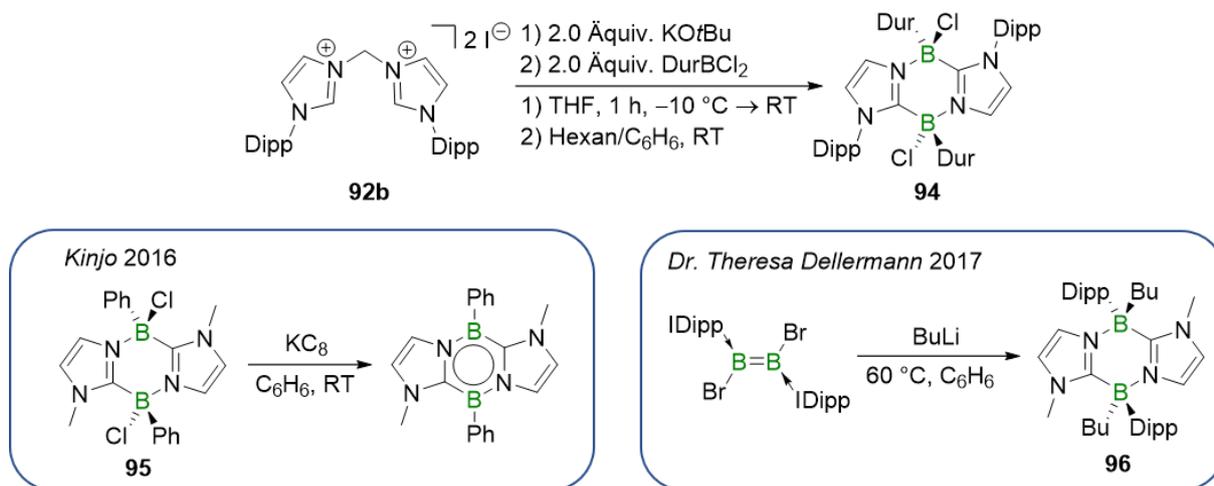
Analog zu *Driess* 2013:



Schema **46**: Versuch zur Deprotonierung von **92b** mit KO^tBu zum freien Carben **93** analog zu *Driess*.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie lieferte dennoch Aufschluss über den Grund für eine unselektive Deprotonierung des Imidazoliumsalzes, bzw. Zersetzung des freien Carbens: Die CH_2 -Brücke erzeugt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine Singulet-Resonanz bei $\delta = 8.15$ ppm. Die starke Tieffeld-Verschiebung spricht für eine hohe Acidität dieser Protonen, wodurch eine konkurrierende Deprotonierung der CH_2 -Einheit vermutet wurde. Es wurde ein Versuch unternommen, die

Reaktionszeit stark zu verringern, um eine Zersetzung des freien Carbens zu minimieren. Hierfür wurde die Synthese analog zu *Driess* durchgeführt, jedoch nach 1 h mit der Aufarbeitung begonnen. Anschließend wurde eine Hexan-Lösung des erhaltenen Feststoffes bei RT zu einer Benzollösung von 2 Äquivalenten DurBCl₂ hinzugegossen (Schema 47).



Schema 47: *In situ* Deprotonierung von **92b** und Umsetzung mit DurBCl₂ zu **94**, sowie die strukturell ähnlichen Verbindungen **95** und **96** von Kinjo und Dr. Theresa Dellermann.

Nach Entfernen des Lösungsmittels konnten durch fraktionierte Kristallisation wenige Einkristalle zur Strukturaufklärung erhalten werden (Abb. 23). Eine analysenreine Darstellung oder selektive Synthese von **94** gelang jedoch nicht.

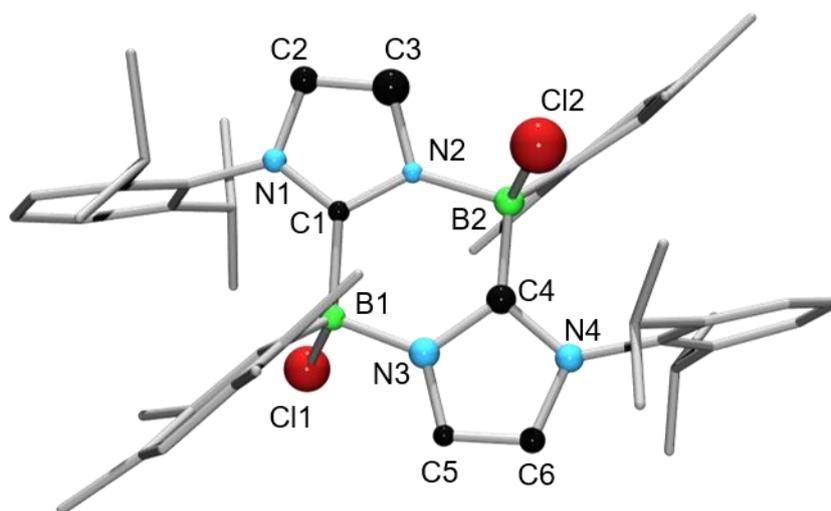


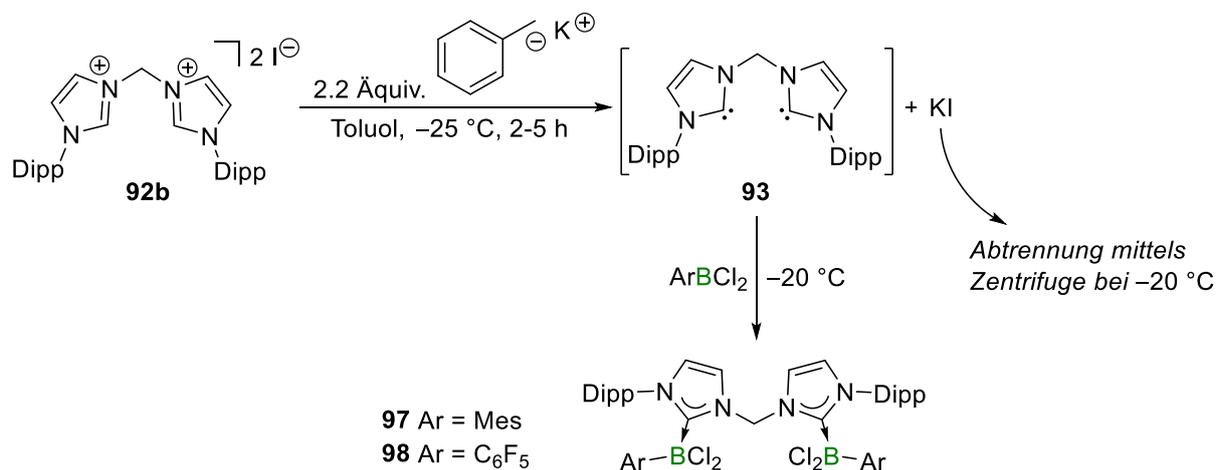
Abbildung 23: Strukturbeweis von **94** im Festkörper. Alle Ellipsoide wurden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Wasserstoffatome und der Ligandensphäre nicht abgebildet.

Die Festkörperstruktur von **94** zeigt zwei Imidazol-Fragmente, welche über Boratome verknüpft sind. Hierdurch wurde indirekt nachgewiesen, dass eine Zersetzung der verbrückenden CH₂-Einheit als Nebenreaktion abläuft. Bislang wurden noch keine quantenmechanischen Berechnungen durchgeführt, die den Mechanismus zur Bildung von **94** näher beleuchten. Das

erhaltene Strukturmotiv zeigt große Ähnlichkeit zu den von *Kinjo* und *Dr. Theresa Dellermann* synthetisierten Verbindungen **95** und **96**.^{83, 128}

Aufbauend auf den Ergebnissen zu mesoionischen Carbenen wurde daher versucht, ein Syntheseprotokoll zur *in situ* Umsetzung der freien Carbene zu etablieren (Schema **48**). Es wurden sowohl Alkalimetallhydrid- (LiH, NaH und KH), als auch Alkylolithium-Basen (*n*BuLi, *t*BuLi, MeLi und BzK) getestet. Die besten Ergebnisse konnten mit Benzylkalium (BzK) erzielt werden, da eine Entfärbung der Base als Indikator für den vollständigen Verbrauch dieser gilt. Von entscheidender Wichtigkeit stellte sich die Temperatur heraus: Erwärmt sich die Reaktionslösung über -20 °C , tritt rapide Zersetzung der freien Carbene ein. $^1\text{H-NMR}$ spektroskopische Reaktionskontrollen zeigten nach Erwärmung auf RT ein Verschwinden des Signalsatzes der verbrückenden CH_2 -Gruppe bei $\delta = 8.15\text{ ppm}$. Nach 2-5 Stunden bei konstanter Temperatur von -25 °C im Kryostat kann eine vollständige Entfärbung des roten Benzylkaliums beobachtet werden und die Reaktionslösung besitzt eine leichte Gelbfärbung. Die Abtrennung des sehr fein ausfallenden Kaliumiodids kann durch Abkühlen der Reaktionslösung auf -78 °C und anschließendes Zentrifugieren für wenige Minuten bewerkstelligt werden. Anschließend wurde die Lösung des freien Carbens bei -20 °C auf eine Lösung der Boran-Vorstufe in Toluol kanüliert. Stark limitierend war bei diesem Syntheseweg die Löslichkeit der Imidazoliumsalze und Benzylkalium in kaltem Toluol. Die Vorstufen **92a** und **92c** mit $\text{R} = \text{Me}$ und respektive $\text{R} = i\text{Pr}$ sind in Toluol bei -20 °C nahezu unlöslich, wodurch die $^1\text{H-NMR}$ -Reaktionskontrollen selbst nach mehreren Tagen nur größtenteils Startmaterial zeigen. Daher war es nur möglich, mit Imidazoliumsalz **92b** selektive Umsetzungen zu erhalten.

Allgemeines Syntheseprotokoll:



Schema **48**: Entwickeltes Syntheseprotokoll zur *in situ* Deprotonierung von **92b** und Umsetzungen mit MesBCl_2 und $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{BCl}_2$ zu **97** und **98**.

Mit MesBCl_2 und $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{BCl}_2$ konnten die Addukte **97** und **98** als farblose Feststoffe nach mehrfachem Umkristallisieren aus Toluol/Hexan-Gemischen isoliert werden. Im $^{11}\text{B-NMR}$ lassen sich Resonanzen im Bereich für NHC-Boran-Addukte bei $\delta[\text{ppm}] = 2.5$ (**97**) und -2.5 (**98**) detektieren. Zwar schlug eine vollständige Charakterisierung fehl, von **97** und **98** wurden jedoch

Einkristalle für eine röntgendiffraktometrische Strukturaufklärung erhalten. Diese bestätigten die erfolgreiche, zweifache Adduktbildung der *in situ* erzeugten Carbene. Addukte **97** und **98** sind somit die ersten Beispiele für Boranaddukte von zweizähnigen Carbenen.

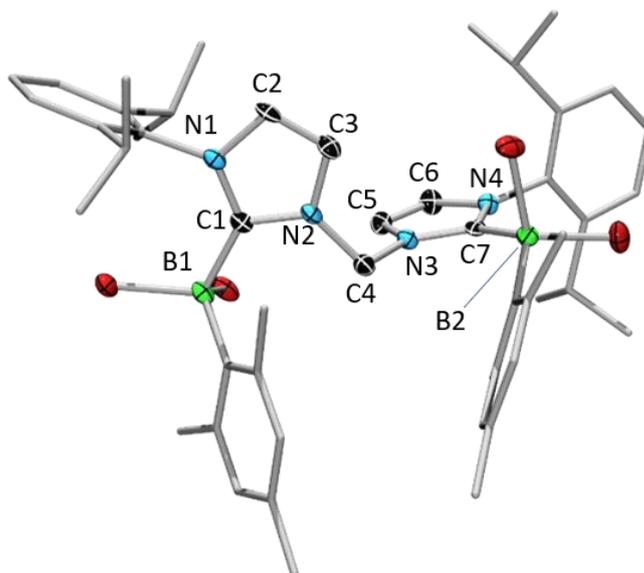


Abbildung 24: Struktur von **97** im Festkörper. Alle Ellipsoide wurden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Wasserstoffatome und der Ligandensphäre nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.637(5), B2–C7 1.642(5), C1–N1 1.351(3), C1–N2 1.353(4), C7–N3 1.361(4), C7–N4 1.350(4), C4–N2 1.464(4), C4–N3 1.454(3), N2–C4–N3 108.9(2); N2–C3–N3–C5 73.4(2).

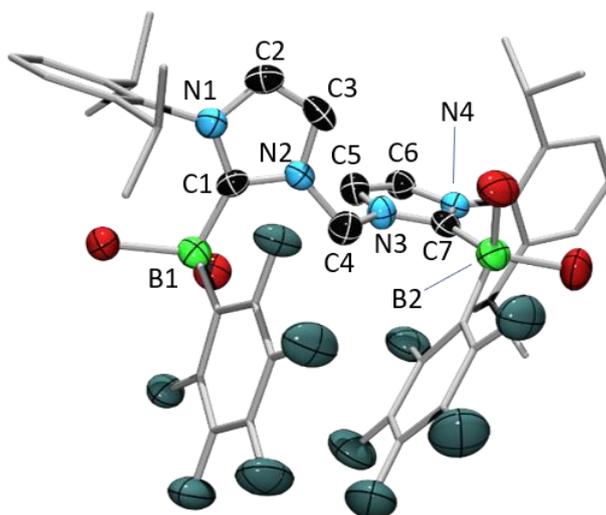
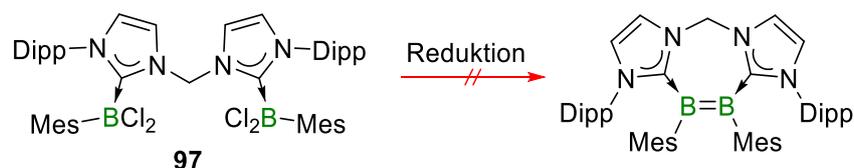


Abbildung 25: Strukturbeweis von **98** im Festkörper. Alle Ellipsoide wurden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Wasserstoffatome und der Ligandensphäre nicht abgebildet.

In der Festkörperstruktur von **97** lässt sich erkennen, dass beide Imidazol-Grundgerüste mit einem Torsionswinkel von N2–C3–N3–C5 = 73.4(2)° gegeneinander verdreht sind. Die Kohlenstoff-Bor-Abstände liegen mit B1–C1 = 1.637(5) Å und B2–C7 = 1.642(5) Å im gängigen Bereich von Carben-

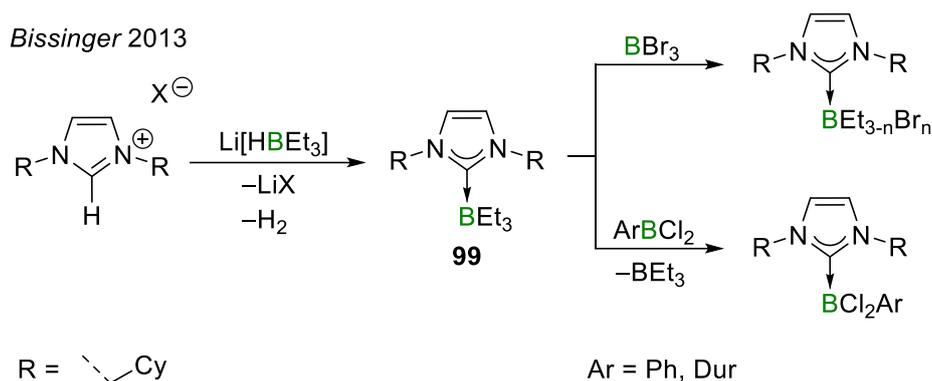
Boran-Addukten. Auch die Abstände der Carben-Kohlenstoffe C1 und C7 zu den respektiven Stickstoffatomen sind mit 1.350(4) Å bis 1.361(4) Å unauffällig. Die Methylenbrücke zwischen den beiden Carbenfragmenten wirkt sich demnach nicht nennenswert auf strukturelle Parameter aus.

Zur reduktiven Kupplung des Bisadduktes **97** wurden verschiedene Reduktionmittel getestet. Wird **97** mit einem Überschuss KC_8 (4.4 bis 8.0 Äquiv.) in Benzol versetzt, tritt eine gelbbraune Färbung auf. ^{11}B -NMR-spektroskopische Reaktionskontrollen zeigen selbst nach mehreren Stunden noch Startmaterial, aber keine neue Resonanz. Nach mehreren Tagen Reaktionszeit erscheint im ^1H -NMR-Spektrum kein Signal mehr für die verbrückende CH_2 -Gruppe bei $\delta[\text{ppm}] = 8.15$ und im ^{11}B -NMR-Spektrum ist keine Resonanz zu detektieren. Eine Reduktion mit den Alkalimetallen Li, Na und K in Et_2O oder THF führt ungeachtet der Temperatur ($-78\text{ }^\circ\text{C}$ – $60\text{ }^\circ\text{C}$) ebenfalls zu resonanzlosen ^{11}B -NMR-Spektren. Als molekular vorliegendes Reduktionmittel wurde Natriumnaphtalenid in THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ getestet. Hier war bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ eine intensive Blaufärbung zu sehen, die jedoch nach wenigen Minuten verschwand. In ^{11}B -NMR-spektroskopischen Reaktionskontrollen erschienen lediglich hochfeldverschobene Signale bei $\delta[\text{ppm}] = -9.5$ und -14.8 . Diese konnten über $\{^1\text{H}\}^{11}\text{B}$ -NMR Spektroskopie zweifelsfrei als BH , bzw BH_2 Spezies identifiziert werden, wodurch die Annahme naheliegt, dass die Blaufärbung durch labile, borzentrierte Radikale entsteht, die reduktive Kupplung jedoch nicht stattfindet.



Schema 49: Versuch zur Bildung eines *cis*-konfigurierten Diborens mittels Reduktion des Bisadduktes **97**.

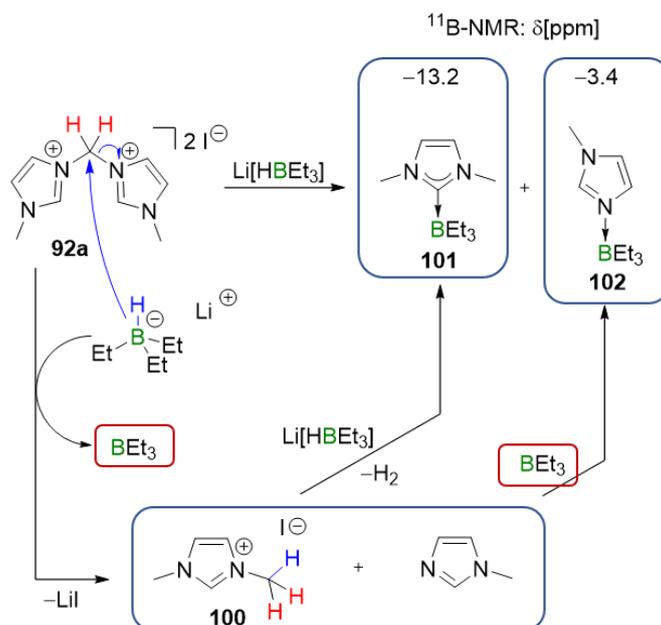
Eine Ursache hierfür könnte der hohe sterische Anspruch der Dipp- und Mesityl-Substituenten sein, der bei tiefer Temperatur zu einer gehinderten Rotation des Moleküls um die verbrückende CH_2 -Einheit führt. Eine Verringerung der Sterik des Carbens war auf dem hier etablierten Weg der Deprotonierung bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol aber nicht möglich, da die Methyl- und *iso*Propyl-substituierten Imidazoliumsalze **92a** und **92c** zu geringe Löslichkeit für eine Deprotonierung aufweisen. Daher wurde nach Alternativen für eine Carben-Bor-Bindungsknüpfung gesucht. Vorarbeiten von *Dr. Phillip Bissinger* beschrieben eine NHC-Boran Adduktbildung zu **99** durch den Einsatz von $\text{Li}[\text{HBEt}_3]$ (Schema 50).



Schema 50: Syntheseroute zum NHC- BEt_3 Addukt **99** mittels Wasserstoff-Eliminierung durch $\text{Li[HB(Et)}_3]$ und Möglichkeiten zu weiterführenden Reaktionen von **99**.

Die Syntheseroute wurde als sehr selektiv beschrieben und vermeidet gleichzeitig die Notwendigkeit zur Isolation bzw. *in situ*-Generierung des freien Carbens. Zwar wären NHC-Addukte der verbrückenden Carbene mit BEt_3 für eine fortführende reduktive Kupplung ungeeignet, Dr. Phillip Bissinger konnte jedoch auch zeigen, dass eine Komproportionierung mit BBr_3 zu gemischt-substituierten Verbindungen des Typs $\text{NHC-BEt}_{3-n}\text{Br}_n$ weiterführend möglich ist. Des Weiteren führte die Umsetzung mit ArBCl_2 (Ar = Ph, Dur) zu einem Austausch der Lewis-Säure.

Überraschenderweise funktionierte dieser Syntheseweg mit dem verbrückenden Imidazoliumsalz **92b** nicht. Bei Zugabe von zwei Äquiv. $\text{Li[HB(Et)}_3]$ zum Imidazoliumsalz in THF fällt ein farbloser Feststoff aus, der nach $^{11}\text{B-NMR}$ Reaktionskontrolle zwei Resonanzen bei $\delta[\text{ppm}] = -3.4$ und -13.2 erzeugt. Das relative Verhältnis der beiden Signale war ungeachtet der Äquiv. an $\text{Li[HB(Et)}_3]$ (0.5 bis 2.2) und Temperatur ($-78\text{ }^\circ\text{C}$ - RT). Durch ^1H - und $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektroskopie konnten die beiden Reaktionsprodukte zweifelsfrei als die BEt_3 -Addukte **101** und **102** (Schema 51) identifiziert werden.



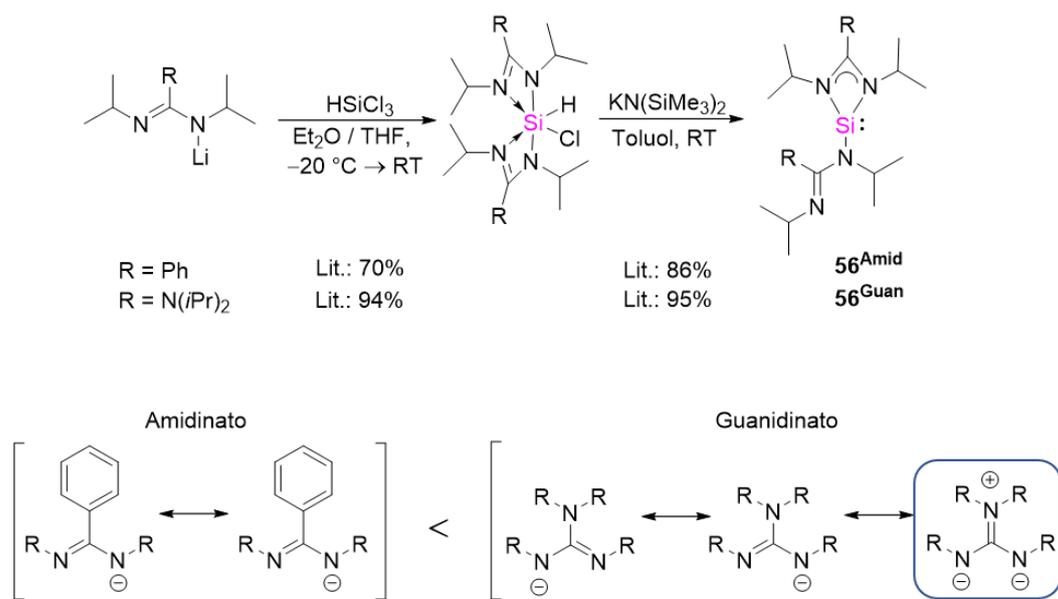
Schema 51: Mögliche Reaktionskaskade zur Bildung der Addukte **101** und **102** einhergehend mit der Zersetzung des Imidazoliumsalzes **92a** durch $\text{Li[HB(Et)}_3]$ zu **100** und 1-Methylimidazol.

Des Weiteren wurde das Zwischenprodukt **100** ebenfalls mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse aus der Reaktionslösung nachgewiesen. Die Bildung dieser Produkte geschieht zwangsläufig über Hydrierung der verbrückenden CH_2 -Gruppe, wodurch 1-Methylimidazol und 1,3-Dimethylimidazoliumiodid gebildet werden. 1-Methylimidazol kann mit freiem BEt_3 zum Addukt **102** reagieren. 1,3-Dimethylimidazoliumiodid (**100**) kann wiederum durch $\text{Li}[\text{HBEt}_3]$ zum Carben-Addukt **101** reagieren. Für fortführende Arbeiten wären quantenmechanische Berechnungen zur Bestätigung des Mechanismus in Schema **51** von großem Interesse.

6. Reaktivitätsstudien von Silylenen

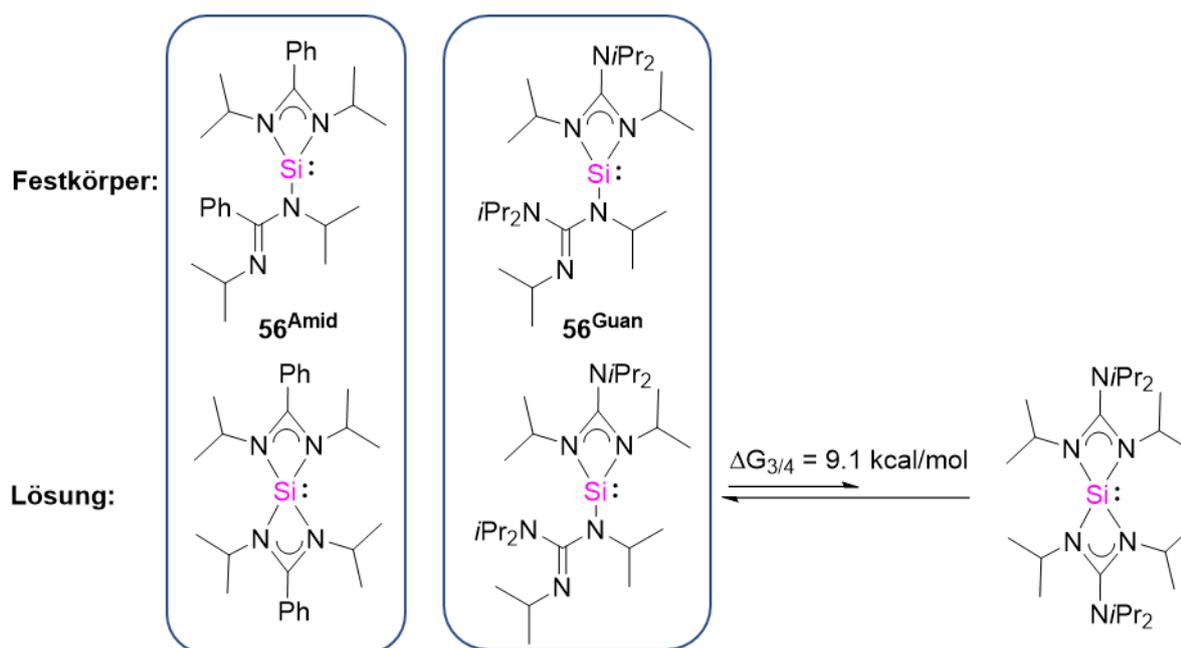
6.1. Synthese von Bis(amidinato)- und Bis(guanidinato)silylenen

Die Synthese der Benzamidinato- und Guanidinato-substituierten Silylene **56^{Amid}** und **56^{Guan}** verlief in Anlehnung an Literaturvorschriften von 2012 und 2013 von der Arbeitsgruppe um *Tacke* (Schema **52**).¹²⁹⁻¹³⁰



Schema **52**: literaturbekannte Synthese der Silylene **56^{Amid}** und **56^{Guan}**, sowie mesomere Resonanzstrukturen der Amidinato, bzw Guanidinato-Liganden.

Laut beiden Vorschriften wird ausgefallenes KCl im Deprotonierungsschritt in Toluol abfiltriert. Es stellte sich heraus, dass große Mengen KCl und $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ in Toluol verbleiben, wodurch die Produkte später verunreinigt sind. Aus diesem Grund wurde Toluol unter Vakuum entfernt und $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ bei 60 °C vom orangenen Rohprodukt abdestilliert. Das Rohprodukt wurde in Hexan aufgenommen und ausgefallenes KCl abfiltriert. Anschließende Umkristallisation aus Hexan lieferte Silylen **56^{Guan}** in 78% Ausbeute als farblosen, kristallinen Feststoff, sowie **56^{Amid}** in 66% Ausbeute als gelben, kristallinen Feststoff. Beide Silylene sind sehr gut löslich in Hexan, Benzol und THF und zersetzen sich in Dichlormethan und Chloroform. *Tacke* berichtete im Detail über die elektronische und koordinative Situation dieser starken *Lewis*-Basen.^{102, 129-130} Sowohl das Bis(amidinato)-, als auch das Bis(guanidinato)silylen liegt im Festkörper dreifach koordiniert vor (^{29}Si -NMR: $\delta[\text{ppm}] = -15.4$ für **56^{Amid}**, -20.6 für **56^{Guan}**). Dies bedeutet, ein Substituent ist über eine kovalente und eine formal dative Bindung an das Siliciumatom gebunden, der zweite Ligand nur über eine kovalente Bindung. In Lösung finden sich jedoch Unterschiede (Schema **53**):

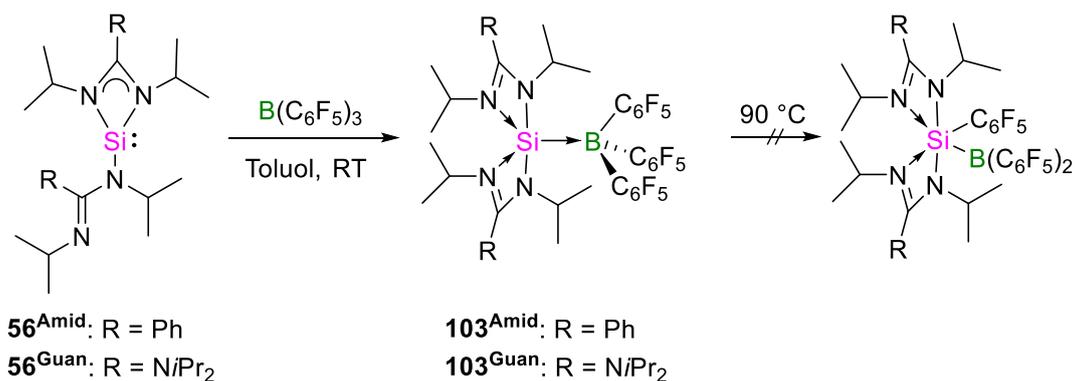


Schema 53: Gegenüberstellung der unterschiedlichen Koordinationsmodi von **56^{Amid}** und **56^{Guan}** in Lösung und im Festkörper.

Das Bis(amidinato)silylen **56^{Amid}** liegt in Lösung (RT) vierfach koordiniert vor ($^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta[\text{ppm}] = -31.4$), wohingegen das Bis(guanidinato)silylen **56^{Guan}** weiterhin dreifach koordiniert bleibt ($^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta[\text{ppm}] = -25.6$). Die Konformationsänderungen benötigen jedoch nur relativ wenig Energie ($\Delta G_{4/3} = 6.6 \text{ kcal/mol}$ für **56^{Amid}**, $\Delta G_{3/4} = 9.1 \text{ kcal/mol}$ für **56^{Guan}**), wodurch ein Gleichgewicht prinzipiell denkbar ist. Daher sind die quantenchemischen Berechnungen der Protonenaffinität (PA) von *Szilvasi* mit Vorsicht zu genießen, da diese für beide Silylene von der vierfach koordinierten Spezies angefertigt wurden.²⁷ Dementsprechend ist die PA von Silylen **56^{Guan}** höchstwahrscheinlich geringer, als die Berechnungen andeuten. Durch die verschiedenen Resonanzstrukturen der Liganden (Schema 52) wird ersichtlich, dass der Guanidinat-Substituent jedoch prinzipiell mehr Elektronendichte auf das Siliciumatom überträgt, da die Diisopropylamin-Gruppe einen +M-Effekt ausübt.

6.2. Reaktivität gegenüber $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ analog zu *Metzler* und *Denk*

56^{Amid} und **56^{Guan}** wurden mit Tris(pentafluorophenyl)boran in Toluol umgesetzt, wobei Reaktionskontrollen mittels $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektroskopie nach etwa 5 min Signale bei $\delta[\text{ppm}] = -19.9$ für **103^{Amid}**, sowie -19.3 und -18.3 für **103^{Guan}**, zeigten (Schema 54). Diese deuteten auf die Entstehung der Lewis-Basen-Addukte hin, da *Metzler* und *Denk* 1996 bei der Reaktion von **53** mit Tris(pentafluorophenyl)boran ein ähnliches Signal im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum von $\delta[\text{ppm}] = -14.3$ detektierten (Schema 23, Kapitel I.4.2). Beide Addukte können NMR-spektroskopisch nur aus der Reaktionslösung untersucht werden, da diese innerhalb weniger Minuten als farblose, kristalline Feststoffe ausfallen, die nicht mehr in ausreichenden Mengen in Toluol oder 1,2-Difluorbenzol in Lösung gebracht werden können. Des Weiteren führen CD_2Cl_2 oder CDCl_3 zur sofortigen Zersetzung.



Schema 54: Synthese der *Lewis*-Addukte von 56^{Amid} und 56^{Guan} mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zu 103^{Amid} und 103^{Guan} .

Daher schlug eine Aufarbeitung zur analysenreinen Verbindung 103^{Guan} fehl. Für Verbindung 103^{Amid} waren die Einkristalle jedoch von ausreichender Qualität für die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 26). Das Addukt 103^{Amid} konnte in 83% Ausbeute als farbloser, kristalliner Feststoff isoliert werden. Es ist nahezu unlöslich in aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln und zersetzt sich ebenfalls in CDCl_3 und CD_2Cl_2 . Eine Insertion in die B–C-Bindung analog zu *Metzler* und *Denk* konnte selbst bei thermischer Belastung bei 90°C für mehrere Wochen nicht beobachtet werden.

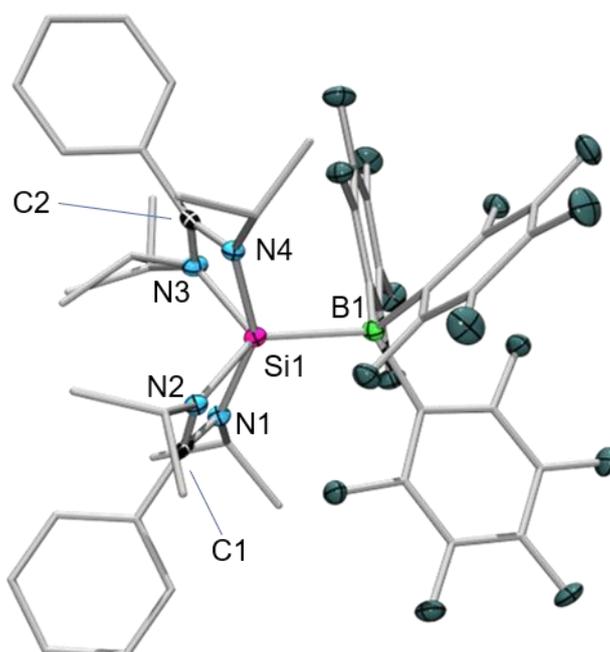


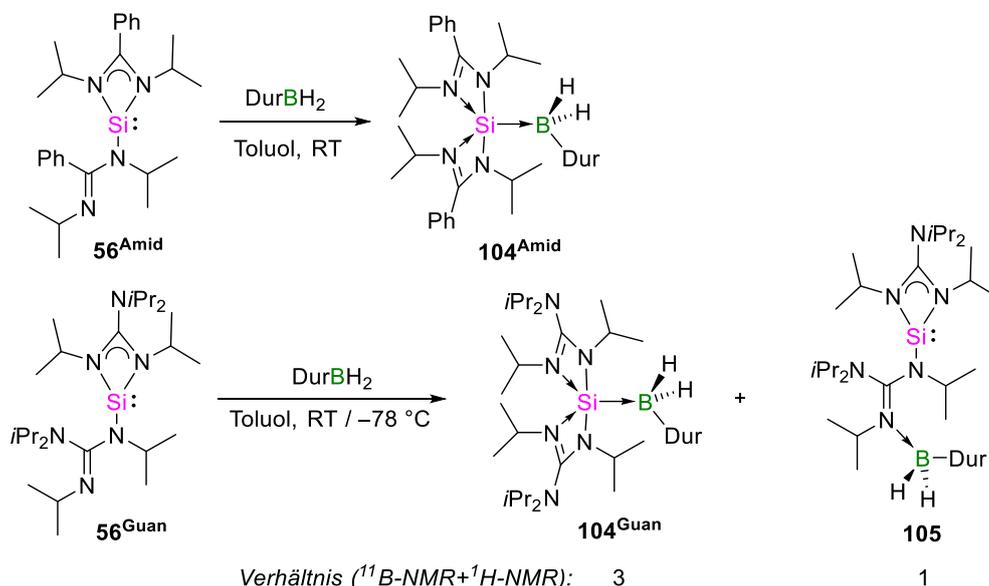
Abbildung 26: Struktur von 103^{Amid} im Festkörper. Alle Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Wasserstoffatome und der Ligandensphäre nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–B1 2.075(3), Si1–N1 2.019(2), Si1–N2 1.804(2), Si1–N3 1.969(2), Si1–N4 1.791(2), N1–C1 1.307(4), N2–C1 1.353(3), N3–C2 1.319(4), N4–C2 1.346(3).

Im Festkörper zeigt das Silylen-Boranaddukt 103^{Amid} mit Si1–B1 = 2.075(3) Å eine Si–B-Bindungslänge im gleichen Bereich, wie die von *Tacke* synthetisierten Addukte mit BEt_3 (**57**, 2.076(4) Å) und BPh_3 (**58**, 2.067(3) Å).¹⁰⁴ Die Tatsache, dass beide Amidinato-Liganden nun

jeweils zweifach an das Siliciumatom gebunden sind, konnte auch Tacke beobachten. Der Koordinationspolyeder des Siliciumatoms kann durch eine stark verzerrte, trigonale Bipyramide beschrieben werden, wobei die axial gebundenen Substituenten mit $\text{Si1-N1} = 2.019(2) \text{ \AA}$ und $\text{Si1-N3} = 1.969(2) \text{ \AA}$ deutlich weiter vom Zentralatom entfernt sind, als die äquatorialen Substituenten mit $\text{Si1-N2} = 1.804(2) \text{ \AA}$ und $\text{Si1-N4} = 1.791(2) \text{ \AA}$. Das Boratom liegt wahrscheinlich aufgrund des hohen sterischen Anspruchs der Pentafluorophenyl-Gruppen in einer äquatorialen Position.

6.3. Reaktivität gegenüber DurBH_2

Die Umsetzungen mit Hydroboranen waren von Interesse, da sowohl Silicium, als auch Bor, Elemente sind, in denen der Wasserstoff einer E-H-Bindung negativ polarisiert, also hydridisch vorliegt (Schema 55). Bei der Zugabe von Dihydrodurylboran zu Silylen **56^{Amid}** war instantan eine Entfärbung der gelben Lösung zu beobachten, sowie eine neue Resonanz im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta[\text{ppm}] = -30.4$ als Triplett mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{B-H}} = 84.4 \text{ Hz}$ zu detektieren. Eine $\{^1\text{H}\}$ -Entkopplung resultiert in einer Singulett-Resonanz und bestätigte eindeutig das Vorhandensein einer BH_2 -Spezies. Durch langsame Gasdiffusion von Hexan in eine gesättigte Benzol-Lösung konnte das analysenreine, kristalline Produkt **104^{Amid}** in 85% Ausbeute isoliert werden. Im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum erzeugen die Bor-gebundenen Protonen ein Singulett bei $\delta[\text{ppm}] = 2.58$. Ohne $\{^{11}\text{B}\}$ -Entkopplung ist das Signal stark verbreitert.



Schema 55: Umsetzungen von **56^{Amid}** und **56^{Guan}** mit DurBH_2 zu den Addukten **104^{Amid}**, **104^{Guan}** und **105**.

Die Reaktion mit **56^{Guan}** führte hingegen zu zwei Produkten mit ^{11}B -NMR-Resonanzen bei $\delta[\text{ppm}] = -30.0$ (**104^{Guan}**, t, $^1J_{\text{B-H}} = 80.0 \text{ Hz}$) und -33.5 (**105**, br t, $^1J_{\text{B-H}} \approx 80 \text{ Hz}$) im Verhältnis von 3:1. Dieses Verhältnis war unabhängig von der Temperatur bei der Zugabe ($-78 \text{ }^\circ\text{C}$ und RT) und änderte sich auch bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ in Lösung nicht. Im ^1H -NMR-Spektrum zeigte die Spezies **104^{Guan}** nur

zwei Signale für die *iso*Propyl-CH-Protonen, das Nebenprodukt **105** jedoch 6 Resonanzen als Septetts mit Integralen 2:2:1:1:1:1, wodurch die Vermutung naheliegt, dass die Imin-Funktionalität des Guanidinat-Substituenten ebenfalls eine Koordination mit dem Boran eingeht und damit die Symmetrie erniedrigt. Dies könnte daraus resultieren, dass das Bis(guanidinato)silylen **56^{Guan}** in Lösung dreifach koordiniert vorliegt, wohingegen beim vierfach koordinierten Bis(amidinato)silylen **56^{Amid}** keine freie Donorgruppe in Konkurrenz steht. Die beiden Produkte **104^{Guan}** und **105** konnten aufgrund nahezu identischer Löslichkeit nicht separiert werden.

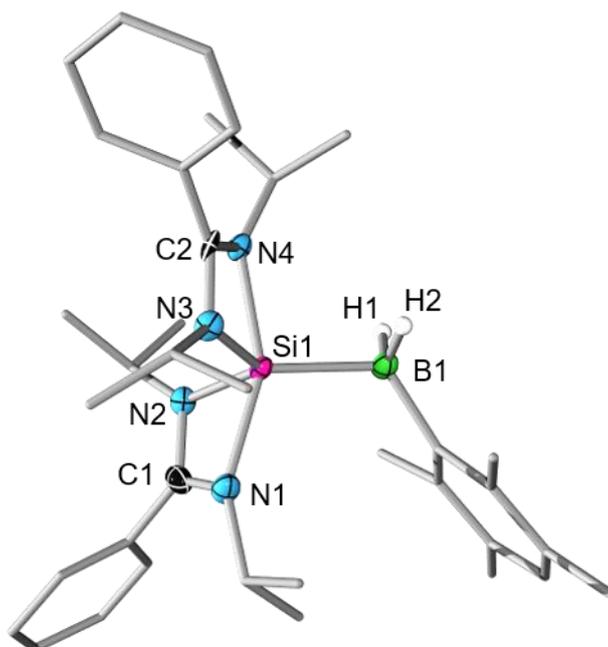


Abbildung 27: Struktur von **104^{Amid}** im Festkörper. Alle Ellipsoide wurden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der nicht Bor-gebundenen Wasserstoffatome und der Ligandensphäre nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–B1 1.998(8), Si1–N1 2.016(6), Si1–N2 1.832(6), Si1–N3 1.838(6), Si1–N4 1.981(6); B1–Si1–N3 122.3(3), B1–Si1–N2 127.5(3), B1–Si1–N1 108.4(3), B1–Si1–N4 98.1(3).

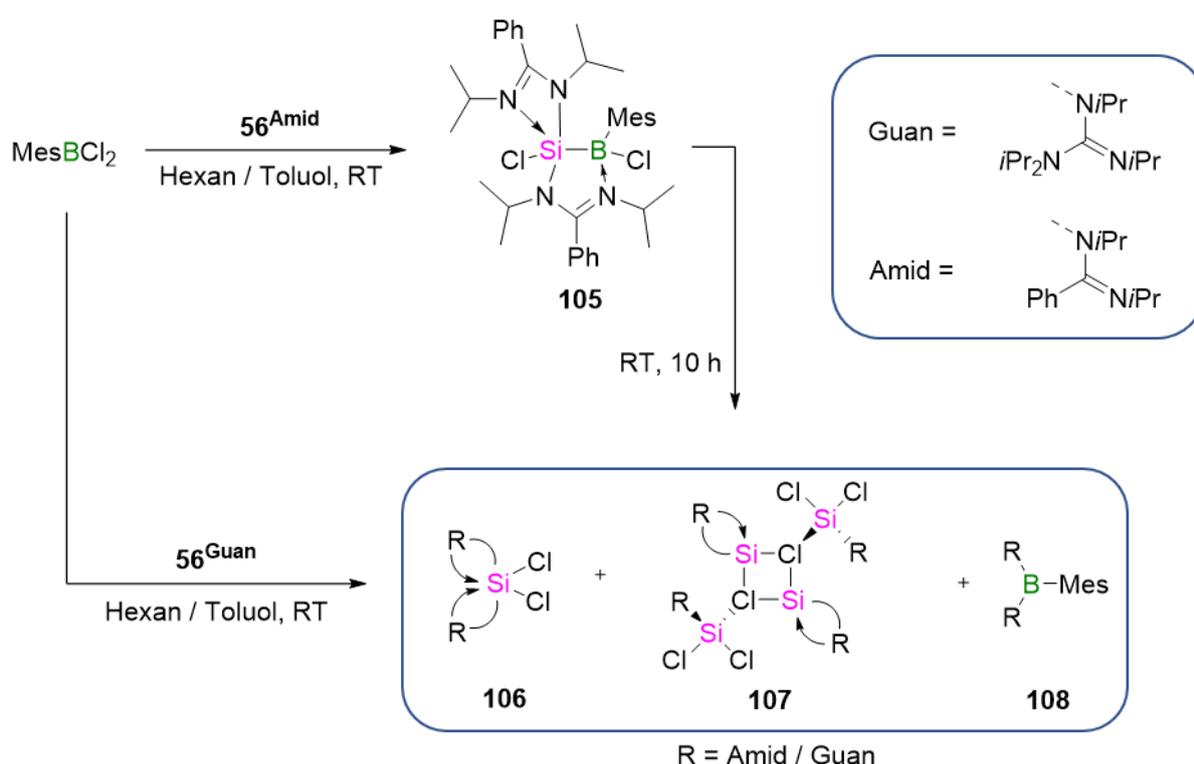
Die Konstitution von **104^{Amid}** im Festkörper zeigt - wie auch bei **103^{Amid}** - eine verzerrt trigonal bipyramidale Umgebung des Siliciumatoms (Abb. 27). Das Boratom nimmt mit B1-Si1-N3 = 122.3(3)° und B1-Si1-N2 = 127.5(3)° wieder die äquatoriale Position ein, wobei N4 und N1 auf den axialen Positionen liegen. Die Si1–B1-Bindungslänge beträgt 1.998(8) Å und liegt wieder im Bereich einer Einfachbindung.¹³¹ Im Vergleich zum Addukt **103^{Amid}** mit B(C₆F₅)₃ ist diese jedoch um etwa 7 pm kürzer.

6.4. Umsetzungen mit Halogenboranen

Wie bereits in Kapitel 1.3 erwähnt, ist die Koordination von starken *Lewis*-Basen an Halogenborane vor allem für deren Reduktion zu Borylenen, Boryl-Anionen, Diborenen und Diborinen von großem Interesse. Vorarbeiten von *Dr. Annika Gackstatter* zeigten, dass bei der Verwendung von Imidazoliden-analogen Silylenen nach der Adduktbildung eine oxidative B–X-Bindungsspaltung ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) eintritt. Es wurden daher sowohl Bromo- und Chloro-, aber auch Iodo- und Fluoro-substituierte Monoborane auf deren Reaktivität gegenüber **56^{Amid}** und **56^{Guan}** untersucht.

6.4.1. Reaktivität gegenüber MesBCl_2 zu einem Silaboran

Nach Zugabe von **56^{Guan}** zu MesBCl_2 in Toluol bei RT (Schema **56**, unten) wurde ein Farbumschlag von farblos nach orange beobachtet. ^{11}B -NMR Spektroskopie nach etwa 30 min zeigte ausschließlich eine breite Resonanz bei $\delta[\text{ppm}] = 38$ ppm, welche nicht im erwarteten Bereich für vierfach koordinierte Boratome liegt. Nach Entfernen des Lösemittels wurde versucht, den erhaltenen, öligen Feststoff aus Hexan oder Benzol umzukristallisieren. Dabei konnten Einkristalle von verschiedenen Spezies erhalten werden. Röntgenkristallographische Untersuchungen identifizierten diese als das literaturbekannte Dihalogensilan **106**,¹³² sowie die Spezies **107** (Abb.28).



Schema **56**: Umsetzungen von MesBCl_2 mit **56^{Amid}** und **56^{Guan}** zu dem Silaboran **105** sowie den röntgendiffraktometrisch bestimmten Nebenprodukten **106** und **107**.

Die Beschreibung der exakten elektronischen Struktur von **107** gestaltet sich nicht trivial. Der Si1–Si1'-Abstand beträgt 2.9881(7) Å und spricht damit gegen eine Silicium-Silicium-Bindung. Da

alle Stickstoffatome im Festkörper weiterhin trigonal planar umgeben sind, ist auch eine Protonierung der Guanidinato-Liganden unwahrscheinlich. Somit ergeben sich zehn anionische Substituenten (6 x Cl⁻ und 4 x Guan⁻). Des Weiteren spricht die verzerrt tetraedrische Umgebung der Siliciumatome gegen das Vorhandensein von freien Elektronenpaaren, da dies wahrscheinlich eine starke Verzerrung der tetraedrischen Struktur hin zur trigonal pyramidalen zur Folge hätte. Leider konnte keine selektive Synthese von **107** erarbeitet werden, weshalb Reaktivitätsstudien oder fortführende Spektroskopie zur genaueren Untersuchung der Bindungsmodi nicht möglich war.

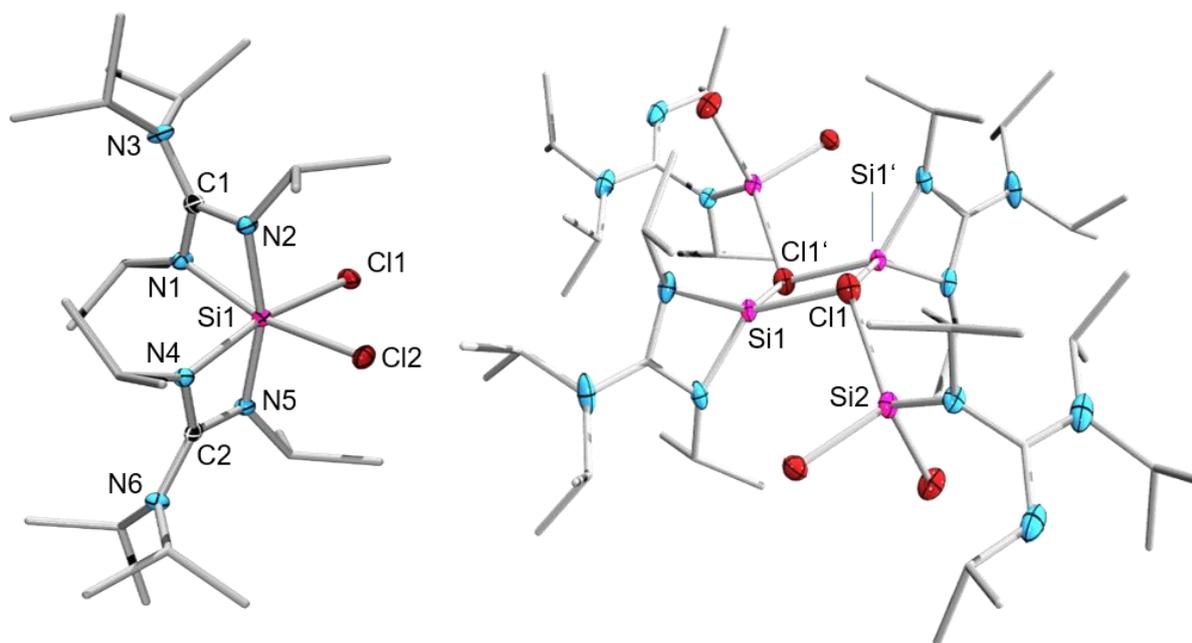


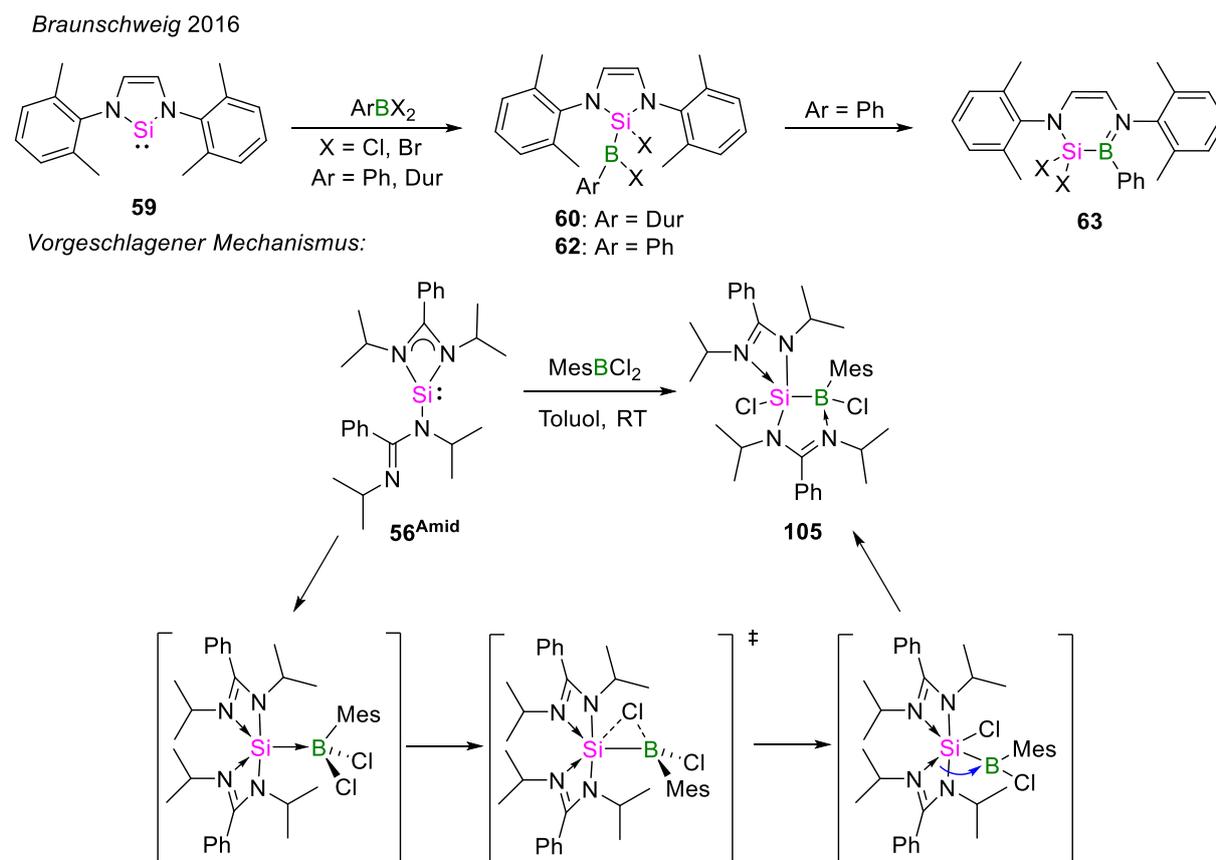
Abbildung 28: Strukturen von **106** (links, literaturbekannt) und **107** (rechts) im Festkörper. Alle Ellipsoide wurden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Wasserstoffatome und der Ligandensphäre nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] **107**: Si1–Si1' 2.9881(7), Si1–Cl1 2.3087(7), Si1–Cl1' 2.3161(8), Si2–Cl1 2.3130(9); Cl1–Si1–Cl1' 99.50(3), Si1–Cl1–Si1' 80.50(2).

Die borhaltige Spezies wurde durch Extraktion des Rohproduktes mit kaltem Hexan abgetrennt. Im ¹H-NMR-Spektrum dieser öligen Verbindung waren u.a. Signalsätze für Guanidinato- und Mesityl-Substituenten im Verhältnis 2:1 zu detektieren, was die Vermutung nahelegt, dass ein Bis(guanidinato)mesitylboran (**108**) gebildet wurde. Dieses konnte jedoch trotz intensiver Bemühungen nicht näher charakterisiert werden. Im Gegensatz dazu verlief die Umsetzung mit **56^{Amid}** sehr selektiv zu dem Silaboran **105**, welches aus Toluol mit Hexan ausgefällt werden kann. Nach Umkristallisation durch Eindampfen von Hexan in eine gesättigte Benzollösung wurde das fahlgelbe Produkt in 77% Ausbeute isoliert. Im ¹¹B-NMR-Spektrum erzeugt dieses ein Signal bei δ[ppm] = -0.6 ppm, sowie eine breite Resonanz im ²⁹Si-NMR-Spektrum bei -62.5 ppm. Das Silaboran **105** ist im Festkörper beständig, zeigt jedoch in Lösung nach mehreren Stunden ebenfalls eine orange Verfärbung in Kombination mit dem Auftauchen eines weiteren Signals im ¹¹B-NMR-Spektrum bei δ[ppm] = 35. Dies deutet darauf hin, dass eine analoge Konversion zum

Ergebnisse

Dihalogensilan(IV) und weiteren Nebenprodukten stattfindet. Eine weitere Bestätigung hierfür liefern die Umsetzungen mit Brom-, Iod- und Fluorboranen, auf welche später näher eingegangen wird.

Der Mechanismus zur Bildung des Silaborans **105** verläuft höchstwahrscheinlich analog zu den Vorarbeiten von *Dr. Annika Gackstatter*, bei denen der erste Schritt nach Adduktbildung eine Insertion des Siliciumatoms in die B–X-Bindung darstellt (siehe Schema **57**). Anschließend bietet die Flexibilität des bidentaten Amidinato-, bzw. Guanidinato-Liganden eine Möglichkeit zur intramolekularen Stabilisierung des Boratoms.



Schema **57**: Potentieller Reaktionsmechanismus zur Bildung des Silaborans **105** durch Umsetzung von **56^{Amid}** mit MesBCl_2 und literaturbekannte Umsetzungen mit dem Silylen **59**

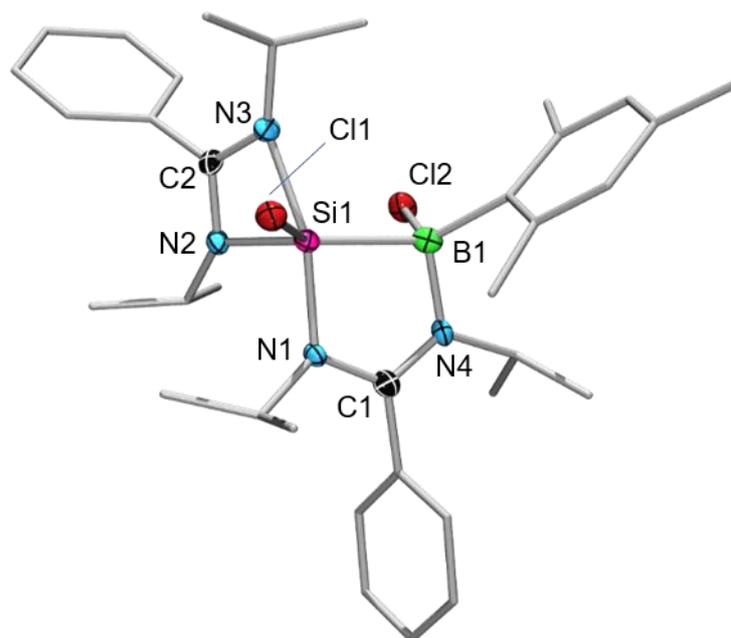
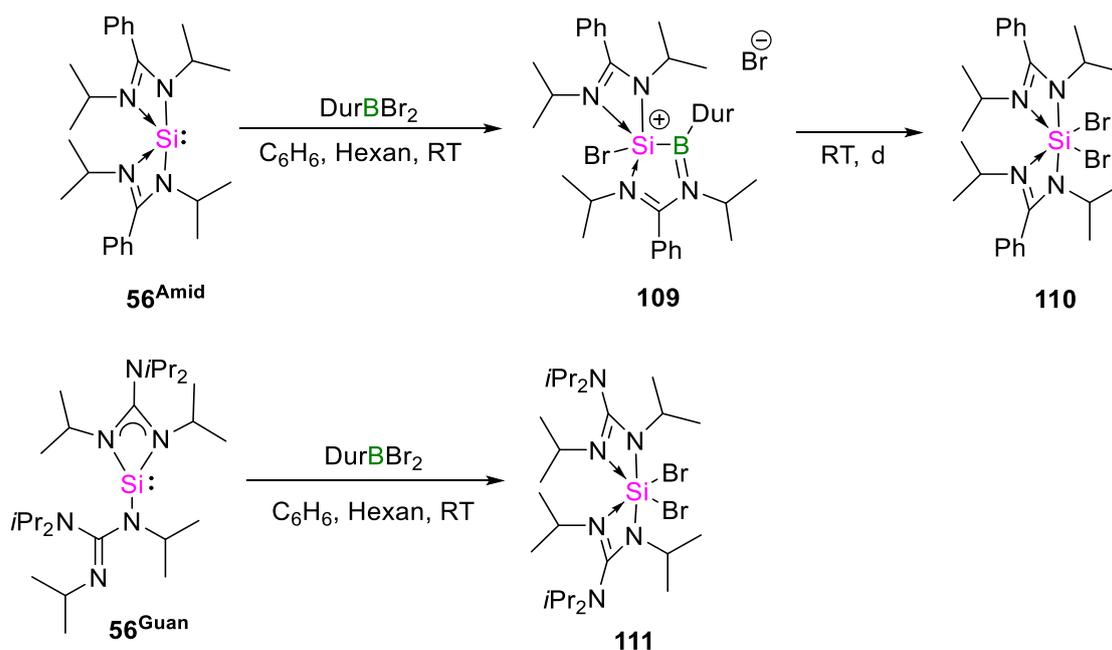


Abbildung 29: Struktur von **105** im Festkörper. Alle Ellipsoide wurden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Wasserstoffatome und der Ligandensphäre nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–B1 2.045(7), Si1–Cl1 2.116(2), Si1–N1 1.896(5), Si1–N2 1.819(5), Si1–N3 2.015(5), B1–N4 1.570(9), B1–Cl2 1.935(7), N1–C1 1.365(8), N4–C1 1.329(8), N2–C2 1.356(8), N3–C2 1.302(8), Si1–B1–N4 100.0(4), B1–Si1–N1 88.6(2).

Die Struktur von Silaboran **105** im Festkörper zeigt eine trigonal bipyramidale Umgebung des Siliciumatoms, wobei die Borylgruppe wieder in äquatorialer Position liegt (Abb. 29). Die Si1–B1-Bindungslänge von 2.045(7) Å ist vergleichbar zu den Basenaddukten **103^{Amid}** und **104^{Amid}** und liegt im Bereich einer Einfachbindung.¹³¹ Interessanterweise unterscheiden sich die C–N-Bindungslängen des verbrückenden Amidinato-Liganden leicht, was auf eine Lokalisierung der Imin-Funktionalität schließen lässt. Die C1–N4-Bindung ist mit 1.329(8) Å kürzer als C1–N1 mit 1.365(8), wodurch C1–N4 mehr Doppelbindungscharakter als C1–N1 aufweist.

6.4.2. Reaktivität gegenüber DurBBr₂

Silylene **56^{Amid}** und **56^{Guan}** wurden analog mit Duryldibromboran versetzt (Schema 58). Bei der Zugabe einer Hexanlösung von **56^{Guan}** zu einer Benzollösung des Borans bei RT war sofort eine intensive Rotfärbung und ein schwarzer Niederschlag zu erkennen. Eine ¹¹B-NMR-Reaktionskontrolle der Lösung zeigte einzig ein Signal bei $\delta[\text{ppm}] = 38$ ppm, was wieder auf vollständige Zersetzung des Borans hin zum Bis(guanidinato)durylboran hinwies, weshalb der Ansatz verworfen wurde. Aus dem schwarzen Feststoff konnte durch Umkristallisation aus 1,2-Difluorbenzol farblose Kristalle erhalten werden, die röntgendiffraktometrisch als Bis(guanidinato)dibromsilan(IV) **111** identifiziert wurden (Abb. 31). Eine Veränderung der Reaktionstemperatur (–30 °C bis RT), führte zu keiner Veränderung des Reaktionsablaufs.



Schema 58: Insertion des Silylens **56^{Amid}** in eine B–Br-Bindung von DurBBr₂ zum Silaboran **109**.

Wie schon bei Kapitel III.6.4.1 war die Umsetzung mit **56^{Amid}** erfolgreicher. Es fiel nach Zugabe des Silylens ebenfalls sofort ein farbloser Feststoff aus, die Lösung zeigte jedoch im ¹¹B-NMR-Spektrum keine Resonanz mehr. Der farblose Feststoff wurde nach Abfiltrieren durch Umkristallisation aus 1,2-Difluorbenzol als das Silaboran **109** röntgendiffraktometrisch charakterisiert und in 34% Ausbeute isoliert. Im Gegensatz zum Silaboran **105**, welches gut in Benzol und mäßig in Hexan löslich ist, lässt sich Verbindung **109** lediglich in polaren Lösemitteln wie 1,2-Difluorbenzol oder DCM lösen. Im ¹¹B-NMR-Spektrum wird ein Signal bei $\delta[\text{ppm}] = 63$ detektiert, was für eine dreifach koordinierte Borspezies spricht. Das ²⁹Si-NMR-Spektrum zeigt keine Resonanz, da diese vermutlich aufgrund des Quadropolmoments von Bor stark verbreitert wird. Im ¹H-NMR-Spektrum sind fast alle Signale stark verbreitert, lediglich die Resonanzen der Duryl-CH₃-Gruppen bei $\delta[\text{ppm}] = 2.23$ und 2.19 sind scharf aufgelöst. Dies spricht für ein Gleichgewicht in Lösung, welches sowohl durch wechselnde Koordination der Amidinat-Liganden, aber auch durch Koordination des Bromid-Gegenions an das Boratom auftreten könnte.

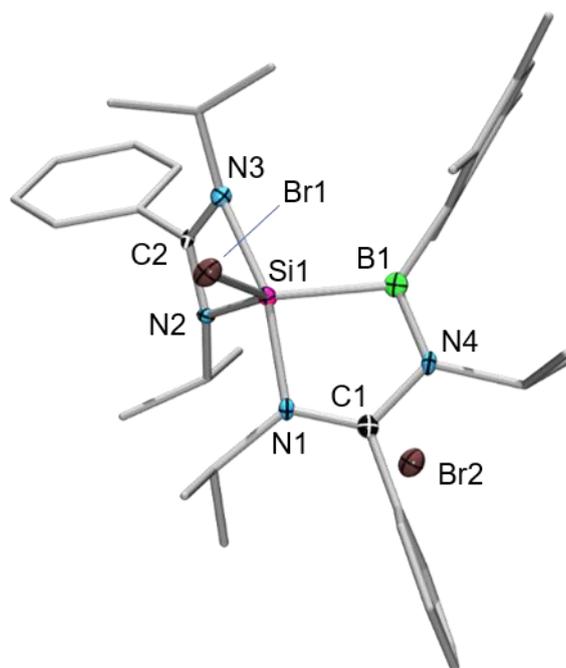


Abbildung 30: Struktur von **109** im Festkörper. Alle Ellipsoide wurden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Wasserstoffatome und der Ligandensphäre nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–B1 2.002(6), Si1–Br1 2.255(1), Si1–N1 1.921(4), Si1–N2 1.798(4), Si1–N3 1.963(4), B1–N4 1.428(6), N1–C1 1.296(5), N4–C1 1.409(5), N2–C2 1.350(6), N3–C2 1.314(5), Si1–B1–N4 106.1(3), B1–Si1–N1 85.7(2)

Eine Bestimmung der Festkörperstruktur mittels Röntgendiffraktometrie bestätigt die trigonal planare Umgebung des Boratoms (Winkelsumme = 359.9°), da Verbindung **109** kationisch mit Bromid als Gegenion vorliegt (Abb. 30). Dieser Umstand macht sich auch in den Bindungslängen deutlich; so liegt die B1–N4-Bindung mit 1.428(6) Å im B–N-Doppelbindungsbereich und ist damit deutlich kürzer als bei Silaboran **105** mit B1–N4 = 1.570(9) Å. Die Bindungsalternanz des verbrückenden Amidinato-Liganden ist dadurch invers zu **105** mit N1–C1 = 1.296(5) Å und N4–C1 = 1.409(5) Å. Das Siliciumatom ist wieder trigonal bipyramidal umgeben und das Boratom liegt in äquatorialer Position. Die Si1–B1-Bindung liegt im erwarteten Bereich.^{104, 131} Verbleibt Verbindung **109** für mehrere Stunden in 1,2-Difluorbenzol-Lösung, kann ein Farbumschlag von farblos nach orange beobachtet werden. Durch Überschichten der Reaktionslösung mit Hexan wurden farblose Kristalle erhalten, die röntgendiffraktometrisch als Bis(amidinato)dibromsilan(IV) (**110**) identifiziert wurden (Abb. 31). Somit ist Silaboran **109** in Lösung nicht stabil. Aus diesem Grund schlug eine vollständige Charakterisierung fehl.

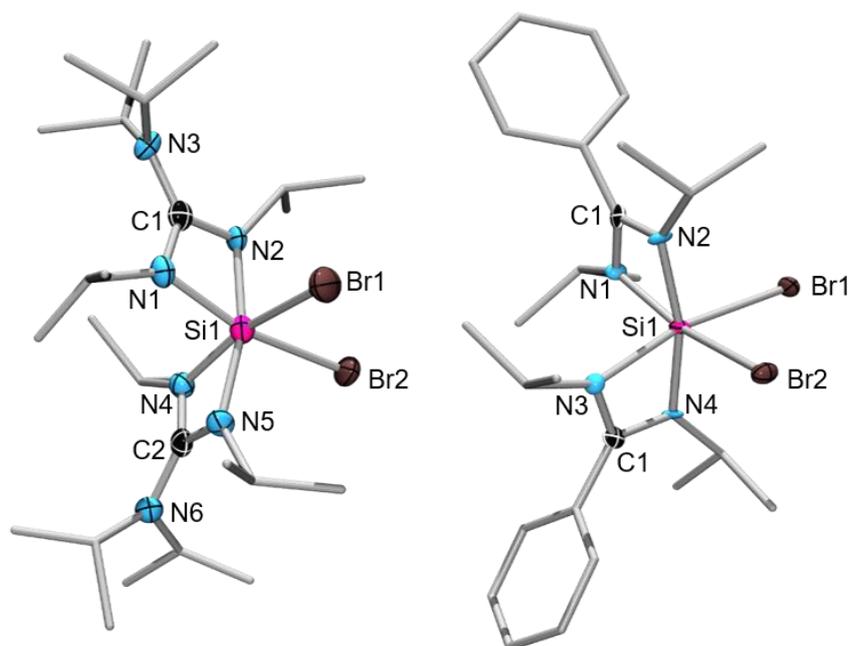
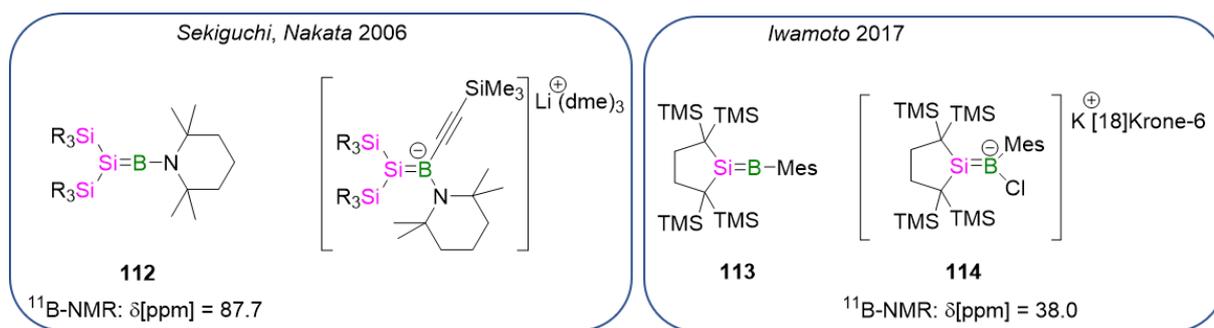


Abbildung 31: Struktur von **111** (links) und **110** (rechts) im Festkörper. Alle Ellipsoide wurden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Wasserstoffatome und der Ligandensphäre nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **111**: Si1–Br1 2.411(2), Si1–Br2 2.404(2), Si1–N1 1.885(5), Si1–N2 1.868(4), Si1–N4 1.876(5), Si1–N3 1.866(4); **110**: Si1–Br1 2.409(4), Si1–Br2 2.384(4), Si1–N1 1.91(1), Si1–N2 1.871(7), Si1–N3 1.88(1), Si1–N4 1.841(7).

6.4.3. Reduktionsversuche zu Silaboranen

Die erhaltenen Silaborane **105** und **109** stellen interessante Vorstufen für eine mögliche Reduktion dar. Falls es möglich ist, beide Halogene jeweils reaktiv zu entfernen, wäre die Ausbildung einer Silicium-Bor-Doppelbindung denkbar. Von diesen raren Verbindungen sind in der Literatur nur zwei Beispiele bekannt (Schema **59**).¹³³⁻¹³⁴ Besonders die Synthese des 2017 von *Iwamoto* veröffentlichten Silaborens **113** weist bis zum Reduktionsschritt erstaunliche Ähnlichkeit mit der für **105** beobachteten Reaktivität auf.¹³⁴ Die Autoren beschreiben zwar das freie Silaboran **113** in Lösung, es konnte jedoch nur dessen anionisches Chlorid-Addukt **114** als [18]Krone-6 Kalium-Salz isoliert werden. Die Synthese des einzigen freien Silaborans **112** gelang der Arbeitsgruppe um *Sekiguchi* 2006 über doppelte Salzeliminierung eines Dilithiosilans mit einem Dihalogenboran.¹³³



$R_3Si = tBu_2MeSi$

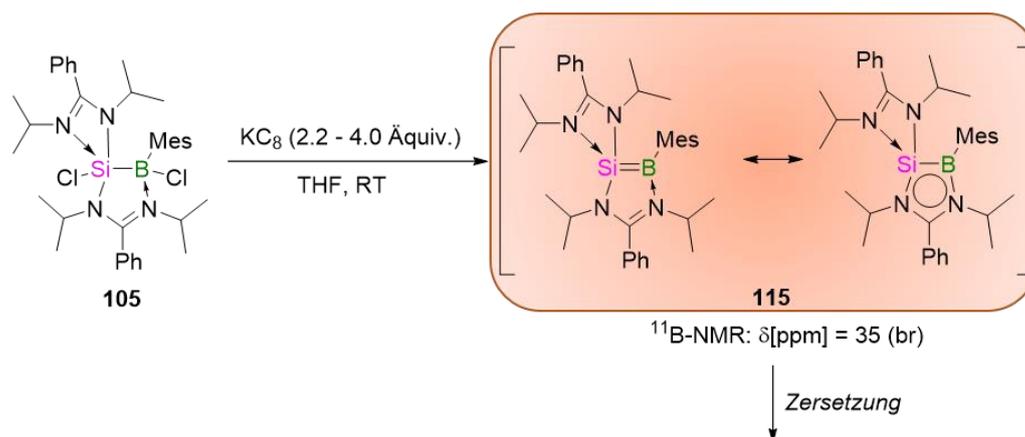
$TMS = Me_3Si$



Schema 59: Literaturbekannte Silaborene **112** und **113** von *Sekiguchi, Nakata* und *Iwamoto*, bzw. das isolierte, anionische Addukt **114**.

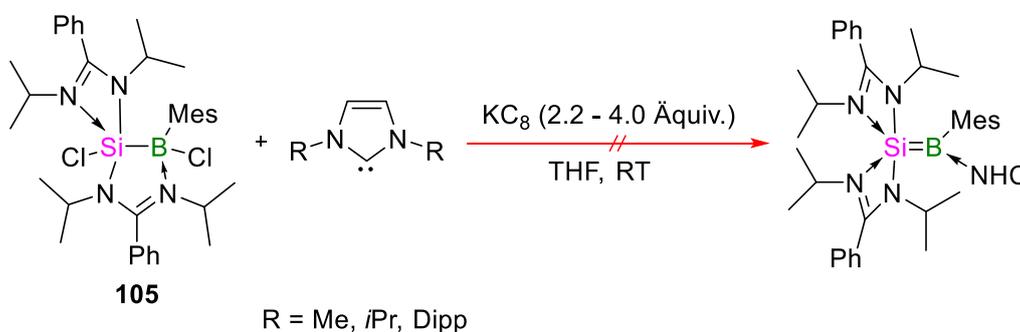
Beide bekannten Verbindungen unterscheiden sich ¹¹B-NMR spektroskopisch stark. Das dreifach koordinierte Boratom in **114** erscheint bei δ[ppm] = 38.0, wohingegen das zweifach substituierte Boratom in **112** stark hochfeldverschoben bei δ[ppm] = 87.7 detektiert wird. Die Silicium-Bor-Bindungen sind mit 1.8379(17) Å (**112**) und 1.859(2) Å (**114**) deutlich kürzer als bekannte Einfachbindungen mit etwa 2.0 Å und bei beiden Verbindungen konnte ein Mehrfachbindungscharakter zweifelsfrei nachgewiesen werden.

Das Silaboran **105** kann selektiv im Maßstab von mehreren Gramm hergestellt werden und wurde daher mit verschiedenen Reduktionsmitteln versetzt. Mit Alkalimetallen, $Mg_2(NacNac)_2$ ($NacNac = N,N'$ -Di(2,6-diisopropylphenyl)-β-diketiminat) und $Na[C_{10}H_8]$ wurde bei -78 °C oder Raumtemperatur nur Zersetzung des Silaborans beobachtet, da in den jeweiligen ¹¹B-NMR-Spektren der braunen Lösungen keine Resonanz mehr detektierbar war. Das Interkalationsreagenz KC_8 führte jedoch in Benzol und THF zu einer intensiv orange gefärbten Lösung, die im ¹¹B-NMR ein breites Signal bei δ[ppm] = 35 erzeugt (Schema 60).



Schema 60: Reduktion des Silaborans **105** mit KC_8 und Strukturvorschlag der entstandenen Spezies **115**.

Bedauerlicherweise ist die Farbe nur für wenige Stunden persistent. Es wurde daher versucht, die Reduktion bei in THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ durchzuführen und das Produkt bei tiefer Temperatur zu isolieren. Nach erfolgter Reduktion verschwindet die orange Farbe der Lösung bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ nach etwa einem Tag und das $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum war resonanzlos. Auch eine Isolierung des postulierten Silaborens **115** schlug fehl. Da bei *Iwamoto* ebenfalls das freie Silaboren nicht isoliert werden konnte, wurde analog versucht, **115** intermediär durch Lewis-Basen-Koordination zu stabilisieren. Hierfür wurde die Reduktion in Anwesenheit von Carbenen mit unterschiedlichen sterischen Beschaffenheiten durchgeführt (Schema 61):



Schema 61: Reduktionen von **105** in Anwesenheit von NHCs zur potentiellen Stabilisierung eines Silaborens.

In allen Fällen ($\text{R} = \text{Me}, i\text{Pr}, \text{Dipp}$) wurde keine Veränderung des Reduktionsverhaltens festgestellt. Das verwendete Carben blieb dabei laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vollkommen intakt und zeigte keinen Einfluss auf die Reaktion. Nichtsdestotrotz zeigt die Reduktion des Silaborans **105** einen spektroskopischen Hinweis auf die Entstehung eines neuen Vertreters von seltenen Silaborenen.

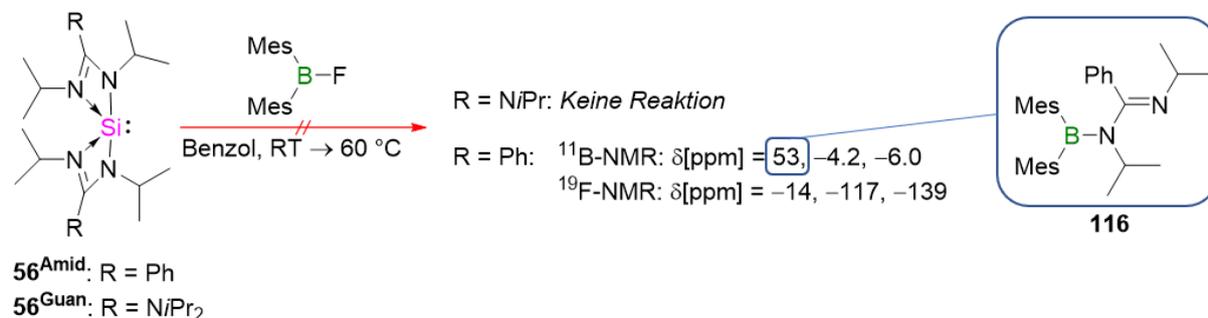
6.4.4. Reaktivität gegenüber Fluor- und Iod-Boranen

Es stellte sich durch die Reaktionen mit MesBCl_2 und DurBBR_2 heraus, dass **56^{Amid}** und **56^{Guan}** eine starke Tendenz besitzen, Redox-Reaktionen von Silicium(II) hin zu Silicium(IV) einzugehen. Dies steht im Einklang mit den bereits erwähnten Vorarbeiten von *Dr. Annika Gackstatter*. Vor allem das elektronenreichere **56^{Guan}** führte ausschließlich zu unerwünschten Si(IV) Nebenprodukten. Ein

Ergebnisse

Vergleich der B–X-Bindungsstärken (X = Halogen) zeigt folgende Reihenfolge der Bindungsdissoziationsenergien (BDEs [kJ/mol]): B–F (759), B–Cl (531), B–Br (433) und B–I (384).¹³⁵⁻¹³⁶

Dementsprechend waren neben Brom- und Chlor-Substituenten auch die labileren Iod-, sowie die thermodynamisch stabilen Fluor-Gruppen von Interesse für diese Arbeit.



Schema 62: Umsetzungen von **56^{Amid}** und **56^{Guan}** mit Mes₂BF unter Bildung des Aminborans **116**.

Die Umsetzung von **56^{Amid}** mit Mes₂BF verlief sehr unselektiv, wohingegen mit dem elektronenreicheren Silylen **56^{Guan}** überraschenderweise selbst bei thermischer Belastung (80 °C, 24 h) des Systems NMR-spektroskopisch keine Reaktion beobachtet werden konnte (Schema 62). Eine Ursache hierfür könnten die unterschiedlichen Koordinationsmodi von **56^{Amid}** und **56^{Guan}** sein. Wie bereits am Anfang dieses Kapitels erwähnt wurde, liegt das Bis(guanidinato)silylen **56^{Guan}** in Lösung dreifach koordiniert vor, das Bis(amidinato)silylen **56^{Amid}** aber vierfach. Die dadurch verringerte Nucleophilie von **56^{Guan}** könnte ausschlaggebend für eine geringere Reaktivität sein. Aus der Umsetzung von **56^{Amid}** mit Mes₂BF konnten durch langsame Diffusion von Hexan in die Reaktionslösung wenige Einkristalle erhalten werden.

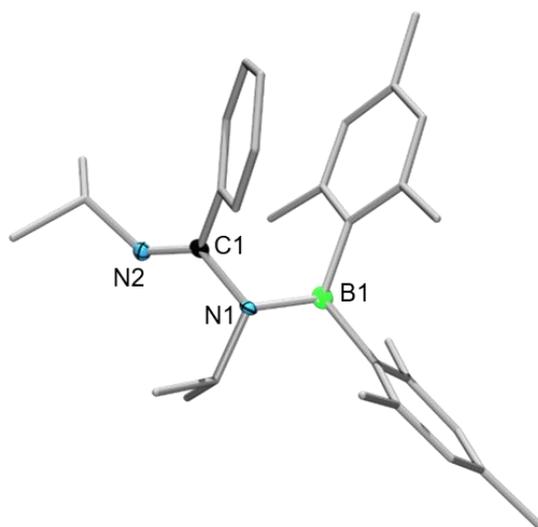
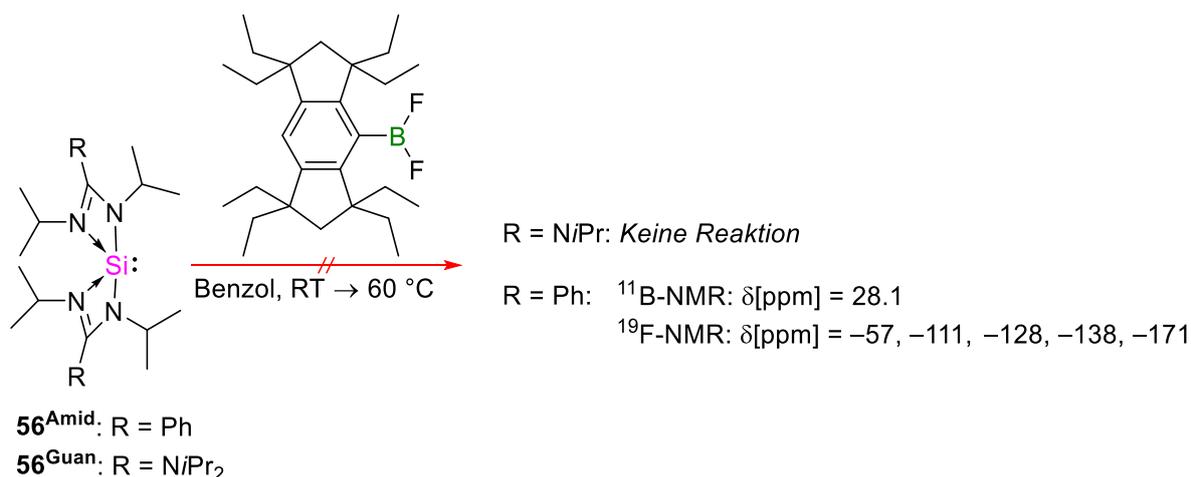


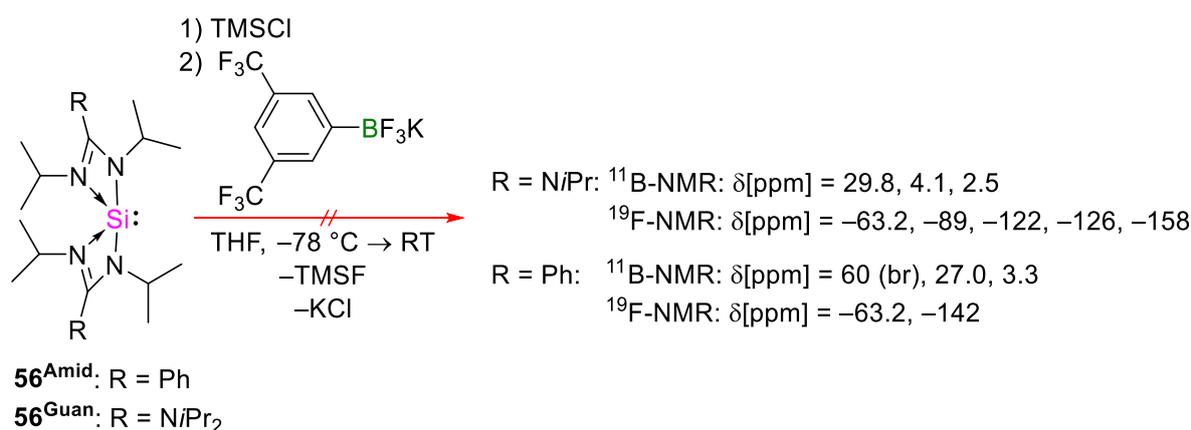
Abbildung 32: Strukturbeweis von **116** im Festkörper. Alle Ellipsoide wurden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Wasserstoffatome und der Ligandensphäre nicht abgebildet.

Die erhaltenen Festkörperstrukturdaten aus der Röntgenstrukturanalyse sind zwar für eine Diskussion der Bindungsparameter nicht ausreichend, sie weisen aber strukturell einen Ligandentransfer vom Silylen auf das Boran unter Bildung von **116** nach (Abbildung **32**). Der Ligandentransfer unter Halogenid-Abstraktion vom Boran wurde bereits bei Chlor- und Bromsubstituierten Boranen (Kapitel **III.6.4.1** und **III.6.4.2**) beobachtet und scheint auch bei Fluorboranen aufzutreten.



Schema **63**: Umsetzungen von **56^{Amid}** und **56^{Guan}** mit EindBF₂.

Bei den Syntheseversuchen mit EindBF₂ konnte eine identische Tendenz beobachtet werden (Schema **63**). ¹⁹F-NMR-spektroskopisch verläuft die Reaktion von **56^{Amid}** mit EindBF₂ ebenfalls unselektiv und es konnte kein Produkt isoliert werden. Das ¹¹B-NMR Signal bei $\delta[\text{ppm}] = 28.1$ könnte von einem Bis(amidinato)arylboran stammen, jedoch war ein struktureller Nachweis nicht möglich. Das dreifach koordinierte Silylen **56^{Guan}** zeigt wieder keine ¹¹B- und ¹H-NMR-spektroskopisch beobachtbare Umsetzung.

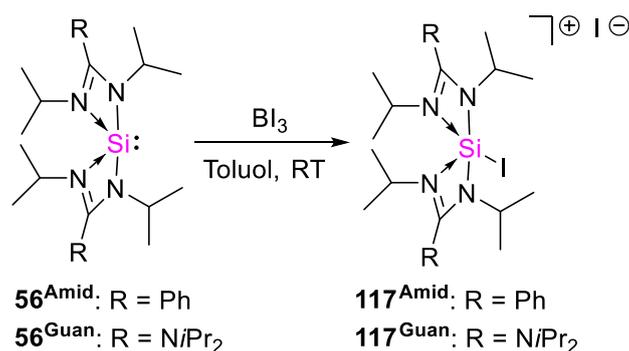


Schema **64**: Umsetzungen von **56^{Amid}** und **56^{Guan}** mit Bis(*m*-trifluormethyl)phenyldifluorboran.

Um die Elektrophilie des Borans zu erhöhen, wurden ein *in situ* erzeugtes 3,5-Bis(*m*-trifluormethyl)phenyldifluorboran in Kooperation mit *Florian Rauch* verwendet (Schema **64**). Die Freisetzung des Borans geschieht bei tiefen Temperaturen aus dem BF₃K-Salz mittels

Trimethylsilylchlorid (TMSCl) in THF. Der elektronenziehende Effekt der CF_3 -Substituenten scheint die Reaktivität insofern zu erhöhen, dass das bislang unreaktive Silylen **56^{Guan}** schon bei RT eine Umsetzung zeigt. ^{11}B - und ^{19}F -NMR-spektroskopisch kann sowohl mit **56^{Guan}**, als auch mit **56^{Amid}**, neben geringen Mengen Startmaterial nur eine unselektive Reaktion detektiert werden. Die beiden Resonanzen im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta[\text{ppm}] = 29.8$ und 27.0 dienen wieder als Hinweis auf die Bildung eines Bis(amidinato)-, bzw Bis(guanidinato)arylborans.

Die Reaktivität der Silylene **56^{Amid}** und **56^{Guan}** wurde ebenfalls gegenüber BI_3 getestet (Schema **65**).



Schema **65**: Umsetzungen der Silylene **56^{Amid}** und **56^{Guan}** mit BI_3 unter Ausbildung von **117^{Amid}** und **117^{Guan}**.

Alle Synthesen sind unter vollständigem Lichtausschluss durchgeführt worden, um photochemische Nebenreaktionen zu unterdrücken. Bei beiden äquimolaren Reaktionen analog konnte kein ^{11}B -NMR-Signal mehr nach Zugabe Silylens detektiert werden, stattdessen kristallisiert das jeweilige Diiodsilan **117^{Amid}** und **117^{Guan}** als unerwünschtes Nebenprodukt nahezu quantitativ aus. Von **117^{Guan}** waren die erhaltenen Einkristalle ausreichend für einen Strukturnachweis mittels Röntgenstrukturanalyse (Abb. **33**).

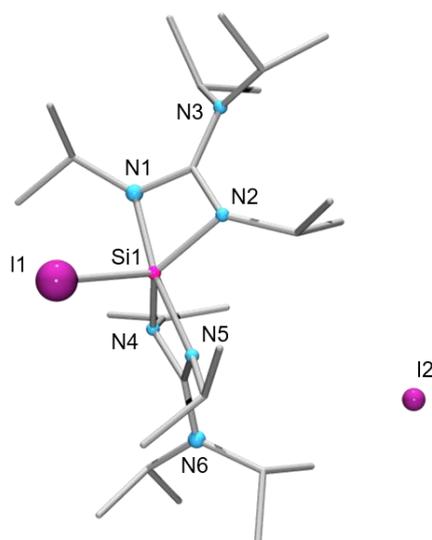
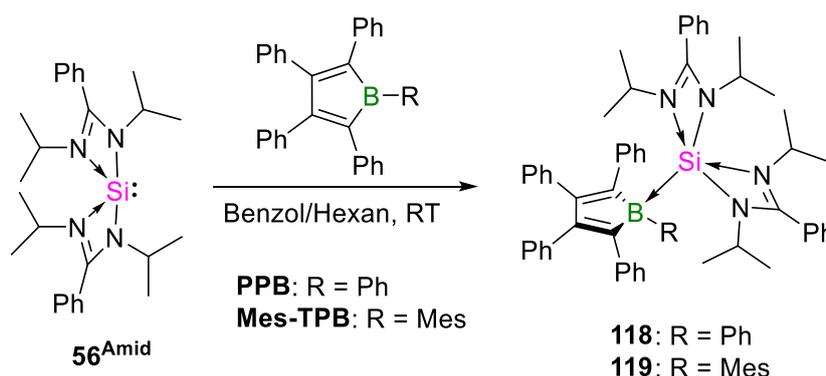


Abbildung **33**: Strukturbeweis von **117^{Guan}** im Festkörper. Alle Ellipsoide wurden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Wasserstoffatome und der Ligandensphäre nicht abgebildet.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die allgemeine Reaktivität der Silylene **56^{Amid}** und **56^{Guan}** gegenüber Halogen-substituierten Monoboranen bis auf wenige Ausnahmen sehr unselektiv abläuft. Der Ligandenübertrag vom Silylen auf das Halogenboran schien als Nebenreaktion einer hohen Triebkraft zu unterliegen.

6.5. Reaktivität gegenüber Borolen

Borole besitzen ein dreifach koordiniertes Boratom und sind mit 4 π -Elektronen formal Antiaromaten. Diese starken Lewis-Säuren eignen sich hervorragend zur Komplexierung verschiedener Lewis-Basen und sind dahingehend von Interesse, dass sie zu Insertionsreaktionen neigen.¹³⁷⁻¹³⁸ Silylen **56^{Amid}** wurde daher mit Pentaphenylborol (PPB) und 1-Mesityltetraphenylborol (Mes-TPB) in Benzol/Hexan-Gemischen umgesetzt, wobei in beiden Fällen eine spontane Entfärbung der tief farbigen Borol-Lösung beobachtet wurde (Schema **66**). Nach Entfernen des Lösungsmittels und anschließender Umkristallisation wurden die fahlgelben Addukte **118** und **119** in 90%, bzw. 93% Ausbeute isoliert. Die Addukte zeigen im ¹¹B-NMR-Spektrum typische Singulett-Resonanzen für vierfach koordinierte Boratome bei δ [ppm] = -7.3 (**118**) und -7.5 (**119**). In beiden Fällen waren keine Signale im ²⁹Si-NMR-Spektrum zu detektieren.



Schema **66**: Bildung der Lewis-Addukte **118** und **119** durch Koordination von **56^{Amid}** an PPB, bzw. Mes-TPB.

Die Molekülstrukturen im Festkörper sind in Abbildung **34** dargestellt. Die Si-B-Bindungen liegen mit Si1-B1 = 2.049(2) Å (**118**) und 2.080(2) Å (**119**) im erwarteten Bereich,^{104, 131} wobei die leichte Aufweitung von **119** im Vergleich zu **118** wahrscheinlich auf den erhöhten sterischen Anspruch des Mesityl-Substituenten zurückzuführen ist. In beiden Verbindungen liegen die Boratome verzerrt tetraedrisch koordiniert vor und es ist eine Alternanz der C-C-Bindungslängen des Borol-Grundgerüsts zu erkennen. Diese beträgt 11–12 pm und indiziert damit die fehlende Delokalisierung der π -Elektronen durch Quarternisierung des Boratoms. Als weitere Auffälligkeit kann erwähnt werden, dass beide Amidinat-Liganden, trotz der sterisch anspruchsvollen Peripherie um das Boratom, jeweils zweifach an das Siliciumatom gebunden sind. Dies geht einher mit einer starken Verzerrung der trigonal bipyramidalen Umgebung des Siliciumatoms mit großen Unterschieden in den Si-N-Bindungslängen (z.B. Si1-N3 = 1.801(2) Å, Si1-N4 = 2.176(2) Å bei **118**).

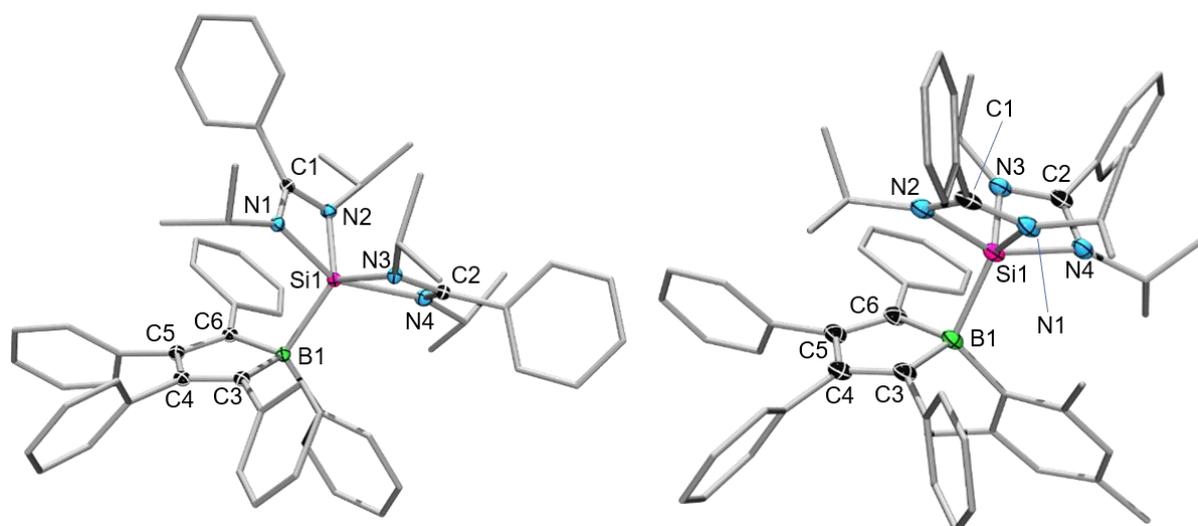
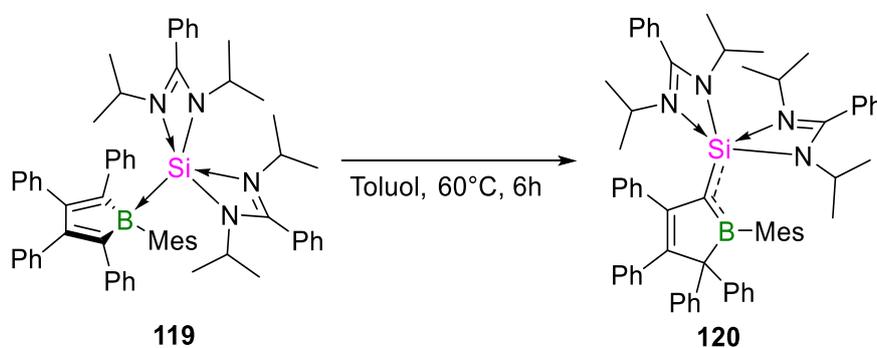


Abbildung 34: Strukturen von **118** (links) und **119** (rechts) im Festkörper. Alle Ellipsoide wurden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Wasserstoffatome und der Ligandensphäre nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] **118**: Si1–B1 2.049(2), Si1–N1 1.929(2), Si1–N2 1.820(2), Si1–N3 1.801(2), Si1–N4 2.176(2), N1–C1 1.320(2), N2–C1 1.342(2), N3–C2 1.362(3), N4–C2 1.299(2), B1–C3 1.638(3), B1–C6 1.640(3), C3–C4 1.363(3), C4–C5 1.481(2), C5–C6 1.367(3); Si1–B1–C3 108.6(1), Si1–B1–C6 113.6(1). **119**: Si1–B1 2.080(2), Si1–N1 1.822(2), Si1–N2 1.993(2), Si1–N3 1.822(2), Si1–N4 2.036(2), N1–C1 1.349(2), N2–C1 1.320(2), N3–C2 1.343(2), N4–C2 1.321(2), B1–C3 1.624(3), B1–C6 1.642(3), C3–C4 1.359(3), C4–C5 1.479(3), C5–C6 1.374(3); Si1–B1–C3 114.5(1), Si1–B1–C6 99.5(1).

Die Isolierung von Addukt **119** in analysenreiner Form stellte trotz selektiver Umsetzung laut ^{11}B -NMR eine Herausforderung dar, da sich das farblose Rohprodukt in Lösung innerhalb weniger Minuten orange verfärbt und im ^1H -NMR eine Vielzahl neuer Resonanzen detektierbar waren. Die Reaktion ist bei RT jedoch sehr unselektiv. Wird das System thermisch bei 60°C belastet, kann nach 6 h ^{11}B -NMR-spektroskopisch die selektive Bildung einer neuen Verbindung mit einem stark verbreiterten Signal bei etwa $\delta = 55$ ppm detektiert werden (Schema **67**).



Schema 67: Umlagerung von **119** zu **120** mittels 2,5-Phenyl-Migration bei thermischer Belastung.

Das Umlagerungsprodukt **120** konnte nach Extraktion mit kaltem Toluol und mehrfacher Umkristallisation trotz intensiver Bemühungen nur in 6% Ausbeute isoliert werden. **120** entsteht

formal durch 2,5-Phenyl-Migration in Verbindung mit einer Umlagerung des Silylens hin zum α -Kohlenstoff des Bors. Verbindung **120** erzeugt im ^{29}Si -NMR eine Resonanz bei δ [ppm] = -61.58, sowie das bereits erwähnte breite Signal im ^{11}B -NMR bei δ [ppm] = 55.

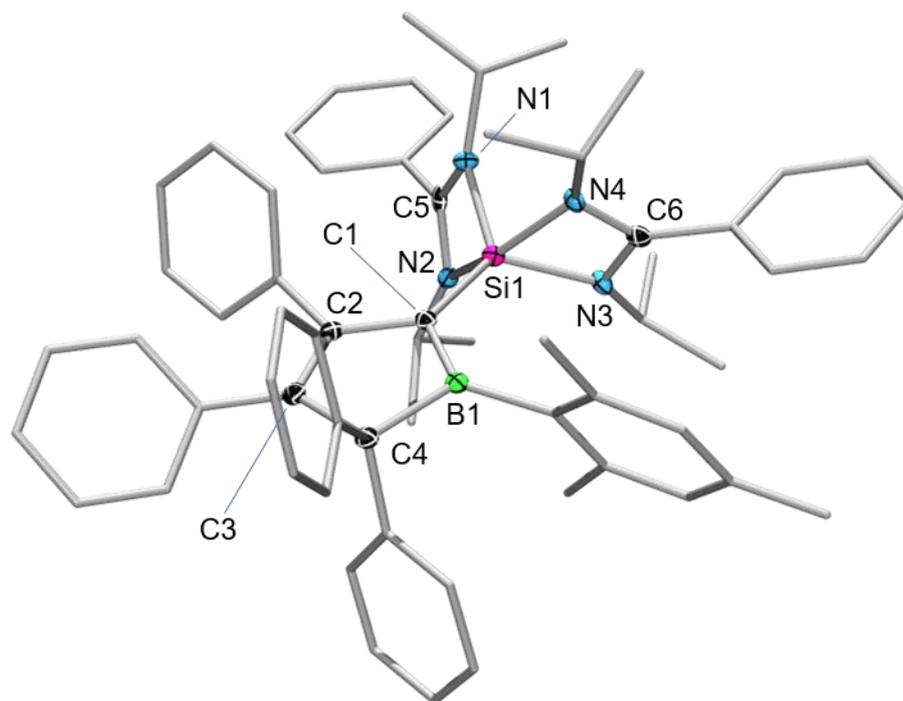
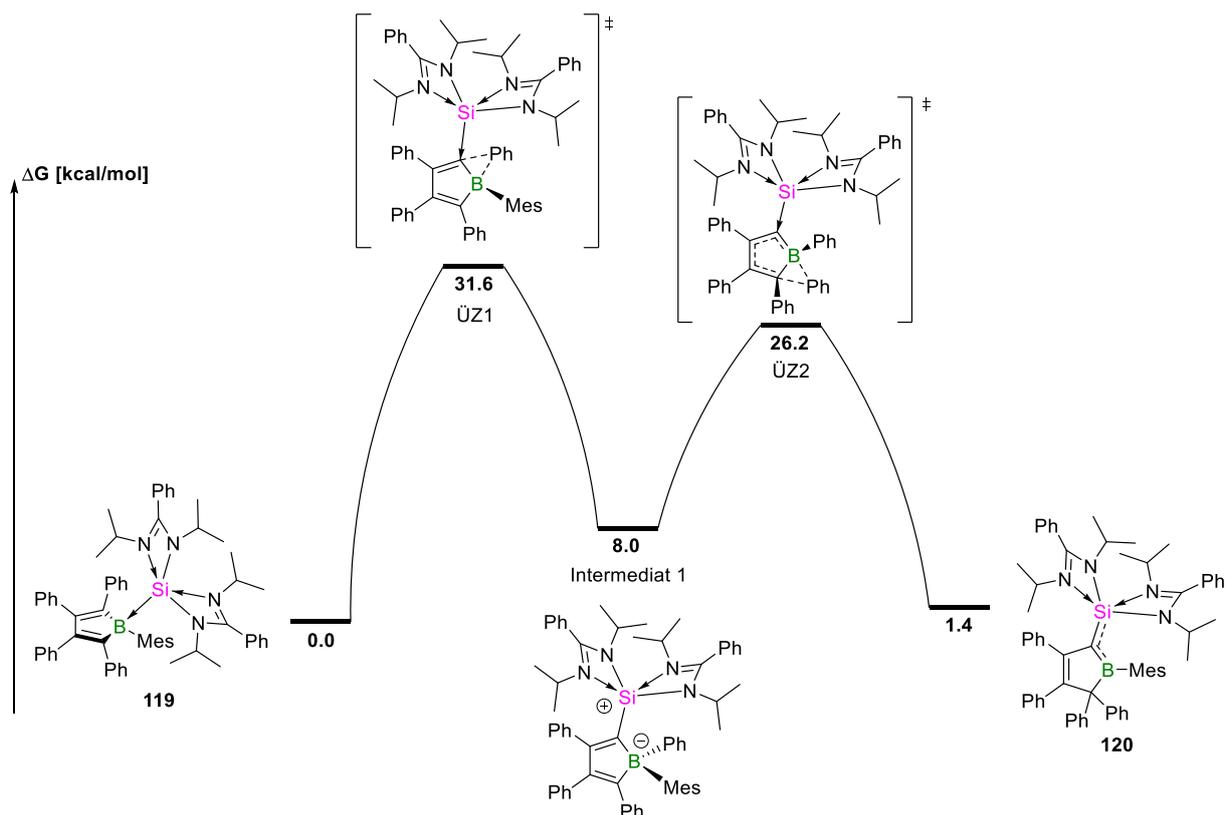


Abbildung **35**: Struktur von **120** im Festkörper. Alle Ellipsoide wurden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Wasserstoffatome und der Ligandensphäre nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–C1 1.813(3), B1–C1 1.484(4), B1–C4 1.659(4), C1–C2 1.465(4), C2–C3 1.372(4), C3–C4 1.543(4), Si1–N1 1.811(3), Si1–N2 1.947(3), Si1–N3 1.811(2), Si1–N4 1.992(2), N1–C5 1.358(4), N2–C5 1.315(4), N3–C6 1.312(4), N4–C6 1.352(4); Si1–C1–B1 125.8(2), Si1–C1–C2 126.4(2), C2–C1–B1 107.3(2).

Die Struktur im Festkörper gibt Hinweise auf die elektronische Beschaffenheit von Verbindung **120** (Abb. **35**). So ist der Si1–C1-Abstand mit 1.813(3) Å für eine Einfachbindung leicht verkürzt. Vergleichsweise beträgt die Silicium-Kohlenstoff-Einfachbindung in Tetramethylsilan etwa 1.89 Å.¹³⁹ B1–C1 ist mit 1.484(4) Å im Kontrast zu B1–C4 mit 1.659(3) Å ebenfalls etwa 18 pm kürzer, was auf eine Doppelbindung zwischen B1 und C1 hinweist. Des Weiteren liegt eine Doppelbindung zwischen C2 und C3 mit 1.372(4) Å vor. Sowohl B1, als auch C1, C2 und C3 sind mit Winkelsummen von annähernd 360° trigonal planar umgeben.

Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus wurden quantenchemische DFT-Berechnungen von *Dr. Oscar Jimenez-Halla* auf dem ONIOM(M06-2X/6-31+G(d):PM6) Niveau angefertigt (siehe Schema **68**).



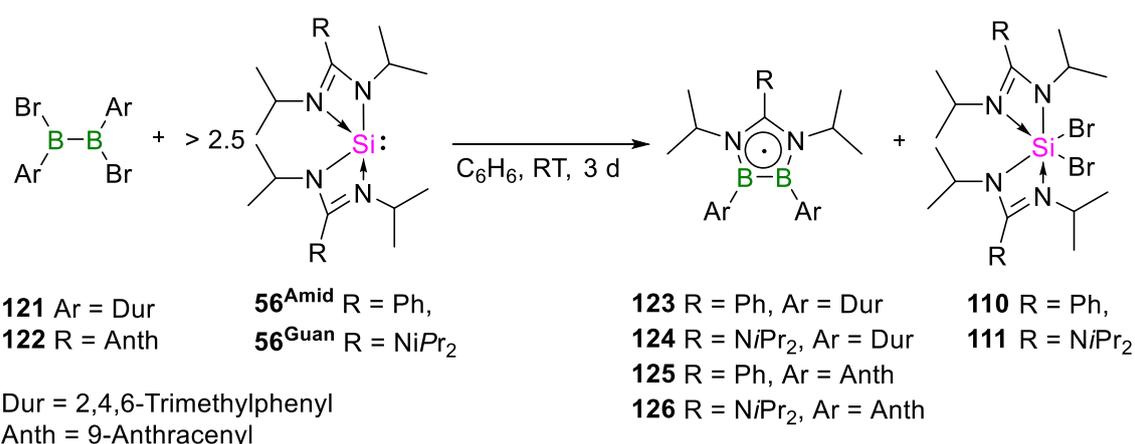
Schema 68: Mittels DFT berechneter Reaktionsmechanismus zur Bildung von **120** auf dem ONIOM(M06-2X/6-31+G(d):PM6)-Niveau.

Nach diesen Berechnungen verläuft die Bildung von **120** ber zwei Übergangszustände, die Aktivierungsbarrieren von 31.6 kcal/mol ($\ddot{U}Z1$) und 18.2 kcal/mol ($\ddot{U}Z2$) zeigen. Es ist zu erwähnen, dass Lsemittleffekte nicht berücksichtigt wurden, wodurch die Energiebarrieren leicht sinken oder steigen könnten. Dennoch scheint der berechnete Mechanismus nur bedingt die Bildung von **120** zu erklären, da die Reaktion reversibel sein müsste und mit $\Delta G = 1.4$ kcal/mol schwach endergon ist. EPR-spektroskopische Messungen der Reaktionslösung belegten die Anwesenheit von radikalischen Spezies, wodurch ein radikalischer Mechanismus ebenfalls denkbar ist. Dieser könnte auch die geringe Selektivität der Reaktion teilweise erklären.

6.6. Redox-aktiver Ligandentransfer auf Diborane

6.6.1. Umsetzungen mit Diaryldihalogendiboranen(4)

Im Rahmen dieser Arbeit war die Reaktivität von **56^{Amid}** und **56^{Guan}** gegenüber Diboranen von größtem Interesse, da bei erfolgreicher Adduktbildung die Reduktion zu B–B-Mehrfachbindungssystemen denkbar wäre. Durch Vorarbeiten im Arbeitskreis war bekannt, dass Basenaddukte von Diboranen meist annähernd farblos sind. Daher war es überraschend, dass bei Zugabe von äquimolaren Mengen **56^{Amid}** und **56^{Guan}** zu einer Lösung aus $B_2Br_2Ar_2$ (Ar = Dur **121**, 9-Anthracenyl **122**) in Toluol bei RT intensive Färbungen von rot und violett auftraten. ^{11}B -NMR-spektroskopische Reaktionskontrollen zeigten - neben Ausgangssubstanz - breite Resonanzen im Bereich von δ [ppm] = 35 bis 50, sowie im Bereich von vierfach koordinierten Boratomen bei δ [ppm] = -0.1 bis 4. Wird jedoch ein Überschuss (> 2 Äquiv.) an Silylen verwendet, verschwinden die Signale nach mehreren Stunden und die Radikale **123-126** fallen aus der Reaktionslösung aus (Schema **69**).



Schema **69**: Redox-aktiver Ligandenübertrag der Silylene **56^{Amid}** und **56^{Guan}** auf die Diborane(4) **121** und **122** unter Ausbildung der Radikale **123-126**.

Um die Radikale **123-126** selektiver zu generieren, wurde eine Vielzahl von Reaktionsbedingungen und Lösemittel getestet. Die besten Resultate werden erzielt, indem ein Überschuss des jeweiligen Silylens **56^{Amid}** und **56^{Guan}** von mindestens 2.5 Äquivalenten bei RT verwendet wird. Entscheidend ist auch das Lösemittel, da in Benzol ohne Rühren nach 3 d Radikale **123-126** auskristallisieren, das jeweilige Dihalogensilan **110** und **111** jedoch noch in Lösung verbleibt. Wird die Reaktionsdauer verlängert oder die Reaktionslösung gerührt, fallen diese ebenfalls aus und können nicht mehr abgetrennt werden. Radikale **123-126** können anschließend abfiltriert und mehrfach mit Toluol gewaschen werden. Die Ausbeuten betragen 48% (**123**), 27% (**124**), 39% (**125**) und 22% (**126**). Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten direkt aus den Reaktionslösungen erhalten werden, wobei Verbindung **124** jedoch in sehr dünnen Nadeln kristallisiert, wodurch die erhaltenen Daten lediglich als Strukturbeweis dienen und für eine Diskussion der Bindungsparameter nicht ausreichen. Nach dem Abfiltrieren der Radikale bleiben

in allen Fällen intensiv gefärbte, ESR-aktive Lösungen zurück, wobei trotz intensivster Bemühungen keine Aufklärung weiterer Reaktionsprodukte bewerkstelligt werden konnte. Die Siliciumspezies, welche nach Übertrag des Liganden und Reduktion verbleibt, konnte daher nicht aufgeklärt werden. Die Radikale **123-126** zeigen kein Signal in den ^{11}B - bzw. ^1H -NMR-Spektren und wurden daher mittels ESR-Spektroskopie, hochauflösender Massenspektrometrie (HRMS) und UV-Vis Spektroskopie charakterisiert. Sie sind im Festkörper über Monate stabil und zeigen in Lösung keinerlei Zersetzung in Toluol und Benzol. Sie zersetzen sich jedoch innerhalb weniger Sekunden in CH_2Cl_2 oder protischen Lösemitteln wie MeOH oder EtOH. In THF zersetzen sich Verbindungen **123-126** innerhalb mehrerer Stunden.

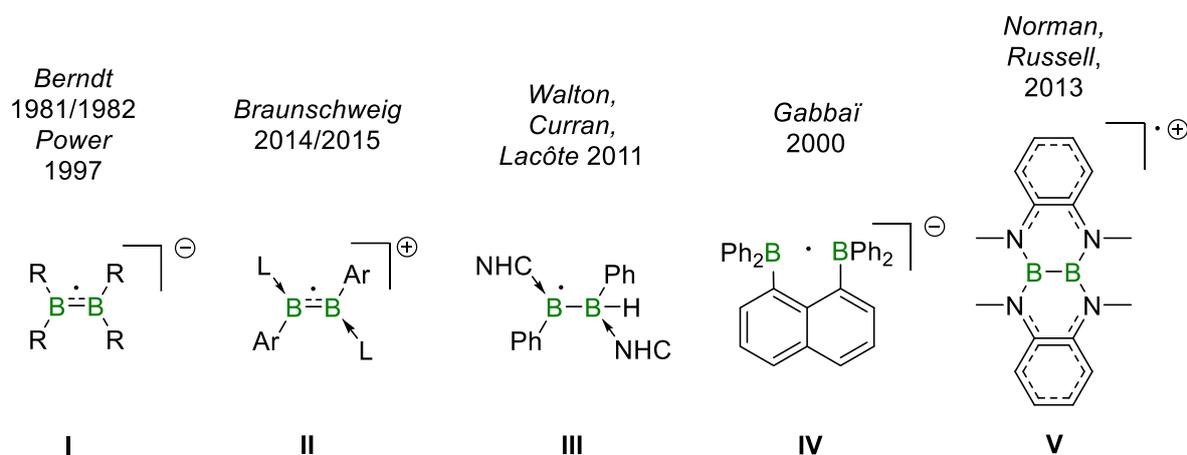


Abbildung 36: Literaturbekannte Strukturmotive und Beispiele für Diboran-Radikale.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, stellen borzentrierte Radikale ein schnell wachsendes Forschungsgebiet dar, da diese potentielle Anwendung u.a. in radikalischer Polymerisation und chemischen Sensoren besitzen.^{36, 140} Zwar finden sich in der Literatur mehr und mehr dieser Radikale, die Substanzklasse der Diboranradikale ist jedoch weitaus weniger erforscht (Abb. 36). Des Weiteren sind die bisher bekannten Spezies allesamt ionisch,^{72-73, 81, 141-145} mit einer 2011 von Walton, Curran und Lacôte vorgestellten Ausnahme.¹⁴⁶ Verbindung **III** ist jedoch sehr instabil und wurde mittels ESR-Spektroskopie lediglich in Lösung nachgewiesen und besitzt darin eine Lebenszeit von nur etwa 1 s. Das polycyclische Kation **V** stellt nur formal einen Vertreter dar, da die Spindichte des ungepaarten Radikals der Verbindung nahezu ausschließlich auf der Peripherie lokalisiert ist.¹⁴⁵ Die Diboran(4)-Radikale **123-126** sind somit die ersten isolierbaren neutralen Vertreter dieser raren Substanzklasse.

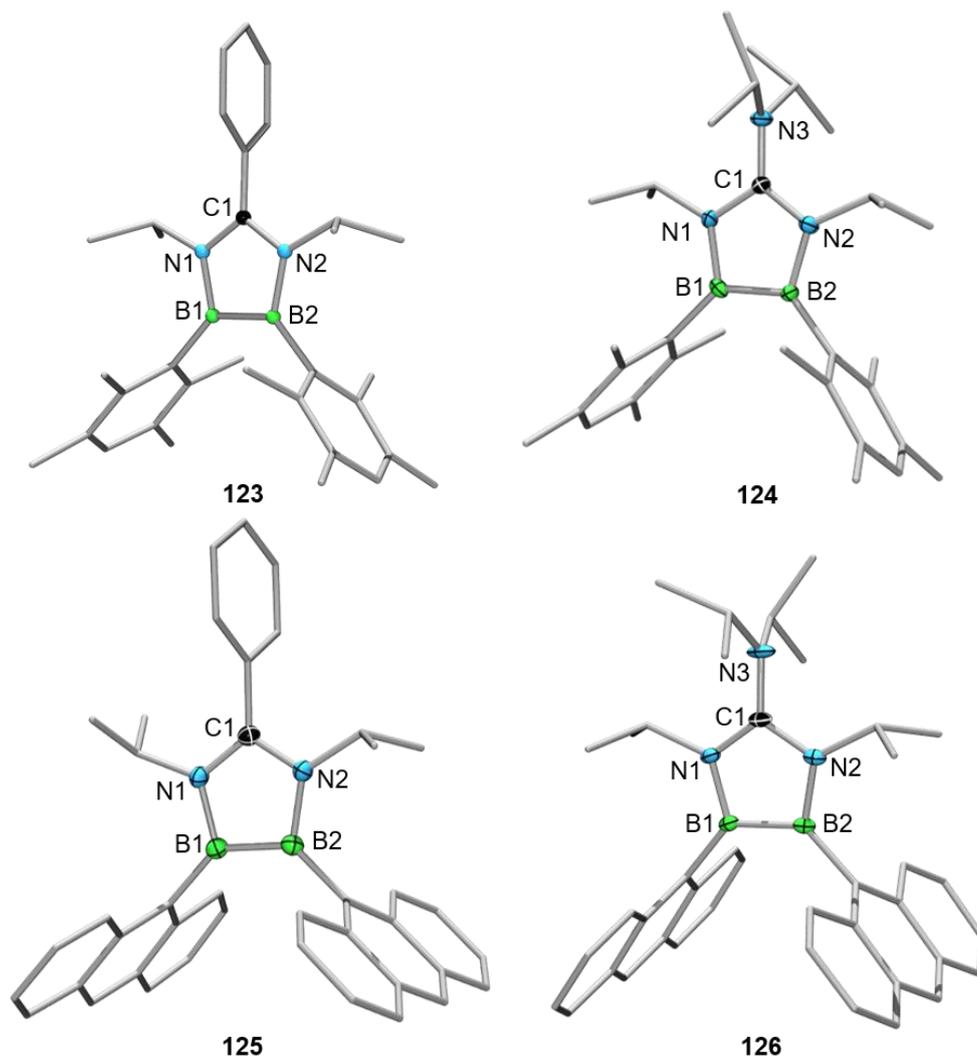
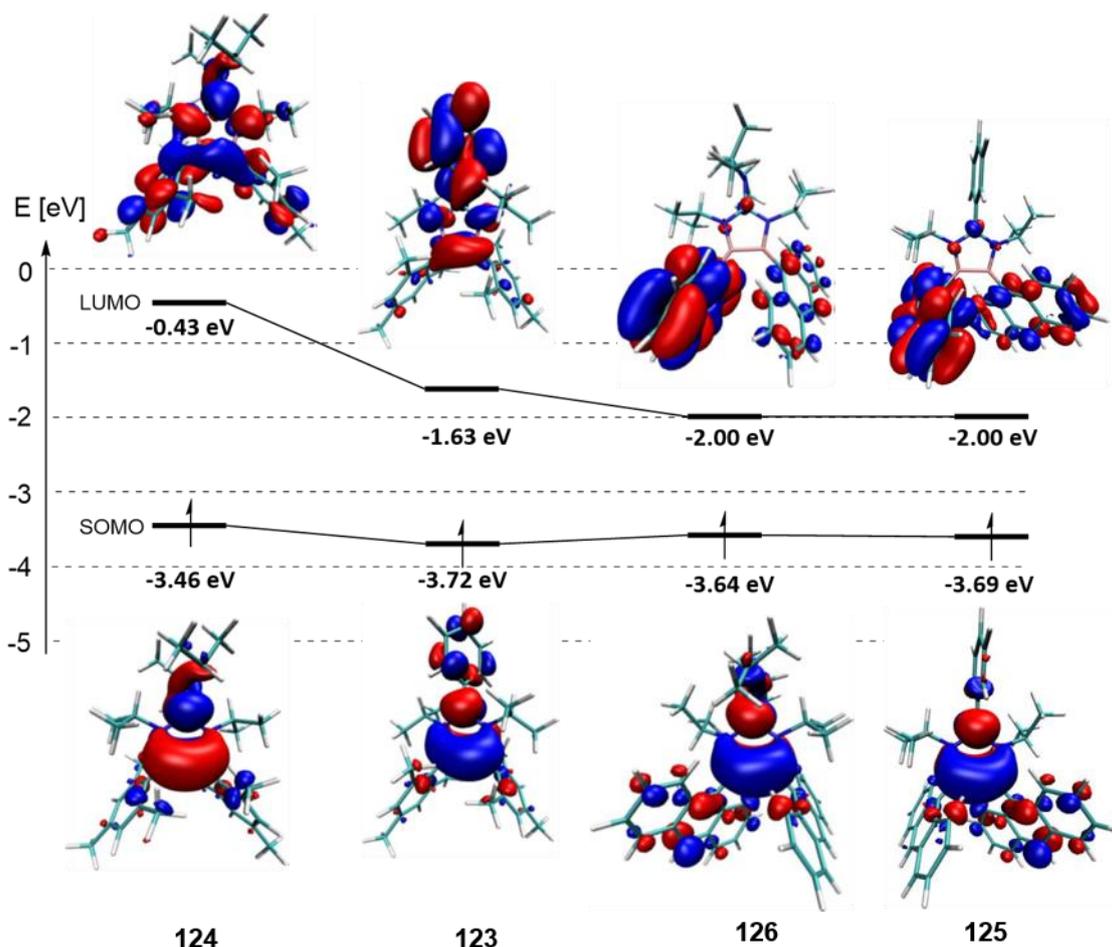


Abbildung 37: Strukturen von **123** (links, oben), **125** (links, unten) und **126** (rechts, unten) im Festkörper. Die erhaltenen Strukturdaten von **124** (rechts, oben) dienen lediglich als Konnektivitätsbeweis. Alle Ellipsoide wurden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Wasserstoffatome und der Ligandensphäre nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] **123**: B1–B2 1.660(2), B1–N1 1.466(2), B2–N2 1.471(2), N1–C1 1.363(2), C1–N2 1.360(1); **124**: B1–B2 1.654(3), B1–N1 1.460(3), B2–N2 1.468(3), N1–C1 1.365(3), C1–N2 1.359(2); **125**: B1–B2 1.662(3), B1–N1 1.464(2), B2–N2 1.460(2), N1–C1 1.375(2), C1–N2 1.376(2), C1–N3 1.396(2); N1–C1–N3 124.9(1), N2–C1–N3 122.8(1), N1–C1–N2 111.9(1).

Im Festkörper liegen die B–B Abstände der Heterocyclen zwischen 1.654(3) Å und 1.667(2) Å und damit zwischen gängigen B–B Einfach- und Doppelbindungen.¹⁴⁷ Die vollständige Delokalisation aller fünf π Elektronen macht sich in den äquidistanten C1–N1/2 Bindungen (1.359(2) Å bis 1.376(3) Å) und - im Rahmen der Messgenauigkeit - identischen B–N Bindungen (1.462(2) Å bis 1.473(2) Å) bemerkbar. Alle Kohlenstoff-, Stickstoff- und Boratome des Fünfrings zeigen eine sp^2 -Hybridisierung mit Winkelsummen von annähernd 360°.

Bessere Einblicke in die elektronische Struktur dieser formal nicht-aromatischen Heterocyclen wurden in Kooperation mit *Eileen Welz* durch DFT-Rechnungen gewonnen (siehe Schema **70**). Als

Methode wurde MN12L/6-311G(d,p) verwendet, da diese sich für die akkurate Beschreibung offenschaliger Systeme bewährt hat.¹⁴⁸



Schema 70: Quantenchemisch mittels DFT berechnete SOMOs und LUMOs von **123-126** und die mit der MN12L/6-311G(d,p) Methode berechneten Energieniveaus.

Überraschenderweise üben die Substituenten R (Ph, N t Pr $_2$) nur einen geringen Einfluss auf die energetische Lage der SOMOs der Radikale aus. Einen Aufschluss über die Verteilung der Spindichte des ungepaarten Elektrons im B $_2$ N $_2$ C Grundgerüst lieferte ergänzend die NBO-Analyse: Demnach besitzen B1 und B2 mit jeweils 0.28-0.37 (50-53% Aufenthaltswahrscheinlichkeit für **124-126** und 44% Aufenthaltswahrscheinlichkeit für **123**) einen hohen Beitrag, wobei auf C1 mit 0.61-0.70 ebenfalls ein substantieller Anteil der Spindichte lokalisiert ist. Im Kontrast zum SOMO wird das jeweilige LUMO der Moleküle stark von Peripherie und Substituenten beeinflusst. Demnach ist das LUMO bei den Anthracenyl-substituierten Radikalen **125** und **126** nahezu ausschließlich auf dem Anthracenyl-Fragment lokalisiert. Dieses Phänomen wurde bereits bei photophysikalischen Untersuchungen von Anthracenyl-substituierten Diborenen beobachtet.¹⁴⁹ Dies resultiert in identischen LUMO-Energien von -2.00 eV für **125** und **126**. Im Fall der Duryl-substituierten Vertreter **123** und **124** ist das LUMO über große Teile des Moleküls delokalisiert. Bei R = Ph liegt das LUMO zu großen Teilen auf der zentralen B-B Einheit, aber auch auf dem Phenylring selbst. Für R = N t Pr $_2$ zeigen die Rechnungen eine Verteilung über das nahezu gesamte Molekül. Diese

kombinierten Faktoren führen zu großen Unterschieden in den SOMO-LUMO Abständen der Radikale. So besitzt **124** mit 3.03 eV eine weitaus größere Differenz als die restlichen Vertreter mit 2.09 eV (**123**), 1.69 eV (**126**) und 1.64 eV (**125**). Die quantenchemisch berechneten Energieniveaus stehen damit im Einklang zu den gemessenen UV-Vis Absorptionsspektren (Abb. **38**), welche niederenergetische Absorptionsbanden bis ca. 600nm von **123**, **125** und **126** erkennen lassen, aber lediglich Absorption bis ca. 500 nm für **124**. Ebenso besitzen Radikale **123**, **125** und **126** eine rote Farbe in Lösung, **124** hingegen erscheint gelb. Um diese Analogie zu untermauern, wurden die Absorptionsbanden mittels TD-DFT Rechnungen (MN12L/6-311G(d,p)) den jeweiligen Übergängen zugeordnet. Die niederenergetischen Absorptionen bei ca. 600 nm setzten sich demnach aus SOMO-LUMO und HOMO-SOMO Übergängen kombinatorisch zusammen. Bei **124** wurde dagegen die Absorptionsbande bei 401 nm einem SOMO-LUMO Übergang zugeordnet.

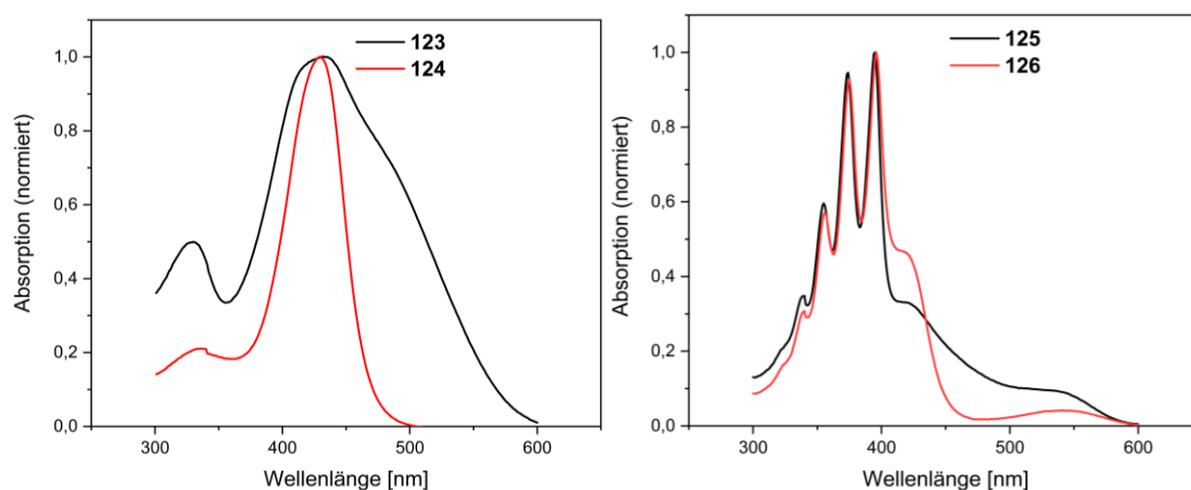


Abbildung **38**: Normierte Absorptionsspektren der Radikale **123** und **124** (links), sowie **125** und **126** (rechts) in THF. **123**: 10.2 $\mu\text{mol/mL}$, **124**: 7.78 $\mu\text{mol/mL}$ **125**: 1.73 $\mu\text{mol/mL}$, **126**: 16.5 $\mu\text{mol/mL}$

Die Signale im ESR-Spektrum (Abb. **39**) sind stark verbreitert mit Kopplungskonstanten von ^{11}B zwischen 3.95 MHz (1.41 G) und 4.36 MHz (1.56 G), sowie von ^{14}N zwischen 9.04 MHz (3.22 G) und 9.28 MHz (3.31 G). Die simulierten Spektren konnten durch Berücksichtigung der natürlichen $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ Isotopenverhältnisse erfolgreich mit den experimentell erhaltenen in Einklang gebracht werden. Die starke Verbreiterung der Signale resultiert höchstwahrscheinlich aus dem Quadrupolmoment der ^{11}B - und ^{10}B -Kerne.

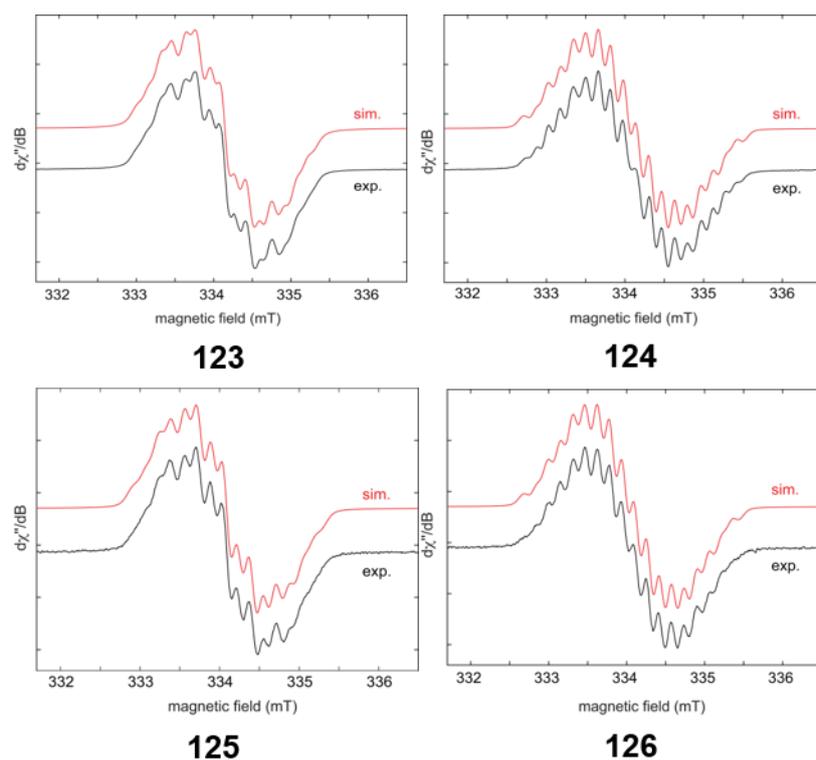


Abbildung 39: Übereinandergelegte Darstellung der experimentellen (schwarz) und simulierten (rot) ESR Spektren der Verbindungen **123-126**.

Die Heterocyklen **123-126** besitzen mit fünf π Elektronen einen formal nicht-aromatischen Charakter. Daher war insbesondere die Reduktion zu aromatischen sechs π -Elektronen- und Oxidation zu vier π -Elektronensystemen von großem Interesse. Aufgrund der besseren synthetischen Zugänglichkeit von **123** und **124** in einem Maßstab von >10 mg wurden die Oxidations- bzw. Reduktionsversuche mit diesen Systemen durchgeführt. Obwohl Verbindungen **123** und **124** ladungsneutral sind und relativ geringe molare Gewichte aufweisen, sind sie in Toluol nahezu unlöslich, was die Wahl eines geeigneten Lösemittels erschwerte. Daher wurden alle Reaktionen im Ultraschallbad durchgeführt, um die Löslichkeit der kristallinen Substanz zu verbessern. Zur Einschätzung des Redoxverhaltens wurden Cyclovoltammogramme in THF angefertigt (Abbildungen **40** und **41**).

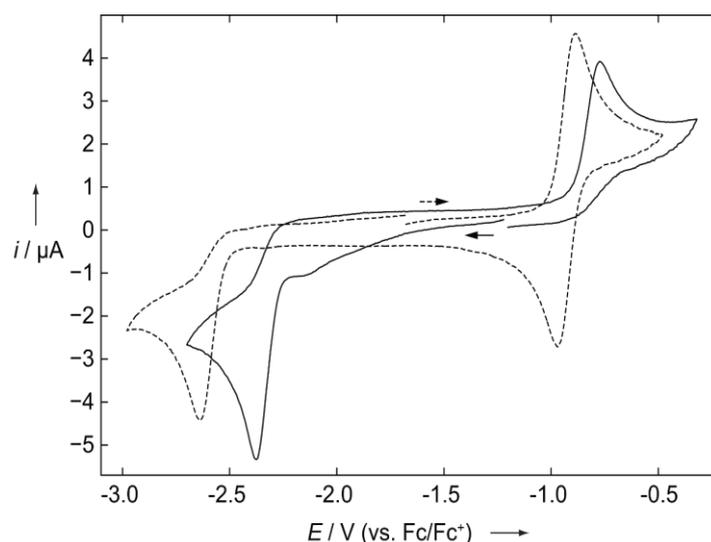


Abbildung 40: Cyclovoltammogramme von **123** (durchgezogene Linie) und **124** (gepunktete Linie) in THF/0.1 M $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ (Vorschubgeschwindigkeit = 250 mV s^{-1}). Potentiale: **123**: $E_{\text{pc}} = -2.38 \text{ V}$, $E_{\text{pa}} = -0.77 \text{ V}$; **124**: $E_{\text{pc}} = -2.64 \text{ V}$, $E_{1/2} = -0.93 \text{ V}$ (relativ zu dem Fc/Fc⁺ Paar).

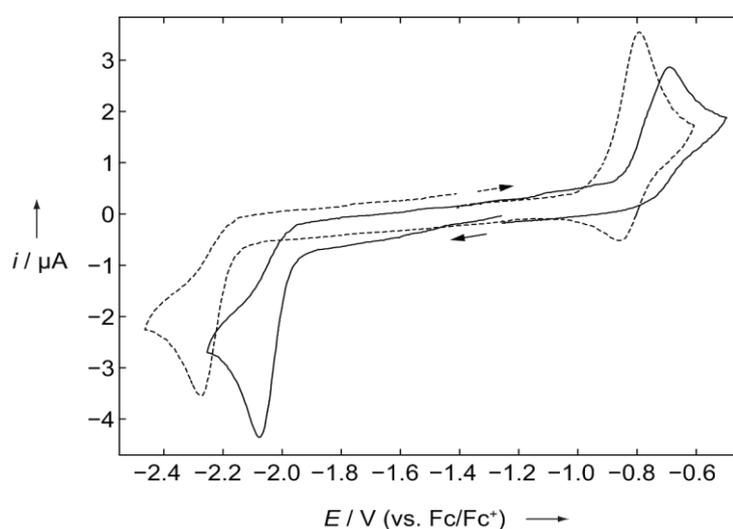
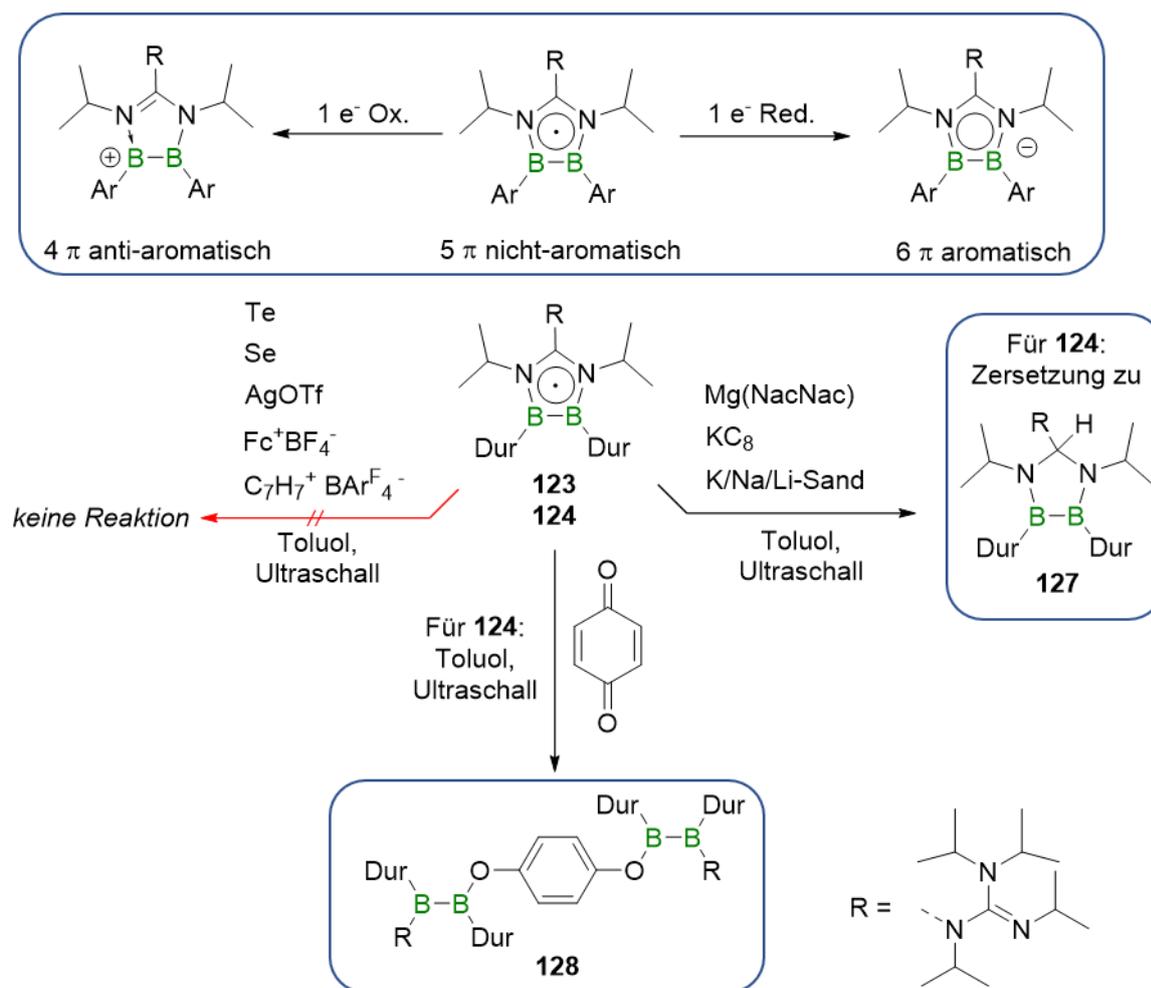


Abbildung 41: Cyclovoltammogramme von **125** (durchgezogene Linie) und **126** (gepunktete Linie) in THF/0.1 M $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ (Vorschubgeschwindigkeit = 250 mV s^{-1}). Potentiale: **125**: $E_{\text{pc}} = -2.07 \text{ V}$, $E_{\text{pa}} = -0.66 \text{ V}$; **126**: $E_{\text{pc}} = -2.27 \text{ V}$, $E_{\text{pa}} = -0.81 \text{ V}$ (relativ zu dem Fc/Fc⁺ Paar).

Die Cyclovoltammogramme zeigen nahezu ausschließlich irreversible Redoxprozesse, mit einer reversiblen Oxidation des Guanidinat-stabilisierten Radikals **124** bei einem Halbstufenpotential von $E_{1/2} = -0.93 \text{ V}$ als einziger Ausnahme. Als allgemeiner Trend lässt sich erkennen, dass die Guanidinat-substituierten Radikale **124** und **126** zwar leichter zu oxidieren, jedoch umkehrt schwerer zu reduzieren sind. Das erhöhte Oxidationsvermögen lässt sich durch den +M-Effekt der $\text{N}i\text{Pr}_2$ -Gruppen erklären, welcher eine positive Ladung mesomer stabilisieren kann. Das verminderte Reduktionsvermögen beruht wahrscheinlich auf dem analogen Grund, dass der +M-Effekt eine negative Ladung destabilisiert.



Schema 71: Versuche zur Oxidation und Reduktion der nicht-aromatischen Heterocyclen **123-124** hin zu korrespondierenden vier π und sechs π Systemen. Bei der Umsetzung von **124** mit Reduktionsmitteln bildet sich **127**, die Reaktion mit 1,4-Benzoquinon führt zu **128**.

Bei allen Versuchen, Radikale **123** und **124** zu oxidieren, konnte sowohl NMR-spektroskopisch, als auch visuell keine Reaktion beobachtet werden. Das Problem der geringen Löslichkeit aller Ausgangssubstanzen konnte auch durch die Verwendung von koordinierenden Lösungsmitteln wie THF oder Et₂O nicht umgangen werden, da alle Umsetzungen nach einigen Stunden lediglich Zersetzung herbeiführten. Als Ausnahme hiervon steht die Oxidation von **124** mit 1,4-Benzoquinon. Hierbei wurden gesättigte Radikallösungen in Toluol mit Lösungen von 1,4-Benzoquinon tropfenweise bis zum Farbumschlag titriert. Dabei fiel ein nahezu unlöslicher, farbloser Feststoff aus. Durch Umkristallisation aus 1,2-Difluorbenzol konnten geeignete Einkristalle von **128** für die Röntgenstrukturanalyse mit einer Ausbeute von 72% erhalten werden. Eine klassische Lösungsspektroskopie war zwar nicht möglich, das Oxidationsprodukt **128** konnte jedoch über HRMS und Elementaranalyse weiter charakterisiert werden. Verbindung **128** beweist die Oxidation zweier Moleküle **124** unter Ringöffnung und B–O-Bindungsknüpfung. Eine analoge Reaktivität konnte bereits 2012 von der Arbeitsgruppe um Yamashita beobachtet werden.¹⁵⁰

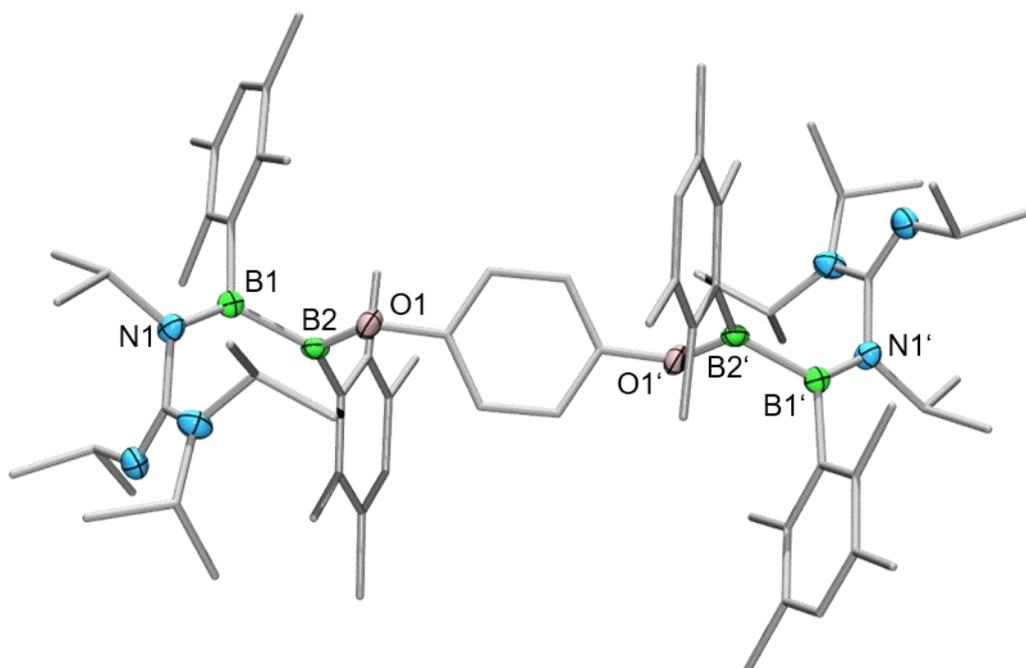
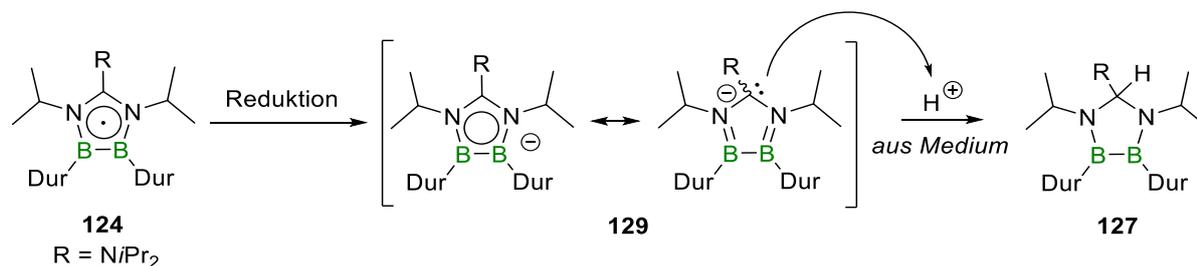


Abbildung 42: Struktur von **128** im Festkörper. Alle Ellipsoide wurden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Wasserstoffatome und der Ligandensphäre nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.729(2), B1–N1 1.407(3), B2–O1 1.379(2).

Im Festkörper besitzt Verbindung **128** eine B–B-Bindungslänge von 1.729(2) Å (Abb. 42). Leider ist kein direkter Vergleich zur Ausgangsverbindung **124** möglich, jedoch besitzen die anderen Radikale **123**, **125** und **126** weitaus kürzere B–B-Bindungslängen mit 1.654(3) Å bis 1.662(3) Å. In den Strukturdaten finden sich keine besonderen Auffälligkeiten im Vergleich zu bekannten Amino- und Oxo-substituierten Diboranen(4).¹⁵¹⁻¹⁵²

Zur Reduktion von **123-124** wurden diese mit diversen Reduktionsmitteln umgesetzt. Aufgrund der Löslichkeit der Verbindungen wurden Toluol und THF verwendet. Mit $Mg_2(NacNac)_2$ und KC_8 wurden lediglich unselektive Zersetzungen beobachtet. Die Reaktionslösungen verfärbten sich braun und es konnte kein neues Signal im ^{11}B -NMR-Spektrum detektiert werden. Die Reaktionen mit Alkalimetallen verliefen selektiver, so konnte mit Kalium und Natrium sowohl bei RT, als auch bei -78 °C ein Farbumschlag nach Rot oder Blau/Violett beobachtet werden. Die Reaktionslösungen entfärbten sich jedoch innerhalb weniger Stunden. NMR-spektroskopische Reaktionskontrollen zeigten im Falle von **124** neue Signale im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta[\text{ppm}] = 49$ und 33 , sowie ein Dublett bei -13 mit einer Kopplungskonstante von $J = 82$ Hz. Nach Entfärbung ist die Resonanz bei $\delta[\text{ppm}] = 49$ nicht mehr zu detektieren. Durch mehrfaches Umkristallisieren des anschließend ausgefallenen, farblosen Feststoffes aus Toluol wurden wenige Einkristalle von **127** zur Röntgenstrukturanalyse erhalten (Abb. 43). Eine Isolierung von analysereiner Substanz in ausreichenden Mengen war nicht möglich. Die erhaltenen Strukturdaten zeigen ein protoniertes

C1-Atom und deuten damit auf Abstraktion von Protonen aus dem Medium nach erfolgreicher Reduktion hin.



Schema 72: Postulierte Zersetzung einer potentiell gebildeten sechs π Elektronenspezies **129** hin zu **127**.

Diese Annahme beruht darauf, dass der potentiell gebildete Heteroaromat mit sechs π Elektronen nur geringe Aromatizität besitzt, und damit eine mesomere Carbanion-Struktur mit freiem Elektronenpaar an C1 bevorzugt ist (Schema 72). Zur Unterstützung dieser Hypothese lassen sich Benzol und dessen anorganische B-N-Analoga in Bezug auf die Aromatizität heranziehen. Da Borazin eine viel geringere Aromatizität als Benzol besitzt,¹⁵³ kann angenommen werden, dass dies bei heterocyclischen Fünfringen einem gleichen Trend folgt. Betrachtet man den Heterocyclus **129** als zweifach BN-substituiertes Cyclopentadienyl-Anion, so liegt eine geringe Delokalisierung der π -Elektronen im Heterocyclus nahe. Um zu testen, ob das Lösemittel als Protonenquelle dient, wurde die Reduktion in C_6D_6 durchgeführt. Ein anschließendes ^2D -NMR Spektrum lieferte jedoch keine Resonanz, die der Verbindung zugeordnet werden kann.

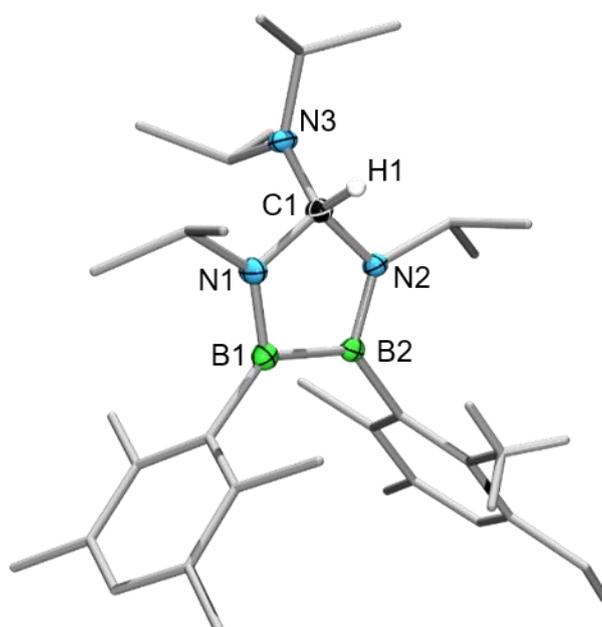
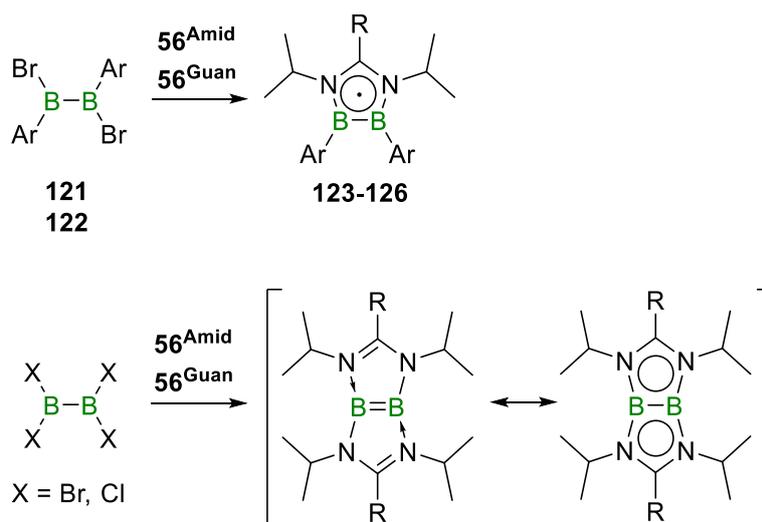


Abbildung 43: Struktur von **127** im Festkörper. Alle Ellipsoide wurden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der nicht C1-gebundenen Wasserstoffatome und der Ligandensphäre nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.709(2), B1–N1 1.403(1), B2–N2 1.403(2), N1–C1 1.487(2), C1–N2 1.486(2), C1–N3 1.428(2), N1–C1–N3 114.7(1), N2–C1–N3 114.1(1), N1–C1–N2 103.73(9).

In der Festkörperstruktur wirkt sich die Protonierung auf einige Parameter deutlich aus: So verliert C1 die sp^2 -Hybridisierung und ist nun verzerrt tetraedrisch umgeben. Die N-C-N Winkel weichen leicht von dem idealen Tetraederwinkel 109.47° ab, was vermutlich durch das Vorhandensein eines cyclischen Gerüsts der Fall ist. Ebenso liegt die B1–B2-Bindung mit $1.709(2)$ Å im Bereich für B–B-Einfachbindungen.

6.6.2. Umsetzungen mit Tetrahalogendiboranen(4) zu Disiladiboranen

Um sich die unerwartete Reaktivität der Silylene **56^{Amid}** und **56^{Guan}** als redoxaktive Ligandentransfersysteme zu Nutzen zu machen, waren die Umsetzungen mit Tetrahalogendiboranen(4) eine logische Weiterführung. Falls alle vier Halogenid-Substituenten nach einem analogen Prinzip vom Diboran(4) abstrahiert, und gleichzeitig zwei Amidinato- bzw. Guanidinato-Liganden übertragen werden, wären die gebildeten Produkte die ersten neutralen bicyclischen, Stickstoff-substituierten Diborene (siehe Schema **73**). Daher wurden Tetrabrom- und Tetrachlordiboran(4) auf deren Reaktivität gegenüber **56^{Amid}** und **56^{Guan}** getestet.

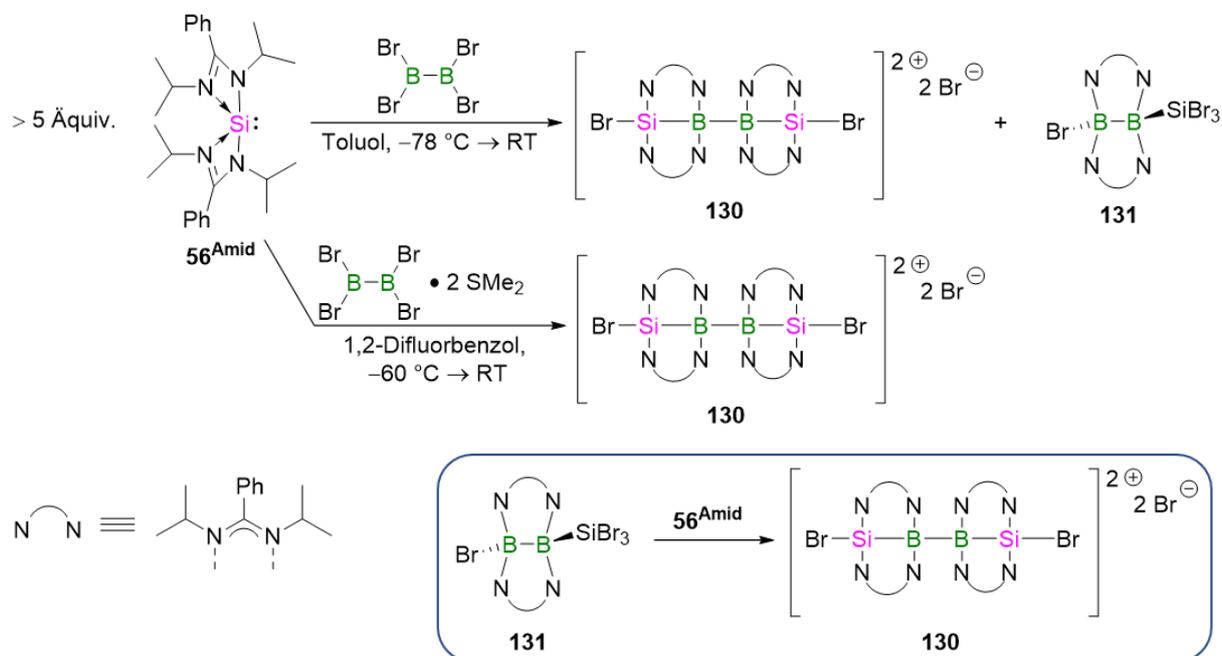


Schema **73**: Potentielle Anwendung der Reaktivität von **56^{Amid}** und **56^{Guan}** gegenüber **121** und **122** auf B_2Br_4 und B_2Cl_4 .

Da bei der Generierung der Radikale **123-126** ein Überschuss an Silylen von mehr als 2.5 Äquiv. nötig war, wurden für alle Umsetzungen mit Tetrahalogendiboranen(4) ein Überschuss der Silylene **56^{Amid}** und **56^{Guan}** von 5 Äquiv. verwendet.

6.6.2.1. Reaktivität gegenüber B_2Br_4

Bei der Zugabe von 56^{Amid} zu B_2Br_4 bei -78 °C in Toluol fiel spontan ein farbloser Feststoff aus, wobei die Lösung im Kontrast zu den Vorergebnissen mit $B_2Br_2Ar_2$ nur eine leichte Färbung von violett annahm.



Schema 74: Umsetzung von 56^{Amid} mit B_2Br_4 unter Bildung von **130** und **131**, sowie Verbesserung der Synthese durch Verwendung von 1,2-Difluorbenzol.

Die ausgefallene Substanz war nach Abfiltrieren unlöslich in Toluol und THF und wurde aus 1,2-Difluorbenzol fraktionierend umkristallisiert, wobei zwei Einkristallspezies erhalten wurden (Abb. **44** und **45**). Entgegen dem reduktiven Ligandentransfer fand nur ein partieller Übertrag der Amidinato-Liganden statt. Das dikationische Disiladiboran **130** liegt im Festkörper in einer Kettenstruktur vor, wobei sowohl die Boratome, als auch die Siliciumatome verzerrt tetraedrisch umgeben sind. Als Anhaltspunkt für die elektronische Delokalisierung in den Amidinatoliganden kann die Alternanz der C1–N1/C1–N2 und C2–N3/C2–N4 Bindungen gesehen werden, welche bei **130** nur gering ausfällt (z.B. N1–C1 = 1.311(8) Å gegenüber C1–N2 = 1.36(1) Å). Auch der stark aufgeweitete B1–B1' Abstand von 1.79(1) Å fällt auf und kann wahrscheinlich durch sterischen Anspruch der *i*Pr-Gruppen erklärt werden.

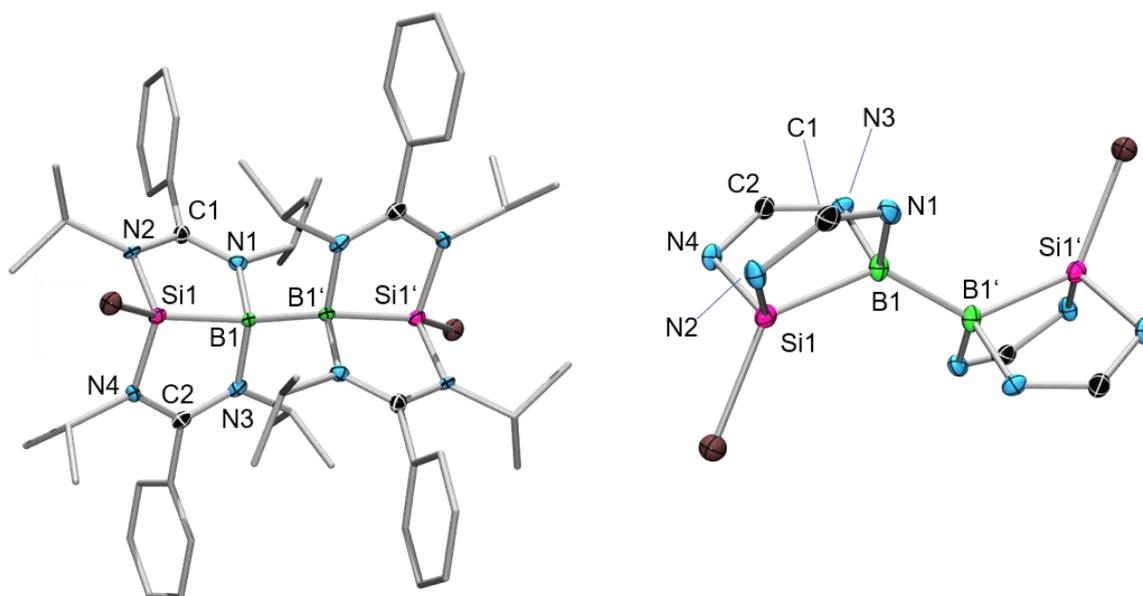
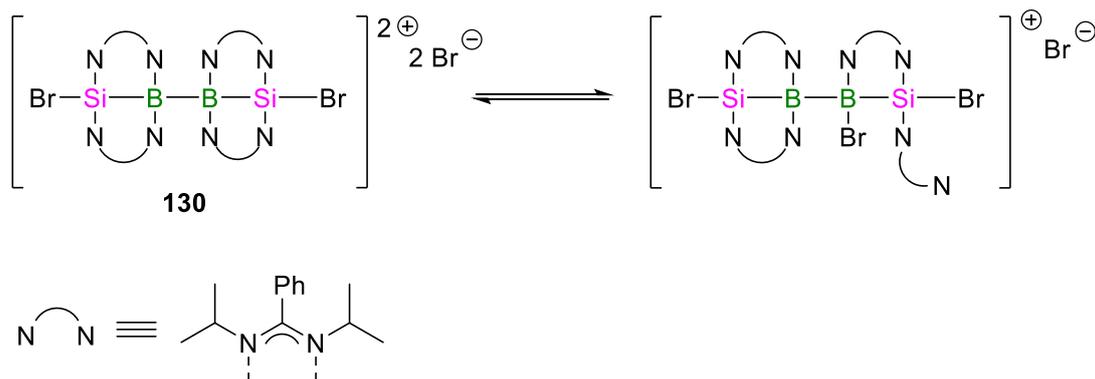


Abbildung 44: Struktur von **130** im Festkörper (links) und ohne *iPr*-Gruppen um 90° gedreht (rechts). Alle Ellipsoide wurden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Wasserstoffatome und der Ligandensphäre, sowie Bromid-Gegenionen, nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B1' 1.79(1), B1–Si1 1.983(8), B1–N1 1.628(9), B1–N3 1.63(1), N1–C1 1.311(8), N3–C2 1.322(9), C1–N2 1.36(1), C2–N4 1.362(8), Si1–N2 1.767(7), Si1–N4 1.759(6), Si1–Br1 2.213(2); B1'–B1–Si1 129.3(5), B1–Si1–Br1 134.4(3), N1–B1–N3 107.7(5), N2–Si1–N4 113.4(3).

130 ist in nahezu allen gängigen Lösemitteln unlöslich, kann jedoch für eine NMR-spektroskopische Charakterisierung in d_3 -MeCN in ausreichenden Mengen gelöst werden. In Lösung erzeugt **130** im ^{11}B -NMR-Spektrum eine breite Resonanz bei $\delta[\text{ppm}] = -2.9$, sowie ein stark verbreitertes Signal im ^{29}Si -NMR-Spektrum bei $\delta[\text{ppm}] = 16.7$, welches jedoch nur mittels ^{29}Si -HSQC bestimmt werden konnte. Interessant sind auch die Resonanzen im ^{15}N -NMR-Spektrum, welche neben drei Dubletts bei $\delta[\text{ppm}] = -195.7$, -195.7 und -197.0 ein hochfeldverschobenes Dublett bei -232.5 zeigen. Auch im ^1H -NMR-Spektrum sind neben den scharf aufgelösten Septetts der *iPr*-Gruppen bei $\delta[\text{ppm}] = 4.49$, 4.44 , 4.37 und 3.77 (relative Intensitäten 1:1:0.5:1) zwei weitere, stark verbreiterte Resonanzen bei 4.08 und 3.90 (relative Intensitäten 0.5:1) zu detektieren. Diese wurden über ^1H - ^1H -COSY-Korrelationsspektroskopie eindeutig *iPr*-Gruppen zugeordnet. Dies deutet analog zu Schema **75** auf ein mögliches Gleichgewicht in Lösung zu einer offenkettigen Form hin, aufgrund der schlechten Löslichkeit bei tiefen Temperaturen konnte jedoch kein Beleg über temperaturabhängige Spektroskopie erhalten werden.



Schema 75: Postuliertes Gleichgewicht von Verbindung **130** in Lösung.

Die zweite Spezies von Einkristallen lieferte nach Strukturaufklärung einen Hinweis auf den Mechanismus der Bildung von **130**. Das neutrale Siladiboran **131** (Abb. 45) ist die Vorstufe zu **130** und entsteht formal durch Insertion des Silylens **56^{Amid}** in eine B–Br Bindung mit anschließender Substituenten-Metathese.

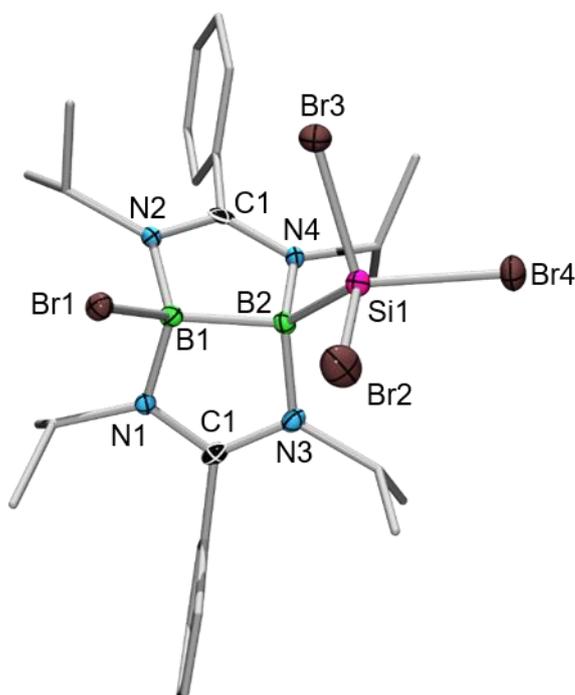


Abbildung 45: Struktur von **131** im Festkörper. Alle Ellipsoide wurden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Wasserstoffatome und der Ligandensphäre nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.713(8), B1–Br1 2.059(5), B2–Si1 2.001(5), B1–N1 1.549(6), B1–N2 1.559(7), B2–N3 1.562(7), B2–N4 1.567(7), N1–C1 1.337(6), C1–N3 1.336(6), N2–C2 1.332(5), C2–N4 1.340(7); Br1–B1–B2 124.8(3), B1–B2–Si1 114.6(3), N1–B1–N2 112.5(4), N3–B2–N4 113.1(4).

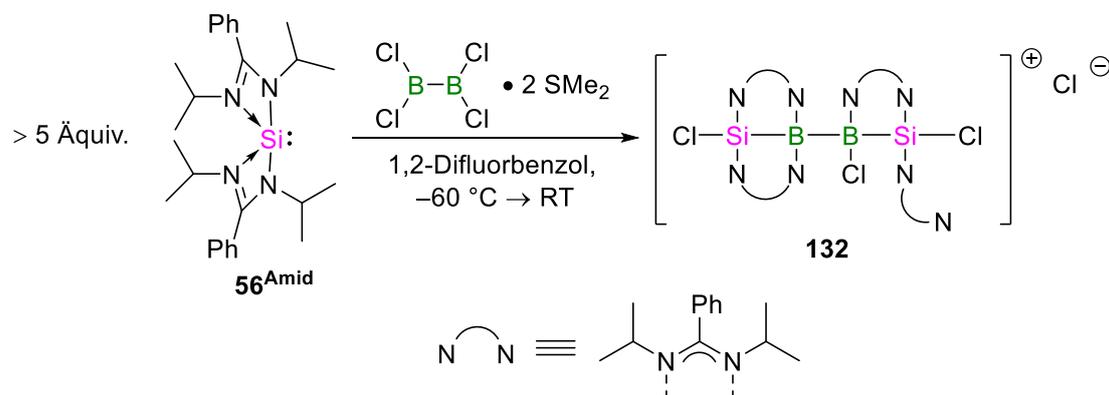
In der Festkörperstruktur von **131** liegt die B1–B2-Bindung mit 1.713(8) Å im Bereich einer Einfachbindung. Die C–N-Bindungen der Amidinatoliganden weisen keine Alternanz auf, was für eine Delokalisierung der π -Elektronen spricht. Alle Bor- und Siliciumatome sind verzerrt

tetraedrisch umgeben mit einem B2–Si1 Abstand von 2.001(5) Å, der im Bereich bisher erhaltener Silaborane liegt. Versuche, die reduktive Abspaltung von SiBr₄ aus der Zwischenstufe **131** thermisch zu induzieren, schlugen fehl: Wird die Umsetzung von **56^{Amid}** mit B₂Br₄ kurz nach vollständiger Zugabe des Silylens auf 60°C erhitzt, lässt sich in ¹¹B-NMR-spektroskopischen Reaktionskontrollen lediglich Zersetzung beobachten.

Eine selektive Synthese des dikationischen Disiladiborans **131** war auf dem oberen Syntheseweg in Schema **74** jedoch nicht möglich, da **130** nicht selektiv von der Vorstufe **131** abgetrennt werden konnte und diese gleichzeitig nicht lange genug in Lösung verblieb, um zu **130** weiterzureagieren. Ein Wechsel des Lösungsmittels zu 1,2-Difluorbenzol in Verbindung mit B₂Br₄·2SMe₂ führte zur selektiveren Umsetzung mit einer Ausbeute von **130** von 23% (bezogen auf B₂Br₄).

6.6.2.2. Reaktivität gegenüber B₂Cl₄

Aufgrund der verbesserten Synthese von **130** wurde das Silylen **56^{Amid}** ebenfalls mit dem zweifach basenstabilisierten B₂Cl₄·2SMe₂ in 1,2-Difluorbenzol zur Reaktion gebracht (Schema **76**). Aus der violetten Lösung kann so das Disiladiboran **132** nach Aufarbeitung in ebenfalls 23% Ausbeute isoliert werden. Wie auch bei B₂Br₄ waren die Reaktionen mit dem Bis(guanidinato)silylen **56^{Guan}** lediglich sehr unselektiv.



Schema **76**: Umsetzung von **56^{Amid}** mit B₂Cl₄ zum Disiladiboran **132**.

Im Gegensatz zu den Umsetzungen mit B₂Br₄ fand hier jedoch nur eine partielle Ligandenmetathese zwischen Silylen und Halogenboran statt. Verbindung **132** liegt daher nur einfach kationisch geladen vor, da ein Chlorid-Substituent am Boratom verbleibt und der Amidinatoligand eine freie Koordinationsstelle besitzt. Die erhaltenen Daten aus der Röntgenstrukturanalyse der Einkristalle reichen jedoch nur als Konnektivitätsbeweis und nicht zum Vergleich von Bindungsparametern (Abb. **46**).

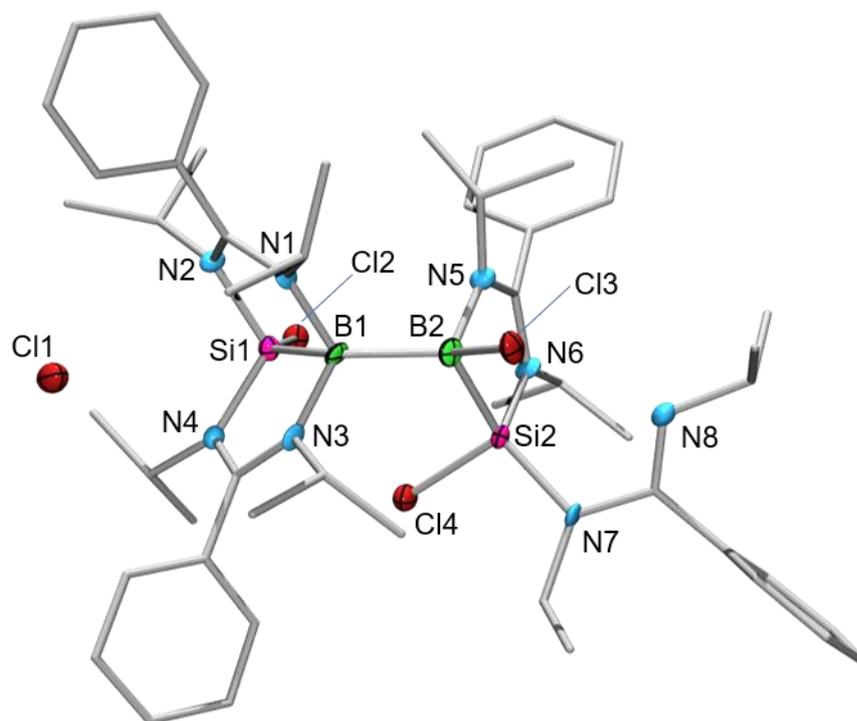
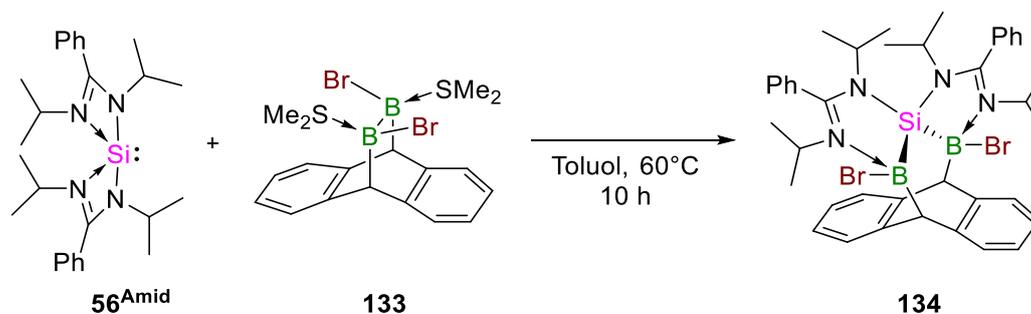


Abbildung 46: Strukturbeweis von **132** im Festkörper. Alle Ellipsoide wurden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Wasserstoffatome und der Ligandensphäre nicht abgebildet.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum ist nur ein einzelnes Signal bei $\delta[\text{ppm}] = -3.5$ zu detektieren und im ^{29}Si -NMR-Spektrum ebenfalls nur eine Resonanz bei $\delta[\text{ppm}] = 29.0$. Des Weiteren erzeugt **132** im ^1H -NMR-Spektrum bei RT nur zwei Signale für die *i*Pr-Gruppen bei $\delta[\text{ppm}] = 4.44$ und 3.84 . Diese Daten stehen im Kontrast zur Festkörperstruktur. Damit liegt – wie auch schon im Falle des Bromo-substituierten **130** – ein Gleichgewicht zwischen offenkettiger und bicyclischer Form nahe. Aufgrund der besseren Löslichkeit von **132** im Vergleich zu **130** in $d_3\text{-MeCN}$ waren jedoch temperaturabhängige NMR-Messung möglich. Zwar waren bei $-38\text{ }^\circ\text{C}$ schon vier Signale für die *i*Pr-Gruppen im ^1H -NMR bei $\delta[\text{ppm}] = 4.42, 4.33, 4.18$ und 3.40 zu sehen, diese erschienen jedoch immer noch stark verbreitert. Eine weitere Verringerung der thermischen Energie war aufgrund des Gefrierpunktes von MeCN nicht möglich, weshalb die genannten Resonanzen auf der NMR-Zeitskala nicht aufgelöst werden konnten.

6.6.3. Insertion eines Silylens in die B–B-Bindung eines gespannten Diborans

Um die neuartige Reaktivität der Silylene als redoxaktive Ligandentransfersysteme weiter zu untersuchen, wurden Diborane verwendet, die in eine gespannte Peripherie eingebaut sind (Schema 77).



Schema 77: Insertion von **56^{amid}** in eine gespannte B–B-Bindung unter Ausbildung von **134**.

Das zweifach basenstabilisierte Diboran **133** ist cyclisch unter Aufhebung der Aromatizität in 9- und 10-Position an Anthracen gebunden. Bei RT ist keine Reaktion zu beobachten, durch thermische Belastung findet jedoch die Insertion des Silylens **56^{Amid}** in die B–B-Bindung statt. Diese Ergebnisse waren durchaus überraschend, da die Reaktion das erste und bislang einzige Beispiel ist, bei dem die B–X-Bindung (X = Halogen) unangetastet bleibt. Die Verringerung der cyclischen Ringspannung scheint als Triebkraft die oxidative Insertion in die B–Br-Bindung zu übertreffen. Verbindung **134** kann in 74% Ausbeute isoliert werden, indem ein Überschuss von drei Äquiv. **56^{Amid}** verwendet wird, der durch Waschen des Rohproduktes mit Hexan aber teilweise zurückgewonnen werden kann. Im ¹¹B-NMR-Spektrum erzeugt **134** eine Resonanz bei $\delta[\text{ppm}] = -3.5$ im erwarteten Bereich vierfach koordinierter Boratome. Ein Signal im ²⁹Si-NMR-Spektrum kann wahrscheinlich Aufgrund der starken Verbreiterung, bedingt durch die Nähe von zwei Boratomen mit Quadropolmoment, nicht detektiert werden.

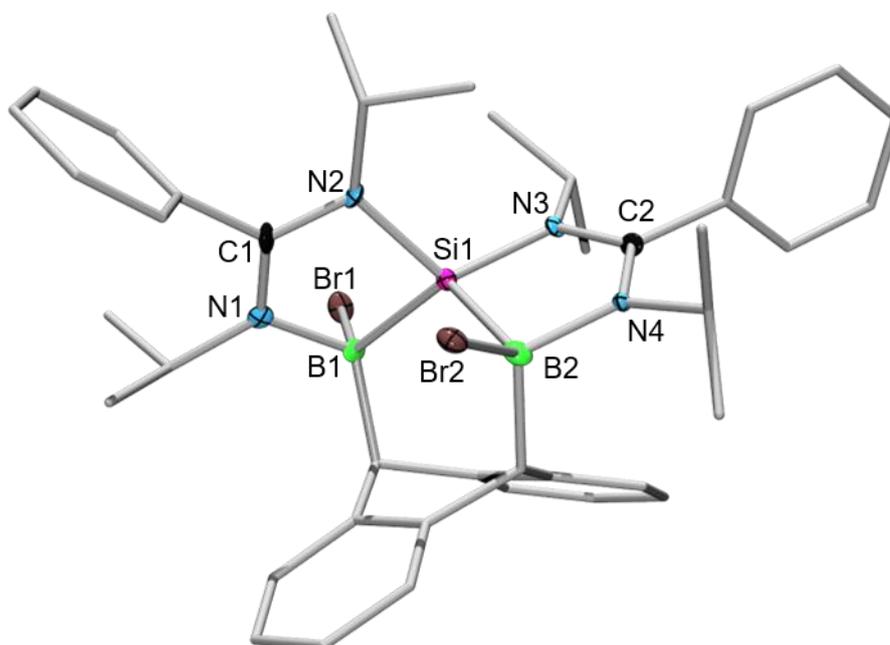
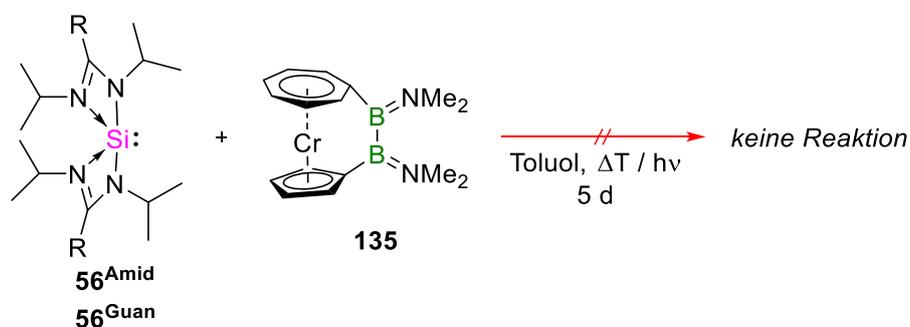


Abbildung 47: Struktur von **134** im Festkörper. Alle Ellipsoide wurden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Wasserstoffatome und der Ligandensphäre nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–Si1 1.991(5), Si1–B2 1.978(5), B1–N1 1.575(6), B2–N4 1.569(5), Si1–N2 1.809(3), Si1–N3 1.790(3), B1–Br1 2.076(5), B2–Br2 2.111(5), N1–C1 1.330(5), C1–N2 1.361(5), N3–C2 1.340(5), C2–N4 1.349(5); B1–Si1–B2 116.6(2), N1–B1–Si1 100.0(3), Si1–B2–N4 97.4(3), B1–Si1–N2 91.0(2), B2–Si1–N3 91.5(2).

Im Festkörper von **134** liegen B1, B2 und Si1 verzerrt tetraedrisch umgeben vor (Abb. 47). Die Bor-Silicium-Abstände sind mit 1.978(5) Å und 1.991(5) Å im Rahmen der Messungengenauigkeit äquidistant und liegen im erwarteten Bereich. In den C–N-Bindungen des Amidinatoliganden finden sich nur bei C1–N1 (1.330(5) Å) und C2–N2 (1.361(5) Å) Längenunterschiede, was eine Delokalisierung der Iminfunktionalität indiziert.

Ein weiteres gespanntes System mit B–B-Bindung ist das *ansa*-[2]Boracyclopentadienyl-cycloheptatrienylchrom (**135**), kurz Dibora-Trochrocen.

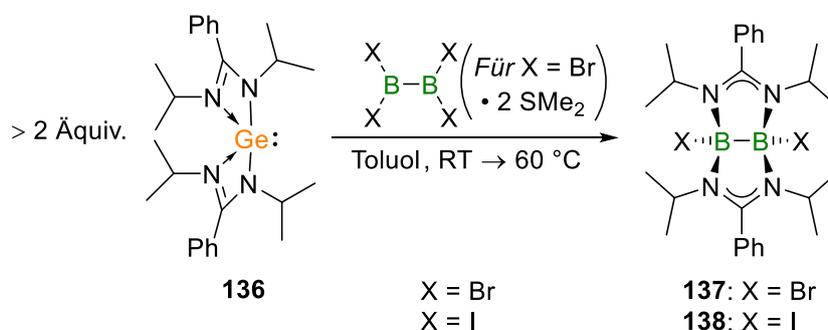


Schema 78: Versuche der Umsetzung von **56^{Amid}** und **56^{Guan}** mit Dibora-Trochrocen **135**.

Beide Silylene wurden äquimolar mit **135** umgesetzt, wobei sowohl durch thermische Belastung bei Reflux in Toluol, aber auch durch photolytische Bedingungen keine Reaktion NMR-spektroskopisch beobachtet wurde. Auch Zersetzung wurde nicht detektiert. Dieses Ergebnis legt nahe, dass eine Koordination des jeweiligen Silylens als erster Schritt notwendig wäre, dieser jedoch aufgrund der mesomeren Effekte der Di-isopropylamin-Substituenten am Boratom nicht stattfindet.

6.7. Ligandentransfer mittels Silylen-analoger Germylene

Die Befunde von Kapitel III.6.6.2 zeigten, dass zwar ein partieller Ligandentransfer der Silylene auf ein Tetrahalogenidboran stattfindet, eine Reduktion unter Halogenabspaltung hingegen nicht. Als potentielle Lösung dieses Problems wurden analoge Bis(amidinato)germylene vermutet. Da eine Bor-Germanium-Bindung deutlich schwächer als eine Bor-Silicium-Bindung sein müsste,¹⁵⁴ sollte die Ausbildung von kettenartigen Ge–B–B–Ge-Strukturen thermodynamisch ungünstiger sein.



Schema 79: Reaktion des Germylens **136** mit B_2Br_4 und B_2I_4 zu **137** und **138**.

Die Umsetzungen von **136** mit B_2Br_4 und B_2I_4 verliefen zumindest partiell nach der erwünschten Synthesestrategie (Schema 79). Es fand zwar ein vollständiger Ligandentransfer vom Germylen **136** auf das Diboran statt, die reduktive Halogenabstraktion wurde jedoch auch nach Zugabe von weiteren Äquivalenten **136** und thermischer Belastung nicht erreicht. Die bicyclischen Diborane konnten in 88% (**137**) und 38% (**138**) Ausbeute isoliert werden, wobei die verminderte Ausbeute von **138** durch erschwerte Abtrennung von Nebenprodukten resultiert. Im ^{11}B -NMR-Spektrum erzeugen die Produkte breite Resonanzen bei $\delta[\text{ppm}] = 6.7$ (**137**) und 3.8 (**138**) im erwarteten Bereich.

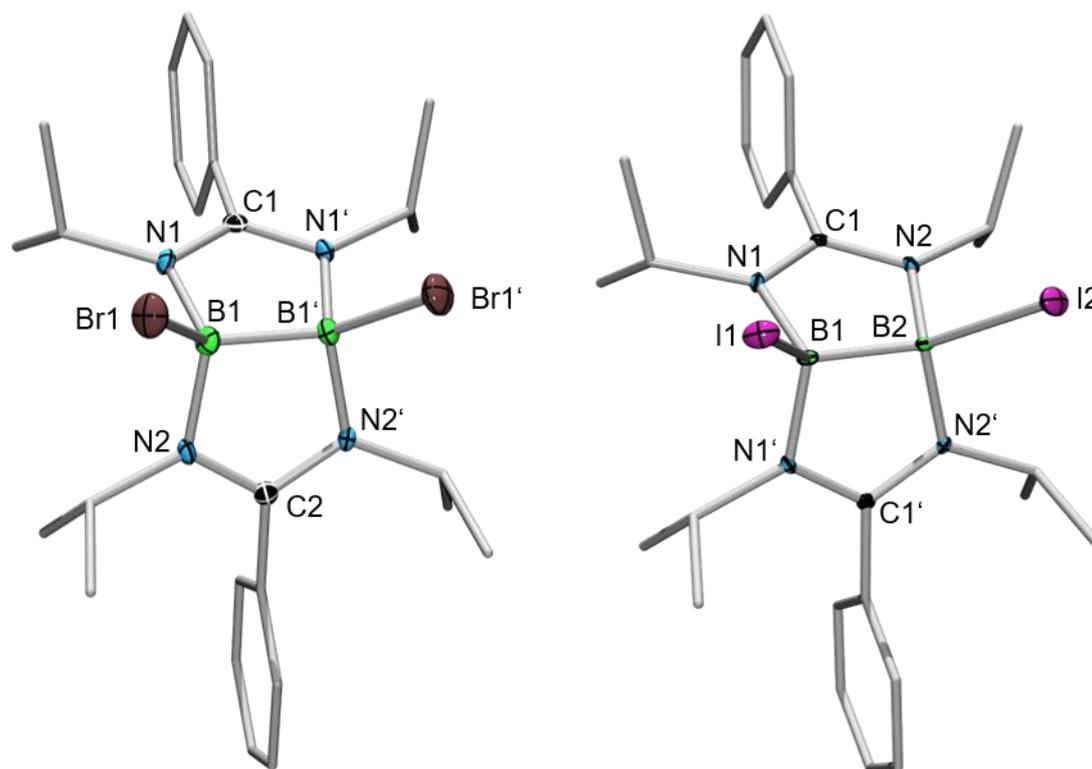
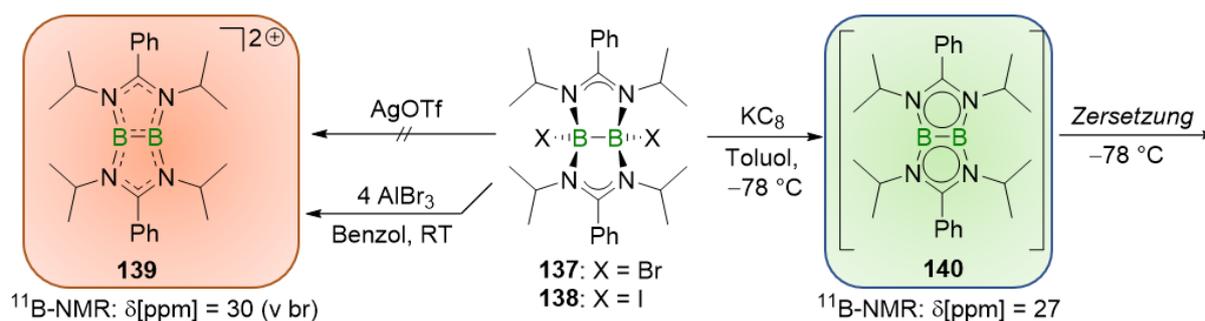


Abbildung 48: Strukturen von **137** (links) und **138** (rechts) im Festkörper. Alle Ellipsoide wurden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Wasserstoffatome und der Ligandensphäre nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]
LINKS: B1–B1' 1.698(3), B1–Br1 2.054(2), B1–N1 1.555(3), B1–N2 1.549(3), N1–C1 1.342(3), C2–N2 1.341(2); Br1–B1–B1' 122.4(1), N1–B1–N2 112.9(2). RECHTS: B1–B2 1.680(6), B1–I1 2.296(5), B2–I2 2.283(4), B1–N1 1.553(3), B2–N2 1.553(3), N1–C1 1.335(3), C1–N2 1.339(3); I1–B1–B2 121.8(3), B1–B2–I2 121.2(3), N1–B1–N1' 113.8(3), N2–B2–N2' 114.3(3).

Die Festkörperstrukturen von **137** und **138** (Abb. 48) zeigen B–B-Abstände im Bereich von Einfachbindungen von 1.698(3) Å (**137**) und 1.680(6) Å (**138**). **137** und **138** besitzen jeweils eine Spiegelebene und alle B–N-, C–N- und B–X-Bindungen (X = Br, I) sind im Rahmen der Messungenauigkeit äquidistant. Des Weiteren sind alle Boratome in verzerrt tetraedrischen Umgebungen.

Die Reaktivität von **137** und **138** war insbesondere gegenüber Reduktionsmitteln und Halogenid-Abstraktionsreagenzien interessant, um planare Systeme zu generieren, die entweder aromatischen Charakter mit 10 π -Elektronen, oder antiaromatischen Charakter als Dikation besitzen (Schema 80).

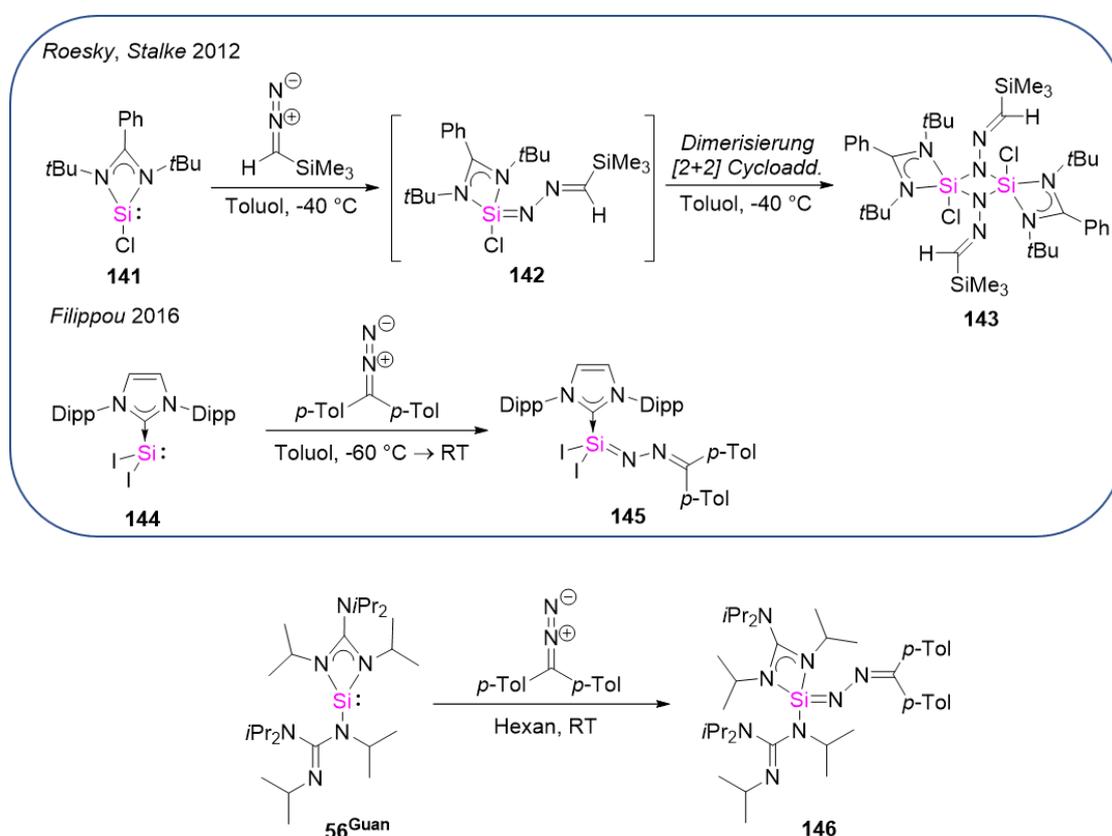


Schema 80: Versuche zur Reduktion und Oxidation der Diborane **137** und **138**.

Beide Diborane **137** und **138** wurden mit verschiedenen Oxidations- und Reduktionsmitteln umgesetzt und reagierten dabei analog. Hier ist anzumerken, dass alle Umsetzungen von **138** unter Lichtausschluss durchgeführt wurden. Die äquimolare und erschöpfende Reduktion mit Kaliumgraphit (KC_8) führte zu intensiv gefärbten grünen Lösungen, welche mittels $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektroskopie untersucht wurden. Die Reaktionslösung wurde dabei im Young-NMR-Röhrchen mit flüssigem N_2 eingefroren und kurz nach dem Auftauen im Spektrometer vermessen, wobei ein Signal bei $\delta[\text{ppm}] = 27$ ppm detektiert wurde. Die Reaktionslösung verfärbte sich jedoch unter Zersetzung selbst bei -78 °C innerhalb weniger Minuten, weshalb das möglicherweise erhaltene 10 π -Elektronensystem **140** nicht näher untersucht werden konnte. Von größerem Erfolg verliefen die Umsetzungen mit Halogenid-Abstraktionsreagenzien. Mit AgOTf war unter Lichtausschluss selbst nach mehreren Tagen keine Reaktion zu erkennen, durch Verwendung von vier Äquivalenten Aluminiumtribromid (AlBr_3) war es aber möglich, instantan nach Zugabe eine orange Lösung zu erhalten. Der Überschuss von 4 Äquivalenten wird benötigt, da AlBr_3 in Benzol hauptsächlich als Al_2Br_6 vorliegt,¹⁵⁵ und daher nach erfolgter Halogenidabstraktion höchstwahrscheinlich $[\text{Al}_2\text{Br}_7]^-$ als Anion entsteht. Die orangen Lösungen liefert im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum ein stark verbreitertes Signal bei $\delta[\text{ppm}] = 30$. Nach etwa 30 Minuten setzt sich **139** als oranges Öl ab und ist im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum nicht mehr zu detektieren. Die überstehende Benzollösung wurde abdekantiert und es wurde versucht, das orange Öl wieder in Lösung zu bringen. Polarere Lösungsmittel, wie Toluol oder 1,2-Difluorbenzol, führen hier nicht zum Erfolg. In THF kann $^{11}\text{B-NMR}$ -spektroskopisch die Zersetzung zu Borsäurederivaten durch das Auftauchen von Signalen bei $\delta[\text{ppm}] \approx 18$ und ≈ 31 beobachtet werden. CD_2Cl_2 scheint das orange Öl erfolgreich zu lösen, jedoch findet innerhalb weniger Minuten eine heftige Gasentwicklung statt. Im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum sind anschließend Resonanzen bei $\delta[\text{ppm}] = 7.2$, 2.3 und -2.8 zu detektieren, was für eine Zersetzung der neuen Spezies spricht. Versuche, geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse der potentiellen Verbindung **139** durch Lagerung des Öls bei -33 °C zu erhalten, waren nicht erfolgreich.

6.8. Reaktivität gegenüber Bis-*para*-tolylidiazomethan unter Bildung eines Silazins

2016 veröffentlichte die Arbeitsgruppe um *Filippou* die erste Bildung eines mononuclearen Silazins **145** aus Bis-*para*-tolylidiazomethan und einem NHC-Stabilisiertem Silylen **144** (Schema **81**).¹⁵⁶ Die Reaktion wurde als nucleophiler Angriff aus dem Silylen-HOMO an das CN₂-π* LUMO des Diazomethans beschrieben. Schon 2012 publizierten *Roesky* und *Stalke* die end-on-Aktivierung von Trimethylsilyl-Diazomethan durch ein Amidinatochlorosilylen **141**, wobei jedoch die dinucleare Siliciumverbindung **143** höchstwahrscheinlich über Dimerisierung eines instabilen Silazins **142** bei -40 °C entstand.¹⁵⁷ Der Versuch, eine analoge Reaktivität des elektronenreichen Bis(guanidinato)silylens **56^{Guan}** mit Bis(*para*-tolyl)diazomethan zu erzielen, führte zum thermisch stabilen Silazin **146**, das in 97% Ausbeute isoliert werden konnte.



Schema **81**: Eine Auswahl literaturbekannter Silazine, sowie die Umsetzung von **56^{Guan}** zum Silazin **146**.

Die citrusgelbe Verbindung **146** erzeugt im ²⁹Si-NMR-Spektrum eine Resonanz bei δ[ppm] = -49.9. Vergleichsweise erscheinen die Signale von **143** bei -70.2 und von **145** stark hochfeldverschoben bei -149.6. Im Gegensatz zu der von *Filippou* vorgestellten Verbindung **145**, ist das Silazin **146** in Lösung stabil und zeigt keinerlei Zersetzung in apolaren Lösemitteln bei RT. Des Weiteren ließen sich keine Hinweise auf Dimerisierung analog zu dem von *Roesky* und *Stalke* publizierten Intermediat **142** erkennen. Dieser Umstand kann neben elektronischen Gründen wahrscheinlich auf den erhöhten sterischen Anspruch der *para*-Tolyl- und Guanidinatgruppen zurückgeführt

werden. Trotz der intensiven Farbigkeit dieser Systeme wurden Verbindungen **142** und **145** nicht auf deren photophysikalische Eigenschaften untersucht, weshalb vom Silazin **146** UV-Vis Absorptionsspektren gemessen wurden (Abb. **49**).

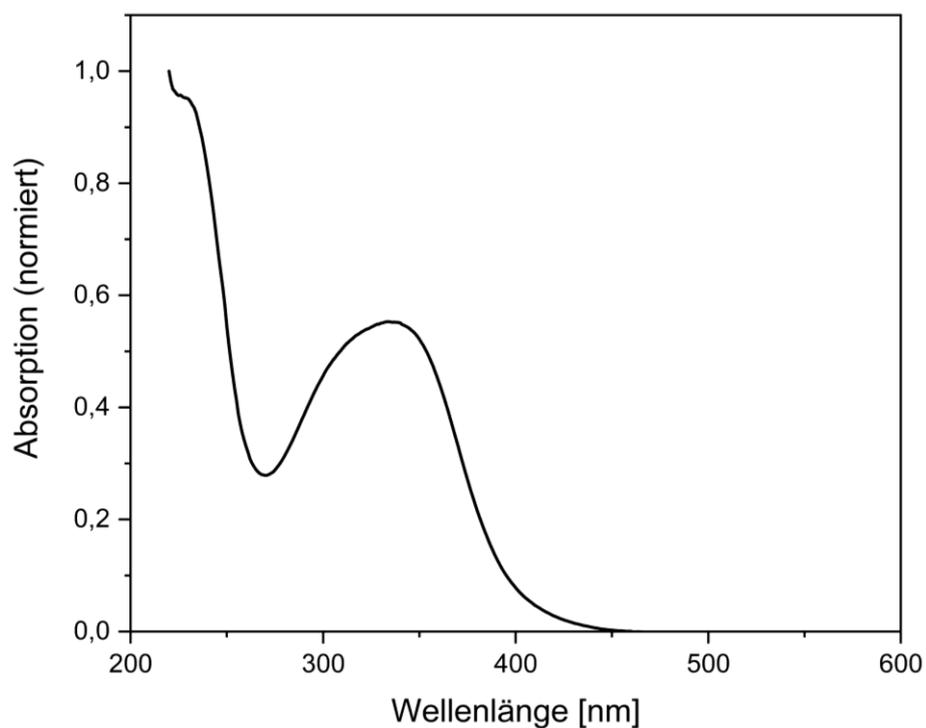


Abbildung **49**: UV-Vis Absorptionsspektrum von **146** in THF. Konzentration: 0.014 $\mu\text{mol/mL}$.

Die citrusgelbe Verbindung besitzt in THF ein lokales Absorptionsmaximum bei $\lambda = 334$ nm, sowie ein weiteres Maximum bei $\lambda = 226$ nm. Durch langsames Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung von **146** wurden Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten (Abb. **50**).

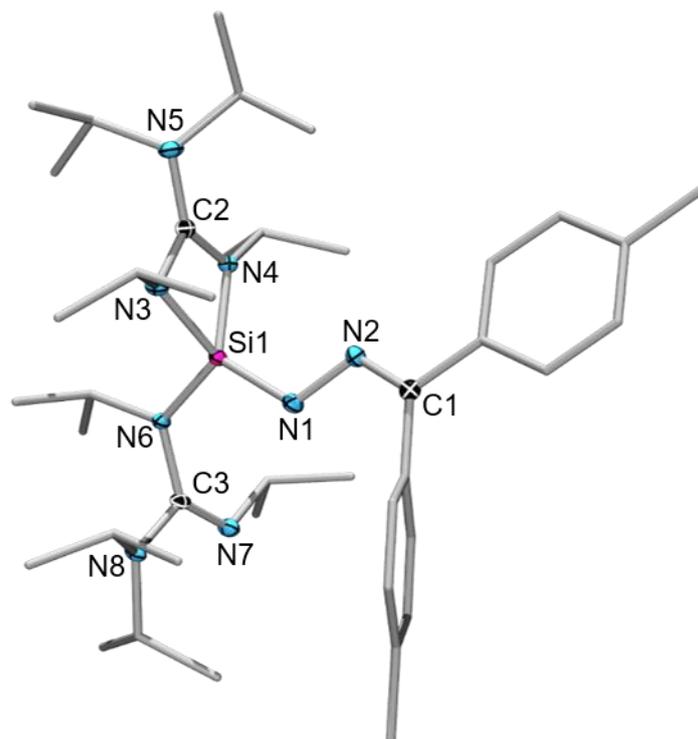


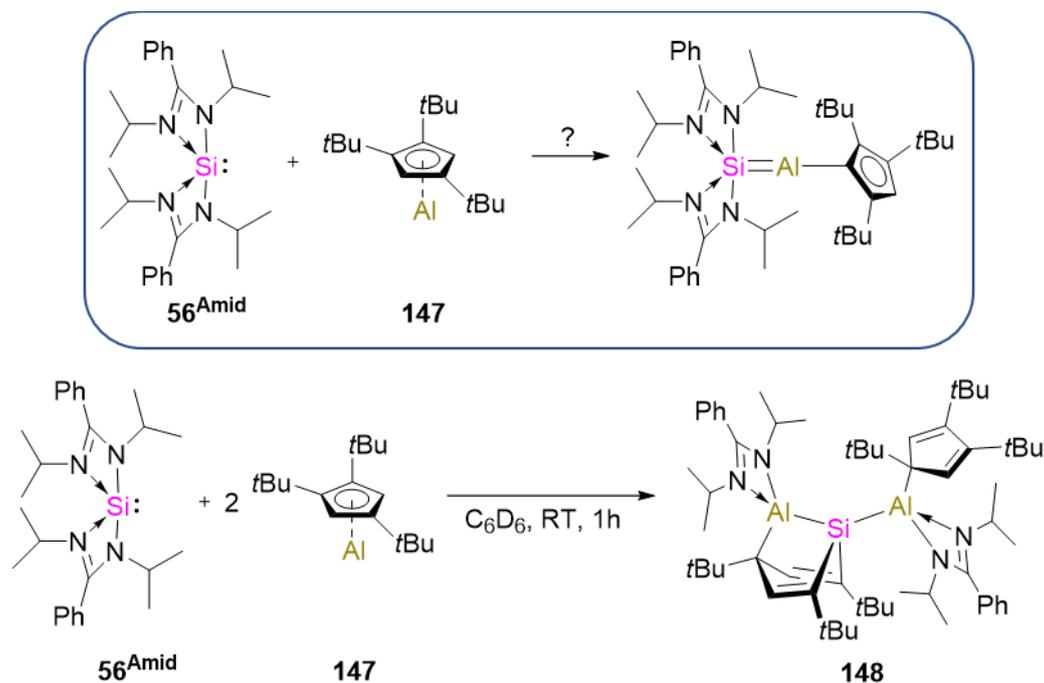
Abbildung 50: Struktur von **146** im Festkörper. Alle Ellipsoide wurden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide Wasserstoffatome und der Ligandensphäre nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–N1 1.643(2), N1–N2 1.380(2), N2–C1 1.302(3), Si1–N3 1.818(2), Si1–N4 1.837(2), Si1–N6 1.706(2), N3–C2 1.342(2), N4–C2 1.354(2), N5–C2 1.373(3), N6–C3 1.441(2), N7–C3 1.271(3), N8–C3 1.396(2); Si1–N1–N2 116.3(1), N1–N2–C1 116.4(2).

Im Festkörper liegt das Siliciumatom des Silazins **146** verzerrt tetraedrisch vor. Der kurze Si1–N1-Abstand von 1.643(2) Å weist auf eine Doppelbindung hin. Mit 1.380(2) liegt die N1–N2-Bindung im Bereich einer Einfachbindung und N2–C1 befindet sich mit 1.302(3) Å passend dazu im Bereich von Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindungen.

6.9. Synthese eines Dialanylsilans

In einer theoretischen Studie von *Veszprémi* im Jahr 1994 wurde der Einfluss von diversen Substituenten auf niedervalente Siliciumspezies, wie Silylene oder Silylradikale, quantenmechanisch untersucht.¹⁵⁸ Dabei wurden elektropositive Substituenten für die Stabilisierung von radikalischen Siliciumverbindungen als besonders geeignet beschrieben. Ergänzend dazu sind theoretischen Arbeiten von *Schleyer* von 1988 interessant.¹⁵⁹ In diesen wurden Doppelbindungen des Typs $H_2C=EH_n$ mit den höheren $H_2Si=EH_n$ Homologen verglichen ($E = B, C, N, O, Al, Si, P, S; n = 0-2$). Zwar sind beide Doppelbindungen mit $E = Al$ relativ schwach, die $H_2Si=AlH$ π -Bindung ($E_\pi = 14.1$ kcal/mol) ist als einzige Ausnahme jedoch stärker als deren Kohlenstoff Analogon $H_2C=AlH$ ($E_\pi = 9.4$ kcal/mol). In der Literatur findet sich außerdem bislang kein Beispiel für eine molekulare Silicium-Aluminium-Doppelbindung. Aus diesen Gründen wurden

Silylene **56^{Amid}** und **56^{Guan}** mit der im Arbeitskreis von *Alexander Hoffman* hergestellten Al(I)-Verbindung **147** umgesetzt (Schema **82**).



Schema **82**: Synthese des Dialanylsilans **148** aus **56^{Amid}** und zwei Äquiv. **147**.

Trotz äquimolarer Umsetzung reagiert das elektronenreiche Silylen **56^{Amid}** selektiv zum Dialanylsilan **148**. Werden zwei Äquivalente Aluminium(I) $\text{Cp}^{3\text{T}}$ **147** ($\text{Cp}^{3\text{T}} = \eta^5\text{-1,2,4-Tri(tert-Butyl)Cyclopentadienylid}$) verwendet, läuft die Reaktion laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nahezu vollständig ab und es kann innerhalb weniger Stunden ein Farbumschlag von gelb nach dunkelrot beobachtet werden. Das Rohprodukt kann nach Entfernen des Lösemittels in Hexan aufgenommen, und durch fraktionierende Kristallisation in 61% Ausbeute als farbloser Feststoff isoliert werden. Sowohl im ^{27}Al -, als auch im ^{29}Si -NMR-Spektrum sind keine Resonanzen zu detektieren, im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum finden sich Signale für die ungesättigten CH-Gruppen bei $\delta[\text{ppm}] = 7.33$ und 6.94 . Die Reaktivität war dahingehend überraschend, dass mehrere Ligandentransfer- und Redoxprozesse stattfanden. Laut der Festkörperstruktur werden beide Amidinato-Liganden des Silylens auf die Aluminiumatome übertragen, wobei ein $\text{Cp}^{3\text{T}}$ -Ligand von der η^5 - in eine σ -Koordination übergeht. Der zweite $\text{Cp}^{3\text{T}}$ -Ligand wird unter oxidativer Insertion des Siliciumatoms aufgebrochen. Formal besitzt das Siliciumatom eine Oxidationsstufe von 0, wodurch beide Aluminiumatome von +I zu +III oxidiert werden. Die beiden an das Siliciumatom gebundenen Kohlenstoffe des ehemaligen $\text{Cp}^{3\text{T}}$ -Substituenten erfahren eine formale Reduktion mit Änderung der Oxidationsstufe von 0 zu -I. Die analoge Umsetzung des Bis(guanidinato)silylens **56^{Guan}** mit $\text{Al(I)Cp}^{3\text{T}}$ führte ebenfalls zu einem Farbumschlag von farblos nach dunkelrot. Sowohl im ^{27}Al -, als auch im ^{29}Si -NMR-Spektrum sind keine Resonanzen zu erkennen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der rote Feststoff in C_6D_6 aufgenommen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum war eine hochkomplexe Mischung zu erkennen und es war nicht möglich, durch fraktionierende Kristallisation ein Produkt zu isolieren.

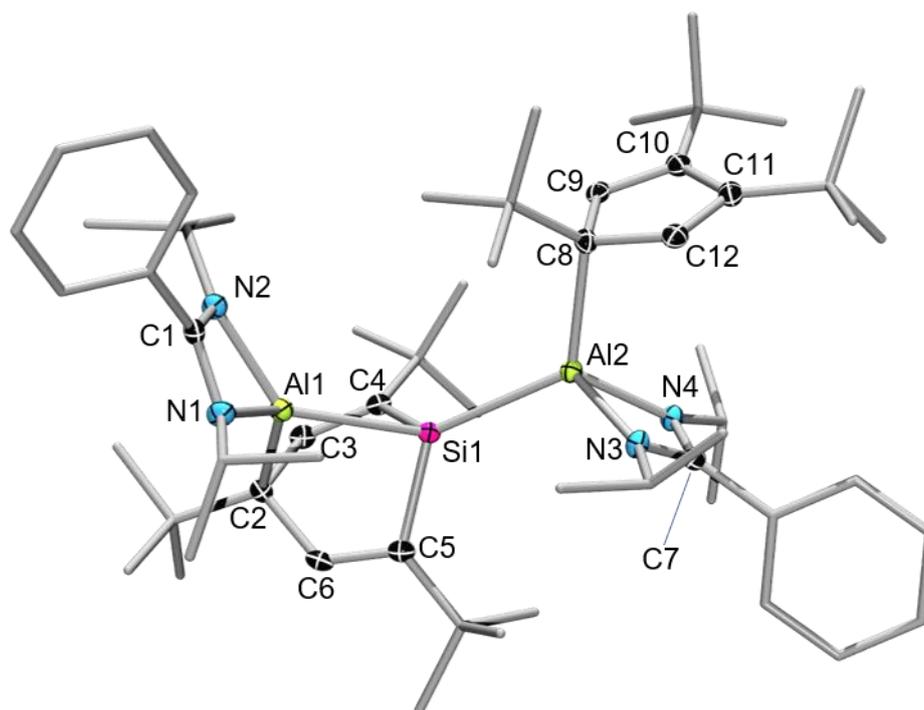


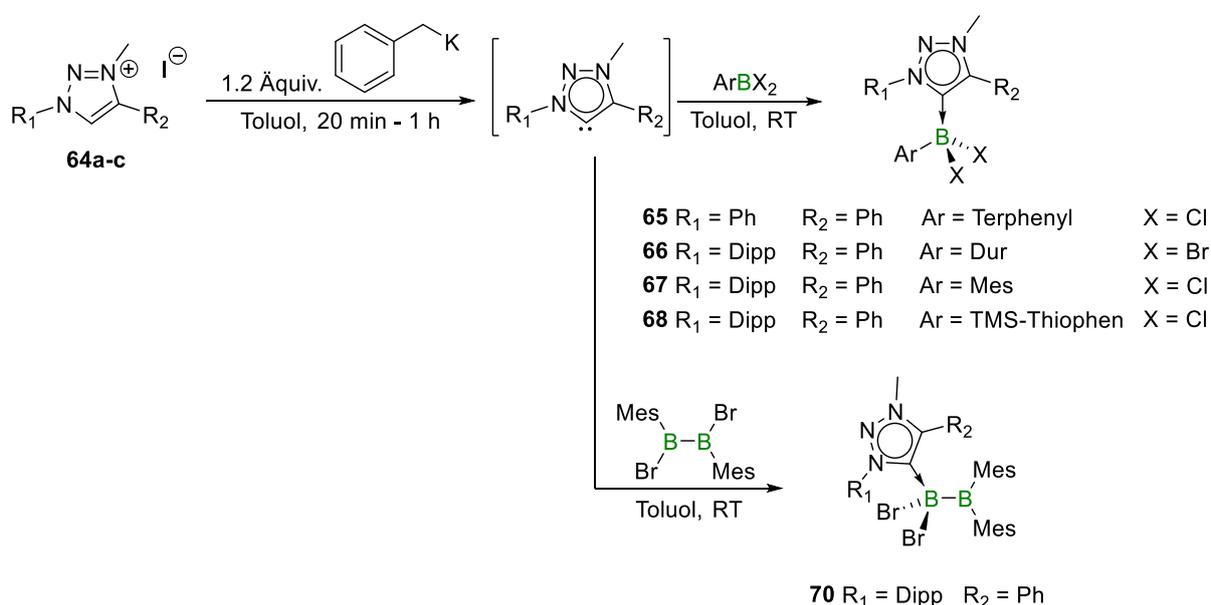
Abbildung 51: Struktur von **148** im Festkörper. Alle Ellipsoide wurden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Wasserstoffatome und der Ligandensphäre nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–Al1 2.454(1), Si1–Al2 2.523(1), Al1–N1 1.937(2), Al1–N2 1.972(2), Al2–N3 1.954(2), Al2–N4 1.932(2), Al1–C2 2.041(3), C2–C3 1.506(3), C3–C4 1.346(4), C4–Si1 1.928(3), Si1–C5 1.930(3), C5–C6 1.345(4), C6–C2 1.499(3), Al2–C8 2.077(3), C8–C9 1.481(3), C9–C10 1.352(3), C10–C11 1.501(4), C11–C12 1.357(3), C12–C8 1.477(4); Al1–Si1–Al2 131.27(3), Al2–Si1–C4 125.40(7), Al2–Si1–C5 122.37(7), C4–Si1–C5 96.6(1).

In der Festkörperstruktur von **148** ist das Siliciumatom stark verzerrt tetraedrisch umgeben (Abb. 51). Die Silicium-Aluminium-Bindungen variieren mit Si1–Al1 = 2.454(1) Å und Si1–Al2 = 2.523(1) um etwa 7 pm. Beide Abstände befinden sich jedoch im erwarteten Bereich von Einfachbindungen.¹³¹ Die umgebenden Bindungswinkel weichen mit Al1–Si1–Al2 = 131.27(3)°, Al2–Si1–C4 = 125.40(7)°, Al2–Si1–C5 = 122.37(7) ° und C4–Si1–C5 = 96.6(1)° stark von dem idealen Tetraederwinkel von 109.5° ab.

IV. Zusammenfassung

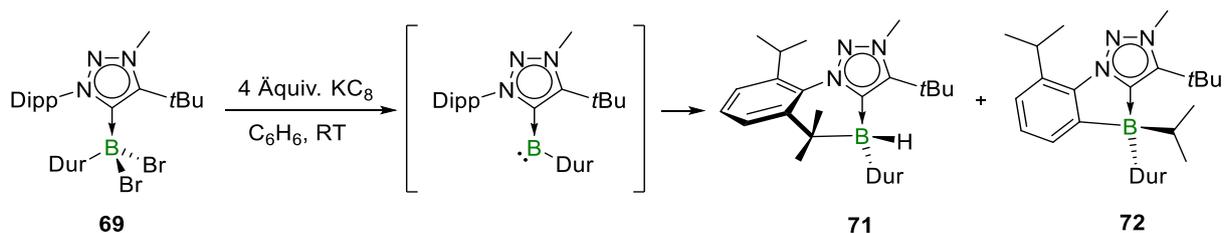
Im Rahmen dieser Arbeit war es möglich, diverse *Lewis*-Basen für deren Einsatz zur Stabilisierung niedervalenter Borverbindungen zu testen. Dabei wurden neuartige Mono- und Diboran(4)-Addukte mit mesoionischen Carbenen, Phosphanen und Alkyl-verbrückten Carbenen synthetisiert, charakterisiert und deren Reduktionsverhalten getestet. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass elektronenreiche Bis(amidinato)- und Bis(guanidinato)silylene eine diverse Vielfalt an Reaktionstypen induzieren und dabei zu Redox-Reaktionen und Ligandenübertrag neigen.

Im Falle der mesoionischen Carbene wurde ein Protokoll für die *in situ* Deprotonierung und anschließende Umsetzung mit Halogenboranen entwickelt. Damit konnten die Addukte **65-68** und **70** dargestellt und charakterisiert werden (Schema **83**).



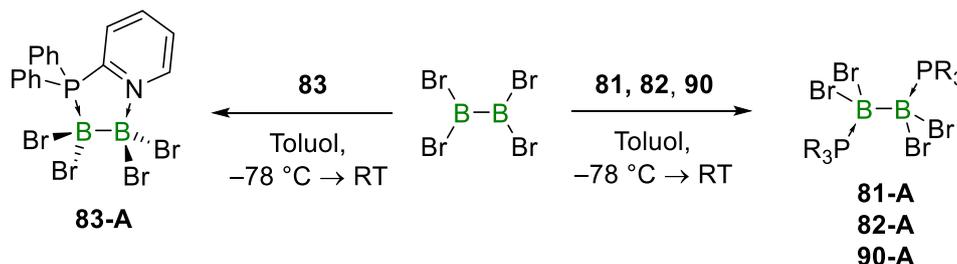
Schema **83**: Synthese von MIC-Boran Addukten.

Bei der Reduktion dieser Addukte konnten selektiv hochfeldverschobene Signale im ¹¹B-NMR erhalten werden. Deren Zuordnung wurde in Kooperation mit *Dr. Merle Arrowsmith* mittels Röntgenstrukturanalyse von analogen Systemen (**69**) erreicht. Quantenchemische Berechnungen von *Dr. Marc-André Légaré* konnten einen plausiblen Reaktionsmechanismus aufzeigen, welcher über eine transiente Borylen-Stufe zu den Insertionsprodukten **71** und **72** führt (Schema **84**).



Schema **84**: Reduktion des Addukts **69** zu den Insertionsprodukten **71** und **72**.

Bei der Auswahl geeigneter Phosphan-Basen wurde auf Vorarbeiten von *Dr. Jan Mies* aufgebaut, welcher erstmals spektroskopische Nachweise für Phosphan-stabilisierte Diborene mit Halogen-Substituenten erwähnte. Der Fokus lag dadurch auf dem Einbau elektronenziehender Oxo- und Amid-Substituenten am Phosphoratom, welche zur elektronischen Stabilisierung von Bor-Bor-Mehrfachbindungen getestet wurden. Hier war es möglich, sowohl die Bis-Addukte **81**, **82** und **90**, als auch das cyclisch verbrückte Addukt **83** zu synthetisieren (Schema **85**). Der Einbau von Oxo- und Amid-Substituenten am Phosphoratom führte jedoch zum unerwünschten Übertrag dieser Substituenten auf das Diboran(4) und damit zur Zersetzung.

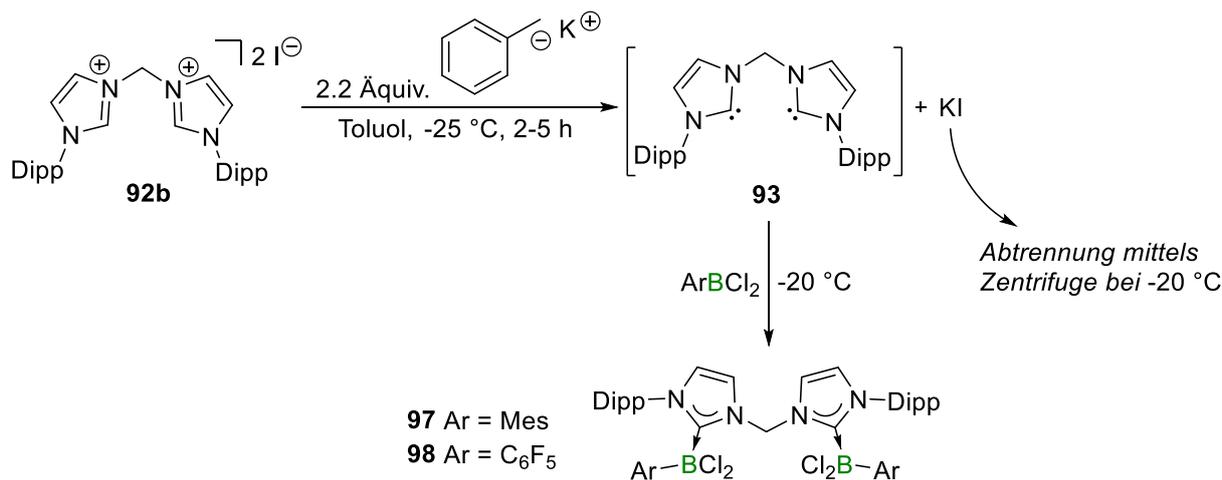


	$^{11}\text{B-NMR: } \delta[\text{ppm}] =$	$^{31}\text{P-NMR: } \delta[\text{ppm}] =$
81-A	-4.2	-2.1
82-A	-6.0	-7.4
90-A	-10	-55
83-A	3.6, -6.6	-1.9

Schema **85**: Synthese von Phosphan-stabilisierten Diboranen.

Die Reduktion der Addukte **82-A-83-A** und **90** führte in den meisten Fällen zur vollständigen Zersetzung des Diborans, lediglich bei der Umsetzung von **81-A** mit 2.0 Äquiv. KC_8 konnten NMR-spektroskopische Hinweise auf die unselektive Entstehung eines Phosphan-stabilisierten Dihalogendiborens erhalten werden.

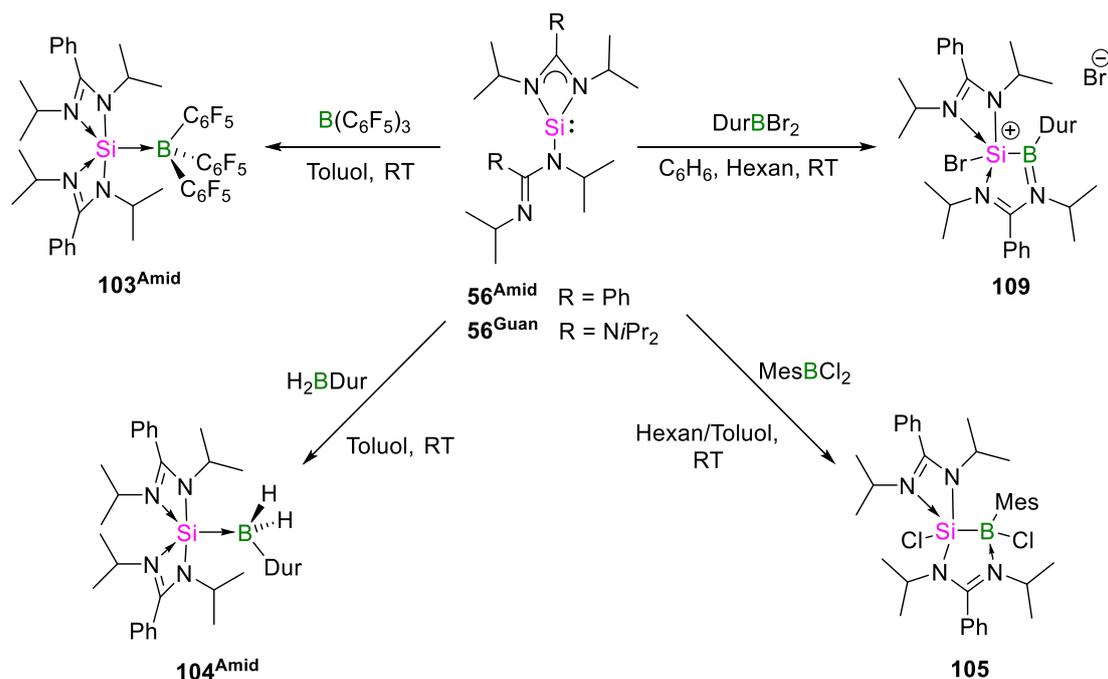
Da in der Literatur nur sehr wenige Beispiele von *cis*-konfigurierten Diborenen bekannt sind und dieses Strukturmotiv mit verbrückenden Carbenen noch nicht existiert, war es von Interesse, Boran-Addukte mit verbrückenden Carbenen zu realisieren. Die größte Herausforderung war hierbei, ein geeignetes Syntheseprotokoll für die Deprotonierung der dikationischen Imidazolium-Vorstufen zu entwickeln. Etablierte Prozeduren mit THF oder Et_2O als Lösungsmittel in Kombination mit Amid-Basen konnten durch mehrstündige Derotonierung mittels BzK in Toluol bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ersetzt werden. Dadurch war es möglich, die Addukte **97** und **98** zu isolieren und röntgendiffraktometrisch, sowie partiell NMR-spektroskopisch zu charakterisieren (Schema **86**).



Schema 86: Synthese von Methylene-verbrückten NHC-Addukten.

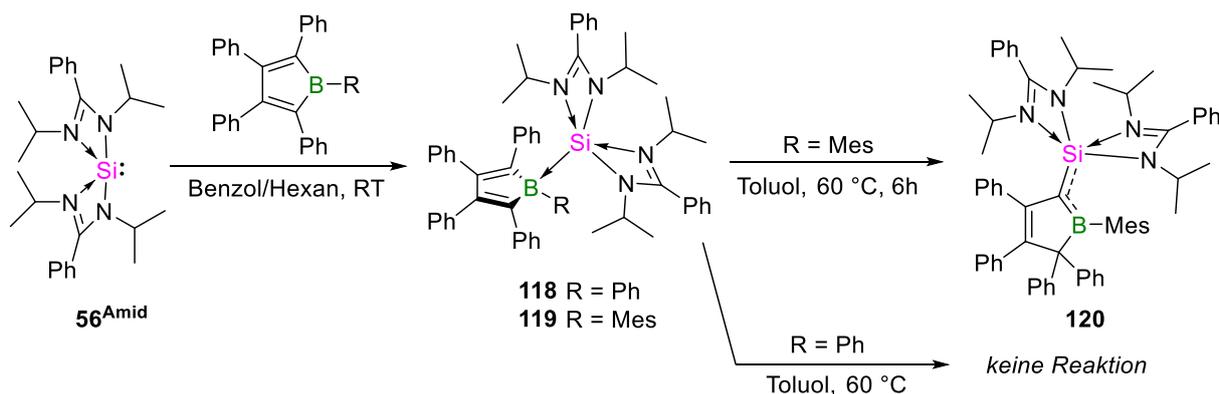
Die Reduktionsversuche zu Carben-stabilisierten *cis*-Diborenen führten zur Zersetzung der verbrückenden CH₂-Einheit und zur Generierung von BH, bzw. BH₂-Spezies, welche vermutlich über transiente, Bor-zentrierte Radikale gebildet wurden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden die elektronenreichen Bis(amidinato)- und Bis(guanidinato)silylene **56**^{Amid} und **56**^{Guan} auf deren Reaktivität gegenüber verschiedenen substituierten Mono- und Diboranen untersucht (Schema 87). Mit B(C₆F₅)₃ und DurBH₂ wurden die Lewis-Basen-Addukte **103**^{Amid} und **104**^{Amid} erhalten. Die Tatsache, dass **56**^{Guan} in Lösung nur dreifach koordiniert vorliegt, führte bei DurBH₂ zu zwei verschiedenen Produkten, was höchstwahrscheinlich auf einer konkurrierenden Koordination der Imin-Funktionalität des Guanidinat-Liganden beruht. Mit den Dihalogenboranen MesBCl₂ und DurBBr₂ konnten für **56**^{Amid} die Silaborane **105** und **109** durch oxidative Insertion des Silylens in die Bor-Halogen-Bindung isoliert werden. Hier waren zwei Auffälligkeiten zu erkennen: Im Silaboran **109** liegt der Bromid-Substituent „outer sphere“ als Bromid-Anion vor, im Silaboran **105** hingegen ist der Chlorid-Substituent borgebunden. Des Weiteren wird bei den Umsetzungen von **56**^{Guan} u.a. das unerwünschte Dihalogen-di(guanidinato)silan(IV) mittels Halogenid-Abstraktion vom Boran gebildet. Verbleibt das Silaboran **109** für mehrere Stunden in Lösung, kann ebenfalls unter Zersetzung die Bildung des Dihalogen-di(amidinato)silans(IV) beobachtet werden. Die Reduktion des Silaborans **105** mit KC₈ führte erstmals zu spektroskopischen Hinweisen auf ein neutrales, jedoch kurzlebiges Silaboran.



Schema 87: Umsetzungen der elektronenreichen Silylene 56^{Amid} und 56^{Guan} mit diversen Monoboranen.

Um einen Aufschluss darüber zu erhalten, ob die Silylene 56^{Amid} und 56^{Guan} zu Insertionsreaktionen mit Borolen neigen, wurden diese mit PPB und Mes-TPB umgesetzt (Schema 88). In beiden Fällen wurde das Lewis-Basen-Addukt gebildet, jedoch führte der erhöhte sterische Anspruch der Mesityl-Gruppe bei **119** zu einer 2,5-Phenyl-Umlagerung, wohingegen das Addukt **118** auch bei mehrtägiger thermischer Belastung stabil ist. In Kooperation mit *Dr. Oscar Jimenez-Halla* wurden quantenchemische Berechnungen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus angefertigt, wobei ein endgültiger Beweis noch aussteht.

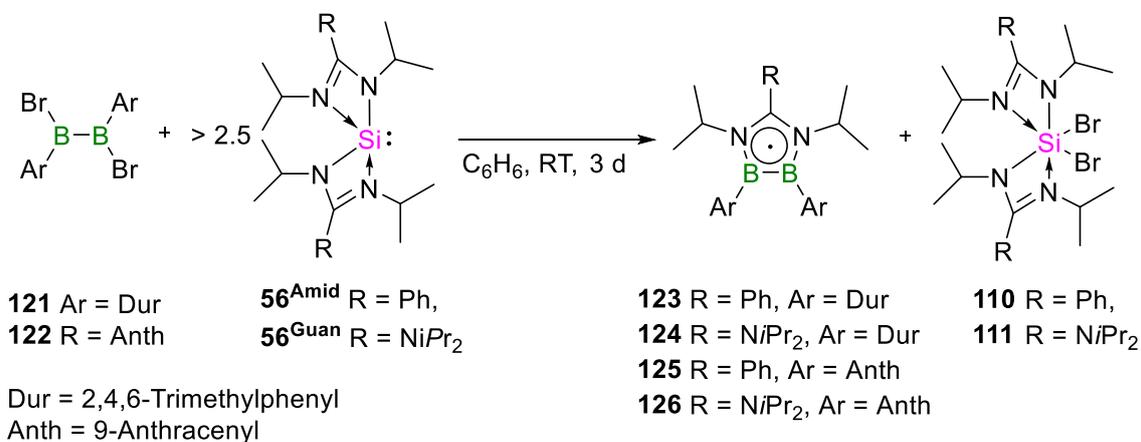


Schema 88: Synthese von Silylen-Borol Basenaddukten und 2,5-Phenyl-Umlagerung zu **120**.

Die Umsetzungen der Silylene 56^{Amid} und 56^{Guan} mit Diaryldihalogenidboranen(4) führten zu reduktivem Ligandentransfer (Schema 89). So konnten die ersten neutralen Diboran-Radikale **123-126** als Reaktionsprodukte in Ausbeuten von 22–48% isoliert werden. Hierbei wurde ein Überschuss an Silylen benötigt und die Wahl der Reaktionsbedingungen war von großer Bedeutung. Die Silylene 56^{Amid} und 56^{Guan} fungierten dabei als Ligandenüberträger auf das

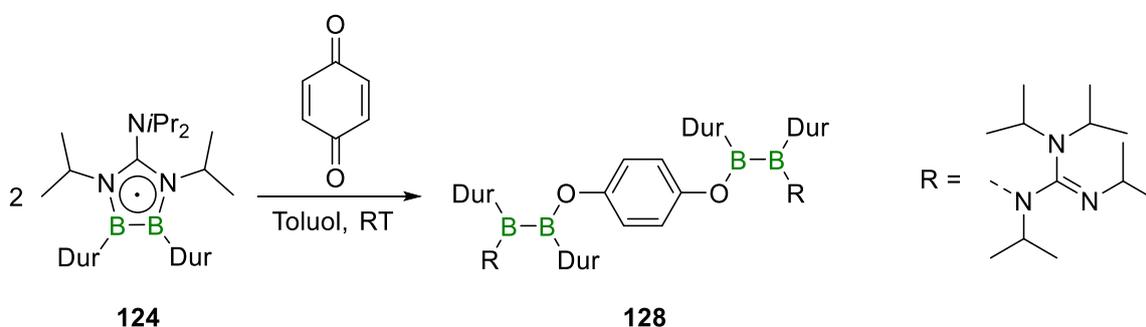
Zusammenfassung

Diboran(4) und als Reduktionsmittel. **123–126** wurden mittels ESR-Spektroskopie, Cyclovoltametrie, UV-Vis-Spektroskopie, Röntgendiffraktometrie und quantenchemischen Berechnungen untersucht. Die Radikale sind gelöst in Toluol, oder als Feststoff über mehrere Monate stabil.



Schema 89: Synthese der ersten neutralen Diboran-Radikale **123-126**.

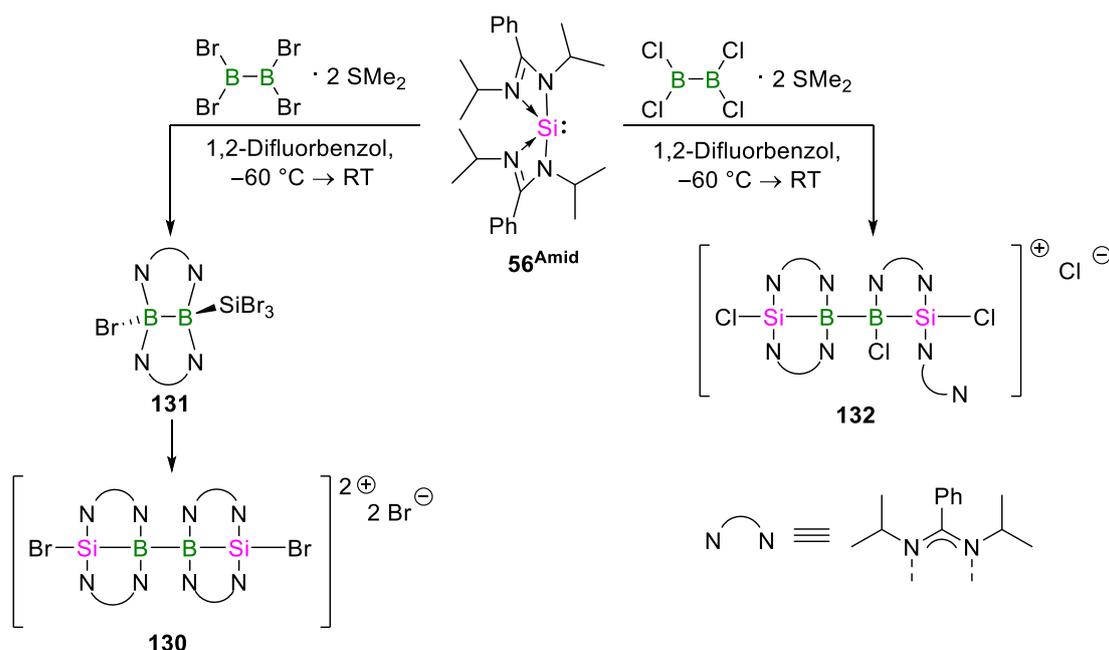
Die Tetrahalogensilane **110** und **111** konnten als Nebenprodukt nachgewiesen werden, was verdeutlicht, dass keine stöchiometrische Reaktion abläuft. Die quantenchemischen Berechnungen von *Eileen Welz* lieferten Aufschluss über die exakte elektronische Situation dieser Radikale. Demnach üben die Substituenten nur einen geringen Einfluss auf die energetische Lage der SOMOs aus, wohingegen der Einfluss auf die LUMO-Energien viel größer ausfällt. Die Unterschiede in den SOMO-LUMO-Abständen von 1.64 eV bis 3.03 eV machen sich auch in den UV-VIS-Absorptions-Spektren bemerkbar, in denen die Absorptionsmaxima u.a. diesen SOMO-LUMO-Übergängen zugeordnet werden konnten. Bei den Versuchen, aus den formal nicht-aromatischen Ringsystemen mit fünf π -Elektronen oxidativ die 4π -Antiaromaten, oder reduktiv die 6π -Aromaten zu generieren, wurde mit 1,4-Benzoquinon eine Oxidation von **124** zu **128** unter Ringöffnung nachgewiesen (Schema 90).



Schema 90: Oxidation von **124** mit 1,4-Benzoquinon zu **128**.

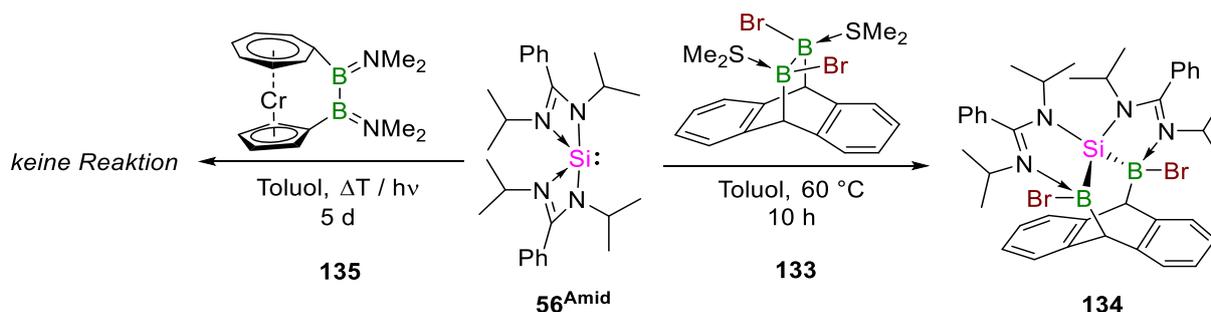
Der Versuch, die in Schema 89 gezeigte Reaktivität auf Tetrahalogenidborane(4) zu übertragen, führte zu gänzlich anderen Produkten (Schema 91). **56^{Amid}** bildet mit B₂Br₄ und B₂Cl₄ kettenartige Disiladiborane aus. Im Falle von B₂Br₄ wird die dikationische Verbindung **130** gebildet, mit B₂Cl₄

hingegen entsteht die monokationische Verbindung **132**. In beiden Fällen fand ein partieller Ligandenübertrag vom Silylen auf das Boran statt. Mittels Röntgendiffraktometrie konnte das Zwischenprodukt **131** strukturell aufgeklärt werden, welches Aufschlüsse über den Reaktionsmechanismus zur Bildung von **130** gibt. Sowohl **130** als auch **132** zeigen Unterschiede in den Lösungs-NMR im Vergleich zu der erhaltenen Festkörperstruktur, was auf ein Gleichgewicht zwischen Imin- und Halogen-Koordination hinweist. Hier sind Festkörper-NMR-Spektren für fortführende Arbeiten von großem Interesse.



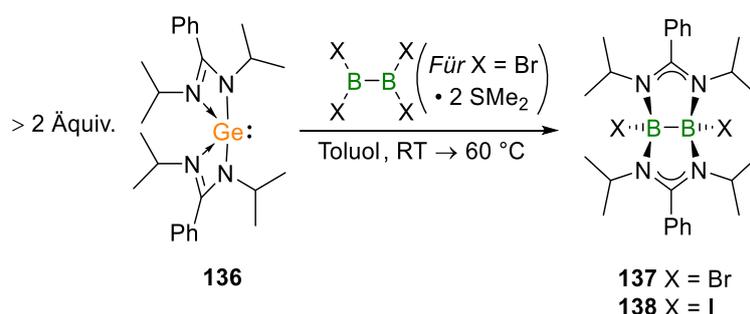
Schema 91: Synthese der Disiladiborane **130** und **132**.

Werden gespannte Diborane eingesetzt, so kann **56^{Amid}** auch in die Bor–Bor-Bindung insertieren (Schema 92). Der Mechanismus zur Bildung von **134** verläuft im ersten Schritt höchstwahrscheinlich über eine Koordination des Silylens an das sp^2 -Boratom, da diese Reaktivität mit dem ebenfalls gespannten, jedoch mesomer stabilisierten, *ansa*-[2]Boracyclopentadienyl-cycloheptatrienylchrom (**135**) nicht beobachtet wurde. Die Bildung von **134** war dahingehend überraschend, dass die Bor–Halogen-Bindung von **133** intakt blieb, wohingegen in allen anderen Reaktivitätsstudien die Insertion in diese beobachtet wurde.



Schema 92: Umsetzungen von **56^{Amid}** mit gespannten Diboranen.

Die Fähigkeit der Silylene **56^{Amid}** und **56^{Guan}**, Liganden partiell oder vollständig auf Halogen-substituierte Diborane zu transferieren, konnte auch mit einem strukturell analogen Bis(amidinato)germylen **136** erzielt werden (Schema **93**). So führte die Reaktion von **136** mit B_2Br_4 und B_2I_4 zu den bicyclischen Bis(guanidinato)dihalogenidboranen(6) **137** und **138**. Im Kontrast zu den Verbindungen **130** und **132** wurden dabei keine kettenartigen Ge–B–B–Ge Strukturmotive ausgebildet, sondern ein vollständiger Ligandentransfer vom Germylen auf das Diboran erzielt. Obwohl das Germylen wie auch die Silylene als Ligandentransfer-Reagenz fungierte, wurden keine weiteren Redox-Prozesse in Analogie zu der Bildung der Radikale **123-126** beobachtet. Bei der Reduktion von **137** konnten erste spektroskopische Hinweise auf die Entstehung eines transienten, Imin-stabilisierten Diborens erhalten werden.



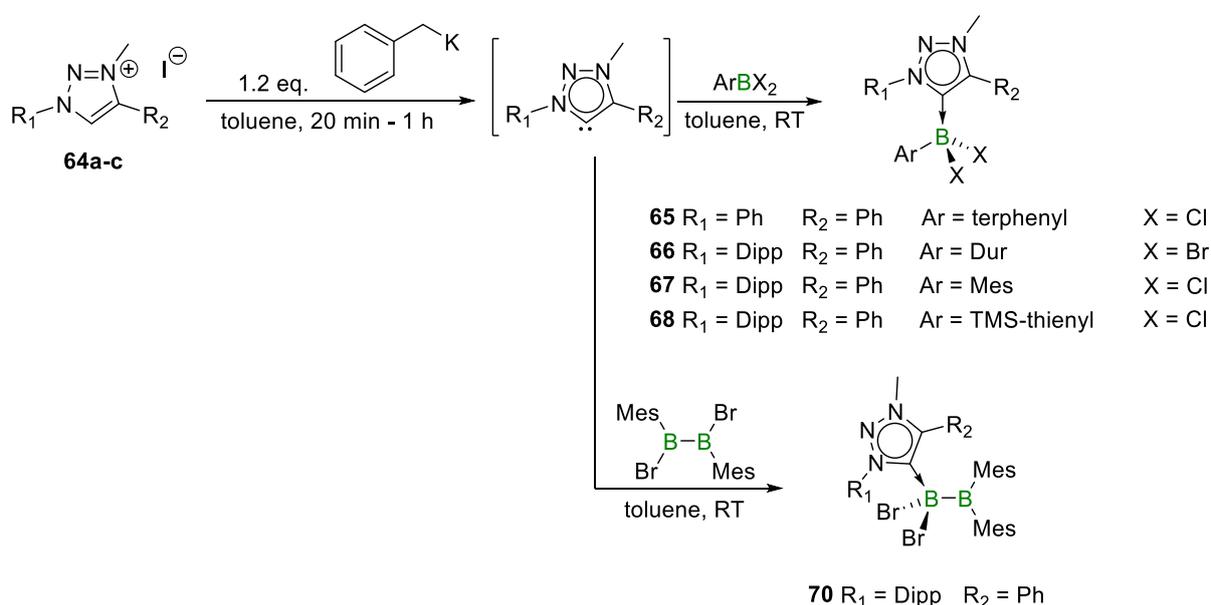
Schema **93**: Ligandentransfer vom Germylen **136** auf Tetrahalogenidborane(4).

Auch die Reaktivität gegenüber weiteren HGE-Verbindungen wurde exemplarisch untersucht. Demnach konnte das Silazin **146** aus **56^{Guan}** und Bis-(*paratolyl*)diazomethan gebildet werden (Schema **94**). Dieses wurde mittels UV-Vis-Absorptionsspektroskopie untersucht und ist – anders als Literaturverbindungen von *Filippou*, *Roesky* und *Stalke* - bei RT stabil. Weiterführend gelang mit zwei Äquivalenten von $Al(I)Cp^{3T}$ (**147**) die Umsetzung zum Dialanylsilan **148**. Die Amidinato-Liganden wurden auf je ein Aluminiumatom übertragen, wobei eine oxidative Insertion des Silylens in die Kohlenstoff–Kohlenstoff-Bindung eines Cp^{3T} -Fragments stattfand. Verbindungen **146** und **148** wurden vollständig charakterisiert.

V. Summary

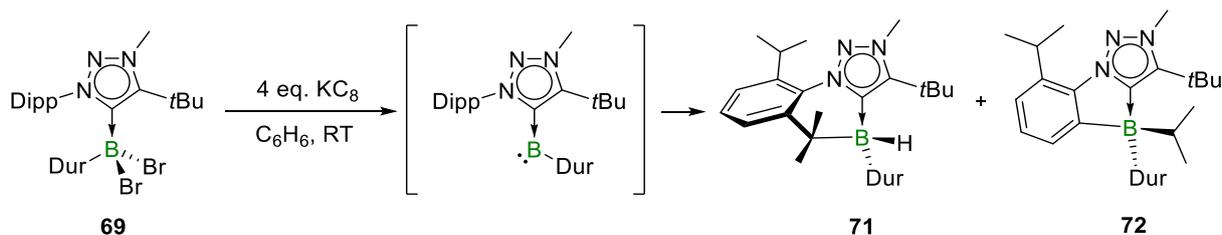
Within the scope of this work, a variety of Lewis-bases were tested for their capability to stabilize low-valent boron compounds. Thereby, novel adducts of mono- and diboranes with mesoionic carbenes, phosphines and alkyl-bridged carbenes were synthesized, characterized and their reduction behavior was tested. Furthermore, it was shown that electron-rich bis(amidinato)- and bis(guanidinato)silylenes induce a range of interesting reactions and are prone to ligand transfer as well as redox reactions.

In the case of mesoionic carbenes, an *in situ* deprotonation protocol compatible with haloboranes was developed. With this in hand, the adducts **65–69** and **70** could be synthesized and characterized (scheme 1).



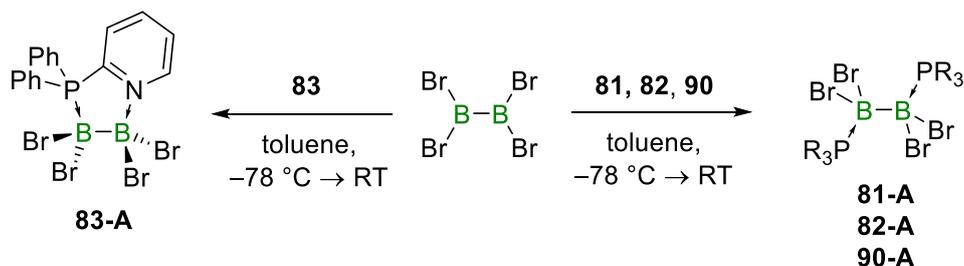
scheme 1: Synthesis of novel MIC borane adducts.

These adducts were reduced and ¹¹B-NMR-signals shifted to high field were observed. In cooperation with Dr. Merle Arrowsmith, the signals could be correlated to structures with the help of single-crystal X-ray diffraction analysis of analogous systems (**69**, scheme 2). Quantum-chemical computations by Dr. Marc-André Légaré elucidated a plausible mechanism for the reaction, which follows the generation of a transient borylene to the insertion products **71** and **72**.



scheme 2: reduction of **69** to the insertion products **71** and **72**.

Building upon previous work by Dr. Jan Mies, who provided spectroscopic evidence for phosphine-stabilized diborenes with halogen substituents, suitable phosphine bases were selected. A focus was placed on the introduction of electron-withdrawing oxo and amido substituents in order to stabilize boron-boron multiple bonds. It was possible to synthesize the bis-adducts **81-A**, **82-A** and **90-A**, as well as the adduct **83-A** with a cyclic, bidentate phosphine (scheme 3). However, employing oxo and amido substituents led to unwanted decomposition of the diborane(4) species due to ligand migration.

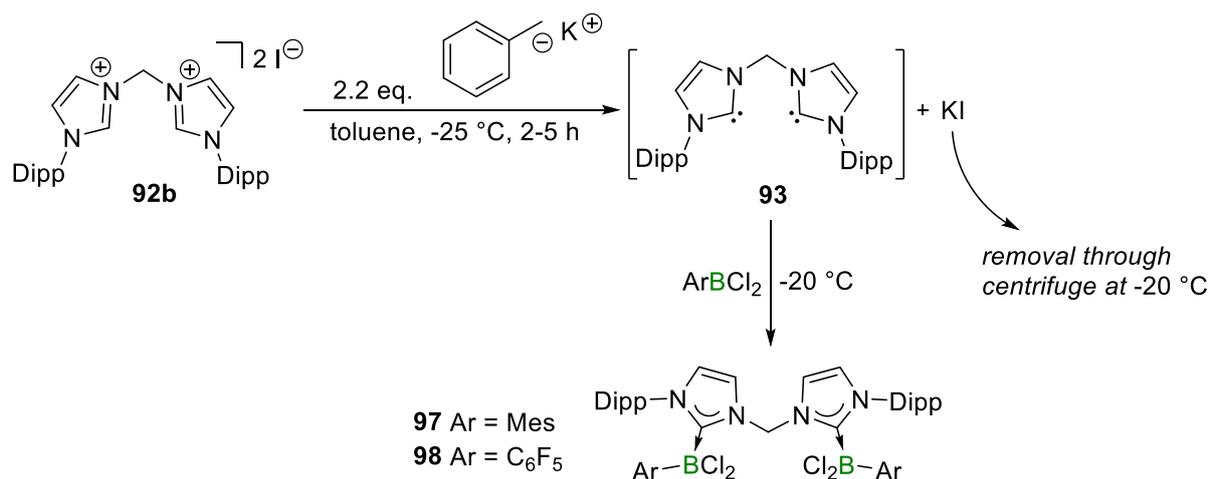


	$^{11}\text{B-NMR: } \delta[\text{ppm}] =$	$^{31}\text{P-NMR: } \delta[\text{ppm}] =$
81-A	-4.2	-2.1
82-A	-6.0	-7.4
90-A	-10	-55
83-A	3.6, -6.6	-1.9

scheme 3: Synthesis of phosphine-stabilized diboranes.

In most cases, the reduction of adducts **81-A-83-A** and **90-A** led to the complete decomposition of the diboron moiety. In the case of the reduction of **81-A** with 2.0 eq. KC_8 however, NMR spectroscopic evidence was obtained for the unselective formation of a phosphine-stabilized dihalodiborene.

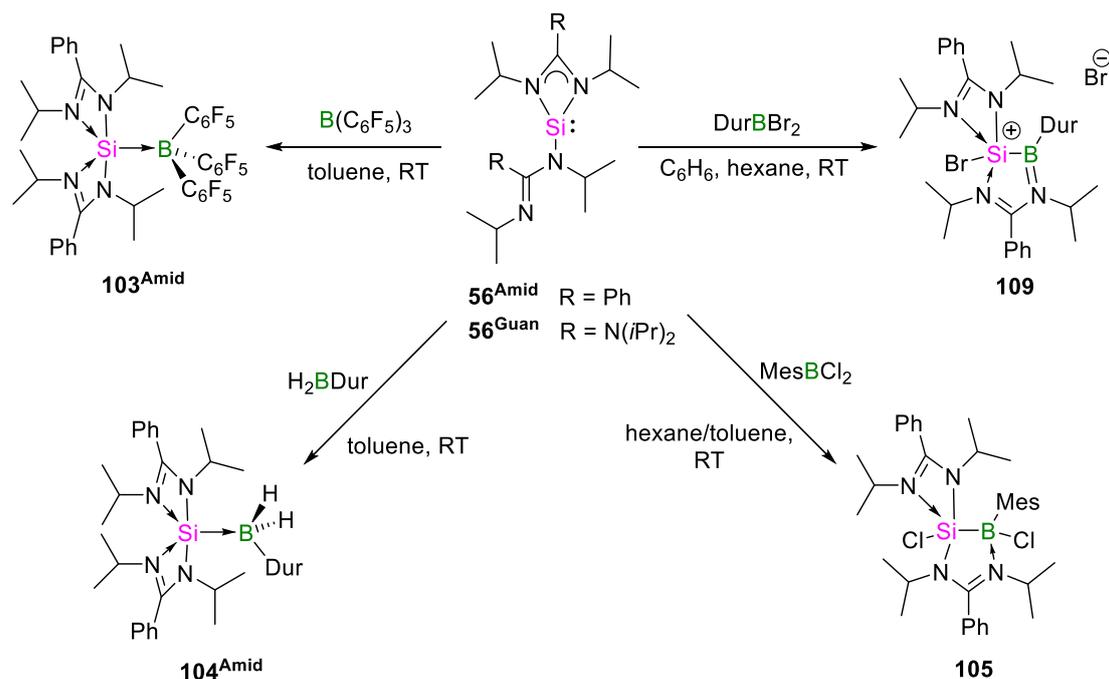
It was also of interest to synthesize adducts of haloboranes with bridging carbenes, since the structural motif of *cis*-configured diborenes is rare in the literature and has not yet been established with carbenes yet. The biggest challenge here was to realize a suitable reaction protocol for a deprotonation of the dicationic imidazolium precursors. Literature procedures involving coordinating solvents like THF or Et_2O in combination with amide bases were substituted with the use of BzK in toluene at -20°C with reaction times of several hours. With this protocol, adducts **97** and **98** were isolated and characterized by NMR spectroscopy and X-ray diffraction (scheme 4).



scheme 4: Synthesis of borane adducts with bridged carbenes.

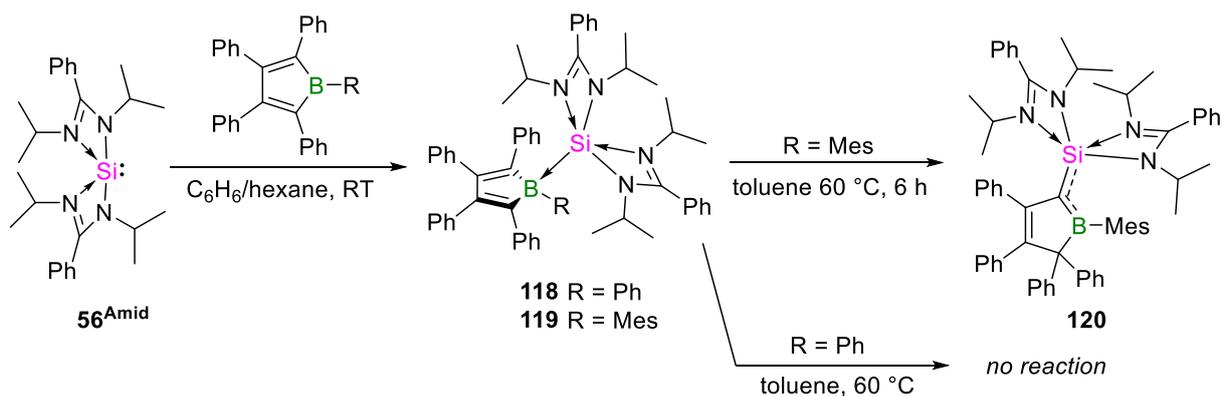
Attempts at reduction to generate carbene-stabilized *cis*-diborenes mainly led to decomposition of the bridging CH_2 unit and concomitantly the detection of BH or BH_2 species, which were likely formed through unstable, boron-centered radicals.

In the second chapter of this work, the electron-rich bis(amidinato)- and bis(guanidinato)silylenes **56^{Amid}** and **56^{Guan}** were tested for their reactivity with a range of mono- and diboranes with different substitution patterns (scheme 5). The Lewis acids $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ and DurBH_2 led to the formation of the adducts **103^{Amid}** and **104^{Amid}**. Since **56^{Guan}** is tricoordinate in solution, the competing imine functionality of the guanidinato ligand led to the formation of two different products with DurBH_2 . Regarding the two dihaloboranes MesBCl_2 and DurBBR_2 , an oxidative insertion of the silicon atom into the boron-halide bond was observed with **56^{Amid}** and silaboranes **105** and **109** were isolated. These reactions showed two major differences: The bromide substituent in **109** is “outer sphere”, whereas the chloride in silaborane **105** appears to be bound to the boron atom. Furthermore, when **56^{Guan}** is used, the formation of the unwanted dihalobis(guanidinato)silane(4) through halide abstraction from the boron atom is very fast, although with **56^{Amid}**, these dihalobis(amidinato)silane(4) byproducts only form after several hours in solution. Interestingly, the reduction of silaborane **105** with KC_8 produced spectroscopic evidence for a rare neutral silaborene, which is only short-lived.



scheme 5: Reactivity of electron-rich silylenes towards a variety of monoboranes.

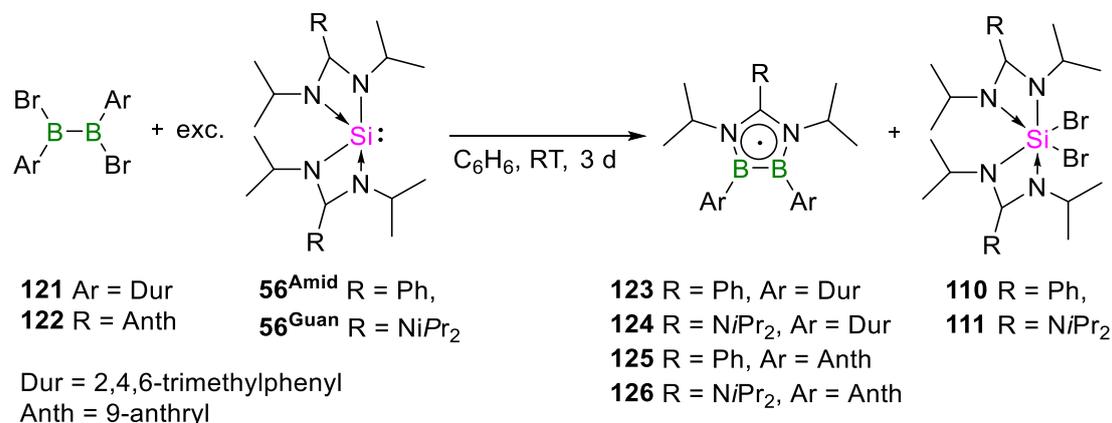
To determine if the silylenes 56^{Amid} and 56^{Guan} are prone to undergo insertions into borole rings, they were reacted with PPB and Mes-TPB (scheme 6). In both cases the corresponding Lewis adducts were formed. However, the larger steric influence of the mesityl group in 119 induced a 2,5-phenyl-shift to form 120 , while adduct 118 is stable even after heating to 60 °C for several days. In cooperation with Dr. Oscar Jimenez-Halla, quantum-chemical calculations were performed. These partially elucidated the reaction mechanism, but definitive proof is still needed.



scheme 6: Synthesis of silylene-borole adducts and 2,5-phenyl-shift to 120 .

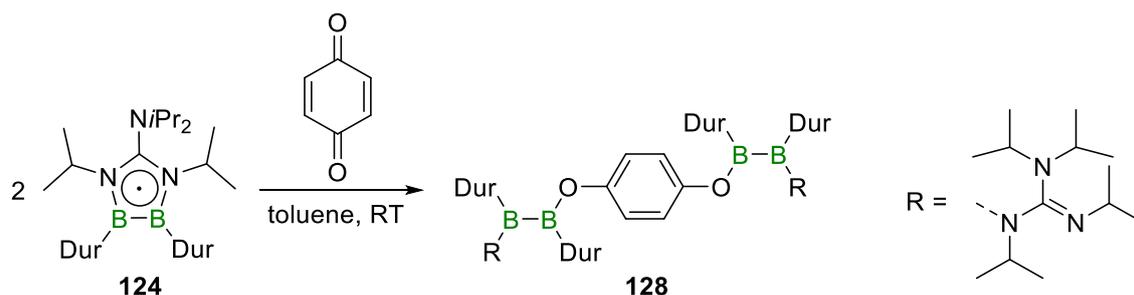
Upon reaction of silylenes 56^{Amid} and 56^{Guan} with diaryldihalodiboranes(4), a reductive ligand-transfer was observed (scheme 7). This led to the isolation of the first neutral diborane radicals 123 - 126 in yields of 22-48%. An excess of silylene was needed for the formation and control of the reaction conditions is very important. 56^{Amid} and 56^{Guan} transferred their ligands onto the diborane(4) unit and additionally acted as reducing agents. 123 - 126 were characterized by EPR spectroscopy,

cyclic voltammetry, UV vis spectroscopy, X-ray diffraction and quantum-chemical calculations. The radicals are stable in toluene-solutions as well as in the solid state over several months.



scheme 7: Synthesis of the first neutral diborane radicals.

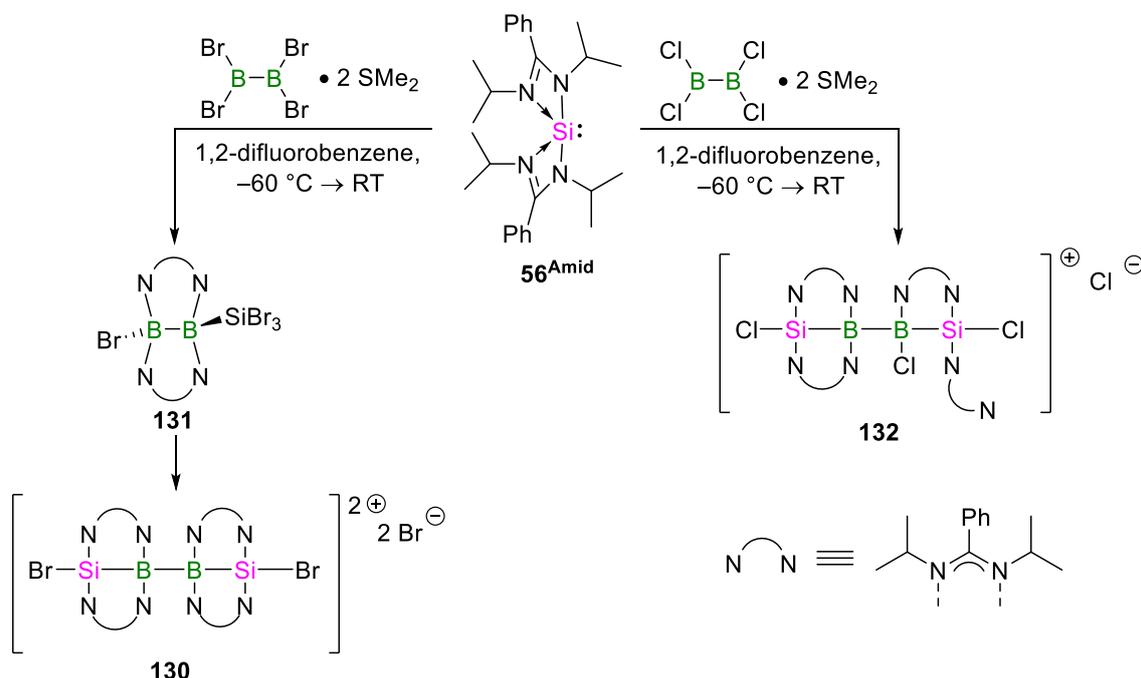
The tetrahalosilanes **110** and **111** were identified as byproducts in these reactions, which further indicates a non-stoichiometric reaction. Quantum-chemical calculations from Eileen Welz allowed us to gain insight into the exact electronic situation in these radicals. According to these calculations, the substituents have only a small influence on the energy level of the SOMOs, whereas their influence on the LUMOs is much larger. Differences in the SOMO-LUMO gaps of 1.64 eV to 3.03 eV are apparent from their UV-vis absorption spectra, where it was possible to correlate the absorption maxima to SOMO-LUMO transitions. During experiments to oxidize or reduce these formally non-aromatic 5 π -electron systems to the 4 π antiaromatic or 6 π aromatic systems, respectively, an oxidation of **124** with 1,4-benzoquinone led to **128** with ring opening (scheme 8).



scheme 8: Oxidation of **124** with 1,4-benzoquinone to **128**.

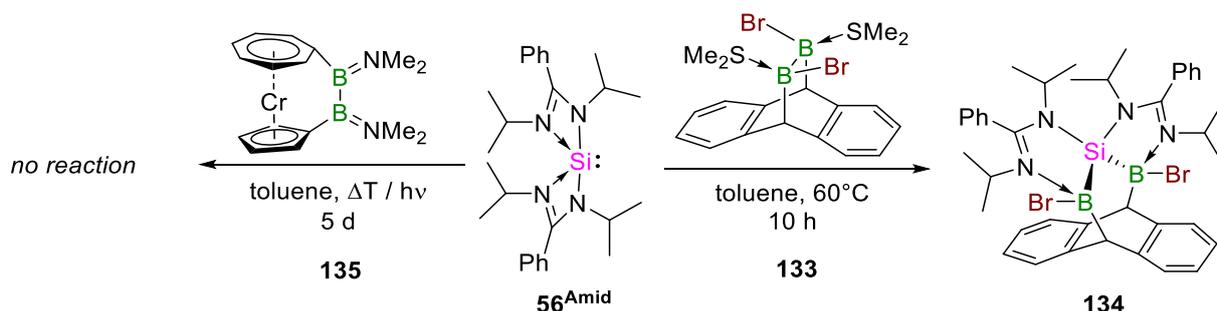
The attempt to extend the reactivity displayed in scheme 7 to tetrahalodiboranes(4) led to the isolation of very different products (scheme 9). In the case of **56^{Amid}**, chain-like disiladiboranes **130** and **132** were formed with B₂Br₄ and B₂Cl₄. B₂Br₄ yielded the dicationic disiladiborane **130**, whereas B₂Cl₄ yielded the monocationic compound **132** instead. In both cases, a partial ligand transfer from the silylene onto the diborane occurred. With the help of X-ray diffraction analysis of the intermediate **131**, insights into the reaction mechanism of the formation of **130** were gained. The solution NMR spectral features of **130** and **132** show significant differences from those expected from their solid-

state structures, indicating a possible equilibrium between imine- and halogen-coordination. For further work, solid-state NMR-analysis would be of great interest.



scheme 9: Synthesis of the disiladiboranes **130** and **132**.

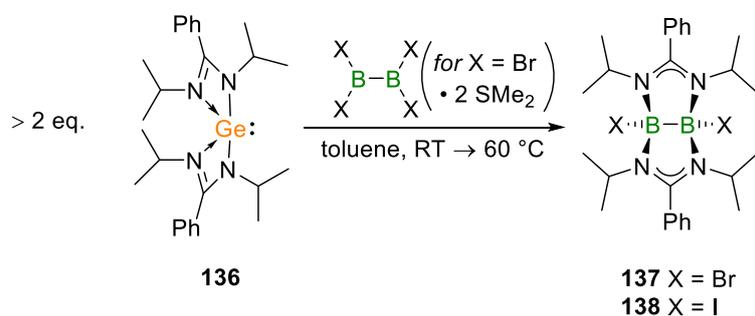
When strained diboranes were used, **56^{Amid}** was found to insert into the boron-boron bond (scheme **10**). Mechanistically the first step is likely a coordination of the silylene to the sp^2 boron atom, since no reaction was observed with the strained, but mesomerically shielded, *ansa*-[2]boracyclopentadienylcycloheptatrienyl chromium (**135**). The formation of **134** was surprising since in every other reaction with haloboranes, an insertion of the silylene into the boron-halide bond was observed. Here, these bonds in **133** stay intact.



scheme 10: Reactivity of **56^{Amid}** with strained diboranes.

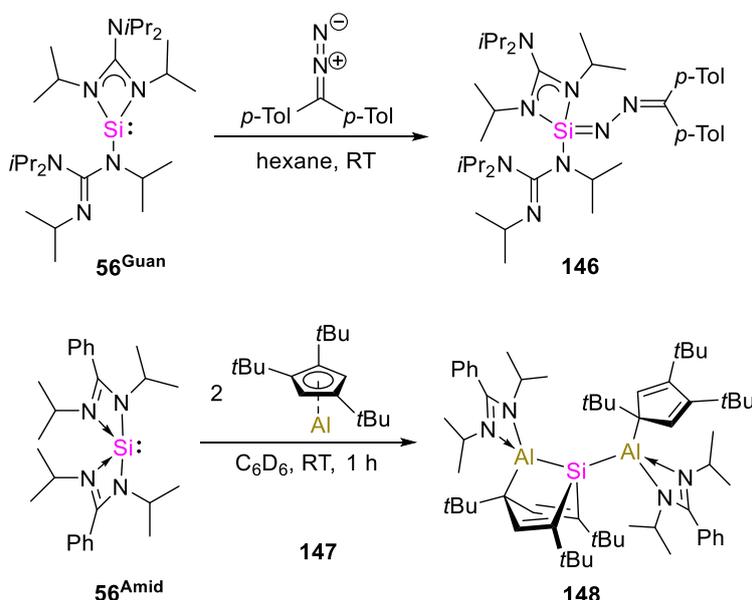
Based on the ligand-transfer properties of silylenes **56^{Amid}** and **56^{Guan}**, it was investigated if structural analogous germynes can induce a similar reactivity. The reaction of **136** with B_2Br_4 and B_2Cl_4 yielded the bicyclic bis(guanidinato)dihalodiboranes(6) **137** and **138** (scheme **11**). These results stand in contrast to the reactivity of **56^{Amid}** with B_2Br_4 and B_2Cl_4 , as no Ge-B-B-Ge motif was formed; instead, a complete ligand transfer from the germylene onto the diboranes was

achieved. Furthermore, no additional redox process similar to the formation of radicals **123-126** was observed. The reduction of compound **137** yielded spectroscopic evidence for the generation of a transient, imine-stabilized diborene.



scheme 11: Ligand transfer from **136** onto tetrahalodiboranes to form **137** and **138**.

In the scope of this work, the reactivity of silylenes towards additional main-group element compounds was also tested (scheme 12). Firstly, this led to the isolation of a silazine **146** from the reaction of **56^{Guan}** with bis(*p*-tolyl)diazomethane. The silazine **146** was fully characterized and investigated through UV-vis absorption spectroscopy. In contrast to literature-known compounds from Filippou, Roesky and Stalke, this compound is stable at RT. Secondly, the reaction of two equivalents of $Al(I)Cp^{3T}$ (**147**) with **56^{Amid}** led to the formation of dialanylsilane **148**. Here, each amidinato ligand was completely transferred onto a aluminium atom, while an oxidative insertion of the silylene into a carbon-carbon bond of a Cp^{3T} fragment took place. Compounds **146** and **148** were fully characterized.



scheme 12: Synthesis of the silazine **146** as well as the dialanylsilane **148**.

VI. Experimentalteil

1. Allgemeine Arbeitstechniken

Aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit der Verbindungen wurden sämtliche Arbeiten, wenn nicht anders angegeben, unter trockener Argonatmosphäre (Argon 5.0) unter Verwendung der gängigen Schlenktechniken oder in Gloveboxen der Firma *MBraun* bzw. *Inert* durchgeführt.

Alle verwendeten **Lösungsmittel** wurden über geeigneten Trocknungsmitteln unter Argonatmosphäre getrocknet (Benzol und Toluol über Natrium, Hexan und Pentan über NaK_{2,8}-Legierung, DCM über P₂O₅, Et₂O und THF über Na/Benzophenon bzw. K/Benzophenon, MeOH über Magnesium), anschließend destilliert und über Molekularsieb unter Argon gelagert. **Deuterierte Lösungsmittel** wurden durch drei „Freeze-Pump-Thaw“-Zyklen entgast, über Molekularsieb getrocknet und unter Argon gelagert.

2. Analytische Methoden

Alle **NMR-spektroskopischen Messungen** wurden entweder auf einem Bruker Avance 400-Spektrometer (¹H: 400.1 MHz, ¹¹B: 128.4 MHz, ¹³C{¹H}: 100.6 MHz,) oder Avance I 500 Spektrometer (¹H: 500.1 MHz, ¹¹B: 160.4 MHz, ¹³C{¹H}: 125.8 MHz, ¹⁵N: 50.7 MHz, ²⁹Si: 99.4 MHz, ³¹P{¹H}: 202.5 MHz) durchgeführt. Die ¹H-, ¹³C{¹H}- und ²⁹Si-NMR Spektren wurden bezüglich externem Trimethylsilan *via* Restprotonen im Solvens (¹H) oder dem Solvens selbst (¹³C{¹H}) kalibriert. Die ¹¹B-NMR-Spektren wurden bezüglich externem BF₃·OEt₂, ³¹P{¹H}-NMR-Spektren bezüglich 85% H₃PO₄ kalibriert. Alle dokumentierten ¹⁵N-NMR- Verschiebungen wurden durch ¹⁵N–¹H-HMBC Korrelationsexperimente bestimmt und bezüglich MeNO₂ referenziert.

Die **Verbrennungsanalysen** (C, H, N, S) wurden mit einem *Vario Micro Cube* der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH* gemessen.

Die Bestimmungen einer **hochauflösenden Masse** wurde an einem HRMS-Gerät „*Exactive Plus*“ mit Orbitrap-Detektor von *Thermo-Scientific* durchgeführt. Als Ionenquelle fungierte eine LIFDI 700 Einheit der Firma *Linden CMS*.

UV/Vis-Messungen wurden unter Schutzgasatmosphäre (Argon) in einer Glovebox in Quarzglasküvetten (10 mm) an einem *JASCO-V660* Spektrometer aufgenommen.

IR-Spektren wurden mit einem *Bruker* Alpha Spektrometer mit Diamantkristall und Einzelreflektion ATR-System aufgenommen.

Cyclovoltammetrische Messungen wurden an einem *Gamry Instruments Reference 600* Potentiostaten durchgeführt. Hierfür wurde ein Standard-Dreielektroden Aufbau genutzt, welcher eine Platin-Arbeits Elektrode, einen Platindraht als Gegenelektrode sowie einen Silberdraht, welcher durch eine Vycor-Membran getrennt wird und als Referenzelektrode dient, verwendet. Als

interner Standard zur Referenzierung des gemessenen Potentials wurde das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar benutzt und Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat ($[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, 0.1 M) fungierte als Leitsalz. Die Cyclovoltammogramme wurden qualitativ aufgenommen, d. h. eine genaue Einwaage der gemessenen Substanz erfolgte hierbei nicht.

ESR-Spektren wurden an einem *ELEXSYS E580 CW/FT* Spektrometer der Firma *Bruker* aufgenommen.

Die **Kristalldaten** wurden entweder mit einem *Bruker Apex II* Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und einem Mehrspiegelmonochromator oder mithilfe eines *Bruker D8-QUEST* Diffraktometers mit CCD-Flächendetektor und Mehrspiegelmonochromator unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$) gesammelt. Die jeweiligen Molekülstrukturen im Festkörper wurden mittels intrinsischer Phasenmethoden (*ShelXT*) gelöst, mit dem *ShelXL-Software-Paket* verfeinert und durch Fouriertechniken erweitert. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden idealisierten Positionen zugewiesen oder, wenn möglich, direkt gefunden. Die in den Veröffentlichungen verwendeten kristallographischen Daten wurden bei dem *Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC)* hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx> abrufbar. Die Abbildungen der Festkörperstrukturen wurden mit der *Pov-Ray-Software* erstellt. Wichtige Daten und Parameter sowie CCDC-Nummern der veröffentlichten Verbindungen können den Tabellen in Kap. **VII** entnommen werden.

3. Ausgangsverbindungen

BBr_3 wurde käuflich erworben, zur Reinigung über Quecksilber gerührt und anschließend im statischen Vakuum umkondensiert.

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift oder in Anlehnung an diese dargestellt:

B_2Br_4 ,¹⁶⁰ $\text{B}_2\text{Br}_4 \cdot 2\text{SMe}_2$,¹⁶¹ B_2Cl_4 ,¹⁶¹ $\text{B}_2\text{Br}_2\text{Dur}_2$,^{142, 162} $\text{B}_2\text{Br}_2\text{Mes}_2$,^{142, 162} MesBCl_2 , BzK ,¹⁶³ **64a**,¹⁰⁷ **64b**,¹⁰⁷ **64c**,¹⁰⁷ **83**,¹⁶⁴ **84**,¹⁶⁴ **89**,¹⁶⁵ **92a**,¹⁶⁶ **92b**,¹²⁷

PCy_3 (**81**) und $\text{PMe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (**90**) wurden nach einer von *Dr. Justin Wolf* erarbeiteten Synthesevorschrift hergestellt, B_2F_4 nach einer von *Jonas Müssig* erarbeiteten Vorschrift.

$\text{P}(\text{NIMes})\text{Pr}_2$ (**85**) und $\text{P}(\text{NB}i\text{Pr})_3$ (**86**) wurden uns freundlicherweise von der Arbeitsgruppe um *Dielmann* zur Verfügung gestellt.

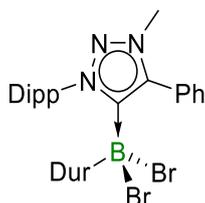
Folgende Verbindungen wurden freundlicherweise von Mitgliedern des Arbeitskreises oder des Institutes für Anorganische Chemie zur Verfügung gestellt: KC_8 , DurBBr_2 , $\text{B}_2\text{Br}_2\text{Anth}_2$, B_2I_4 , $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, Mes_2BF , EindBF_2 , DurBH_2 , Th^*BCl_2 , Terphenyl BCl_2 , $[\text{C}_7\text{H}_7]\text{BAR}^{\text{F}_4}$, 1-Dipp-Imidazol, 1-isoPropyl-4,5-Dimethylimidazol, (*p*-Tol) $_2\text{DAM}$, $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{BCl}_2$, PPB, Mes-TPB, Kalium (2,4-Bis(trifluormethyl)phenyl-trifluorborat), Cp^3Al (**147**), **133**, **136**.

Alle hier nicht aufgeführten Chemikalien wurden käuflich erworben und in der gegebenen Qualität eingesetzt.

4. Synthesen

Allgemeine Synthesevorschrift für MIC-Boranaddukte

Zu dem Iodo-Salz des protonierten MIC **64a-c** (1 äquiv.) und BzK (1.2 äquiv.) wurde Toluol (3–10 ml) gegeben und die Suspension für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die dunkle Suspension wurde über eine Filterpipette auf eine Lösung des Borans in Hexan filtriert. Das jeweilige Addukt kristallisierte aus dieser Toluol/Hexan-Mischung bei RT oder $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ als farbloser Feststoff über Nacht aus.



Synthese von **66**:

64b (250 mg, 0.558 mmol), BzK (88.0 mg, 0.676 mmol), DurBBr₂ (170 mg, 0.560 mmol).

Geeignete Einkristalle von **66** für die Einkristallstrukturanalyse wurden durch Überschichten einer gesättigten Toluollösung mit Pentan bei RT erhalten.

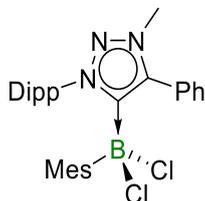
Ausbeute: 178 mg (0.286 mmol, 52%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes.

¹¹B-NMR (160.4 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.50.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 7.51 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1H, *p*-CH_{Dipp}), 7.42 (d, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 2H, *o*-CH_{Ph}), 7.18 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 2H, *m*-CH_{Ph}), 7.11 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 2H, *m*-CH_{Dipp}), 7.05 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1H, *p*-CH_{Ph}), 6.21 (s, 1H, CH_{Dur}), 4.05 (s, 3H, NCH₃), 2.71 (sept, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 2.06 (s, 6H, CH₃-Dur), 1.77 (s, 6H, CH₃-Dur), 1.34 (d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.07 (d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 146.4 (NC_{Dipp}), 142.5 (NC_{Ph}), 141.7 (BC_{q-Dur}), 136.2 (C_{q-Dur}), 133.7 (C_{q-Dipp}), 132.5 (C_{q-Dur}), 131.7 (CH_{Dipp}), 130.2 (CH_{Dur}), 128.3 (C_{q-Ph}), 127.4 (CH_{Ph}), 124.3 (CH_{Ph}), 124.1 (CH_{Dipp}), 38.4 (NCH₃), 29.3 (CH(CH₃)₂), 26.0 (CH(CH₃)₂), 22.3 (CH(CH₃)₂), 22.1 (*o*-CH₃-Dur), 19.8 (*m*-CH₃-Dur),
Das Signal des Carben-Kohlenstoff-Nucleus konnte nicht detektiert werden.

Elementaranalyse für $C_{31}H_{38}BBr_2N_3$ (623.28 g/mol): gefunden (berechnet) [%]: C 59.64 (59.74), H 6.18 (6.15), N 6.80 (6.74).



Synthese von **67**:

64b (100 mg, 0.224 mmol), BzK (34.0 mg, 0.261 mmol), MesBCl₂ (45.0 mg, 0.224 mmol).

Geeignete Einkristalle von **67** für die Einkristallstrukturanalyse wurden durch Überschichten einer gesättigten Toluollösung mit Pentan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten.

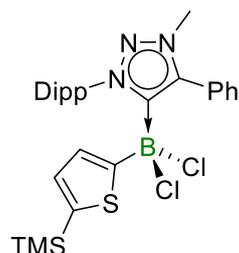
Ausbeute: 91 mg (0.17 mmol, 73%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes.

¹¹B-NMR (160.4 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 2.15.

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 7.59 (t, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 1H, *p*-CH_{Dipp}), 7.37 (d, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 2H, *m*-CH_{Dipp}), 7.26 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.18 (m, 2H, CH_{Ph}), 6.28 (s, 2H, CH_{Mes}), 4.00 (s, 3H, NCH₃), 2.69 (sept, $^3J_{H,H} = 6.8$, 2H, CH(CH₃)₂), 2.23 (s, 6H, CH₃-Mes), 1.99 (s, 3H, CH₃-Mes), 1.39 (d, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.15 (d, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂)

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 155.8 (br, NC_q-Ph), 146.5 (NC_q-Dipp), 142.3 (*i*-C_q-Ph), 140.8 (C_q-Mes), 139.3 (br, BC_q-Mes), 138.0 (C_q-Mes), 134.6 (C_q-Dipp), 134.0 (C_q-Dipp), 131.4 (*p*-CH_{Dipp}), 129.7 (CH_{Ph}), 129.6 (CH_{Ph}), 129.2 (C_q-Mes), 128.2 (C_q-Ph), 127.7 (CH_{Mes}), 123.6 (*m*-CH_{Dipp}), 129.2 (CH_{Mes}), 37.8 (NCH₃), 29.4 (CH(CH₃)₂), 25.9 (CH(CH₃)₂), 25.5 (CH₃-Mes), 21.8 (CH(CH₃)₂), 20.1 (CH₃-Mes). *Das Signal des Carben-Kohlenstoff-Nucleus konnte nicht detektiert werden.*

Elementaranalyse für $C_{30}H_{36}BCl_2N_3$ (520.35 g/mol): gefunden (berechnet) [%]: C 69.89 (69.25), H 7.21 (6.97), N 7.18 (8.08).



Synthese von **68**:

64b (100 mg, 0.224 mmol), BzK (34.0 mg, 0.261 mmol), Th*BCl₂ (53.0 mg, 0.224 mmol).

Geeignete Einkristalle von **68** für die Einkristallstrukturanalyse wurden durch Überschichten einer gesättigten Toluollösung mit Pentan bei -30 °C erhalten.

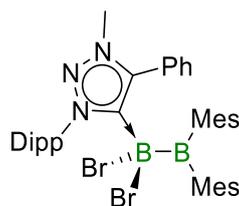
Ausbeute: 66.0 mg (0.12 mmol, 50%) eines fahlgelben, kristallinen Feststoffes.

¹¹B-NMR (160.4 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 0.19.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 7.29 (t, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, 1H, *p*-Dipp-*H*), 7.14 (d, ³J_{H,H} = 3.2 Hz, 2H, SCHCH), 7.13 (d, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, 2H, *m*-Dipp-*H*), 7.00 (tt, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.9 Hz, 1H, *p*-Dipp-*H*), 6.96-6.90 (m, 4H, *o/m*-Ph-*H*), 6.87 (d, ³J_{H,H} = 3.2 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.2 Hz, 1H, SCH), 2.79 (sept, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 2.73 (s, 3H, NCH₃), 1.57 (d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.14 (d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 0.29 (s, 9H, Si(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 159.1 (br, NC_{q-Ph}), 155.8 (br, BC_{q-Th}), 146.3 (CC_{q-Ph}), 145.2 (NC_{q-Dipp}), 140.3 (CH_{Ph}), 134.9 (CH_{Dipp}), 134.6 (CH_{Th}), 133.0 (CH_{Th}), 132.1 (CH_{Dipp}), 131.2 (CH_{Ph}), 130.3 (CH_{Ph}), 125.6 (CH_{Th}), 124.4 (CH_{Dipp}), 36.5 (NCH₃), 30.0 (CH(CH₃)₂), 26.0 (CH(CH₃)₂), 23.2 (CH(CH₃)₂), 0.75 (Si(CH₃)₃). *Das Signal des Carben-Kohlenstoff-Nucleus konnte nicht detektiert werden.*

Elementaranalyse für C₂₈H₃₆BCl₂N₃SSi (556.47 g/mol): gefunden (berechnet) [%]: C 61.15 (60.44), H 6.57 (6.52), N 7.33 (7.55) S 5.09 (5.76).



Synthese von **70**:

64b (100 mg, 0.224 mmol), BzK (34.0 mg, 0.261 mmol), B₂Br₂Mes₂ (94 mg, 0.24 mmol).

Geeignete Einkristalle von **70** für die Einkristallstrukturanalyse wurden durch Überschichten einer gesättigten Toluollösung mit Pentan bei -30 °C erhalten.

Ausbeute: 78 mg (0.11 mmol, 44%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes.

¹¹B-NMR (160.4 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = -4.9 (sp³-B), 86.6 (br, sp²-B).

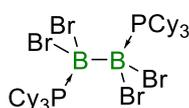
¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 7.56 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1H, *p*-CH_{Dipp}), 7.38 (m, 1H, *p*-CH_{Ph}), 7.32 (d, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 2H, *p*-CH_{Ph}), 7.24 (m, 4H, *o/m*-CH_{Ph}), 6.55 (s, 4H, *m*-CH_{Mes}), 3.91 (s, 3H, NCH₃), 2.72 (br sept, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 2.20 (s, 6H, *p*-Mes-CH₃), 2.01 (br s, 12H, *o*-Mes-CH₃), 1.34 (d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.06 (d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 154.3 (br, NC_qPh), 146.8 (NC_q-Dipp), 146.3 (br, BC_q-Mes), 142.8 (C_q-Ph), 139.2 (C_q-Mes), 136.4 (C_q-Mes), 135.0 (C_q-Dipp), 131.6 (CH_{Dipp}), 130.6 (CH_{Ph}), 129.8 (CH_{Ph}), 129.3 (CH_{Ph}), 128.4 (CH_{Mes}), 124.1 (CH_{Dipp}), 38.3 (NCH₃), 29.9 (CH(CH₃)₂), 26.5 (*o*-Mes-CH₃), 26.0 (CH(CH₃)₂), 22.3 (CH(CH₃)₂), 21.0 (*p*-Mes-CH₃). *Das Signal des Carben-Kohlenstoff-Nucleus konnte nicht detektiert werden.*

Elementaranalyse für C₃₉H₄₇B₂Br₂N₃ (824.18 g/mol): gefunden (berechnet) [%]: C 58.41 (58.29), H 5.33 (5.99), N 5.37 (5.10).

Allgemeine Synthesevorschrift für L₂-B₂Br₄-Phosphanaddukte

Eine auf -78 °C gekühlte Lösung von B₂Br₄ in Hexan wurde unter Rühren tropfenweise zu einer Lösung bzw. Suspension des jeweiligen Phosphans in Toluol bei -78 °C gegeben. Die entstandene Suspension wurde 1 h bei -78 °C gerührt und über eine Dauer von 3-5 h unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit kaltem Hexan gewaschen. Nach Trocknen des Feststoffes unter Vakuum wurde dieser isoliert. Die Addukte wurden ohne weitere Aufarbeitung umgesetzt.



Synthese von **81-A**:

PCy₃ (**81**, 200 mg, 71 μmol), B₂Br₄ (81 mg, 24 μmol)

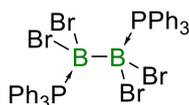
Ausbeute: 171 mg, 19 μmol, 80% eines farblosen Feststoffes.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = -4.2.

³¹P-NMR (202.5 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = -2.1 (br)

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 3.03 (br s, 1H, PCH), 2.52 (d, ³J_{H-H} = 12.4 Hz, 2H, CH₂), 1.86 (vq, ³J_{H-H} = 12.4 Hz, 2H, CH₂), 1.76 (br s, 1H, CH₂), 1.73 (br s, 1H, CH₂), 1.59 (br d, ³J_{H-H} = 11.6 Hz, 1H, CH₂), 1.34–1.14 (m, 3H, CH₂)

Elementaranalyse für C₃₆H₆₆B₂Br₄P₂ (902.11 g/mol): gefunden (berechnet) [%]: C 49.15 (47.93), H 7.63 (7.37).



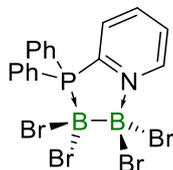
Synthese von **82-A**:

PPh₃ (**82**, 500 mg, 1.90 mmol), B₂Br₄ (324 mg, 0.95 mmol)

Ausbeute: 720 mg, 83 μmol, 54% eines farblosen Feststoffes.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.4 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = -6.0.

$^{31}\text{P-NMR}$ (202.5 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = -7.4.



Synthese von **83-A**:

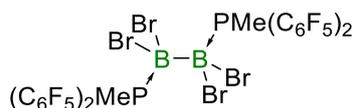
PPh_2Py (**83**, 630 mg, 2.39 mmol), B_2Br_4 (817 mg, 2.39 mmol)

Ausbeute: 540 mg, 0.89 mmol, 37% eines farblosen Feststoffes.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 3.6 (br, NBBr_2), -6.6 (br, PBBR_2).

$^{31}\text{P-NMR}$ (202.5 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -1.9 (br).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 8.51 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.6$ Hz, 1H, CH_{Py}), 7.51 (m, 4H, o-CH_{Ph}), 7.13–7.04 (m, 7H, $\text{m/p-CH}_{\text{Ph}} + \text{CH}_{\text{Py}}$), 6.91 (br t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, 1H, CH_{Py}), 6.56 (br dd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 4.8$ Hz, 1H, CH_{Py}).



Synthese von **90-A**:

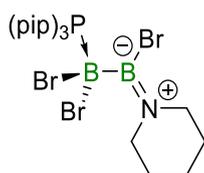
$\text{PMe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (**90**, 100 mg, 0.26 mmol), B_2Br_4 (45 mg, 0.13 mmol)

Ausbeute: 80 mg, 72.7 μmol , 55% eines farblosen Feststoffes.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.4 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = -10.

$^{31}\text{P-NMR}$ (202.5 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = -55 (br)

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 1.74 (s, 3H, PCH_3)



Synthese von **91**:

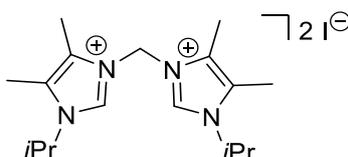
$P(\text{pip})_3$ (**89**, 200 mg, 71 μmol), B_2Br_4 (120 mg, 35 μmol)

Ausbeute: 140 mg, 22 μmol , 64% eines farblosen Feststoffes.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 36.3 (PB), -6.5 (NB).

$^{31}\text{P-NMR}$ (202.5 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 57 (br).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 3.75 (br s, 1H, B-pip- CH_2), 3.58 (br t, $^3J_{H-H}$ = 5.1 Hz, 1H, B-pip- CH_2), 3.18 (m, 8H, B-pip- CH_2), 3.07 (m, 6H, P-pip- CH_2), 1.64–1.53 (m, 24H, P-pip- CH_2).



Synthese von **92c**:

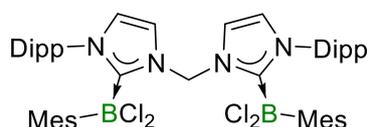
1-isoPropyl-4,5-Dimethylimidazol (3.00 g, 21.7 mmol) und CH_2I_2 (0.88 ml, 11 mmol) wurden mit 25 ml THF versetzt und 5 d unter Reflux erhitzt. Die überstehende, farblose Lösung wurde abdekantiert und das gelbe Öl mit 15 ml Et_2O und 15 ml Hexan gewaschen. Anschließend wurden Lösemittelreste unter Vakuum über die Dauer von 1d entfernt und der erhaltene Feststoff mit kaltem CH_2Cl_2 (5 ml) gewaschen. Das Rohprodukt wurde anschließend für Deprotonierungsversuche weiter umgesetzt.

Ausbeute: 1.82 g (3.34 mmol, 31%) eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $d_6\text{-DMSO}$): δ [ppm] = 9.57 (s, 2H, CH_{imidazol}), 6.54 (s, 2H, NCH_2N), 4.63 (sept, $^3J_{H,H}$ = 6.5 Hz, 2H, $CH(CH_3)_2$), 2.30 (6H, Imidazol- CH_3), 2.25 (6H, Imidazol- CH_3), 1.50 (d, $^3J_{H,H}$ = 6.5 Hz, 12H, $CH(CH_3)_2$).

Allgemeine Synthesevorschrift für die NHC-Bisaddukte **97** und **98**:

Das Imidazoliumsalz **92b** wurde mit BzK vermengt, auf $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgekühlt und mit ebenfalls vorgekühltem Toluol versetzt. Anschließend wurde die Suspension bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, bis die rote Farbe des BzK verschwand (1-3 h). Pro 100 mg von **92** wurden 10 ml Toluol verwendet. Nach Entfärbung der Lösung wurde die Suspension auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und zweimal für je 2 min zentrifugiert, bis sich ausgefallenes KI abgesetzt hat. Die überstehende, farblose Lösung wurde auf eine auf $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgekühlte Lösung des Halogenborans in Toluol kanüliert. Anschließend wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt, der ausgefallene Feststoff mit kaltem Hexan gewaschen und anschließend mehrfach aus Toluol umkristallisiert.



Synthese von **97**:

92b (180 mg, 248 μmol), BzK (65 mg, 0.45 mmol), MesBCl₂ (100 mg, 498 μmol).

Einkristalle für eine Einkristallstrukturanalyse wurden durch Überschichten einer gesättigten Toluollösung mit Hexan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten.

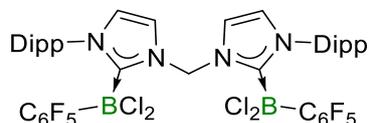
Ausbeute: 60 mg (69 μmol , 28%), eines farblosen Feststoffes.

¹¹B-NMR (160.4 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 2.5.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 8.07 (d, ³J_{H,H} = 2.1 Hz, 2H, CH_{imidazol}), 7.16 (t, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.06 (dd, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.4 Hz, 2H, CH_{Ar}), 6.95 (dd, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.4 Hz, 2H, CH_{Ar}), 6.88 (s, 2H, CH_{Ar}), 6.50 (s, 2H, NCH₂N), 6.05 (d, ³J_{H,H} = 2.1 Hz, 2H, CH_{imidazol}), 3.05 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 3.03 (s, 6H, *p*-Mes-CH₃), 2.46 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 2.29 (s, 6H, *o*-Mes-CH₃), 1.80 (s, 6H, *o*-Mes-CH₃), 1.61 (d, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.14 (d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 0.95 (d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 0.84 (d, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, 6H, CH(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 145.7 (C_q), 144.5 (C_q), 143.1 (C_q), 137.5 (C_q), 135.6 (C_q), 131.5 (CH_{imidazol}), 130.5 (CH_{imidazol}), 129.8 (CH_{Dipp}), 129.0 (C_q), 128.2 (C_q), 125.3 (CH_{Dipp}), 124.1 (CH_{Dipp}), 124.0 (CH_{Mes}), 120.0 (CH_{Mes}), 59.1 (NCH₂N), 28.8

(CH(CH₃)₂), 25.8 (CH(CH₃)₂), 25.5 (CH(CH₃)₂), 25.0 (CH(CH₃)₂), 23.1 (CH(CH₃)₂), 22.9 (CH(CH₃)₂), 22.7 (Mes-CH₃), 20.9 (Mes-CH₃).

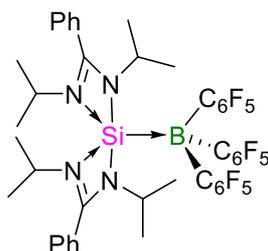


Syntheseversuch von **98**:

92b (146 mg, 202 μ mol), BzK (52 mg, 0.40 mmol), B(C₆F₅)Cl₂ (100 mg, 402 μ mol).

Der erhaltene Feststoff (31 mg) war nicht analysenrein, es wurden jedoch wenige Einkristalle für eine Einkristallstrukturanalyse durch Übersichten einer gesättigten Toluollösung mit Hexan bei -30 °C erhalten.

¹¹B-NMR (160.4 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = -2.5.



Synthese von **103^{Amid}**:

56^{Amid} (50 mg, 0.12 mmol) wurde in 2 ml Benzol gelöst und tropfenweise zu einer Lösung aus B(C₆F₅)₃ (59 mg, 0.12 mmol) in 1 ml Benzol gegeben. Die gelbe Lösung entfärbte sich instantan und das gebildete Produkt wurde NMR-spektroskopisch vermessen. Nach etwa 1 h kristallisiert **103^{Amid}** aus der Lösung aus und kann für ¹³C-NMR-Spektroskopie nicht mehr in ausreichenden Mengen in Lösung gebracht werden. Die erhaltenen Kristalle wurden anschließend mit Benzol gewaschen und waren für eine Einkristallstrukturanalyse von ausreichender Qualität.

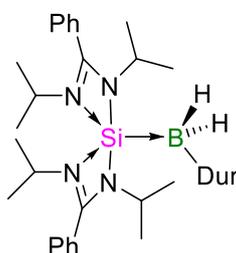
Ausbeute: 90 mg (95 μ mol, 83%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, d₈-Tol): δ [ppm] = -19.9.

²⁹Si-NMR (99.4 MHz, d₈-Tol): δ [ppm] = *n.d.*

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $d_8\text{-Tol}$): δ [ppm] = 7.85 (br, 1H, CH_{Ph}), 7.36 (br, 1H, CH_{Ph}), 7.21-6.96 (br m, 8H, von $d_8\text{-Tol}$ überlagert), 3.89 (br sept, 1H, $^3J_{\text{H,H}} \approx 7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.59 (br sept, 1H, $^3J_{\text{H,H}} \approx 7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.39 (br sept, 1H, $^3J_{\text{H,H}} \approx 7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.13 (br sept, 1H, $^3J_{\text{H,H}} \approx 7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.11 (br, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.77 (br, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.72 (br d, 3H, $^3J_{\text{H,H}} \approx 7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.61 (br d, 3H, $^3J_{\text{H,H}} \approx 7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.49 (br, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.42 (br, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

Elementaranalyse für $\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{BF}_{15}\text{N}_4\text{Si}$ (946.69 g/mol): gefunden (berechnet) [%]: C 56.85 (55.82), H 4.13 (4.05), N 5.84 (5.92).



Synthese von **104^{Amid}**:

Eine Lösung von DurBH_2 (17 mg, 0.12 mmol) in 0.5 ml C_6D_6 wurde in einer Portion zu einer Lösung von **56^{Amid}** (50 mg, 0.12 mmol) in 0.5 ml C_6D_6 gegeben, wobei die Lösung sofort entfärbt wurde. Durch langsames Eindampfen von Hexan in die Reaktionslösung konnten sowohl Einkristalle für die Einkristallstrukturanalyse, als auch das analysenreine Produkt erhalten werden.

Ausbeute: 57 mg (0.10 mmol, 85%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.4 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -30.4 (t, $^1J_{\text{B,H}} = 84.4$ Hz).

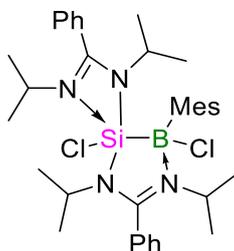
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -30.4 (s).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = *n.d.*

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 7.21 (br, 4H, CH_{Ph}), 7.03 – 6.99 (m, 6H, CH_{Ph}), 6.97 (s, 1H, CH_{Dur}), 3.62 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.97 (s, 5H, Dur-CH_3), 2.58 (s, 2H, BH_2), 2.48 (s, 6H, Dur-CH_3), 1.04 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 24 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 170.4 (NC_qN), 153.9 (br, BC_q), 138.0 ($\text{C}_q\text{-Dur}$), 132.7 ($\text{C}_q\text{-Dur}$), 131.5 (CH_{Ph}), 130.0 (CH_{Ph}), 128.5 (CH_{Ph}), 127.3 (CH_{Dur}), 47.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.7 (Dur-CH_3), 21.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 21.5 (Dur-CH_3).

Elementaranalyse für C₃₆H₅₃BN₄Si (580.74 g/mol): gefunden (berechnet) [%]: C 74.13 (74.46), H 8.95 (9.20), N 9.44 (9.65).



Synthese von **105**:

56^{Amid} (217 mg, 498 μ mol) wurde in 2 ml Hexan gelöst und in einer Portion zu einer Lösung von MesBCl₂ (100 mg, 498 μ mol) in 1 ml Benzol gegeben. Nach 1h Rühren wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Durch langsames Eindampfen einer gesättigten Benzollösung konnten sowohl Einkristalle für die Einkristallstrukturanalyse, als auch das analysenreine Produkt erhalten werden.

Ausbeute: 238 mg, 381 μ mol, 77% eines fahlgelben, kristallinen Feststoffes.

¹¹B-NMR (160.4 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = -0.6.

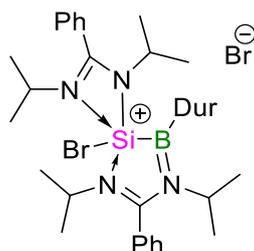
²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = -62.5.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 7.33 (br, 2H, CH_{Aryl-Mes}), 7.02-6.92 (m, 10H, CH_{Aryl-Ph}), 4.15 (sept, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 3.87 (sept, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 1H, CH(CH₃)₂) 3.82 (br, 1H, CH(CH₃)₂), 3.27 (br, 1H, CH(CH₃)₂), 3.15 (br, 6H, *ortho*-CH₃), 2.29 (s, 3H, *para*-CH₃), 1.23-0.96 (br m, 24H, CH(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 172.6 (NC_qN), 169.3 (NC_qN), 143.2 (br, C_q), 139.3 (C_q) 134.7 (CH_{Aryl}), 134.6 (CH_{Aryl}), 129.9 (C_q), 129.7 (CH_{Aryl}), 129.5 (CH_{Aryl}), 129.1 (C_q), 128.6 (CH_{Aryl}), 128.4 (CH_{Aryl}), 127.5 (CH_{Aryl}), 53.24 (CH(CH₃)₂), 49.25 (CH(CH₃)₂), 45.44 (CH(CH₃)₂), 47.77 (CH(CH₃)₂), 27.13 (br, *mes*CH₃), 25.00 (CH(CH₃)₂), 23.72 (CH(CH₃)₂), 23.44 (br, CH(CH₃)₂), 21.03 (Mes-CH₃).

¹⁵N-NMR (50.7 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = -50.1 (NB), -195.7, -213.8.

Elementaranalyse für C₃₅H₄₉BN₄SiCl₂ (624.60 g/mol): gefunden (berechnet) [%]: C 66.03 (66.14), H 7.80 (7.77), N 8.84 (8.81).



Synthese von **109**:

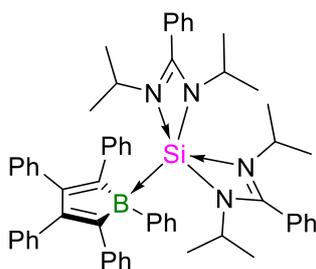
56^{Amid} (71 mg, 0.16 mmol) wurde in 3 ml Benzol gelöst und in einer Portion zu einer Lösung von DurBBr₂ (50 mg, 0.16 mmol) in 1 ml Benzol gegeben. Nach 3 h Rühren wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit Benzol und anschließend Hexan gewaschen. Einkristalle für eine Einkristallstrukturanalyse wurden durch langsame Diffusion von Hexan in eine gesättigte 1,2-Difluorbenzollösung gewonnen.

Ausbeute: 41 mg, 56 μ mol, 34% eines farblosen, kristallinen Feststoffes.

¹¹B-NMR (160.4 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 63 (br).

²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = *n.d.*

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 7.67-7.33 (br m, 10H, CH_{Aryl}), 4.14 (br s, 1H, CH(CH₃)₂), 3.65 (br s, 2H, CH(CH₃)₂), 3.24 (br s, 1H, CH(CH₃)₂), 2.23 (s, 6H, Dur-CH₃), 2.19 (s, 6H, Dur-CH₃), 1.36 (br s, 6H, CH(CH₃)₂), 1.10 (br s, 12H, CH(CH₃)₂), 0.58 (br s, 6H, CH(CH₃)₂).



Synthese von **118**:

56^{Amid} (50 mg, 0.12 mmol) wurde in 1 ml Hexan gelöst und tropfenweise zu einer Lösung von PPB (51 mg, 0.12 mmol) in 1 ml Benzol gegeben. Nach 10 h Rühren wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Durch langsames Eindampfen von Hexan in eine gesättigte Benzollösung konnten sowohl Einkristalle für die Einkristallstrukturanalyse, als auch das analysenreine Produkt erhalten werden.

Ausbeute: 91 mg, 0.10 mmol, 90% eines gelben, kristallinen Feststoffes.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.4 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -7.3.

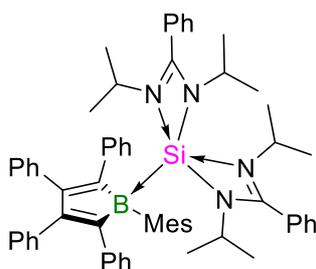
$^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = n.d.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 7.91 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{Aryl-amidinato}}$), 7.55 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 4H, $\text{CH}_{\text{Aryl-amidinato}}$), 7.35 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 2H, CH_{Aryl}), 7.30 (br, 2H, CH_{Aryl}), 7.22 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 4H, $\text{CH}_{\text{Aryl-amidinato}}$), 7.11 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 5H, CH_{Aryl}), 7.05-6.92 (m, 13H, CH_{Aryl}), 6.87 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, 2H, CH_{Aryl}), 3.91 (br, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.87 (br, 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 172.1 (C_q), 161.6 (br, C_q), 155.3 (br, C_q), 134.8 ($\text{CH}_{\text{Aryl-amidinato}}$), 131.4 (C_q), 131.2 ($\text{CH}_{\text{Aryl-amidinato}}$), 130.9 ($\text{CH}_{\text{Aryl-amidinato}}$), 130.4 (C_q), 129.7 (CH_{Aryl}), 128.5 (CH_{Aryl}), 127.5 (CH_{Aryl}), 127.1 (CH_{Aryl}), 126.8 (CH_{Aryl}), 126.5 (CH_{Aryl}), 125.9 (C_q), 125.4 (C_q), 124.7 (CH_{Aryl}), 123.6 (CH_{Aryl}), 47.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.0 (br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{15}\text{N-NMR}$ (50.7 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -190.9.

Elementaranalyse für $\text{C}_{60}\text{H}_{63}\text{BN}_4\text{Si}$ (879.09 g/mol): gefunden (berechnet) [%]: C 82.05 (81.98), H 7.30 (7.22), N 5.82 (6.37).



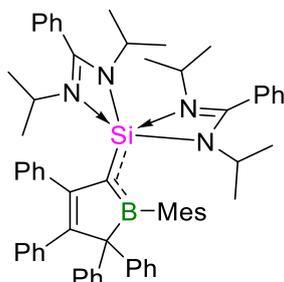
Synthese von 119:

56^{Amid} (88 mg, 0.20 mmol) wurde in 0.5 ml C_6D_6 gelöst und tropfenweise zu einer Lösung von Mes-TPB (99 mg, 0.20 mmol) in 0.5 ml C_6D_6 gegeben, wodurch sich die Reaktionslösung sofort entfärbte. Nach 10 min Rühren wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene orange Feststoff mit Hexan gewaschen (2 x 20 ml). Durch langsames Eindampfen von Hexan in eine gesättigte Toluollösung konnten Einkristalle für die Einkristallstrukturanalyse gewonnen werden, eine

analysenreine Isolierung des Produktes gelang durch Weiterreaktion zu **120** in Lösung nicht.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.4 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -6.6.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = n.d.



Synthese von **120**:

56^{Amid} (50 mg, 0.12 mmol) wurde in 1 ml Hexan gelöst und tropfenweise zu einer Lösung von Mes-TPB (56 mg, 0.12 mmol) in 1 ml Benzol gegeben. Reaktionskontrolle mittels $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektroskopie nach 10 h ergab vollständige Adduktbildung. Die orange Lösung wurde anschließend bei 60 °C für 6 h erhitzt. Durch langsames Eindampfen von Hexan in die Reaktionslösung wurde ein oranger Feststoff erhalten, der mehrfach aus Toluol umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 6.1 mg, 6.5 μmol , 6% eines gelben, kristallinen Feststoffes.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.4 MHz, $d_8\text{-Tol}$): δ [ppm] = 55 (br).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, $d_8\text{-Tol}$): δ [ppm] = -61.58.

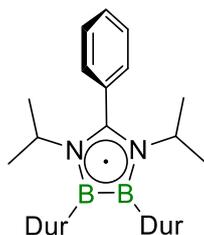
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, $d_8\text{-Tol}$): δ [ppm] = 8.06 (br, 1H, CH_{Aryl}), 7.72 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 2H, CH_{Aryl}), 7.66 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 2H, CH_{Aryl}), 7.33 (br, 1H, CH_{Aryl}), 7.28 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 1H, CH_{Aryl}), 7.25-7.16 (m, 4H, CH_{Aryl}), 7.12 (s, 1H, CH_{Aryl}), 6.81 (m, 4H, CH_{Aryl}), 7.02-6.90 (m, 10H, CH_{Aryl} von Lösemittel überlagert), 6.72 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 2H, CH_{Aryl}), 6.66 (s, 1H, CH_{Aryl}), 6.52 (br t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, 1H, CH_{Aryl}), 5.77 (br s, 1H, CH_{Aryl}), 5.59 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 1H, CH_{Aryl}), 3.87 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.57 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.54 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.20 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.32 (s, 3H, Mes- CH_3), 1.97 (s, 3H, Mes- CH_3), 1.93 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.51 (s, 3H, Mes- CH_3), 1.35 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.10 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.03 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.74 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.62 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 0.61 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.40 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, d_8 -Tol): δ [ppm] = 176.1 (NC_qN), 175.1 (NC_qN), 156.9 (NC_qN), 147.6 (C_q), 146.8 (C_q), 144.7 (C_q), 143.9 (C_q), 141.5 (C_q), 141.3 (C_q), 139.4 (C_q), 131.3 (CH_{Aryl}), 131.2 (CH_{Aryl}), 130.2 (CH_{Aryl}), 129.3 (CH_{Aryl}), 128.5 (CH_{Aryl}), 127.9 (CH_{Aryl}), 127.1 (CH_{Aryl}), 127.0 (CH_{Aryl}), 126.8 (CH_{Aryl}), 126.1 (CH_{Aryl}), 125.5 (CH_{Aryl}), 123.4 (CH_{Aryl}), 123.1 (CH_{Aryl}), 121.3 (CH_{Aryl}), 47.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 46.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 46.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.3 (Mes- CH_3), 23.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.2 (Mes- CH_3), 22.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 21.0 (Mes- CH_3),

^{15}N -NMR (50.7 MHz, d_8 -Tol): δ [ppm] = -240.3, -238.4, -192.9, -188.0.

HRMS p ESI ($\text{C}_{60}\text{H}_{63}\text{BN}_4\text{Si}$): $m/z = 920.54$; erhalten: $m/z = 920.54$ [M^+]

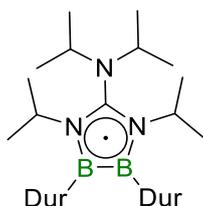


Synthese von **123**:

56^{Amid} (500 mg, 1.15 mmol) wurde in 3 ml Benzol gelöst. $\text{B}_2\text{Br}_2\text{Dur}_2$ (200 mg, 450 μmol) wurde ebenfalls in Benzol gelöst und tropfenweise hinzugegeben. Die Reaktionslösung verfärbte sich dunkelrot und wurde ohne Rühren für 3 d stehen gelassen. Die rote Lösung wurde von den ausgefallenen roten Kristallen abfiltriert und der kristalline Feststoff mit Benzol gewaschen (5 x 0.5 ml). Der erhaltene kristalline Feststoff war für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet.

Ausbeute: 107 mg (218 μmol , 48%) eines roten, kristallinen Feststoffes.

HRMS p ESI ($\text{C}_{33}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{B}_2$): $m/z = 491.3769$; erhalten: $m/z = 491.3760$ [M^+]

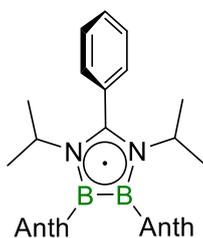


Synthese von **124**:

Zu einer Lösung aus **56^{Guan}** (500 mg, 1.04 mmol) in 3 ml Benzol wurde eine Lösung von $B_2Br_2Dur_2$ (180 mg, 402 μ mol) in 1 ml Benzol tropfenweise hinzugegeben. Die Reaktionslösung verfärbte sich sofort dunkelblau/violett und wurde ohne Rühren für 3 d stehen gelassen. Die violette Lösung wurde von den ausgefallenen Kristallen abfiltriert und die gelben Kristalle mit Benzol gewaschen (5 x 0.5 ml). Der erhaltene kristalline Feststoff war für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet.

Ausbeute: 55.0 mg (107 μ mol, 27%) eines gelben, kristallinen Feststoffes.

HRMS p ESI ($C_{33}H_{54}N_3B_2$): $m/z = 514.4504$; erhalten: $m/z = 514.4498 [M^+]$

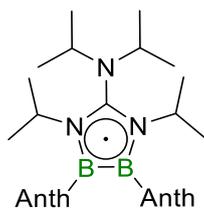


Synthese von **125**:

56^{Amid} (87 mg, 0.20 mmol) wurde in 1 ml Benzol gelöst. $B_2Br_2Anth_2$ (50 mg, 80 μ mol) wurde ebenfalls in 1 ml Benzol gelöst und tropfenweise hinzugegeben. Die Reaktionslösung verfärbte sich sofort rot und wurde ohne Rühren für 3 d stehen gelassen. Die rote Lösung wurde von den ausgefallenen Kristallen abfiltriert und die roten Kristalle mit Benzol gewaschen (4 x 0.2 ml). Der erhaltene kristalline Feststoff war für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet.

Ausbeute: 18 mg (31 μ mol, 39%) eines blutroten, kristallinen Feststoffes.

HRMS p ESI ($C_{41}H_{37}N_2B_2$): $m/z = 579.3143$; erhalten: $m/z = 579.3134 [M^+]$

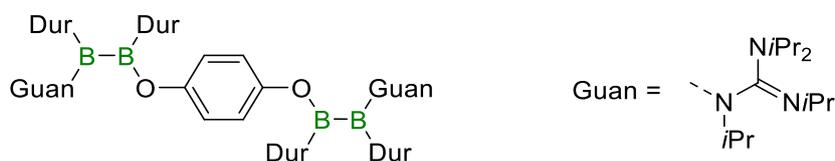


Synthese von **126**:

56^{Guan} (77 mg, 0.16 mmol) wurde in 1 ml Benzol gelöst. $B_2Br_2Anth_2$ (50 mg, 80 μ mol) wurde ebenfalls in 1 ml Benzol gelöst und tropfenweise hinzugegeben. Die Reaktionslösung verfärbte sich dunkelbraun und wurde ohne Rühren für 3 d stehen gelassen. Die braune Lösung wurde von den ausgefallenen Kristallen abfiltriert und die roten Kristalle mit Benzol gewaschen (4 x 0.2 ml). Der erhaltene kristalline Feststoff war für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet.

Ausbeute: 11 mg (23 μ mol, 22%) eines blutroten, kristallinen Feststoffes.

HRMS p ESI ($C_{41}H_{46}N_3B_2$): $m/z = 602.3878$; erhalten: $m/z = 602.3861 [M^+]$



Synthese von **128**:

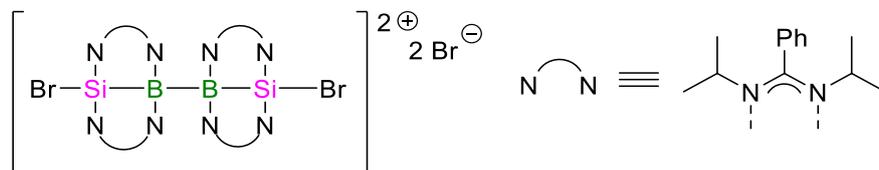
1,4-Benzoquinon (2.1 mg, 19 μ mol) wurde in 1 ml Toluol gelöst und über die Dauer von 5 min bei RT tropfenweise zu einer Lösung von Radikal **124** (20 mg, 39 μ mol) in 3 ml Toluol hinzugegeben. Die Reaktionsmischung verfärbte sich gelb und wurde 2 h bei RT gerührt. Aus der Reaktionslösung wurde durch langsames Abdampfen von Toluol das Produkt **128** isoliert. Der erhaltene kristalline Feststoff war für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet.

Ausbeute: 16 mg (28 μ mol, 72%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse für $C_{72}H_{112}B_4N_6O_2$ (1136.97 g/mol): gefunden (berechnet) [%]: C 75.65 (76.06), H 9.83 (9.93), N 7.11 (7.39)

HRMS p ESI ($C_{41}H_{37}N_2B_2$): $m/z = 1136.9201$; erhalten: $m/z = 1136.9201 [M^+] + 1093.8636 [M^+ - iPr]$.

IR: $\nu = 1363 \text{ cm}^{-1}$ (B-O Streckschwingung), 1610 cm^{-1} (C=N Streckschwingung).



Synthese von **130**:

$\text{B}_2\text{Br}_4 \cdot 2\text{SMe}_2$ (100 mg, 0.22 mmol) und **56**^{Amid} (187 mg, 0.43 mmol) wurden mit 3 ml 1,2-Difluorbenzol versetzt und die violette Lösung für 5 d bei Raumtemperatur gerührt. Einkristalle für eine Einkristallstrukturanalyse, sowie das analysenreine Produkt wurden durch Überschichten der Reaktionslösung mit Benzol erhalten.

Ausbeute: 42 mg (78 μmol , 23%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes

¹¹B-NMR (160.4 MHz, $\text{d}_3\text{-MeCN}$): δ [ppm] = -2.9 (br).

²⁹Si-NMR (99.4 MHz, $\text{d}_3\text{-MeCN}$): δ [ppm] = 16.7 (über ²⁹Si-HMQC bestimmt)

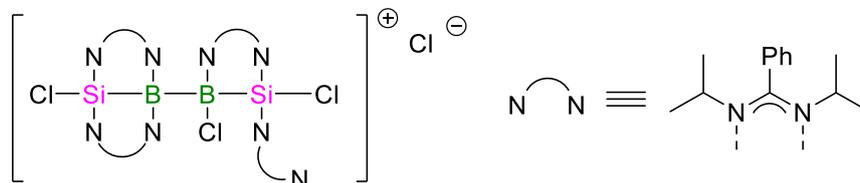
¹H-NMR (500.1 MHz, $\text{d}_3\text{-MeCN}$): δ [ppm] = 7.81-7.60 (m, 20 H, CH_{Ph}), 4.49 (sept, ³ $J_{\text{H,H}}$ = 6.9 Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.44 (sept, ³ $J_{\text{H,H}}$ = 6.9 Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.37 (sept, ³ $J_{\text{H,H}}$ = 7.0 Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.08 (br, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.90 (br, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.77 (sept, ³ $J_{\text{H,H}}$ = 6.8 Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$),

1.40 (d, ³ $J_{\text{H,H}}$ = 6.9 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.36-1.23 (m, 18H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.13 (d, ³ $J_{\text{H,H}}$ = 6.8 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.07-0.90 (m, 21H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, $\text{d}_3\text{-MeCN}$): δ [ppm] = 179.5 (NC_qN), 179.4 (NC_qN), 179.1 (NC_qN), 179.0 (NC_qN), 132.2 (CH_{Ph}), 131.9 (CH_{Ph}), 131.8 (CH_{Ph}), 131.6 (CH_{Ph}), 131.4 (CH_{Ph}), 131.0 (CH_{Ph}), 130.7 (CH_{Ph}), 130.4 (CH_{Ph}), 130.2 (CH_{Ph}), 128.3 (CH_{Ph}), 128.0 (br, CH_{Ph}), 127.9 (br, CH_{Ph}), 127.5 (CH_{Ph}), 57.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 56.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 56.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 52.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 51.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 49.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 21.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). Die quartären ipso-Kohlenstoffe der Phenyl-Substituenten konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

¹⁵N-NMR (50.7 MHz, $\text{d}_3\text{-MeCN}$,): δ [ppm] = -195.7, -195.7, -197.0, -232.5.

Elementaranalyse für $C_{58}H_{80}B_2N_8Si_2Br_4F_2$ ($M+C_6H_4F_2$), (590.06 g/mol): gefunden (berechnet) [%]: C 52.55 (52.59), H 6.36 (6.09), N 8.34 (8.46).



Synthese von **132**:

$B_2Cl_4 \cdot 2SMe_2$ (100 mg, 347 μ mol) und **56**^{Amid} (455 mg, 1.05 mmol) wurden mit 6 ml Toluol versetzt und die gelbe Lösung für 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Feststoff mit Hexan gewaschen (50 ml), wodurch 97 mg **56**^{Amid} zurückgewonnen werden konnte. Der farblose Feststoff wurde durch langsames Eindampfen von Hexan in eine gesättigte 1,2-Difluorbenzollösung mehrfach umkristallisiert.

Ausbeute: 81 mg (78 μ mol, 23%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes

¹¹B-NMR (160.4 MHz, d_3 -MeCN, 298 K): δ [ppm] = -3.5 (br).

²⁹Si-NMR (99.4 MHz, d_3 -MeCN, 298 K): δ [ppm] = 29.0.

¹H-NMR (500.1 MHz, d_3 -MeCN, 298 K): δ [ppm] = 8.03 (br s, 4H, p -CH_{Ph}), 7.75 – 7.44 (m, 16 H, o/m -CH_{Ph}), 4.41 (sept, $^3J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 4H, CH(CH₃)₂), 3.82 (br, 4H, CH(CH₃)₂), 1.35 (d, $^3J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 12 H, CH(CH₃)₂), 1.24 (d, $^3J_{H,H}$ = 6.5 Hz, 12 H, CH(CH₃)₂), 1.07 (d, $^3J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 12 H, CH(CH₃)₂), 0.93 (d, $^3J_{H,H}$ = 6.5 Hz, 12 H, CH(CH₃)₂)

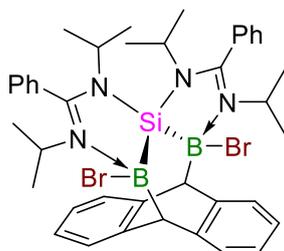
¹H-NMR (500.1 MHz, d_3 -MeCN, 260 K): δ [ppm] = 8.09 (br s, 4H, p -CH_{Ph}), 7.74 – 7.39 (m, 16 H, o/m -CH_{Ph}), 4.42 (br, 2H, CH(CH₃)₂), 4.33 (br, 2H, CH(CH₃)₂), 4.18 (br, 2H, CH(CH₃)₂), 3.41 (br, 2H, CH(CH₃)₂), 1.33 (br, 18H, CH(CH₃)₂), 1.33 (br, 18 H, CH(CH₃)₂), 1.07 (br, 24 H, CH(CH₃)₂), 1.33 (br, 6H, CH(CH₃)₂)

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, d_3 -MeCN, 298 K): δ [ppm] = 180.3 (NC_qN), 132.7 (p -CH_{Ph}), 130.7 (o/m -CH_{Ph}), 129.6 (o/m -CH_{Ph}), 128.9 (o/m -CH_{Ph}), 128.8 (o/m -CH_{Ph}), 57.6 (CH(CH₃)₂), 52.1 (CH(CH₃)₂), 25.9 (CH(CH₃)₂), 25.8 (CH(CH₃)₂), 23.6 (CH(CH₃)₂), 23.6 (CH(CH₃)₂).

$^{15}\text{N-NMR}$ (50.7 MHz, $\text{d}_3\text{-MeCN}$, 298 K): δ [ppm] = -196.8, -196.9, -230.3, -230.1

$^{15}\text{N-NMR}$ (50.7 MHz, $\text{d}_3\text{-MeCN}$, 260 K): δ [ppm] = -209.6, -240.9, -244.2, -244.7

HRMS p ESI ($\text{C}_{52}\text{H}_{76}\text{B}_2\text{Cl}_3\text{N}_8\text{Si}_2$): m/z = 995.4983; erhalten: m/z = 995.4981 [M^+]



Synthese von **134**:

133 (50 mg, 0.10 mmol) und **56^{Amid}** (150 mg, 0.35 mmol) wurden in einem Young-NMR Röhrcchen mit 0.7 ml Toluol versetzt. Die Suspension wurde 2 d bei 60 °C erhitzt, das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Feststoff mit Hexan gewaschen, um überschüssiges Silylen zu entfernen. Durch langsames Eindampfen von Hexan in eine gesättigte Toluollösung konnten sowohl Einkristalle für die Einkristallstrukturanalyse, als auch das analysenreine Produkt erhalten werden.

Ausbeute: 61 mg (77 μmol , 74%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.4 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -3.5.

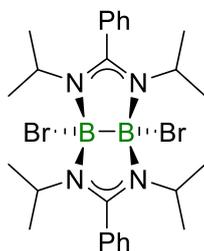
$^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = n.d.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 7.92 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.24 (m, 6H, $\text{CH}_{\text{Ph+Anth}}$), 7.12 (dt, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.3$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 6.97-6.83 (m, 8H, $\text{CH}_{\text{Ph+Anth}}$), 4.45 (s, 2H, $\text{B-CH}_{\text{Anth}}$), 4.32 (br, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.32 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.75 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.01 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.98 (br, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.85 (br, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 174.6 (NC_qN), 144.2 (C_q), 140.7 (C_q), 132.9 (C_q), 131.0 (CH_{Aryl}), 129.8 (CH_{Aryl}), 129.6 (br, CH_{Aryl}), 128.6 (CH_{Aryl}), 128.3 (CH_{Aryl}), 127.7 (CH_{Aryl}), 127.5 (CH_{Aryl}), 124.6 (CH_{Aryl}), 124.0 (CH_{Aryl}), 53.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 50.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 48.5 ($\text{B-CH}_{\text{Anth}}$), 25.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{15}\text{N-NMR}$ (50.7 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -206.2.

HRMS p ESI (C₄₀H₄₈B₂N₄Br₂Si): m/z = 794.22; erhalten: m/z = 713.30 [M⁺-Br⁻]



Synthese von **137**:

B₂Br₄·2SMe₂ (18 mg, 39 μmol) und **136** (100 mg, 0.21 μmol) wurden in einem Young-NMR Röhrchen mit 0.7 ml Toluol versetzt, eine ¹¹B-NMR spektroskopische Reaktionskontrolle zeigte nach 2 h unvollständige Umsetzung. Das Reaktionsgemisch wurde 2 d bei 60 °C erhitzt, wodurch vollständige Umsetzung erreicht wurde. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Feststoff mit Hexan (5 ml) gewaschen, um überschüssiges Gernylen zu entfernen. Durch langsames Eindampfen von Hexan in eine gesättigte Toluollösung konnten sowohl Einkristalle für die Einkristallstrukturanalyse, als auch das analysenreine Produkt erhalten werden.

Ausbeute: 20 mg (34 μmol, 88%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes

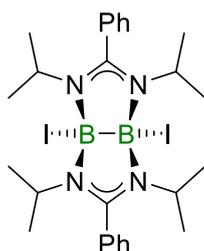
¹¹B-NMR (160.4 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 6.7 (br).

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 7.13 (d, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, 2H, *para*-CH_{Aryl}), 7.02 – 6.88 (m, 8H, CH_{Aryl}), 4.20 (sept, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 4H, CH(CH₃)₂), 1.20 (d, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 0.88 (d, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 12H, CH(CH₃)₂)

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 173.1 (NC_qN), 133.7 (C_q), 130.3 (CH_{Aryl}), 130.1 (CH_{Aryl}), 127.6 (CH_{Aryl}), 126.9 (CH_{Aryl}), 49.7 (CH(CH₃)₂), 24.6 (CH(CH₃)₂), 24.0 (CH(CH₃)₂)

¹⁵N-NMR (50.7 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = -215.0.

Elementaranalyse für C₂₆H₃₈B₂N₄Br₂ (590.06 g/mol): gefunden (berechnet) [%]: C 52.85 (52.92), H 6.59 (6.83), N 9.39 (9.50).



Synthese von **138**:

Die Reaktion wurde unter Lichtausschluss durchgeführt. B_2I_4 (33 mg, 62 μ mol) und **136** (100 mg, 0.21 mmol) wurden in einem Young-NMR Röhrchen mit 0.7 ml Toluol versetzt, wobei ein Farbumschlag nach gelb auftrat. Eine Reaktionskontrolle mittels ^{11}B -NMR Spektroskopie zeigte vollständigen Umsatz nach etwa 1 h. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Feststoff mit Benzol gewaschen, um überschüssiges Germylen zu entfernen. Durch langsames Eindampfen von Hexan in eine gesättigte Toluollösung konnten sowohl Einkristalle für die Einkristallstrukturanalyse, als auch das analysenreine Produkt erhalten werden.

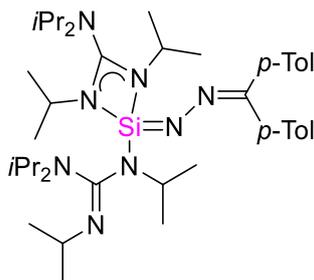
Ausbeute: 16 mg (23 μ mol, 38%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes

^{11}B -NMR (160.4 MHz, d_8 -Tol): δ [ppm] = 3.8 (br).

1H -NMR (500.1 MHz, d_8 -Tol): δ [ppm] = 7.04 (d, $^3J_{H,H} = 7.7$ Hz, 2H, CH_{Aryl}), 6.99 (m, 2H, CH_{Aryl}), 6.96-6.88 (m, 6H, CH_{Aryl}) 4.23 (sept, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 4H, $CH(CH_3)_2$), 1.09 (d, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 12H, $CH(CH_3)_2$), 0.83 (d, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 12H, $CH(CH_3)_2$)

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, d_8 -Tol): δ [ppm] = 171.2 (NC_qN), 132.8 (C_q) 130.5 (CH_{Aryl}), 129.6 (CH_{Aryl}), 127.0 (CH_{Aryl}), 126.3 (CH_{Aryl}), 51.6 ($CH(CH_3)_2$), 23.7 ($CH(CH_3)_2$), 23.6 ($CH(CH_3)_2$)

Elementaranalyse für $C_{26}H_{38}B_2N_4I_2$ (682.05 g/mol): gefunden (berechnet) [%]: C 47.15 (45.79), H 5.74 (5.62), N 8.30 (8.21).



Synthese von **146**:

Bis-(*paratolyl*)diazomethan (30 mg, 0.13 mmol) und **56^{Guan}** (65 mg, 0.14 mmol) wurden in einem Young-NMR Röhrchen mit 0.7 ml Hexan versetzt, wobei eine sofortige citrusgelbe Färbung auftrat. Unlösliche Nebenprodukte wurden abfiltriert und durch langsames Eindampfen der Reaktionslösung konnten sowohl Einkristalle für die Einkristallstrukturanalyse, als auch das analysenreine Produkt erhalten werden.

Ausbeute: 92 mg (0.13 mmol, 97%) eines citrusgelben, kristallinen Feststoffes.

²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = -49.9.

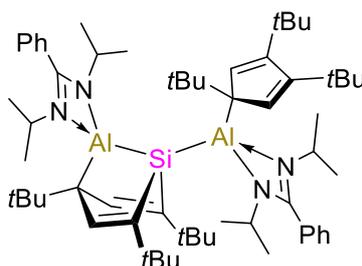
¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 7.83 (d, ³J_{H,H} = 8.2 Hz, 2H, CH_{Aryl}), 7.68 (d, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 2H, CH_{Aryl}), 7.24 (d, ³J_{H,H} = 8.2 Hz, 2H, CH_{Aryl}), 7.07 (d, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 2H, CH_{Aryl}), 4.00 (sept, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 3.79 (sept, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 3.68 (sept, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 3.57 (sept, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 3.49 (sept, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 3.45 (sept, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 2.34 (s, 3H, *para*-CH₃), 2.23 (s, 2H, *para*-CH₃), 1.55 (d, ³J_{H,H} = 6.2 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.43 (d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.42 (d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.38 (d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.33 (d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.27 (d, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.20 (d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.09 (d, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.09 (, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.05 (d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.03 (d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂)

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 170.6 (NC_qN), 169.2 (NC_qN), 159.9 (NC_q), 148.3 (C_q), 143.9 (C_q), 141.4 (C_q), 130.9 (CH_{Aryl}), 128.1 (CH_{Aryl}), 128.1 (CH_{Aryl}), 125.7 (CH_{Aryl}), 50.8 (CH(CH₃)₂), 50.5 (CH(CH₃)₂), 49.3 (CH(CH₃)₂), 47.8 (CH(CH₃)₂), 46.2 (CH(CH₃)₂), 46.1 (CH(CH₃)₂), 45.8 (CH(CH₃)₂), 25.4 (CH(CH₃)₂), 25.1 (CH(CH₃)₂), 24.0 (CH(CH₃)₂), 23.5 (CH(CH₃)₂), 23.5 (CH(CH₃)₂), 23.3 (CH(CH₃)₂), 23.2

(CH(CH₃)₂), 23.2 (CH(CH₃)₂), 23.0 (CH(CH₃)₂), 22.8 (CH(CH₃)₂), 21.3 (*para*-CH₃), 21.0 (*para*-CH₃).

¹⁵N-NMR (50.7 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = -132.2 (NR₂), -237.9, -238.7, -232.2, -299.7, -304.0, -321.7.

Elementaranalyse für C₃₉H₇₀N₈Si (703.15 g/mol): gefunden (berechnet) [%]: C 69.65 (70.03), H 9.68 (10.03), N 16.38 (15.94).



Synthese von **148**:

Eine Maßlösung Cp^{3T}Al(I) **147** (0.20 ml, 0.023 mmol/ml, 46 μmol) in C₆D₆ wurde in einer Portion zu einer Lösung von **56**^{Amid} (10 mg, 23 μmol) in 0.5 ml C₆D₆ gegeben, wobei ein Farbumschlag nach rotbraun auftrat. Die Reaktion wurde für 2 d gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Feststoff mit kaltem Hexan gewaschen. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Hexanlösung konnten sowohl Einkristalle für die Einkristallstrukturanalyse, als auch das analysenreine Produkt erhalten werden.

Ausbeute: 13 mg (14 μmol, 61%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes

²⁷Al-NMR (104.27 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = *n.d.*

²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ [ppm]= *n.d.*

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 7.57 (dt, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.1 Hz, 2H, *p*-CH_{Ph}), 7.33 (s, 2H, CH_{Cp}), 7.14 (m, überlagert von LM, 3H, *o/m*-CH_{Ph}), 7.06-6.98 (m, 5H, *o/m*-CH_{Ph}), 6.94 (s, 2H, CH_{Cp}), 3.36 (sept, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 3.29 (sept, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 1.64 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.61 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.60 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.53 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.21 (d, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.08 (d, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 0.99 (vt, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, 12H, CH(CH₃)₂)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 176.3 (NC_qN), 175.4 (NC_qN), 151.4 (C_qAl), 151.1 (C_qAl), 142.9 (CH_{Cp}), 137.7 (CH_{Cp}), 132.8 ($\text{C}_{q-\text{Ph}}$), 132.1 ($\text{C}_{q-\text{Ph}}$), 129.4 ($\text{C}_{q-\text{Ph}}$), 129.3 ($\text{C}_{q-\text{Ph}}$), 128.6 (CH_{Ph}), 128.09 (CH_{Ph}), 128.0 (CH_{Ph}), 127.4 (CH_{Ph}), 67.7 ($\text{C}_{q-\text{Cp}}$), 63.4 ($\text{C}_{q-\text{Cp}}$), 46.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 45.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 37.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 37.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 26.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

Elementaranalyse für $\text{C}_{60}\text{H}_{96}\text{N}_4\text{Al}_2\text{Si}$ (955.50 g/mol): gefunden (berechnet) [%]: C 74.82 (75.42), H 9.86 (10.13), N 5.80 (5.86).

VII. Anhang

Daten zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Tabelle 3:

Verbindung	65	66	67
CCDC-Nummer		1530573	1530578
Empirische Formel	C ₉₃ H ₉₁ B ₂ Cl ₄ N ₆	C ₄₁ H ₄₉ BBr ₂ N ₃	C ₆₆ H ₇₈ B ₂ Cl ₄ N ₆
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	1456.13	754.48	1118.76
Temperatur [K]	100(2)	103(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	14.049(3)	10.0200(5)	12.514(9)
b [Å]	15.416(4)	12.1053(7)	17.704(13)
c [Å]	18.580(4)	16.9188(8)	23.191(16)
α [°]	79.526(18)	92.568(2)	101.06(3)
β [°]	80.193(7)	105.300(2)	91.11(3)
γ [°]	83.563(16)	107.041(2)	106.85(3)
Volumen [Å ³]	3885.4(15)	1875.86(17)	4810(6)
Z	2	2	3
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.245	1.336	1.159
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.204	2.193	0.228
F(000)	1538	782	1782
Beugungsbereich	2.368 bis 26.372°	1.775 bis 27.103°	1.939 bis 26.373°
Gesammelte Reflexe	45009	18115	87829
Unabhängige Reflexe	15829	8262	19333
Minimale/maximale Transmission	0.7089/0.7454	0.4785/0.5806	0.6654/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/Einschränkungen	15829 / 1014 / 324	8262 / 434 / 0	19333 / 1078 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.003	1.038	0.999
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0709, wR ² = 0.1652	R ₁ = 0.0326, wR ² = 0.0794	R ₁ = 0.0534, wR ² = 0.1310
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1204, wR ² = 0.1893	R ₁ = 0.0420, wR ² = 0.0832	R ₁ = 0.0861, wR ² = 0.1476
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.211 / -0.593	1.222 / -0.349	1.080 / -0.601

Tabelle 4:

Verbindung	68	70	71
CCDC-Nummer	1530575	1530579	1530581
Empirische Formel	C ₂₈ H ₃₆ BCl ₂ N ₃ SSi	C ₈₀ H ₉₈ B ₄ Br ₄ Cl ₂ N ₆	C ₃₆ H ₅₀ BN ₃
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	556.46	1577.42	535.60
Temperatur [K]	103(2)	100(2)	103(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	C2/c	Cc	P2 ₁ /n
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	26.118(3)	25.302(10)	17.7518(10)
b [Å]	16.3527(16)	18.042(5)	9.6407(5)
c [Å]	14.1004(14)	18.903(8)	18.5466(9)
α [°]	90	90	90
β [°]	90.907(3)	112.722(10)	97.666(3)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	6021.5(10)	7960(5)	3145.7(3)
Z	8	4	4
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.228	1.316	1.131
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.346	2.135	0.065
F(000)	2352	3256	1168
Beugungsbereich	1.469 bis 26.812°	2.046 bis 20.355°	1.492 bis 26.021°
Gesammelte Reflexe	50421	21560	20817
Unabhängige Reflexe	6431	7517	6184
Minimale/maximale Transmission	0.6448/0.7456	0.5809/0.7445	0.5709/0.7453
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Parameter/Einschränkungen	6431 / 333 / 0	7517 / 393 / 2	6184 / 378 / 0
GOF von F ²	1.032	1.678	1.008
Finale R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0339, wR ² = 0.0921	R ₁ = 0.0683, wR ² = 0.2059	R ₁ = 0.0509, wR ² = 0.1159
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0380, wR ² = 0.0963	R ₁ = 0.0747, wR ² = 0.2144	R ₁ = 0.0807, wR ² = 0.1307
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.541 / -0.241	3.296 / -0.846	0.346 / -0.275

Tabelle 5:

Verbindung	72	81-A	83-A
CCDC-Nummer	1530577		
Empirische Formel	C ₂₉ H ₄₂ BN ₃	C ₃₆ H ₆₆ B ₂ Br ₄ P ₂	C ₇₀ H ₈₆ B ₂ Cl ₄ N ₄
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	443.46	902.08	1146.84
Temperatur [K]	100(2)	103(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch	Triklin
Raumgruppe	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i>	<i>Pna</i> 2 ₁	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	10.9802(6)	13.670(6)	14.255(5)
b [Å]	16.3054(8)	15.641(7)	15.038(5)
c [Å]	14.6370(8)	18.455(7)	16.393(5)
α [°]	90	90	104.178(7)
β [°]	99.606(2)	90	103.859(9)
γ [°]	90	90	98.514(8)
Volumen [Å ³]	2583.8(2)	3946(3)	3227.0(18)
Z	4	4	2
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.140	1.518	1.180
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.066	4.185	0.227
F(000)	968	1848	1224
Beugungsbereich	2.491 bis 26.371°	1.707 bis 26.371°	1.338 bis 26.126°
Gesammelte Reflexe	37393	39447	50498
Unabhängige Reflexe	5268	7883	12806
Minimale/maximale Transmission	0.7052/0.7455	0.6119/0.7454	0.6195/0.7453
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/Einschränkungen	5268 / 310 / 0	7883 / 397 / 1	12806 / 788 / 402
GOF von <i>F</i> ²	1.041	0.994	1.016
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0491, wR ² = 0.0990	R ₁ = 0.0245, wR ² = 0.0510	R ₁ = 0.0607, wR ² = 0.1375
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0903, wR ² = 0.1150	R ₁ = 0.0274, wR ² = 0.0516	R ₁ = 0.1103, wR ² = 0.1575
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.296 / -0.312	0.558 / -0.248	0.470 / -0.312

Tabelle 6:

Verbindung	91	94	97
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C ₂₀ H ₄₀ B ₂ Br ₃ N ₄ P	C ₄₈ H ₆₀ B ₂ Cl ₂ N ₄	C ₇₀ H ₈₆ B ₂ Cl ₄ N ₄
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	628.88	101.70	1146.84
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	8.8173(16)	14.5285(18)	14.255(5)
b [Å]	9.649(4)	9.2650(10)	15.038(5)
c [Å]	16.858(6)	17.985(3)	16.393(5)
α [°]	83.37(2)	90	104.178(7)
β [°]	82.104(13)	113.353(6)	103.859(9)
γ [°]	64.178(16)	90	98.514(8)
Volumen [Å ³]	1276.3(7)	2222.5(5)	3227.0(18)
Z	2	16	2
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.636	1.216	1.180
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.820	0.186	0.227
F(000)	636	872	1224
Beugungsbereich	2.350 bis 26.371°	1.233 bis 26.021°	1.338 bis 26.126°
Gesammelte Reflexe	40345	98453	50498
Unabhängige Reflexe	5195	8731	12806
Minimale/maximale Transmission	0.5845/0.7454	0.6303/0.7453	0.6195/0.7453
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/Einschränkungen	5195 / 271 / 0	8731 / 248 / 1	12806 / 788 / 402
GOF von <i>F</i> ²	1.105	3.053	1.016
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0174, wR ² = 0.0462	R ₁ = 0.2481, wR ² = 0.5980	R ₁ = 0.0607, wR ² = 0.1375
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0183, wR ² = 0.0467	R ₁ = 0.2600, wR ² = 0.6132	R ₁ = 0.1103, wR ² = 0.1575
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.491 / -0.573	1.586 / -2.714	0.470 / -0.312

Tabelle 7:

Verbindung	98	103 ^{Amid}	104 ^{Amid}
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C ₄₃ H ₄₀ B ₂ Cl ₄ F ₁₀ N ₄	C ₄₄ H ₃₈ BF ₁₅ N ₄ Si	C ₃₆ H ₅₃ BN ₄ Si
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	966.23	946.68	50.50
Temperatur [K]	103(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>C2/c</i>
Abmessung der Einheitszelle			
a [Å]	14.666(3)	13.1569(11)	37.347(3)
b [Å]	15.210(3)	17.5646(15)	15.4535(15)
c [Å]	22.521(5)	18.1432(15)	12.3888(10)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	90.987(3)	100.775(4)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	5023.9(19)	4192.2(6)	7024.1(10)
Z	4	4	92
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.399	1.500	1.098
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.312	0.162	0.096
F(000)	1279	1936	2528
Beugungsbereich	1.339 bis 26.395	1.928 bis 26.022°	1.430 bis 26.020°
Gesammelte Reflexe	32947	50045	27014
Unabhängige Reflexe	19944	8246	6841
Minimale/maximale Transmission		0.6965/0.7454	0.5538/0.7453
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/Einschränkungen	19944 / 1279 / 0	8246 / 624 / 72	6841 / 431 / 159
GOF von <i>F</i> ²	3.281	0.998	1.167
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.2916, wR ² = 0.2696	R ₁ = 0.0499, wR ² = 0.0918	R ₁ = 0.1346, wR ² = 0.3133
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0873, wR ² = 0.1816	R ₁ = 0.1110, wR ² = 0.1135	R ₁ = 0.1669, wR ² = 0.3267
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.457/ -0.277	0.275 / -0.373	0.864 / -0.587

Tabelle 8:

Verbindung	105	106	107
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	$C_{70}H_{98}B_2N_8Si_2Cl_4$	$C_{26}H_{56}Cl_2N_6Si$	$C_{32}H_{62}Cl_3N_6Si_2$
Molekulargewicht [$g \cdot mol^{-1}$]	74.77	551.75	693.40
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	$MoK\alpha$ 0.71073	$MoK\alpha$ 0.71073	$MoK\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	$P2_1$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	10.0932(5)	12.582(8)	11.7053(6)
b [Å]	16.4396(9)	15.097(8)	12.4972(6)
c [Å]	21.2562(11)	17.126(10)	14.3269(7)
α [°]	90	90	80.381(3)
β [°]	90	99.25(4)	71.413(2)
γ [°]	90	90	89.844(2)
Volumen [Å ³]	3527.0(3)	3211(3)	1955.68(17)
Z	34	4	2
Berechnete Dichte [$g \cdot cm^{-3}$]	1.197	1.141	1.178
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.248	0.264	0.325
F(000)	1360	1208	750
Beugungsbereich	1.566 bis 27.050°	1.809 bis 26.372°	1.838 bis 26.022°
Gesammelte Reflexe	34980	22613	99242
Unabhängige Reflexe	12658	6568	7722
Minimale/maximale Transmission	0.5864/0.7455	0.6319/0.7454	0.6298/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Parameter/Einschränkungen	12658 / 797 / 1	6568 / 332 / 0	7722 / 489 / 324
GOF von F^2	1.074	1.010	1.060
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0341$, $wR^2 = 0.0854$	$R_1 = 0.0348$, $wR^2 = 0.0748$	$R_1 = 0.0411$, $wR^2 = 0.1223$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0412$, $wR^2 = 0.0983$	$R_1 = 0.0513$, $wR^2 = 0.0815$	$R_1 = 0.0469$, $wR^2 = 0.1304$
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	0.533 / -0.438	0.339 / -0.274	0.609 / -1.176

Tabelle 9:

Verbindung	109	110	111
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C ₃₆ H ₅₁ BBr ₂ N ₄ Si	C ₂₆ H ₃₈ Br ₂ N ₄ Si	C ₂₆ H ₃₈ Br ₂ N ₄ Si
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	738.52	594.51	594.51
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	9.1460(4)	10.285(7)	10.285(7)
b [Å]	21.9135(11)	10.387(7)	10.387(7)
c [Å]	18.2278(8)	14.727(10)	14.727(10)
α [°]	90	99.62(2)	99.62(2)
β [°]	95.626(2)	95.93(2)	95.93(2)
γ [°]	90	112.77(2)	112.77(2)
Volumen [Å ³]	3635.6(3)	1405.7(16)	1405.7(16)
Z	4	2	2
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.349	1.405	1.405
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.293	2.947	2.947
F(000)	1536	612	612
Beugungsbereich	1.457 bis 26.019°	2.183 bis 27.131°	2.183 bis 27.131°
Gesammelte Reflexe	26071	6203	6203
Unabhängige Reflexe	7044	6203	6203
Minimale/maximale Transmission	0.5144/0.7453	0.403998/0.745433	0.403998/0.745433
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/Einschränkungen	7044 / 409 / 0	6203 / 307 / 48	6203 / 307 / 48
GOF von <i>F</i> ²	0.676	0.992	0.992
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0440, wR ² = 0.1067	R ₁ = 0.0813, wR ² = 0.1658	R ₁ = 0.0813, wR ² = 0.1658
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0823, wR ² = 0.1387	R ₁ = 0.1952, wR ² = 0.2095	R ₁ = 0.1952, wR ² = 0.2095
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.508 / -0.575	0.962 / -1.389	0.962 / -1.389

Tabelle 10:

Verbindung	116	117 ^{Guan}	118
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C ₃₁ H ₄₁ B ₁ N ₂	C ₂₆ H ₅₆ I ₂ N ₆ Si	C ₆₆ H ₆₉ BN ₄ Si
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	58.38	734.65	957.15
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	9.9135(14)	12.4186(8)	14.1932(13)
b [Å]	16.270(2)	19.5022(14)	19.4938(17)
c [Å]	16.762(3)	14.3245(9)	19.938(2)
α [°]	81.512(5)	90	90
β [°]	90	107.354(2)	99.419(3)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	2674.0(7)	3311.3(4)	5442.0(9)
Z	31	4	4
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.124	1.474	1.168
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.064	1.960	0.088
F(000)	984	1496	2048
Beugungsbereich	2.054 bis 26.081°	1.819 bis 24.713°	2.546 bis 29.080°
Gesammelte Reflexe	27234	8646	54697
Unabhängige Reflexe	10341	4552	13753
Minimale/maximale Transmission	0.5937/0.7453	0.6513/0.7454	0.3724/0.4318
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/Einschränkungen	10341 / 633 / 0	4552 / 323 / 210	13753 / 657 / 0
GOF von <i>F</i> ²	0.829	1.707	1.000
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0925, wR ² = 0.2227	R ₁ = 0.1201, wR ² = 0.3780	R ₁ = 0.0564, wR ² = 0.1498
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.2438, wR ² = 0.3269	R ₁ = 0.1473, wR ² = 0.4078	R ₁ = 0.0917, wR ² = 0.1702
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.289 / -0.343	4.904 / -5.052	1.254 / -0.546

Tabelle 11:

Verbindung	119	120	123
CCDC-Nummer			1826236
Empirische Formel	C ₆₆ H ₇₆ BN ₄ Si	C ₇₀ H ₇₇ BN ₄ Si	C ₃₃ H ₄₅ B ₂ N ₂
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	964.20	1013.25	491.33
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	17.372(3)	10.0351(9)	11.3475(5)
b [Å]	17.987(3)	14.9034(13)	20.8319(9)
c [Å]	17.829(5)	19.6583(17)	12.7528(6)
α [°]	90	97.665(4)	90
β [°]	91.172(18)	101.475(4)	102.911(2)
γ [°]	90	90.139(4)	90
Volumen [Å ³]	5570(2)	2854.3(4)	2938.4(2)
Z	4	2	4
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.150	1.179	1.111
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.086	0.087	0.063
F(000)	2076	1088	1068
Beugungsbereich	1.977 bis 26.020°	1.067 bis 26.731°	1.908 bis 26.022°
Gesammelte Reflexe	107298	25013	60451
Unabhängige Reflexe	10963	12543	5793
Minimale/maximale Transmission	0.8053/0.8825	0.6852/0.7455	0.6637/0.7479
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/Einschränkungen	10963 / 657 / 21	12543 / 697 / 0	5793 / 346 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.013	0.990	1.033
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0489, wR ² = 0.1174	R ₁ = 0.0684, wR ² = 0.1144	R ₁ = 0.0381, wR ² = 0.1009
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0733, wR ² = 0.1325	R ₁ = 0.1845, wR ² = 0.1507	R ₁ = 0.0443, wR ² = 0.1060
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.349 / -0.457	0.315 / -0.425	0.317 / -0.263

Tabelle 12:

Verbindung	124	125	126
CCDC-Nummer		1826234	1826651
Empirische Formel	C ₃₁ H ₄₇ B ₂ N ₃	C ₈₉ H ₈₂ B ₄ N ₄	C ₈₉ H ₉₉ B ₄ N ₆
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	483.33	1250.82	1295.98
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	19.2988(16)	11.1935(3)	10.092(3)
b [Å]	18.8527(19)	17.7804(6)	12.596(4)
c [Å]	8.2915(8)	17.8231(4)	16.528(4)
α [°]	90	90	101.87(3)
β [°]	90	104.8240(10)	107.05(3)
γ [°]	90	90	107.33(2)
Volumen [Å ³]	3016.7(5)	3429.18(17)	1816.1(9)
Z	4	2	1
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.064	1.211	1.185
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.061	0.069	0.068
F(000)	1056	1328	695
Beugungsbereich	2.371 bis 26.372°	1.646 bis 26.021°	2.171 bis 26.022°
Gesammelte Reflexe	21818	13480	57671
Unabhängige Reflexe	3175	6627	7104
Minimale/maximale Transmission	0.6732/0.7454	0.6940/0.7454	0.7179/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/Einschränkungen	3175 / 194 / 24	6627 / 438 / 62	7104 / 437 / 7
GOF von <i>F</i> ²	1.045	1.031	1.034
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.1172, wR ² = 0.2854	R ₁ = 0.0545, wR ² = 0.1275	R ₁ = 0.0515, wR ² = 0.1267
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1380, wR ² = 0.3020	R ₁ = 0.0879, wR ² = 0.1452	R ₁ = 0.0607, wR ² = 0.1340
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.872 / -0.518	0.658 / -0.526	0.601 / -0.511

Tabelle 13:

Verbindung	127	128	130
CCDC-Nummer		1826235	
Empirische Formel	C ₃₃ H ₅₅ B ₂ N ₃	C ₇₂ H ₁₁₂ B ₄ N ₆ O ₂	C ₇₆ H ₉₂ B ₂ Br ₄ F ₈ N ₈ Si ₂
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	515.42	1136.91	1667.01
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	12.101(3)	39.4772(14)	22.88(2)
b [Å]	14.919(4)	9.4541(3)	17.887(12)
c [Å]	18.136(5)	22.2738(7)	19.278(13)
α [°]	90	90	90
β [°]	102.803(14)	122.2100(10)	104.93(4)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	3193.0(15)	7033.7(4)	7622(10)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.072	1.074	1.453
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.061	0.063	2.211
F(000)	1136	2488	3416
Beugungsbereich	2.277 bis 26.369°	1.219 bis 26.022°	1.465 bis 25.361°
Gesammelte Reflexe	67100	48019	19246
Unabhängige Reflexe	6523	6912	6939
Minimale/maximale Transmission	0.6528/0.7454	0.6419/0.7453	0.6603/0.7452
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/Einschränkungen	6523 / 360 / 0	6912 / 395 / 0	6939 / 484 / 214
GOF von <i>F</i> ²	0.952	0.987	1.017
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0415, wR ² = 0.1048	R ₁ = 0.0560, wR ² = 0.1435	R ₁ = 0.0669, wR ² = 0.1542
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0564, wR ² = 0.1166	R ₁ = 0.0903, wR ² = 0.1643	R ₁ = 0.1284, wR ² = 0.1823
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.359 / -0.185	0.529 / -0.289	2.034 / -0.931

Tabelle 14:

Verbindung	131	132	134
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	$C_{52}H_{76}B_4Br_8N_8Si_2$	$C_{52}H_{76}B_2Cl_4N_8Si_2$	$C_{40}H_{48}B_2Br_2N_4Si$
Molekulargewicht [$g \cdot mol^{-1}$]	1551.90	1032.80	794.35
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	$MoK\alpha$ 0.71073	$MoK\alpha$ 0.71073	$MoK\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	13.5616(17)	12.670(5)	13.9209(9)
b [Å]	15.0225(18)	14.403(5)	18.9900(11)
c [Å]	16.199(2)	17.178(6)	14.3489(9)
α [°]	90	89.208(11)	90
β [°]	104.345(3)	80.459(12)	92.769(2)
γ [°]	90	72.026(11)	90
Volumen [Å ³]	3197.3(7)	2938.2(19)	3788.8(4)
Z	2	2	4
Berechnete Dichte [$g \cdot cm^{-3}$]	1.612	1.167	1.393
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	5.095	0.282	2.206
F(000)	1544	1100	1640
Beugungsbereich	1.758 bis 26.021°	1.715 bis 26.022°	2.261 bis 26.020°
Gesammelte Reflexe	57230	40482	23029
Unabhängige Reflexe	6304	11500	7244
Minimale/maximale Transmission	0.5711/0.7453	0.6148/0.7454	0.6476/0.7453
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Parameter/Einschränkungen	6304 / 342 / 0	11500 / 521 / 0	7244 / 450 / 51
GOF von F^2	1.017	1.016	0.998
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0416,$ $wR^2 = 0.0794$	$R_1 = 0.1227,$ $wR^2 = 0.2713$	$R_1 = 0.0493,$ $wR^2 = 0.0714$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0856,$ $wR^2 = 0.0957$	$R_1 = 0.2548,$ $wR^2 = 0.3441$	$R_1 = 0.1113,$ $wR^2 = 0.0845$
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	1.405 / -1.003	1.625 / -0.755	0.500 / -0.462

Tabelle 15:

Verbindung	137	138	146
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C ₂₆ H ₃₈ B ₂ Br ₂ N ₄	C ₂₆ H ₃₈ B ₂ I ₂ N ₄	C ₄₁ H ₇₀ N ₈ Si
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	588.04	682.02	703.14
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	<i>Pnma</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	12.116(3)	16.100(3)	14.2456(9)
b [Å]	7.3672(18)	18.760(4)	15.7764(10)
c [Å]	16.227(5)	9.7200(19)	19.1157(13)
α [°]	90	90	90
β [°]	102.517(12)	90	90
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	1414.0(6)	2935.8(10)	4296.1(5)
Z	2	4	4
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.381	1.543	1.087
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.888	2.163	0.091
F(000)	604	1352	1544
Beugungsbereich	2.765 bis 26.013°	2.171 bis 26.007°	2.201 bis 27.916°
Gesammelte Reflexe	10417	60395	90304
Unabhängige Reflexe	2763	2972	10280
Minimale/maximale Transmission	0.4884/0.5780	0.7030/0.7453	0.5610/0.7456
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/Einschränkungen	2763 / 158 / 0	2972 / 164 / 0	10280 / 469 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.037	1.015	1.042
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0262, wR ₂ = 0.0665	R ₁ = 0.0264, wR ₂ = 0.0543	R ₁ = 0.0372, wR ₂ = 0.0799
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0339, wR ₂ = 0.0697	R ₁ = 0.0424, wR ₂ = 0.0592	R ₁ = 0.0509, wR ₂ = 0.0852
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.531 / -0.534	0.660 / -0.650	0.196 / -0.265

Tabelle 16:

Verbindung	148
CCDC-Nummer	
Empirische Formel	$C_{60}H_{96}Al_2N_4Si$
Molekulargewicht [$g \cdot mol^{-1}$]	955.45
Temperatur [K]	100(2)
Strahlung, λ [Å]	$MoK\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P \bar{1}$
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>	
a [Å]	11.626(5)
b [Å]	17.222(6)
c [Å]	17.923(9)
α [°]	115.606(7)
β [°]	94.30(4)
γ [°]	108.417(14)
Volumen [Å ³]	2975(2)
Z	2
Berechnete Dichte [$g \cdot cm^{-3}$]	1.067
Absorptions-koeffizient [mm^{-1}]	0.107
F(000)	1048
Beugungsbereich	1.300 bis 26.022°
Gesammelte Reflexe	50312
Unabhängige Reflexe	11730
Minimale/maximale Transmission	0.7067/0.7456
Verfeinerungs-methode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Parameter/Einschränkungen	11730 / 630 / 0
GOF von F^2	1.012
Finale R-Werte [$ I > 2\sigma(I) $]	$R_1 = 0.0493,$ $wR^2 = 0.0935$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0904,$ $wR^2 = 0.1061$
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	0.331 / -0.296

VIII. Literaturverzeichnis

- [1] N. Wiberg; A. F. Holleman, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Wiley VCH: **2008**.
- [2] A. Stock; E. Kuss, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1923**, *56*, 789-808.
- [3] W. N. Lipscomb, *Science* **1977**, *196*, 1047-1055.
- [4] K. Wade, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 792-793.
- [5] D. M. P. Mingos, *Nature Physical Science* **1972**, *236*, 99.
- [6] S. G. Shore; K. W. Boddeker, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 914-915.
- [7] A. J. Arduengo; R. L. Harlow; M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- [8] H. W. Wanzlick; E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494-494.
- [9] D. M. Lemal; R. A. Lovald; K. I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2518-2519.
- [10] R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1475-1485.
- [11] C. Heinemann; W. Thiel, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *217*, 11-16.
- [12] C. W. B. Jr.; S. R. Langhoff; P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 387-391.
- [13] J. Chatt; L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939-2947.
- [14] D. Bourissou; O. Guerret; F. P. Gabbaï; G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39-92.
- [15] D. Munz, *Organometallics* **2018**, *37*, 275-289.
- [16] V. Lavallo; Y. Canac; C. Präsang; B. Donnadieu; G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705-5709.
- [17] S. Grundemann; A. Kovacevic; M. Albrecht; J. W. Faller Robert; H. Crabtree, *Chem. Commun.* **2001**, 2274-2275.
- [18] P. Mathew; A. Neels; M. Albrecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13534-13535.
- [19] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.
- [20] D. G. Gusev, *Organometallics* **2009**, *28*, 6458-6461.
- [21] T. M. Trnka; R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18-29.
- [22] J. Huang; E. D. Stevens; S. P. Nolan; J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674-2678.
- [23] L. Ackermann; A. Fürstner; T. Weskamp; F. J. Kohl; W. A. Herrmann, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4787-4790.
- [24] A. R. Chianese; A. Kovacevic; B. M. Zeglis; J. W. Faller; R. H. Crabtree, *Organometallics* **2004**, *23*, 2461-2468.
- [25] O. Back; M. Henry-Ellinger; C. D. Martin; D. Martin; G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2939-2943.
- [26] A. Liske; K. Verlinden; H. Buhl; K. Schaper; C. Ganter, *Organometallics* **2013**, *32*, 5269-5272.
- [27] Z. Benedek; T. Szilvasi, *RSC Advances* **2015**, *5*, 5077-5086.
- [28] Y. Wang; G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 11815-11832.
- [29] S. Alvarez, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 610-621.
- [30] D. Himmel; I. Krossing; A. Schnepf, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 378-382.
- [31] Á. Kozma; G. Gopakumar; C. Farès; W. Thiel; M. Alcarazo, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 3542-3546.
- [32] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3042-3043.
- [33] G. Frenking, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6152-6158.
- [34] N. Kuhn; T. Kratz; D. Bläser; R. Boese, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 245-250.
- [35] Y. Su; R. Kinjo, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *352*, 346-378.
- [36] P. Renaud, Boron in Radical Chemistry. In *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*, John Wiley & Sons, Ltd: **2012**.
- [37] P. R. Rablen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8350-8360.
- [38] T. Matsumoto; F. P. Gabbaï, *Organometallics* **2009**, *28*, 4252-4253.
- [39] F. Dahcheh; D. Martin; D. W. Stephan; G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13375-13379.
- [40] P. Bissinger; H. Braunschweig; A. Damme; I. Krummenacher; A. K. Phukan; K. Radacki; S. Sugawara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7360-7363.
- [41] A. D. Ledet; T. W. Hudnall, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 9820-9826.

- [42] M. F. Silva Valverde; P. Schweyen; D. Gisinger; T. Bannenberg; M. Freytag; C. Kleeberg; M. Tamm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1135-1140.
- [43] Y. Segawa; M. Yamashita; K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113-115.
- [44] T. Imamoto; T. Hikosaka, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6753-6759.
- [45] J. Monot; A. Solovyev; H. Bonin-Dubarle; É. Derat; D. P. Curran; M. Robert; L. Fensterbank; M. Malacria; E. Lacôte, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9352-9355.
- [46] H. Braunschweig; C. W. Chiu; K. Radacki; T. Kupfer, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2085-2088.
- [47] D. A. Ruiz; G. Ung; M. Melaimi; G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7739-7742.
- [48] E. Bernhardt; V. Bernhardt-Pitchougina; H. Willner; N. Ignatiev, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12291-12294.
- [49] J. Landmann; J. A. P. Sprenger; M. Hailmann; V. Bernhardt-Pitchougina; H. Willner; N. Ignat'ev; E. Bernhardt; M. Finze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11259-11264.
- [50] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1629-1632.
- [51] P. L. Timms, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 118-123.
- [52] M. Nomoto; T. Okabayashi; T. Klaus; M. Tanimoto, *J. Mol. Struct.* **1997**, *413-414*, 471-476.
- [53] H. Braunschweig; T. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 825-826.
- [54] P. Bissinger; H. Braunschweig; K. Kraft; T. Kupfer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4801-4804.
- [55] M. Soleilhavoup; G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10282-10292.
- [56] P. Bissinger; H. Braunschweig; A. Damme; R. D. Dewhurst; T. Kupfer; K. Radacki; K. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19044-19047.
- [57] Y. Wang; G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12326-12337.
- [58] H. Braunschweig; C. Claes; A. Damme; Dei; R. D. Dewhurst; C. Horl; T. Kramer, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 1627-1630.
- [59] R. Kinjo; B. Donnadiou; M. A. Celik; G. Frenking; G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610.
- [60] L. Kong; Y. Li; R. Ganguly; D. Vidovic; R. Kinjo, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9434-9437.
- [61] 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.
- [62] M.-A. Légaré; G. Bélanger-Chabot; R. D. Dewhurst; E. Welz; I. Krummenacher; B. Engels; H. Braunschweig, *Science* **2018**, *359*, 896-900.
- [63] A. Stock; A. Brandt; H. Fischer, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1925**, *58*, 643-657.
- [64] G. Urry; T. Wartik; R. E. Moore; H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5293-5298.
- [65] R. J. Brotherton; A. L. McCloskey, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6242-6245.
- [66] N. Miyaura; A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 866-867.
- [67] K.-s. Lee; A. R. Zhugralin; A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7253-7255.
- [68] C. Kleeberg; A. G. Crawford; A. S. Batsanov; P. Hodgkinson; D. C. Apperley; M. S. Cheung; Z. Lin; T. B. Marder, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 785-789.
- [69] S. Pietsch; U. Paul; I. A. Cade; M. J. Ingleson; U. Radius; T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 9018-9021.
- [70] H. Braunschweig; A. Damme; R. D. Dewhurst; T. Kramer; T. Kupfer; K. Radacki; E. Siedler; A. Trumpp; K. Wagner; C. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8702-8707.
- [71] T. A. Albright; J. K. Brudett; M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions In Chemistry*. Wiley VCH: **1947**.
- [72] H. Klusik; A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, *20*, 870-871.
- [73] W. J. Grigsby; P. Power, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 368-375.
- [74] A. Moezzi; M. M. Olmstead; P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2715-2717.
- [75] J. D. Dill; P. v. R. Schleyer; J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3402-3409.
- [76] L. B. Knight; K. Kerr; P. K. Miller; C. A. Arrington, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16842-16848.
- [77] B. M. Gimarc, *Molecular structure and bonding : the qualitative molecular orbital approach*. Academic Press: New York, **1979**.
- [78] Y. Wang; B. Quillian; P. Wei; C. S. Wannere; Y. Xie; R. B. King; H. F. Schaefer; P. v. R. Schleyer; G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412-12413.

- [79] P. Bissinger; H. Braunschweig; A. Damme; T. Kupfer; A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9931-9934.
- [80] H. Braunschweig; R. D. Dewhurst; K. Hammond; J. Mies; K. Radacki; A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420-1422.
- [81] P. Bissinger; H. Braunschweig; A. Damme; C. Hörl; I. Krummenacher; T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 359-362.
- [82] 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.
- [83] T. Dellermann, *Dissertation* **2017**, Universität Würzburg.
- [84] 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.
- [85] W. Lu; Y. Li; R. Ganguly; R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5047-5050.
- [86] W. Lu; Y. Li; R. Ganguly; R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 9829-9832.
- [87] M. Zhou; N. Tsumori; Z. Li; K. Fan; L. Andrews; Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12936-12937.
- [88] L. C. Ducati; N. Takagi; G. Frenking, *J. Phys. Chem A* **2009**, *113*, 11693-11698.
- [89] A. Papakondylis; E. Miliordos; A. Mavridis, *J. Phys. Chem A* **2004**, *108*, 4335-4340.
- [90] M. P. Mitoraj; A. Michalak, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2168-2174.
- [91] J. Böhnke; H. Braunschweig; W. C. Ewing; C. Hörl; T. Kramer; I. Krummenacher; J. Mies; A. Vargas, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9228-9231.
- [92] M. Arrowsmith; J. Böhnke; H. Braunschweig; M. A. Celik; T. Dellermann; K. Hammond, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17169-17172.
- [93] H. Braunschweig; T. Dellermann; R. D. Dewhurst; W. C. Ewing; K. Hammond; J. O. C. Jimenez-Halla; T. Kramer; I. Krummenacher; J. Mies; A. K. Phukan; A. Vargas, *Nature Chem.* **2013**, *5*, 1025.
- [94] J. Böhnke; H. Braunschweig; T. Dellermann; W. C. Ewing; K. Hammond; J. O. C. Jimenez-Halla; T. Kramer; J. Mies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13801-13805.
- [95] K. Balasubramanian; A. D. McLean, *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 5117-5119.
- [96] K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 5731-5738.
- [97] W. H. Atwell; D. R. Weyenberg, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *5*, 594-597.
- [98] M. Ishikawa; M. Kumada, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1970**, 612a-612a.
- [99] H. Vancik; G. Raabe; M. J. Michalczyk; R. West; J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4097-4098.
- [100] M. Denk; R. Lennon; R. Hayashi; R. West; A. V. Belyakov; H. P. Verne; A. Haaland; M. Wagner; N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691-2692.
- [101] C. Boehme; G. Frenking, *Organometallics* **1998**, *17*, 5801-5809.
- [102] R. Tacke; T. Ribbeck, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 13628-13659.
- [103] N. Metzler; M. Denk, *Chem. Commun.* **1996**, 2657-2658.
- [104] K. Junold; J. A. Baus; C. Burschka; C. F. Guerra; F. M. Bickelhaupt; R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12411-12415.
- [105] A. Gackstatter; H. Braunschweig; T. Kupfer; C. Voigt; N. Arnold, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 16415-16419.
- [106] H. Braunschweig; T. Brückner; A. Deißberger; R. D. Dewhurst; A. Gackstatter; A. Gärtner; A. Hofmann; T. Kupfer; D. Prieschl; T. Thiess; S. R. Wang, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 9491-9494.
- [107] K. F. Donnelly; A. Petronilho; M. Albrecht, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1145-1159.
- [108] V. V. Rostovtsev; L. G. Green; V. V. Fokin; K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596-2599.
- [109] K. Barral; A. D. Moorhouse; J. E. Moses, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1809-1811.
- [110] G. Guisado-Barrios; J. Bouffard; B. Donnadiou; G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4759-4762.
- [111] L. B. de Oliveira Freitas; P. Eisenberger; C. M. Crudden, *Organometallics* **2013**, *32*, 6635-6638.
- [112] H. Braunschweig; R. D. Dewhurst; C. Hörl; A. K. Phukan; F. Pinzner; S. Ullrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3241-3244.

- [113] P. Bissinger, *Dissertation* **2013**.
- [114] N. Arnold; H. Braunschweig; R. D. Dewhurst; F. Hupp; K. Radacki; A. Trumpp, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 13927-13934.
- [115] W. J. Grigsby; P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7981-7988.
- [116] T. E. Stennett; J. D. Mattock; I. Vollert; A. Vargas; H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4098-4102.
- [117] J. Mies, *Dissertation* **2013**, Universität Würzburg.
- [118] W. M. A.; M. Paul; W. Tim; B. Florenz; R. Patrick; D. Fabian, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11857-11860.
- [119] B. Holger; D. Alexander; J.-H. J. O. C.; K. Thomas; R. Krzysztof, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6372-6376.
- [120] H. Braunschweig; W. C. Ewing; K. Geetharani; M. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1662-1665.
- [121] N. G. Connelly; W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877-910.
- [122] M. G. Gardiner; C. C. Ho, *Coord. Chem. Rev.* **2018**.
- [123] K. B. Wiberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 312-322.
- [124] E. V. Anslyn; D. A. Dougherty; E. V. Dougherty; U. S. Books, *Modern Physical Organic Chemistry*. University Science Books: **2006**.
- [125] M. Albrecht; R. H. Crabtree; J. Mata; E. Peris, *Chem. Commun.* **2002**, 32-33.
- [126] X. Yun; Y. Shenglai; I. Shigeyoshi; E. J. Dirk; D. Matthias, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7147-7150.
- [127] S. Zlatogorsky; C. A. Muryn; F. Tuna; D. J. Evans; M. J. Ingleson, *Organometallics* **2011**, *30*, 4974-4982.
- [128] B. Wang; Y. Li; R. Ganguly; H. Hirao; R. Kinjo, *Nature Communications* **2016**, *7*, 11871.
- [129] K. Junold; J. A. Baus; C. Burschka; R. Tacke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7020-7023.
- [130] F. M. Mück; K. Junold; J. A. Baus; C. Burschka; R. Tacke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 5821-5825.
- [131] M. Alcolea Palafox, *Spectrosc. Lett.* **1997**, *30*, 379-402.
- [132] J. A. Baus; F. M. Mück; R. Bertermann; R. Tacke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 4867-4871.
- [133] N. Nakata; A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 422-423.
- [134] S. Yuko; I. Shintaro; S. Sota; I. Hiroyuki; I. Takeaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4593-4597.
- [135] B. D. Darwent; S. National Standard Reference Data, **1970**.
- [136] L. T. Cottrell, *The Strengths of Chemical Bonds*. 2nd ed.; Butterworth, London: **1958**.
- [137] L. Mailänder, *Universität Würzburg* **2015**.
- [138] H. Braunschweig; F. Hupp; I. Krummenacher; L. Mailänder; F. Rauch, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 17844-17849.
- [139] R. Gajda; A. Katrusiak, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 211-214.
- [140] W. Kaim; N. S. Hosmane; S. Žališ; J. A. Maguire; W. N. Lipscomb, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5082-5091.
- [141] A. Berndt; H. Klusik; K. Schlüter, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *222*, c25-c27.
- [142] H. Klusik; A. Berndt, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, c21-c23.
- [143] P. Bissinger; H. Braunschweig; A. Damme; T. Kupfer; I. Krummenacher; A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5689-5693.
- [144] J. D. Hoefelmeyer; F. P. Gabbaï, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9054-9055.
- [145] X. Xie; C. J. Adams; M. A. M. Al-Ibadi; J. E. McGrady; N. C. Norman; C. A. Russell, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10364-10366.
- [146] J. C. Walton; M. M. Brahmī; J. Monot; L. Fensterbank; M. Malacria; D. P. Curran; E. Lacôte, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10312-10321.
- [147] H. Braunschweig; R. D. Dewhurst, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3658-3667.
- [148] J. Böhnke; T. Dellermann; M. A. Celik; I. Krummenacher; R. D. Dewhurst; S. Demeshko; W. C. Ewing; K. Hammond; M. Heß; E. Bill; E. Welz; M. Röhr; R. Mitrić; B. Engels; F. Meyer; H. Braunschweig, *Nature Communications* **2018**.

- [149] S. R. Wang; M. Arrowsmith; J. Böhnke; H. Braunschweig; T. Dellermann; R. D. Dewhurst; H. Kelch; I. Krummenacher; J. D. Mattock; J. H. Müssig; T. Thiess; A. Vargas; J. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8009-8013.
- [150] Y. Aramaki; H. Omiya; M. Yamashita; K. Nakabayashi; S.-i. Ohkoshi; K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19989-19992.
- [151] R. A. Baber; N. C. Norman; A. G. Orpen; J. Rossi, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 773-775.
- [152] H. Hommer; H. Nöth; J. Knizek; W. Ponikwar; H. Schwenk-Kircher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 1519-1527.
- [153] R. Islas; E. Chamorro; J. Robles; T. Heine; J. C. Santos; G. Merino, *Struct. Chem.* **2007**, *18*, 833-839.
- [154] O. Mó; M. Yáñez; M. Eckert-Maksić; Z. B. Maksić; I. Alkorta; J. Elguero, *J. Phys. Chem A* **2005**, *109*, 4359-4365.
- [155] H. C. Brown; W. J. Wallace, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 6265-6268.
- [156] A. M. I.; H. David; S. Gregor; F. A. C., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, *642*, 1287-1294.
- [157] S. S. Sen; J. Hey; D. Kratzert; H. W. Roesky; D. Stalke, *Organometallics* **2012**, *31*, 435-439.
- [158] L. Nyulászi; A. Belghazi; S. K. Szétsi; T. Veszprémi; J. Heinicke, *Journal of Molecular Structure* **1994**, *313*, 73-81.
- [159] P. v. R. Schleyer; D. Kost, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2105-2109.
- [160] H. Nöth; H. Pommerening, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 398-399.
- [161] M. Arrowsmith; J. Böhnke; H. Braunschweig; A. Deisenberger; R. D. Dewhurst; W. C. Ewing; C. Hörl; J. Mies; J. H. Muessig, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8265-8267.
- [162] R. Hunold; J. Allwohn; G. Baum; W. Massa; A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 961-963.
- [163] L. Lochmann; J. Trekoval, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *326*, 1-7.
- [164] L. P. Spencer; R. Altwer; P. Wei; L. Gelmini; J. Gauld; D. W. Stephan, *Organometallics* **2003**, *22*, 3841-3854.
- [165] S. Goldschmidt; F. Obermeier, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1954**, *588*, 24-39.
- [166] T. V. Goncharova; L. V. Zatonskaya; A. S. Potapov, *Procedia Chemistry* **2014**, *10*, 485-489.