

JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT

WÜRZBURG

**Untersuchung von B–B-Doppelbindungen als
Bestandteil konjugierter π -Systeme**



DISSERTATION

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

Alexander Hermann

Würzburg, 2020

JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
WÜRZBURG

**Untersuchung von B–B-Doppelbindungen als
Bestandteil konjugierter π -Systeme**

DISSERTATION

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

vorgelegt von

Alexander Hermann

aus Jarowoe

Würzburg, 2020

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig

2. Gutachter: Prof. Dr. Maik Finze

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig

2. Prüfer: Prof. Dr. Maik Finze

3. Prüfer:

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Meiner Familie

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von April 2016 bis Januar 2020 am Institut für Anorganische Chemie der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Prof. Dr. Holger Braunschweig selbstständig durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

Single and Double Activation of Acetone by Isolobal B≡N and B≡B Triple bonds

J. Böhnke, T. Brückner, A. Hermann, O. F. González-Belman, M. Arrowsmith, J. O. C. Jimenez-Halla, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 5354–5359.

Synthesis of Unsymmetrical Diboron(5) Compounds and their Conversion to Diboron(5) Cations

J. Cid, A. Hermann, J. E. Radcliffe, L. D. Curless, H. Braunschweig, M. J. Ingleson, *Organometallics* **2018**, *37*, 1992–1998.

Cleavage of BN Triple Bonds by Main Group Reagents

L. Winner, A. Hermann, G. Bélanger-Chabot, O. F. González-Belman, J. O. C. Jiménez-Halla, H. Kelch, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 8210–8213.

Diboryldiborenes: π -Conjugated B₄ Chains Isoelectronic to the Butadiene Dication

A. Hermann, J. Cid, J. D. Mattock, R. D. Dewhurst, I. Krummenacher, A. Vargas, M. J. Ingleson, H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 10248–10252; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10091–10095. Lizenznummer: 4784690967744.

Trapping of an Intermediate in the Reductive Coupling of an Arylborane to a Diborene

A. Hermann, M. Arrowsmith, D. E. Trujillo-Gonzalez, J. O. C. Jiménez-Halla, A. Vargas, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *Manuskript zur Veröffentlichung angenommen*.

Oxidation, Coordination and Nickel-Mediated Deconstruction of a Highly Electron-Rich Diboron Analogue of 1,2,3-Hexatrien

A. Hermann, T. Zorn, M. Arrowsmith, F. Fantuzzi, I. Krummenacher, B. Ritschel, K. Radacki, B. Engels, H. Braunschweig, *Manuskript eingereicht*.

Der Nachdruck von Texten / Tabellen / Abbildungen erfolgt mit Genehmigung des jeweiligen Verlages. Das Copyright liegt weiterhin bei dem entsprechenden Verlag.

Danksagung

Zu allererst möchte ich meinem Doktorvater **Prof. Dr. Holger Braunschweig** für die Möglichkeit danken, meine Dissertation in seinem Arbeitskreis anzufertigen. Vielen Dank Holger für dein Vertrauen, die wissenschaftlichen Freiheiten, deine große Unterstützung und deine mitreißende Begeisterung für Chemie. Du hast es geschafft mich stets zu motivieren, mir neue Möglichkeiten in den jeweiligen Themengebieten aufzuzeigen und mich in Zeiten, in denen es nicht so lief, stets positiv zu stimmen. Danke für deinen herzlichen und unkomplizierten Umgang mit deinen Mitarbeitern und die ausgezeichnete Arbeitsatmosphäre, die ich bereits während meiner Bachelorarbeit, in diversen Praktika, in der Masterarbeit und schließlich während meiner Promotion genießen durfte. Danke Holger!

Ein großer Dank gilt all meinen Laborkollegen im alten Labor 211, **Dr. Sylvia Mozo de la Vieja**, **Dr. Alexander Hofmann** und ganz besonders **Dr. Krzysztof Radacki**. Vielen lieben Dank für die tolle Arbeitsatmosphäre und die musikalische Untermalung des Arbeitsalltags, auch wenn sich die Auswahl der Songs stark in Grenzen hielt. Es war eine große Freude mit Euch zusammenzuarbeiten und über alltägliche Themen sowie über chemische Problemstellungen zu sinnieren. Besonders Dir **Krzysz**, vielen lieben Dank für das Messen von Kristallstrukturen, dass du mir einen Einblick in die Welt der Röntgenstrukturanalyse ermöglicht und mir die grundlegenden Kniffe beigebracht hast. Danke für dein offenes Ohr für Problematiken jeglicher Art und die vielen angenehmen Gespräche innerhalb der letzten Jahre.

An dieser Stelle möchte ich mich auch recht herzlich bei **Dr. Tom Kramer** bedanken, der als Betreuer meiner Bachelorarbeit und des Forschungspraktikums mein Interesse zur Borchemie geweckt, mir das nötige Handwerkszeug beigebracht und mich optimal auf die Herausforderungen der Promotion vorbereitet hat. Danke dir **Tom**, für dein fortwährendes Interesse an meiner Person und meiner Chemie.

Ein großes Dankeschön gebührt meinen Laborkollegen in unserem neuen Zuhause, im Labor 02.020. Danke **Peter, Benni, Alex, Saale, Kai, Marcel, Marc-André, Tobi** und **Deepak** für die unvergessliche Zeit. Vielen lieben Dank für die Auflockerung des Laboralltags, die flotten Sprüche und das kollegiale und produktive Miteinander. Auf Euch war/ist immer Verlass und ihr versteht es, die so wichtigen kleinen und großen Pausen mit Leben zu füllen, sei es mit sinnvollen Lerninhalten oder Anekdoten aus dem Internet. Euer enormes Talent zur Erheiterung ließ oft so manchen Frust vergessen. Danke an **Alex** und **Benni**, die dafür sorgten, dass der

Gloveboxbetrieb reibungslos ablaufen konnte, sowie an **Kai**, der uns zuverlässig und mit viel Elan und Freude mit frisch gespülten Glasgeräten versorgte. Ihr seid bombastisch!

Ein zusätzliches Dankeschön geht an **Kai Hammond** und **Marcel Müller** für die Synthese und Bereitstellung von Edukten sowie die praktischen Tipps bei sämtlichen Versuchsdurchführungen. **Sascha Stellwag-Konertz** danke ich für die stete Versorgung mit Laborverbrauchsmaterialien.

Meiner AC-Forschungspraktikantin **Theresa Zorn** danke ich für ihre Begeisterungsfähigkeit und für die ausgezeichnete, produktive Zusammenarbeit im Labor.

Dankeschön an meine Kooperationspartner in Manchester, **Prof. Dr. Michael Ingleson** und **Dr. Jessica Cid** für die konstruktive Zusammenarbeit. Unsere Erkenntnisse rund um den Catechol/Halogenid-Austausch ebneten mir den Weg zu vielen neuen Strukturmotiven und somit zu weiteren wichtigen Forschungsergebnissen. Danke!

Dr. Alfredo Vargas, Dr. James Mattock, Dr. J. Oscar C. Jiménez-Halla, Oscar González-Belman, Daniel E. Trujillo-Gonzalez, Dr. Felipe Fantuzzi und **Benedikt Ritschel** danke ich für das Anfertigen quantenchemischer Rechnungen, welche die experimentellen Ergebnisse untermauerten und ausschmückten. Vielen Dank an **Dr. Ivo Krummenacher** und **Andreas Stoy** für die Cyclovoltammetrie- und ESR-Messungen.

Dr. Guillaume Bélanger-Chabot, Dr. Rian Dewhurst und **Dr. Merle Arrowsmith** danke ich herzlichst für ihre Arbeit und Mühe an gemeinsamen Publikationen, die vielen Diskussionen und herausragenden Ideen.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Service-Abteilungen in unserem Institut bedanken:

Der NMR-Abteilung um **Dr. Rüdiger Bertermann, Marie-Luise Schäfer, Laura Wolz**, sowie **Dr. Carsten Kollann** für die Berücksichtigung von Sonderwünschen bei der Messung von NMR-Spektren und bei der Hilfe bei deren Auswertung. Bei Christoph Mahler für die HRMS-Spektren, bei **Liselotte Michels** und **Sabine Timmroth** für die Messung der Elementaranalysen, bei den Glasbläsern **Berthold Fertig, Bernhard Werner** und **Jonathan Landeck** für die Anfertigung und Reparatur etlicher Glasgeräte und dem Werkstatt-Team **Alfred Schertzer**,

Manfred Reinhart, Alois Ruf und **Wolfgang Obert** für die Unterstützung im täglichen Laboralltag.

Ein herzlicher Dank gilt auch **Cornelia Walter** und **Birgit Zepke** für die Versorgung mit Büromaterialien, für die Hilfe bei verwaltungstechnischen Fragen und deren freundliche und hilfsbereite Art.

Dankeschön an alle, die zur Fertigstellung dieser Arbeit beigetragen haben. Danke **Uwe** und **Dominic** für die vielen Diskussionen zu unterschiedlichen Themengebieten und eure Hilfe und Ratschläge beim Verfassen wissenschaftlicher Texte und Vorträgen. Vielen Dank **Domi, Uwe, Ivo** und **Rian** für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Ich danke dem gesamten Schreibraumteam mit **Dr. Valerie Paprocki, Dominic Prieschl, Torsten Thiess** und **Christian Saalfrank** für die lockere Atmosphäre und die gemeinsamen Freuden über neu entdeckte Programmfunktionen und Erfolge im Lösen von Formatierungsproblemen.

Vielen Dank an alle aktuellen und ehemaligen Mitglieder des **AK Braunschweig** und **AK Lichtenberg** für das professionelle und hervorragende Arbeitsumfeld, sowie für eure Unterstützung in Form von Diskussionen, Ideen, Leihgeräten und diversen Edukten, mit denen ich Versuche durchführen durfte.

Ein riesengroßes Dankeschön geht natürlich auch an meine Freunde aus dem Studium. Danke **Johanna, Laura, Mosi, Moritz, Patrick, Dominic, Matze** und **Uwe** für die unvergessliche Zeit während des Studiums und der Promotion, den konstruktiven Lerneinheiten und den abwechslungsreichen und erheiternden Abendprogrammen. Ohne Euch wäre das alles in der Form nicht möglich gewesen und hätte nicht ansatzweise so viel Spaß gemacht. Ihr seid großartig und ich bin froh, dass es Euch gibt.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner gesamten Familie bedanken. Dies umschließt alle meine **Onkel** und **Tanten, Cousins** und **Cousinen, Neffen** und **Nichten, Schwägerinnen** und **Schwäger**, die sich stets an meiner Entwicklung erfreut haben, durchgehend Interesse an meinen Forschungsergebnissen zeigten und mich schon in früher Kindheit dazu ermutigten nicht aufzugeben und entschlossen meinen Weg zu gehen.

Danke an meine beiden großartigen **Schwestern**, die stets mit großem Interesse meine Arbeit verfolgt haben und mich nach sämtlichen Feiern bei sich beherbergt haben.

Dankeschön an meine **Schwiegereltern** für ihr Vertrauen und ihre grenzenlose Unterstützung in allen möglichen Lebenslagen.

Ein weiterer herzlicher Dank gilt meinen *Großeltern*, die mich in jungen Jahren geprägt haben und nie aufhörten mich zu ermutigen, zu motivieren und an mich zu glauben.

Ein riesengroßes Dankeschön gebührt meiner wunderbaren Ehefrau *Sabine*, die mich seit dem Beginn meines Studiums begleitet und sämtliche Höhenflüge und Talfahrten miterlebt hat. Danke für deine grenzenlose Unterstützung und die Anteilnahme in allen Phasen unseres gemeinsamen Lebens. Danke für die Kraft, die du mir tagtäglich auf den Weg gibst.

Den größten Dank möchte ich gerne meinen lieben *Eltern* aussprechen, die mir durch ihre zielstrebige Art und ihrem Mut das alles erst ermöglicht haben. Danke, dass ihr immer an meiner Seite steht und mich bedingungslos unterstützt. Danke für euer grenzenloses Vertrauen und all das, was ihr für mich getan habt.

Abkürzungsverzeichnis

Å	=	Angström (10^{-10} m)	E	=	Energie
Äq.	=	Äquivalent(e)	E, E'	=	Hauptgruppenelement
Ar*	=	$C_6H_2-2,6-(CHPh_2)_2-4-tBu$	$E_{1/2}$	=	Halbstufenpotential
Ar, Ar'	=	Aryl	E_{PA}	=	Anodisches Peakpotential
Ar ^F	=	1,3-Bis(trifluormethyl)phenyl	E_{PC}	=	Kathodisches Peakpotential
BDE	=	Bindungsdissoziationsenergie	ESR	=	Elektronenspinresonanz
BO	=	Bindungsordnung	Et	=	Ethyl-
br	=	broad/breit	<i>et al.</i>	=	et alii (lat.: und andere)
Bz	=	Benzyl-	eV	=	Elektronenvolt
bzw.	=	beziehungsweise	Fc	=	Ferrocenyl-
°C	=	Grad Celsius	FWMH	=	Full width at half maximum - Halbwertsbreite
cAAC	=	1-(2,6-Diisopropylphenyl)- 3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin- 2-yliden	G	=	Gramm
ca.	=	circa	°	=	Grad
cal.	=	Kalorien	h	=	Stunde(n)
Cat	=	Catechol	HMDS	=	Bis(trimethylsilyl)amid
CCD	=	Charge-Coupled-Device	HOFO	=	Highest Occupied Fragment Orbital
CCDC	=	Cambridge Crystallographic Data Centre	HOMO	=	Highest Occupied Molecular Orbital
cm	=	Zentimeter	HRMS	=	High Resolution Mass Spectrometry
CO	=	Kohlenstoffmonoxid	HV	=	Hochvakuum
COD	=	1,5-Cyclooctadien	Hz	=	Hertz
Cp	=	Cyclopentadienyl	<i>i</i> Bu	=	<i>iso</i> Butyl-
Cy	=	Cyclohexyl	<i>i</i> Pr	=	1,3-Diisopropylimidazol-2- yliden
CV	=	Cyclovoltammetrie	IDipp	=	1,3-Bis(2,6-Diisopropyl- phenyl)imidazol-2-yliden
D	=	Debye	IMe	=	1,3-Dimethylimidazol-2- yliden
d	=	Dublett	IMe ^{Me}	=	1,3,4,5-Tetramethylimidazol- 2-yliden
DCM	=	Dichlormethan	IMes	=	1,3-Dimesitylimidazol-2- yliden
Dep	=	2,6-Diethylphenyl			
DFT	=	Dichtefunktionaltheorie			
Dipp	=	Diisopropylphenyl			
DME	=	1,2-Dimethoxyethan			
Dur	=	2,3,5,6-Tetramethylphenyl			

Int	=	Intermediat	<i>p</i>	=	para
^{<i>i</i>} Pr	=	<i>isopropyl</i> -	Ph	=	Phenyl-
IR	=	Infrarot	Ph ^F	=	Pentafluorophenyl-
K	=	Kelvin	Pin	=	Pinacol
kcal	=	Kilokalorien	Pip	=	Piperidyl-
kJ	=	Kilojoule	pm	=	Pikometer (10 ⁻¹² m)
L	=	Ligand	ppm	=	parts per million
LB	=	Lewis-Base	q	=	Quartett (NMR)
LS	=	Lewis-Säure	R, R'	=	beliebiger Rest
LUFO	=	Highest Occupied Fragment Orbital	RT	=	Raumtemperatur
LUMO	=	Lowest Unoccupied Molecular Orbital	s	=	Singulett
M	=	Metall	^{<i>s</i>} Bu	=	<i>sec</i> Butyl-
<i>m</i>	=	meta	sept	=	Septett (NMR)
m	=	Multiplett (NMR)	SIMes	=	1,3-Bis(2,4,6-Trimethyl- phenyl)imidazol
mbar	=	Millibar	SOMO	=	Single Occupied Molecular Orbital
MBO	=	Mayer's Bond Order	t	=	Triplett (NMR)
Me	=	Methyl-	^{<i>t</i>} Bu	=	<i>tert</i> Butyl-
Mes	=	Mesityl-	Tf	=	Triflat
Mg	=	Milligramm	THF	=	Tetrahydrofuran
MHz	=	Megahertz	TMS	=	Trimethylsilyl-
min	=	Minute(n)	TS	=	Transition State, Übergangs- zustand
mL	=	Milliliter	Tol ^F	=	Perfluorotolyl-
NacNac	=	[(NCMe) ₂ CH] ⁻	Tp	=	Terphenyl-
nbe	=	Norbornen, Bicyclo[2.2.1]hept-2-en	UV/Vis	=	Ultraviolettes sichtbares Licht
^{<i>n</i>} Bu	=	<i>n</i> Butyl-	V	=	Volt
NHC	=	<i>N</i> -heterocyclisches Carben	VE	=	Valenzelektronen
NICS	=	Nuclear Independent Chemical Shift	vgl.	=	vergleiche
NMR	=	Magnetische Kernresonanz	Vol.	=	Volumen
NOCV	=	Natural Orbitals for Chemical Valence	X	=	Halogenid
Np	=	Neopentyl-	xs.	=	excess, Überschuss
<i>o</i>	=	ortho	z. B.	=	zum Beispiel

Verzeichnis verwendeter Symbole

a = Kantenlänge Elementarzelle

b = Kantenlänge Elementarzelle

c = Kantenlänge Elementarzelle

J = Kopplungskonstante (NMR)

V = Volumen der Elementarzelle

Z = Anzahl unabhängiger Moleküle
in der Elementarzelle

$\Delta\rho$ = Deformationsdichte

α = Winkel der Elementarzelle

β = Winkel der Elementarzelle

γ = Winkel der Elementarzelle

δ = chemische Verschiebung

θ = Standardabweichung

λ = Wellenlänge

ν = Wellenzahl

Inhaltsverzeichnis

TEIL I: SYNTHESE UND REAKTIVITÄT STERISCH ANSPRUCHSVOLLER IMINOBORANE	1
1 Einleitung.....	1
1.1 Isosterie und Isoelektronik von CC- und BN-Einheiten	1
1.2 Iminoborane	4
1.3 Darstellung von Iminoboranen	5
1.4 Reaktivität von Iminoboranen.....	8
1.4.1 Oligomerisierung.....	8
1.4.2 Additionsreaktionen	10
1.4.3 Cycloadditionen.....	14
2 Diskussion der Ergebnisse.....	17
2.1 Synthese sterisch anspruchsvoller Iminoborane	17
2.2 Cyclisierungsreaktionen von Ar*N≡BTmp (18)	25
2.2.1 Reaktivität gegenüber Aziden und N,α-Diphenylnitron	25
2.2.2 Reaktivität gegenüber Carbodiimiden.....	27
2.2.3 Reaktivität gegenüber Aceton	29
2.3 Versuche zur Darstellung Metall-freier Azaborete.....	33
TEIL II: UNTERSUCHUNG VON B–B-DOPPELBINDUNGEN ALS BESTANDTEIL KONJUGIERTER π-SYSTEME.....	41
1 Einleitung.....	41
1.1 Mehrfachbindungssysteme der Gruppen 14 und 15	41
1.2 Mehrfachbindungssysteme des Bors.....	43
1.3 Synthese neutraler Bor–Bor-Mehrfachbindungssysteme	46
1.4 Reaktivität von Diborenen	54
1.4.1 Diborene als Reduktionsmittel	55
1.4.2 Hydroborierung von Diborenen	56
1.4.3 Aktivierung kleiner Moleküle	58
1.4.4 Koordinationschemie.....	59
1.5 Boratome als Bestandteil konjugierter π-Systeme.....	62
2 Diskussion der Ergebnisse.....	65
2.1 Synthese planarer Diboren-Systeme mit elektronenziehenden Substituenten.....	66
2.1.1 Darstellung fluorierter Vorstufen für die Diborensynthese.....	66
2.1.2 Synthese von elektronenarmen Diboren-Systemen.....	71
2.2 Diboryldiborene – π-konjugierte B ₄ -Ketten	86

2.2.1	Synthese geeigneter unsymmetrischer sp^2 - sp^3 -Diborane für die Darstellung entsprechender Diborene	88
2.2.2	Synthese von Bisboryl-substituierten Diborenen	91
2.3	Synthese und Reaktivität von Diborenen mit vinylogen Substituenten.....	101
2.3.1	Darstellung von Vinyl-substituierten Dibromboran-Addukten.....	101
2.3.2	Synthese vinyloger Diboren-Systeme	105
2.3.3	Reaktivität von Vinyl-substituierten Diborenen.....	115
2.3.3.1	Reaktivität gegenüber Aziden und terminalen Alkinen	116
2.3.3.2	Reaktivität gegenüber Übergangsmetallkomplexen	120
III	Zusammenfassung	137
IV	Summary.....	147
V	Experimenteller Teil	157
1	Allgemeines	157
1.1	Arbeitstechniken	157
1.2	Analytische Methoden	157
1.3	Ausgangsverbindungen.....	159
1.4	Übersicht aller nummerierten Verbindungen des experimentellen Teils	160
2	Synthese und Charakterisierung	163
2.1	Synthese von Iminoboranen mit sterisch anspruchsvollen Liganden sowie die Folgereaktivität von $Ar^*N\equiv B(Tmp)$ (18)	163
2.2	Darstellung und Reaktivität planarer Diboren-Systeme	170
2.2.1	Diboren-Systeme mit elektronenarmen Substituenten	170
2.2.1.1	Darstellung fluorierter Vorstufen für die Diborensynthese	170
2.2.1.2	Synthese von elektronenarmen Diboren-Systemen	177
2.2.2	Bisboryl-substituierte Diborene	186
2.2.2.1	Darstellung unsymmetrischer sp^2 - sp^3 -Diborane.....	186
2.2.2.2	Synthese von Bisboryl-substituierten Diborenen	191
2.2.3	Synthese und Reaktivität von Diborenen mit vinylogen Substituenten	194
2.2.3.1	Darstellung von Vinyl-substituierten Dibromboran-Addukten.....	194
2.2.3.2	Synthese von Diborenen mit vinylogen Substituenten	198
2.2.3.3	Reaktivität der Vinyl-substituierten Diborene.....	201
VI	Anhang.....	207
1	Abbildungen weiterer CV-Daten und UV/Vis-Spektren	207
2	Anhang zur Kristallstrukturanalyse.....	209
VII	Literaturverzeichnis.....	225

TEIL I: SYNTHESE UND REAKTIVITÄT STERISCH ANSPRUCHSVOLLER IMINOBORANE

1 Einleitung

1.1 Isosterie und Isoelektronik von CC- und BN-Einheiten

Ähneln sich Moleküle oder Molekül-Fragmente in ihrer Größe und weisen neben der gleichen Anzahl an Atomen auch die gleiche Anzahl und Anordnung von Elektronen auf, so werden diese Verbindungen als isoster bezeichnet.^[1] Das von *Irving Langmuir* 1919 eingeführte Konzept der Isosterie konnte zunächst am Beispiel von N₂O und CO₂ verdeutlicht werden und die bemerkenswerte Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften beider Moleküle anhand dieser Theorie erklären. Seither konnte sich das Modell auf den unterschiedlichsten Gebieten der Chemie etablieren, da die physikalische und chemische Beschaffenheit unbekannter Stoffe auf diese Weise abgeschätzt werden kann. Durch die Arbeiten von *Dewar et al.* auf dem Gebiet der BN-Heterocyclen Ende der 1950er und Anfang der 1960er Jahre,^[2-4] gewann die isostere Beziehung zwischen CC- und BN-Einheiten immer mehr an Bedeutung und ist bis dato Gegenstand aktueller Forschung.^[5] Als direkter Nachbar des Kohlenstoffs in der 2. Periode des Periodensystems, besitzt das Element Bor mit der Elektronenkonfiguration [He]2s²2p¹ ein Valenzelektron weniger als Kohlenstoff ([He]2s²2p²). Umgekehrt verhält es sich bei Stickstoff ([He]2s²2p³), welches ein Valenzelektron mehr als Kohlenstoff aufweist. Werden nun die Elemente Bor und Stickstoff miteinander kombiniert und die CC-Einheiten in beliebigen Molekülen durch ein BN-Fragment ersetzt, werden Verbindungen erhalten, die sowohl in isosterer als auch in isoelektronischer Beziehung zu den Kohlenstoff-Analoga stehen. Wird dieses Schema auf den Fall von elementarem Kohlenstoff projiziert, welcher im Wesentlichen die Modifikationen des Graphits und des Diamants einnimmt, können die BN-analogen Verbindungen (Bornitride) erhalten werden, deren physikalischen und mechanischen Eigenschaften denen der Kohlenstoff-basierten Stoffe stark ähnlich sind. Demzufolge weist das hexagonale Bornitrid (α -BN) durch den schichtartigen Aufbau aus BN-Sechsringen eine Graphit-ähnliche Struktur auf (Abbildung 1) und findet entsprechend dazu als Schmiermittel seine Anwendung. Das kubische Bornitrid (β -BN) gleicht in seinem Aufbau dem des Diamanten, in welchem die Atome tetragonal vernetzt sind. Durch die daraus resultierende

Härte des Werkstoffs findet das kubische Bornitrid seine Verwendung als Schleif- und Schneidmittel, wobei es eine noch höhere Temperaturbeständigkeit als Diamant zeigt.^[6-8]

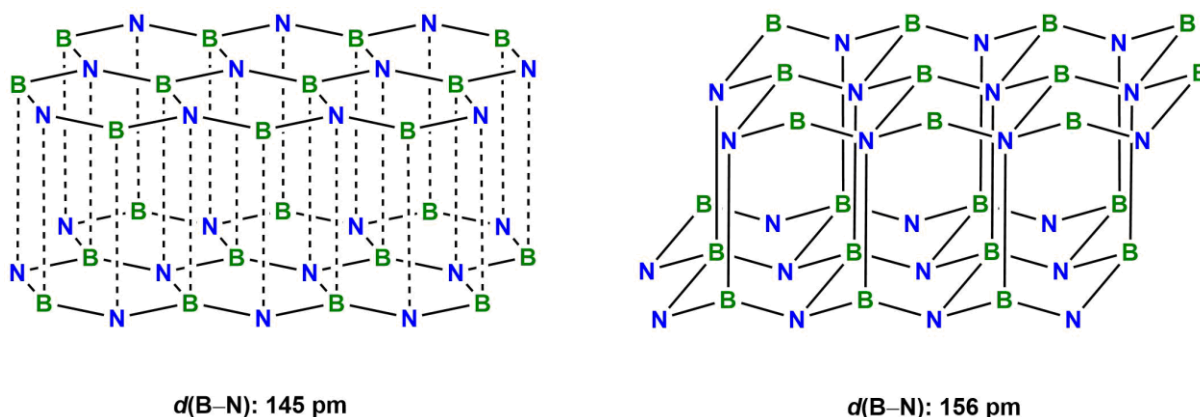


Abbildung 1: Strukturen des hexagonalen α -BN (links) und kubischen β -BN (rechts).

Während sich die Allotrope des elementaren Kohlenstoffs in ihren physikalischen Eigenschaften kaum von denen der korrespondierenden Bornitrid-Modifikationen unterscheiden, können bei der Betrachtung von Kohlenstoffverbindungen und den entsprechenden isoelektronischen BN-Analoga deutliche Unterschiede festgemacht werden (Abbildung 2). So handelt es sich beispielsweise bei Ethan um ein unter Normalbedingungen farbloses Gas ohne Dipolmoment, während das entsprechende Amin-Boran als farbloser Feststoff vorliegt.^[9, 10] Die BN-Bindung ist mit $\mu = 5.22 \text{ D}^{[11]}$ stark polarisiert und weist mit $27.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ eine deutlich geringere Bindungsdissoziationsenergie (BDE) als Ethan ($90.1 \text{ kcal mol}^{-1}$) auf, weswegen sie auch als dative Bindung beschrieben werden kann.^[12, 13] Die starke Polarisierung der BN-Einheit hat bei den ungesättigten Kohlenstoff-Analoga ebenfalls einen großen Einfluss auf deren Stoffeigenschaften. Im Gegensatz zu Ethen oligomerisiert das Aminoboran schon bei Temperaturen oberhalb von $-78 \text{ }^\circ\text{C}$, zeigt ein Dipolmoment von $\mu = 1.84 \text{ D}$ und mit $139.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ eine geringere BDE als Ethen ($174.1 \text{ kcal mol}^{-1}$).^[9, 14] Weitaus reaktiver in Bezug auf die Oligomerisierung ist die Stammverbindung des Iminoborans $\text{HB}\equiv\text{NH}$, welches ein Dipolmoment von $\mu = 0.86 \text{ D}$ und eine berechnete BDE von $176.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Ethin: $\mu = 0 \text{ D}$, $\text{BDE} = 230.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) aufweist.^[15-17] Auffällig ist hierbei, dass die Polarisierung der BN-Bindung vom Amin-Boran ($\mu = 5.22 \text{ D}$) über das Aminoboran ($\mu = 1.84 \text{ D}$) zum Iminoboran ($\mu = 0.86 \text{ D}$) abnimmt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass über $p\pi$ -Rückbindungen ein gewisser Polaritätsausgleich

erfolgen kann.^[6, 18] Erstmals isoliert und charakterisiert wurde die Iminoboran-Stammverbindung 1973 in einer Argon-Matrix bei 5 K.^[15] Bei höheren Temperaturen trimerisiert es spontan zu Borazin, welches auch als anorganisches Benzol bezeichnet wird. Dabei ähneln sich das Borazin und das Benzol in ihren physikalischen Eigenschaften stark, wie beispielsweise in ihren Bindungsabständen (Abbildung 2), ihrer Dichte (beide 0.81 g/mL) oder ihrer Verdampfungswärme (Borazin: 7.0 kcal mol⁻¹, Benzol: 7.4 kcal mol⁻¹).^[16]

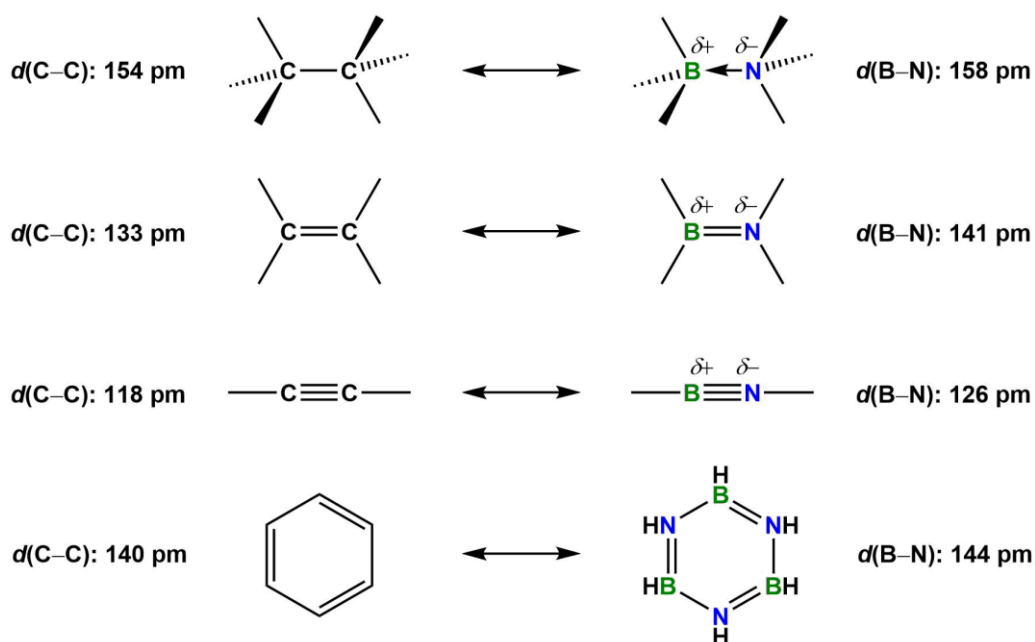


Abbildung 2: Isoelektronische Beziehung von CC- und BN-Einheiten anhand der kleinsten Vertreter der jeweiligen Verbindungsklasse, inklusive charakteristischer Bindungslängen.

Trotz der isoelektronischen Beziehung zu ihren rein organischen Vertretern, zeichnen sich die BN-Verbindungen durch ein unterschiedliches chemisches Verhalten aus. So können z. B. bedingt durch die Polarität der BN-Bindung, Bindungsspaltungen leichter erfolgen und Additionsreaktionen unter mildereren Bedingungen durchgeführt werden.^[6, 18] Auch das Borazin, dessen physikalische Eigenschaften stark jenen des Benzols entsprechen, folgt nicht den Gesetzen der Aromaten-Chemie. Typische Reaktionen am Benzol, wie beispielsweise die elektrophile aromatische Substitution, führen im Fall des Borazins zu Additionsreaktionen, was erneut auf die Polarität der BN-Bindungen und die daraus resultierende geringere Aromatizität zurückgeführt werden kann.^[19] Die berechneten NICS-Werte (B3LYP/6-31G*) beider

Verbindungen belegen den verringerten aromatischen Charakter des Borazins (NICS(1): -2.1) verglichen zu Benzol (NICS(1): -11.5).^[20, 21]

1.2 Iminoborane

Durch das isostere Verhältnis von CC- und BN-Einheiten können Moleküle dargestellt werden, deren strukturellen Eigenschaften denen der rein organischen Stoffe nahezu identisch sind. Die physikalische und chemische Beschaffenheit dieser Verbindungen unterscheiden sich jedoch häufig. Darin begründet liegt das starke Forschungs- und Anwendungsinteresse an solchen Strukturmotiven, deren Einsatz in der Anorganischen, Organischen und Pharmazeutischen Chemie sowie den Materialwissenschaften Vorteile bringen soll.^[22-25] Vor allem bei der Herstellung von Medikamenten erhoffen sich führende Forschungsgruppen auf diesem Gebiet eine erhöhte biologische Aktivität solcher Substanzen und daraus effektivere Therapiemethoden.^[26, 27] So können mittlerweile synthetisch wertvolle Moleküle- oder Molekülbestandteile, wie 1,2-BN-Cyclohexen, BN-Stilben, BN-Anthracen, BN-Tetracen, sowie unterschiedlich substituierte Azaborinine erfolgreich dargestellt werden.^[28-35] Für die Synthese von Letzteren können Iminoborane als Startmaterial dienen, die somit einen wichtigen Bestandteil zukunftsorientierter Forschung darstellen.^[33, 35, 36]

Wie bereits erwähnt, konnte die Stammverbindung des Iminoborans $\text{HB}\equiv\text{NH}$ erstmals 1973 von Porter *et al.* in einer Argon-Matrix bei 5 K isoliert und charakterisiert werden.^[15] Die hohe Reaktivität dieser Verbindung in Bezug auf die Oligomerisierung führte dazu, dass es erst im Jahr 2015 der Arbeitsgruppe um Rivard gelang, $\text{HB}\equiv\text{NH}$ mit Hilfe einer flankierenden Lewis-Säure und -Base zu stabilisieren (**1**, Abbildung 3).^[37]

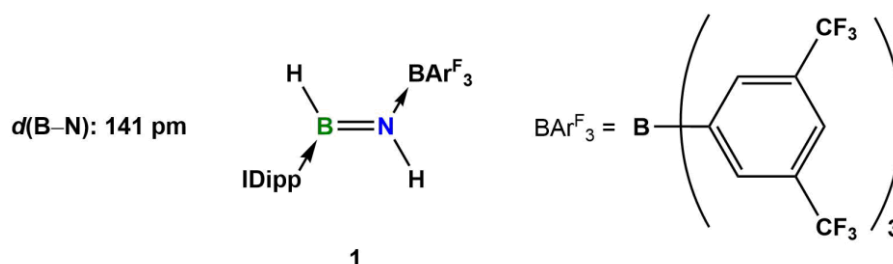
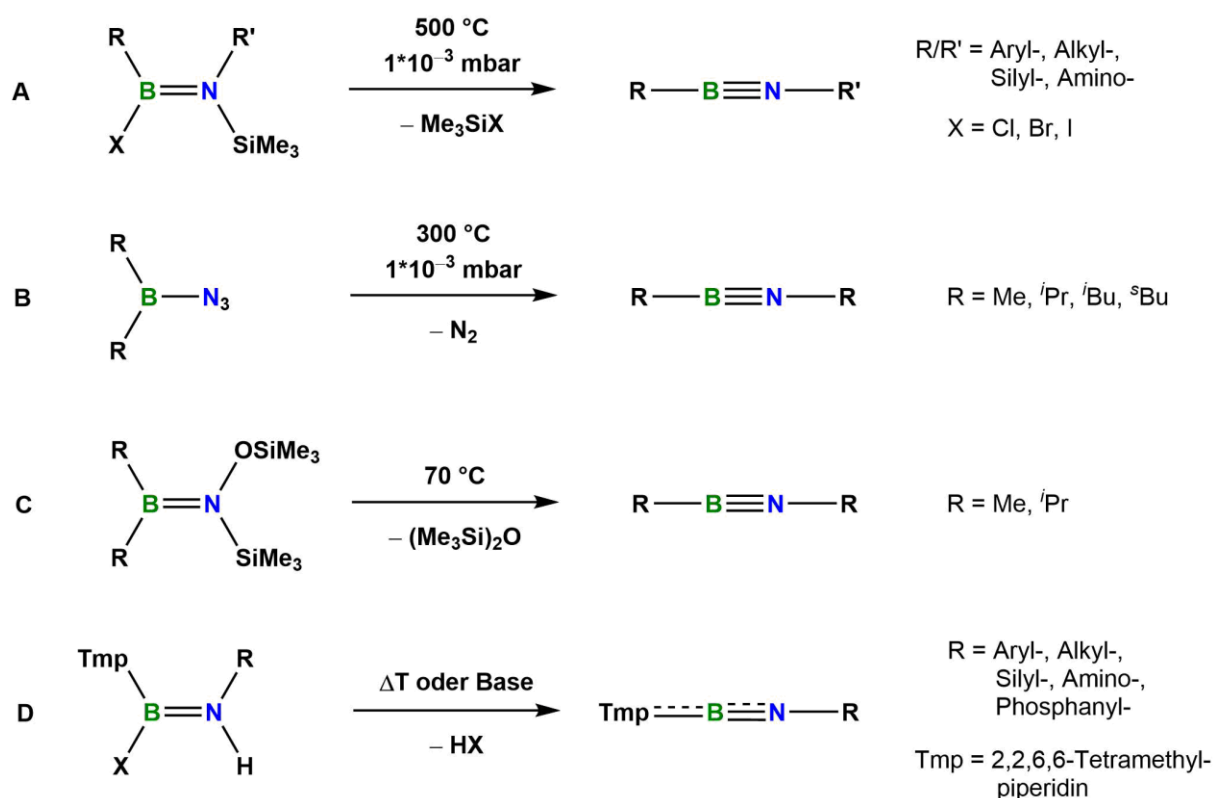


Abbildung 3: Stabilisierung der Iminoboran-Stammverbindung $\text{HB}\equiv\text{NH}$ durch jeweils eine Lewis-Säure und -Base.

1.3 Darstellung von Iminoboranen

Besonders die Arbeitsgruppe um *Paetzold* leistete auf dem Gebiet der Iminoborane Pionierarbeit und konnte durch die Entdeckung neuer Synthesewege sowie der Charakterisierung und Reaktivität zahlreicher Verbindungen einen erheblichen Teil zur Erforschung dieser Verbindungsklasse beitragen.

Grundsätzlich können Iminoborane auf vier verschiedenen Syntheserouten dargestellt werden: Durch eine Halogensilaneliminierung (Schema 1, **A**), durch den Zerfall von Dialkylazidoboranen (**B**), durch die Eliminierung eines Disiloxans ausgehend von einem Dialkyl[silyl(silyloxy)amino]boran (**C**) und durch eine baseninduzierte, formale HCl-Eliminierung (**D**).^[18]

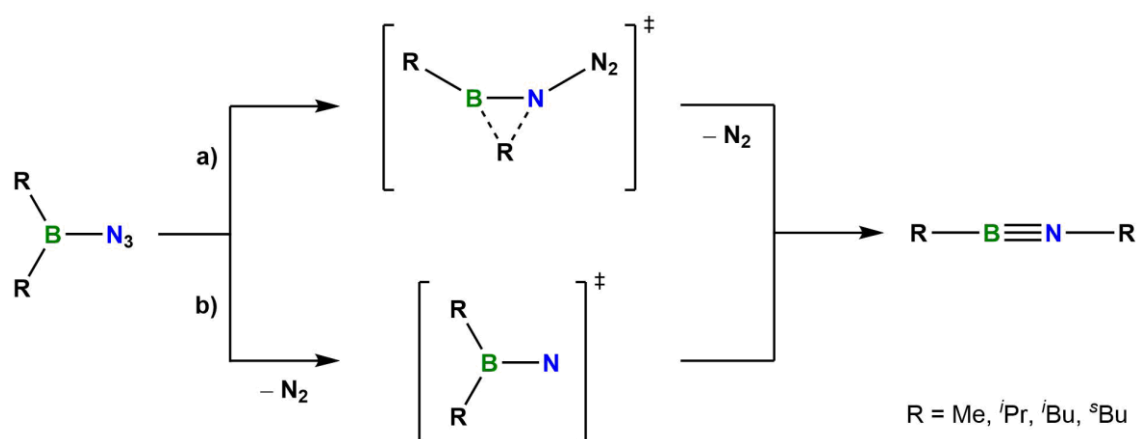


Schema 1: Grundlegende Darstellungsmethoden von Iminoboranen.

Die Halogensilaneliminierung (**A**) bot 1979 den Zugang zu dem ersten unter Laborbedingungen synthetisierten Iminoboran ($\text{F}_5\text{C}_6\text{B}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$), welches in einer verdünnten Lösung bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ gehandhabt werden konnte.^[18, 38] Durch eine Gasphasenthermolysen wird in einem Pyrolyseofen unter extremen Laborbedingungen ($500 \text{ }^\circ\text{C}$, 10^{-3} mbar) aus dem entsprechenden Aminoboran

$(F_5C_6)(Cl)B\equiv N(SiMe_3)^iBu$ ein Äquivalent Chlortrimethylsilan eliminiert und das entstehende Iminoboran bei tiefen Temperaturen ausgefroren. Diese Reaktionsführung gewährleistet durch den Druck von 10^{-3} mbar eine geringe Konzentration des Iminoborans in der Gasphase und beugt somit der Oligomerisierung des entstehenden Produkts vor. Da bei der Gasphasenthermolysse die Substituenten am Boratom vielfältig variiert werden können, entwickelte sich die Halogensilaneliminierung zu der am häufigsten verwendeten Darstellungsmethode von Iminoboranen.^[18, 38] Die Voraussetzungen an die eingesetzten Vorstufen sind allerdings ihre Temperaturbeständigkeit sowie ihre Sublimationsfähigkeit, weshalb der Einsatz von sterisch stark anspruchsvollen Substituenten für diese Methode wenig geeignet ist.^[18]

Unter etwas milderen Bedingungen lassen sich Iminoborane auch über den Zerfall von Dialkylazidoboranen (**B**) bzw. Dialkyl[silyl(silyloxy)amino]boranen (**C**) generieren (Schema 2).^[39-42] Der genaue Mechanismus für die Bildung von Imino- aus Azidoboranen ist bis heute nicht vollständig aufgeklärt, wobei zwei mögliche Reaktionspfade zur Diskussion stehen. Neben dem Synchronmechanismus (a), bei dem die Umlagerung eines Restes vom Bor zum Stickstoffatom konzertiert erfolgt, wird ein Nitrenmechanismus (b) vorgeschlagen, bei welchem durch die Abspaltung von elementarem Stickstoff ein transientes Bornitren erzeugt wird. Anschließend erfolgt die Migration eines Borsubstituenten an das Stickstoffatom.^[41]



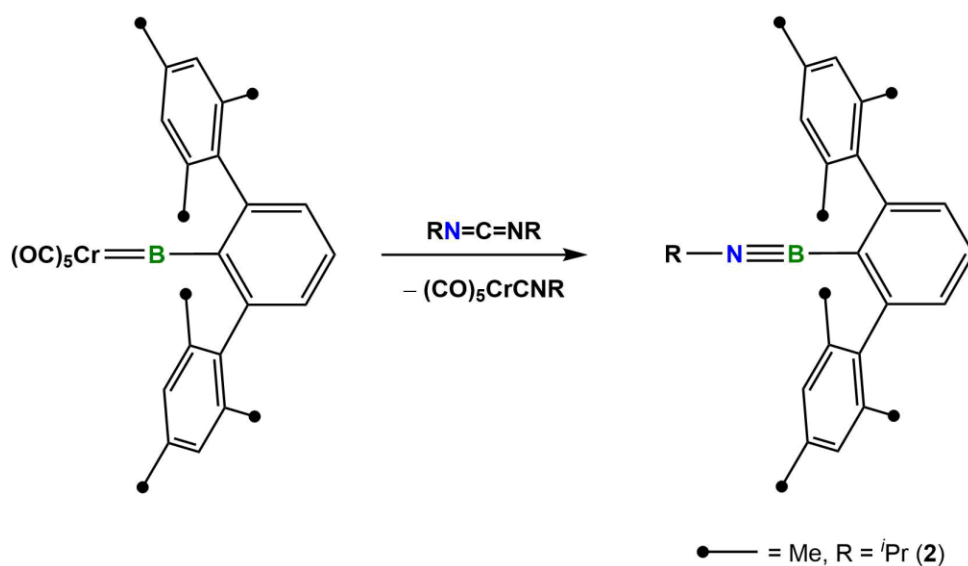
Schema 2: Bildung von Iminoboranen durch den Zerfall von Dialkylazidoboranen über den a) Synchronmechanismus oder b) Nitrenmechanismus.

Beide postulierten Mechanismen werden auch dem Zerfall von Dialkyl[silyl(silyloxy)amino]boranen unter Disiloxan-Abspaltung (**C**) zu Grunde gelegt.^[41]

Sowohl die Stickstoff- als auch die Disiloxan-Eliminierung haben den Nachteil, dass die verwendeten Vorstufen mit großer Vorsicht verwendet werden müssen, da es sich hierbei um explosive Stoffe handelt. Zudem lassen beide Darstellungsvarianten nur eine geringe Variabilität der verwendeten Reste und rein symmetrisch substituierte Edukte zu.^[18, 39]

Die Arbeitsgruppe um *Nöth* konnte eine Darstellungsmöglichkeit entwickeln, durch die es möglich war, eine Vielzahl neuer Iminoborane zu synthetisieren und zu charakterisieren. Durch die formale HCl-Eliminierung aus einem Aminoboran unter Zugabe einer Base oder unter Erwärmen (**D**) können entsprechende Amino-Iminoborane synthetisiert werden, die auf den bereits vorgestellten Synthesewegen entweder gar nicht oder nur unter erschwerten Bedingungen realisiert werden konnten. Für die Initiation der Reaktion eignen sich starke, sterisch anspruchsvolle Basen wie LiTmp oder Li[N^tBu(SiMe₃)].^[43, 44] Vor allem durch die Verwendung von Tmp als Substituent am Boratom können Verbindungen generiert werden, die in Bezug auf die Oligomerisierung kinetisch stabilisiert sind.^[43]

Bei Reaktivitätsstudien zu Metall-Borylenkomplexen gelang es *Braunschweig et al.* im Jahr 2017 einen neuartigen Syntheseweg für Iminoborane aufzudecken. Bei der Reaktion von *N,N'*-Dialkylcarbodiimiden mit dem Chrom-Borylenkomplex [(CO)₅CrBTp] kommt es zu einer Bindungsmetathese und formal zu einer Rekombination eines Nitren-Fragments (R–N) des Carbodiimids mit einer freigesetzten Borylen-Einheit (:B–R) (Schema 3).^[45]



Schema 3: Synthese von Iminoboranen durch M=B/C=N-Bindungsmetathese.

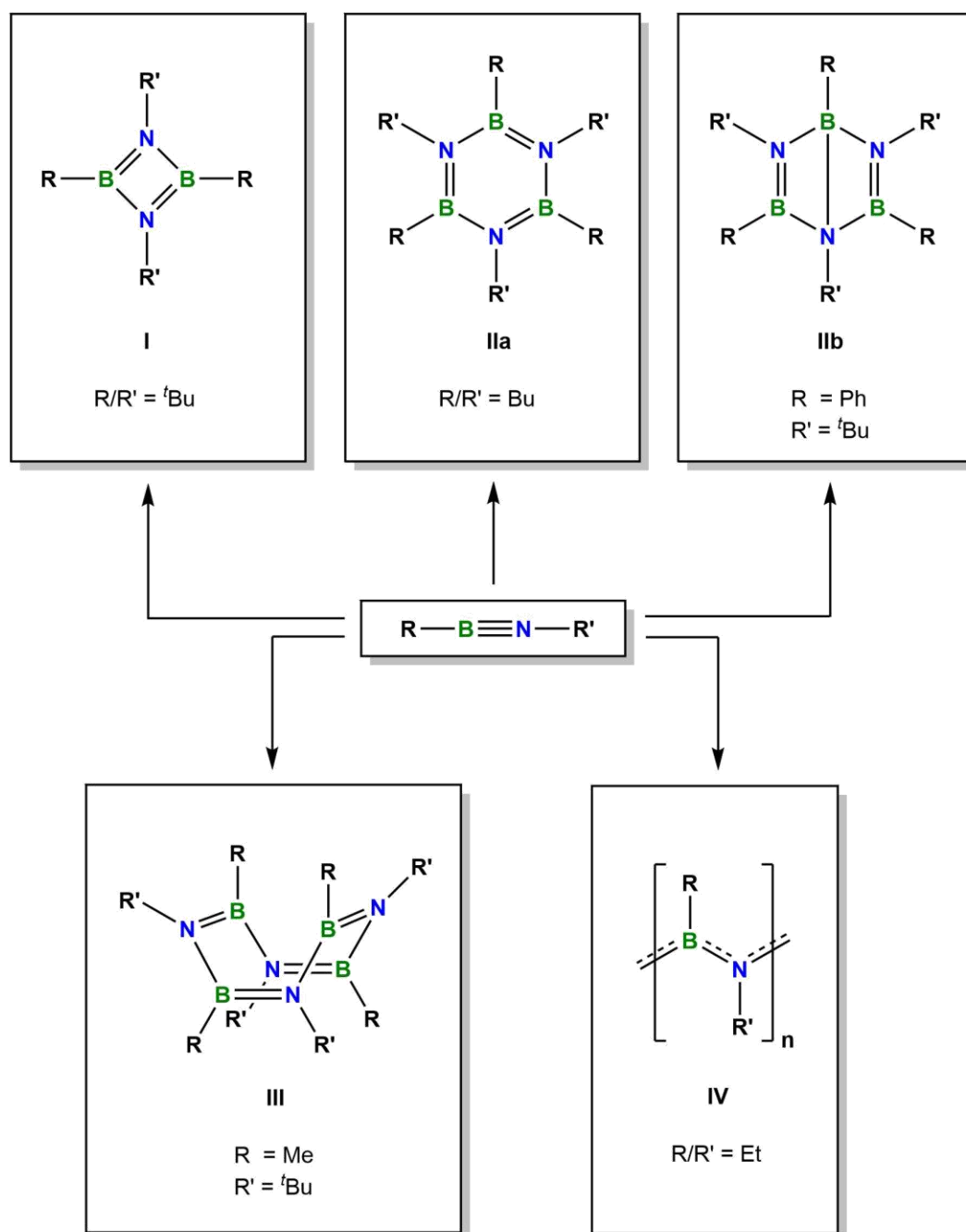
1.4 Reaktivität von Iminoboranen

1.4.1 Oligomerisierung

Im Gegensatz zu Alkinen, die nur unter extremen Bedingungen oder durch den Einsatz von Katalysatoren mit sich selbst reagieren, neigen Iminoborane dazu, sich thermodynamisch durch Oligomerisierungsreaktionen zu stabilisieren.^[18, 46-48] Um dem entgegenzuwirken, bedarf es einer kinetischen Stabilisierung dieser Verbindungen durch das Arbeiten in hoher Verdünnung, bei tiefen Temperaturen und/oder durch das Einführen sterisch anspruchsvoller Substituenten am Bor- und Stickstoffatom.^[18] Auf diese Weise ist es z. B. möglich, das Di-*tert*-butyliminoboran $t\text{BuB}\equiv\text{N}t\text{Bu}$, welches eine Halbwertszeit von drei Tagen bei 50 °C besitzt, bequem zu handhaben und Reaktivitätsstudien an dieser Verbindung durchzuführen.^[49] Entscheidend für die spontane und sehr schnell ablaufende Oligomerisierung ist die Polarität der BN-Bindung. Nur bei speziell substituierten, stark polaren Alkinen, wie dem *tert*-Butylfluoracetylen, kommt es ebenfalls schon bei tiefen Temperaturen zu einer spontanen Trimerisierung.^[50] Die Art und Weise der Oligomerisierung ist dabei stark von den Substituenten des Iminoborans abhängig. Je nach sterischem Anspruch der organischen Reste sind Cyclodimerisierungen (**I**), -trimerisierungen (**II**), -tetramerisierungen (**III**) und Polymerisationen (**IV**) möglich, wobei die entstehenden Produkte oft als Gemisch vorliegen (Schema 4).^[18, 46, 51, 52]

Sterisch anspruchsvolle Reste, wie *tert*-Butyl-, Trimethylsilyl- oder Mesitylgruppen führen unter einer Cyclodimerisierung zu 1,3,2,4-Diazadiboretidinen (**I**), welche isoelektronisch zu den Cyclobutadienen sind.^[38, 51, 53] Durch die Jahn-Teller-artige Verzerrung und die damit einhergehende Stabilisierung des HOMOs, liegt Cyclobutadien jedoch nicht als aromatisches, konjugiertes System vor, sondern zeigt definierte Doppel- und Einfachbindungen. Dieser Effekt lässt sich durch Donor-Akzeptor-Systeme im Substitutionsmuster des Cyclobutadiens abschwächen. Man spricht hierbei von einer exocyclischen Push-Pull-Stabilisierung. In 1,3,2,4-Diazadiboretidinen wird die stabilisierende Wirkung endocyclisch durch die ohnehin polarisierten BN-Bindungen herbeigeführt.^[52]

Iminoborane mit mittlerem sterischem Anspruch, wie beispielsweise die Kombination aus Methyl-/*tert*-Butyl-, Ethyl-/*tert*-Butyl- und *iso*Propyl/*iso*Propyl-Resten als Substituenten, bilden in häufigen Fällen Borazine (**IIa**) und Dewar-Borazine (**IIb**).^[38, 51, 54]



Schema 4: Produkte der Oligomerisierungsreaktionen von Iminoboranen anhand ausgewählter Beispiele.

Einen Sonderfall stellt das (*tert*-Butylimino)methylboran dar, welches unter Einfluss von *tert*-Butylisocyanid als Katalysator zu einem achtegliedrigen 1,3,5,7-Tetraza-2,4,6,8-tetraborazin (**III**) tetramerisiert.^[46, 55] Werden kleine, in α -Stellung unverzweigte Substituenten gewählt, können polymere Strukturen erhalten werden (**IV**), die isoelektronisch zu den Polyacetylenen sind.^[41] Aufgrund ihrer wachsartigen Form und deren Unlöslichkeit sind die Polyiminoborane nicht

prozessierbar und stellen somit die am wenigsten erforschte Oligomerisierungsform der Iminoborane dar.^[41]

1.4.2 Additionsreaktionen

Wie bereits in den vorhergehenden Kapiteln aufgezeigt wurde, ist die Polarität der BN-Bindung entscheidend für die gesteigerte Reaktivität der Iminoborane gegenüber ihren isoelektronischen Verwandten, den Alkinen. Die berechneten Atomladungen am Beispiel der Stammverbindung $\text{HB}\equiv\text{NH}$ veranschaulichen diesen Sachverhalt (Abbildung 4).

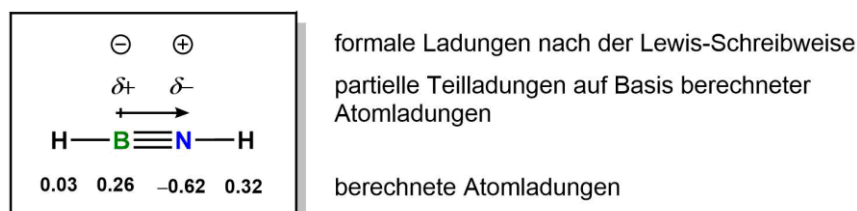
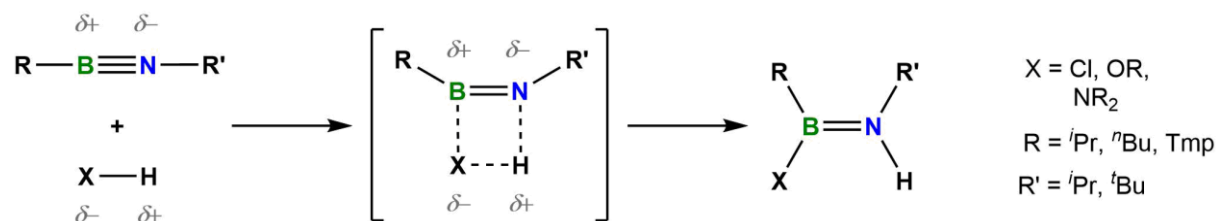


Abbildung 4: Dipolarer Charakter von Iminoboranen anhand berechneter Atomladungen.

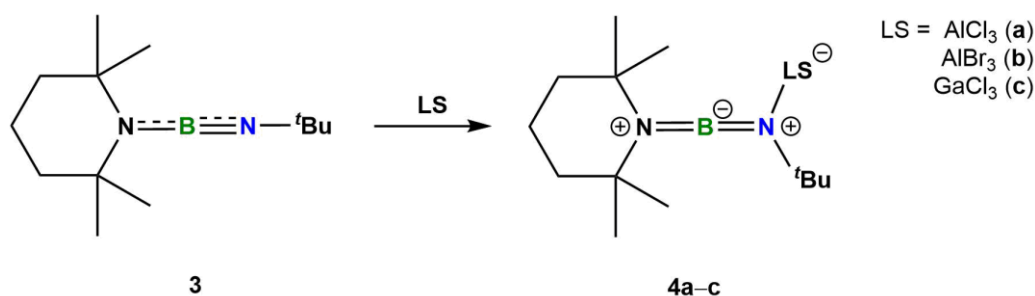
Die daraus resultierenden partiellen Teilladungen am Bor- (δ^+) und Stickstoffatom (δ^-) stehen somit im Gegensatz zu den formalen Ladungen der Lewis-Schreibweise.^[18] Alle drei Bindungen des Iminoborans zeigen ionischen Charakter, wobei der ionische Bindungsanteil der π -Bindungen 39% beträgt. Aufgrund dieses Sachverhalts stellen Additionsreaktionen polarer Substrate an die BN-Dreifachbindung die vorherrschende Reaktivität für Iminoborane dar (Schema 5).^[18]



Schema 5: Addition polarer Substrate an Iminoborane anhand ausgewählter Beispiele.

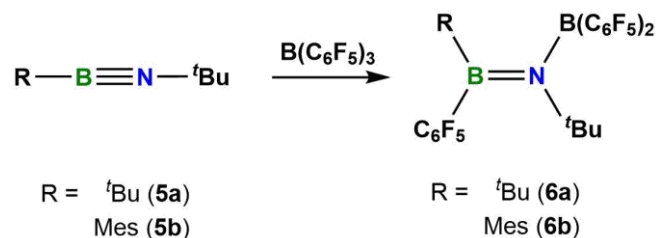
Diese läuft an Iminoboranen, im Gegensatz zu der Umsetzung mit Alkinen, sehr rasch, vollständig und auch bei tiefen Temperaturen ab. Aufgrund der Polaritätssteuerung sind diese Reaktionen regio- und stereoselektiv (*cis*). Auf diese Weise kann eine Vielzahl an protischen, nicht oxidierend wirkenden Substraten an die BN-Dreifachbindung addiert werden.^[56-58] Über das gleiche Reaktionsmuster können Iminoborane, entsprechend der Hydroborierung von Alkinen, mit unterschiedlichen Boranen boryliert werden.^[18]

Neben polaren Substraten ist auch die Addition von Lewis-Säuren an Iminoborane möglich. Aufgrund ihres Elektronenmangels lagern sich die Lewis-Säuren an das negativ polarisierte Stickstoff-Atom an, wodurch eine zwitterionische Spezies ausgebildet wird (Schema 6).^[56, 59]



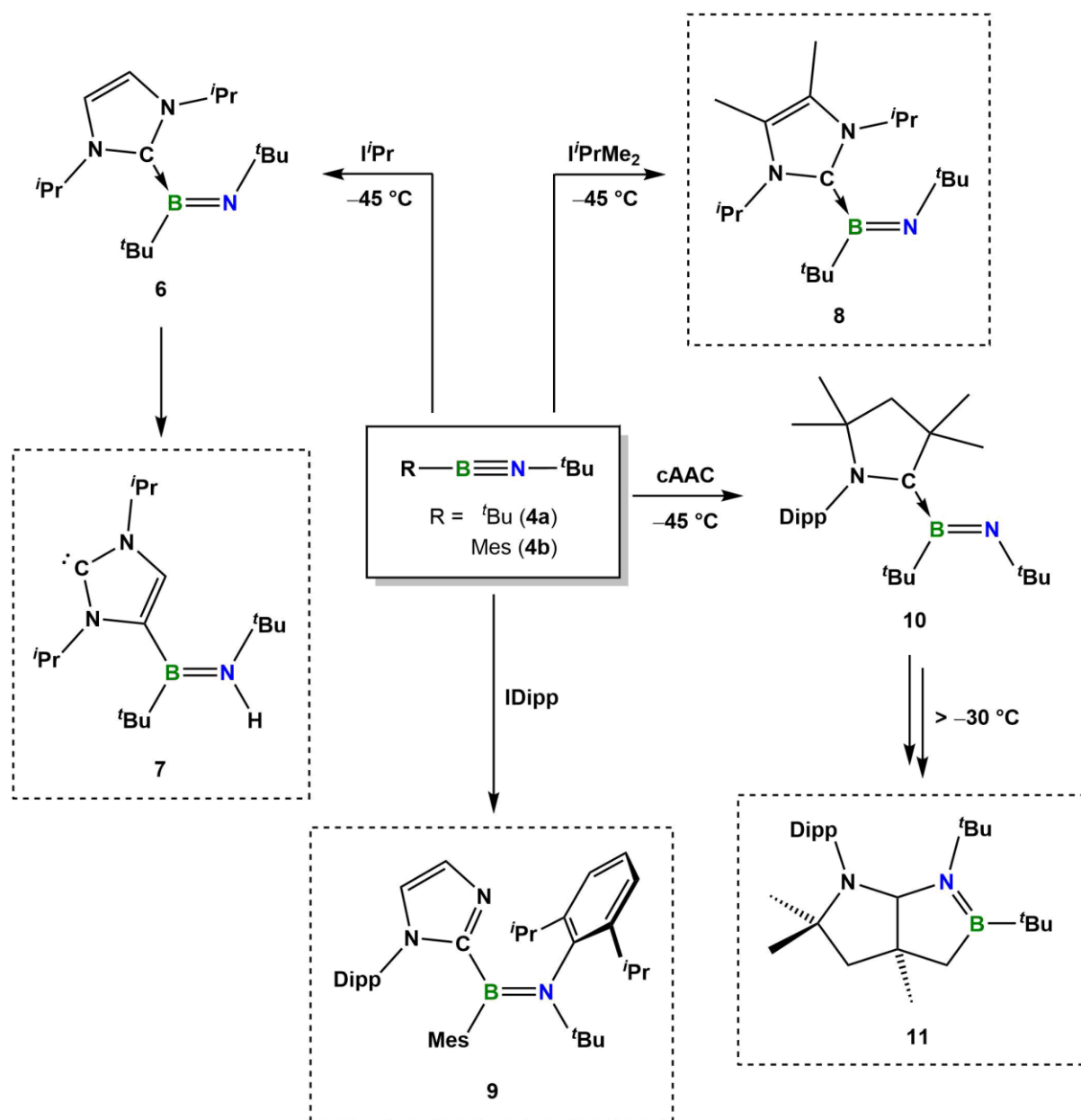
Schema 6: Addition von Lewis-Säuren an ein Amino(imino)boran.

Lange Zeit galt ein π -donierender Substituent am Boratom als Voraussetzung für derartige Reaktionen. Jüngste Ergebnisse aus der Arbeitsgruppe *Braunschweig* belegen, dass solche Reaktivitäten auch bei Alkyl, bzw. Aryl-substituierten Iminoboranen möglich sind (Schema 7). Nach der Anlagerung der Lewis-Säure kommt es allerdings in diesem Fall zu einer Migration eines Pentafluorophenyl-Restes an das Boratom und somit zu einer 1,2-Addition des Tris(pentafluoro)phenylborans.^[60]



Schema 7: Carborierung von Iminoboranen mit Tris(pentafluoro)phenylboran.

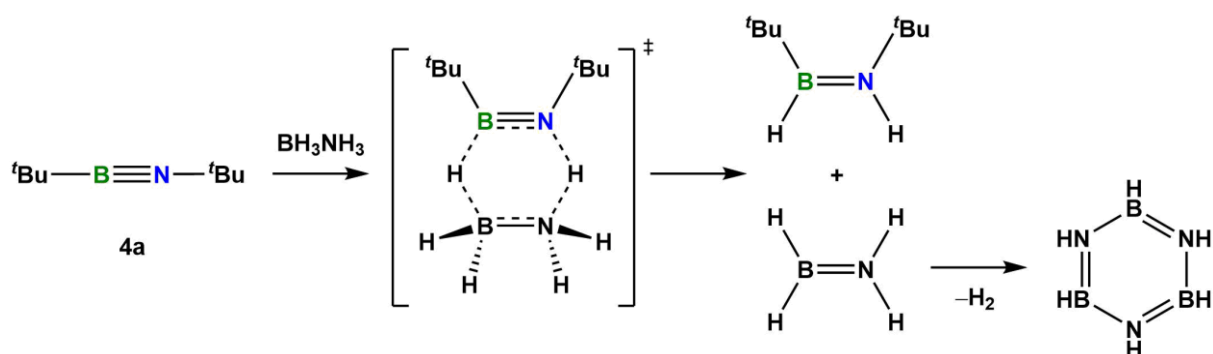
Während Lewis-Säuren zunächst mit dem Stickstoffatom des Iminoborans reagieren, addieren sich Lewis-Basen an das elektrophile Boratom. Im Jahr 2015 konnten durch *Braunschweig et al.* die ersten Adduktverbindungen von Iminoboranen mit den Lewis-basischen *N*-heterocyclischen Carbenen (NHC) und einem cyclischen Alkyl(amino)carben (cAAC) isoliert werden (Schema 8).^[60-62]



Schema 8: Reaktion von Iminoboranen mit Lewis-Basen und deren Reaktionsprodukte.

Bei der Adduktbildung mit Carbenen sind Folgereaktionen nicht auszuschließen. Beispielsweise findet bei dem Iminoboran-Basenaddukt **7** eine Aktivierung des NHC-Rückgrats statt, was zu einem Aminoboran-substituierten NHC mit Lewis-basischen Eigenschaften führt.^[62] Bei dem sterisch anspruchsvollen *N*-heterocyclischen Carben IDipp kommt es zur Migration eines Dipp-Restes an das Stickstoffatom^[60], während im Fall von cAAC eine intramolekulare Cyclisierung in dem Azaborolidin **11** resultiert.^[61, 62]

Der elektrophile Charakter des Boratoms und die Nucleophilie des Stickstoffatoms in der BN-Bindung ermöglichen zudem die metallfreie Hydrierung von Iminoboranen mit Aminoboranen bzw. Ammin-Boran (Schema 9).^[63] Zunächst kommt es zur Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem negativ polarisierten Stickstoffatom des Iminoborans und dem protischen Wasserstoff-Atom des Ammin-Borans. Über einen sechsgliedrigen Übergangszustand findet anschließend die konzertierte H⁺/H⁻-Übertragung statt.

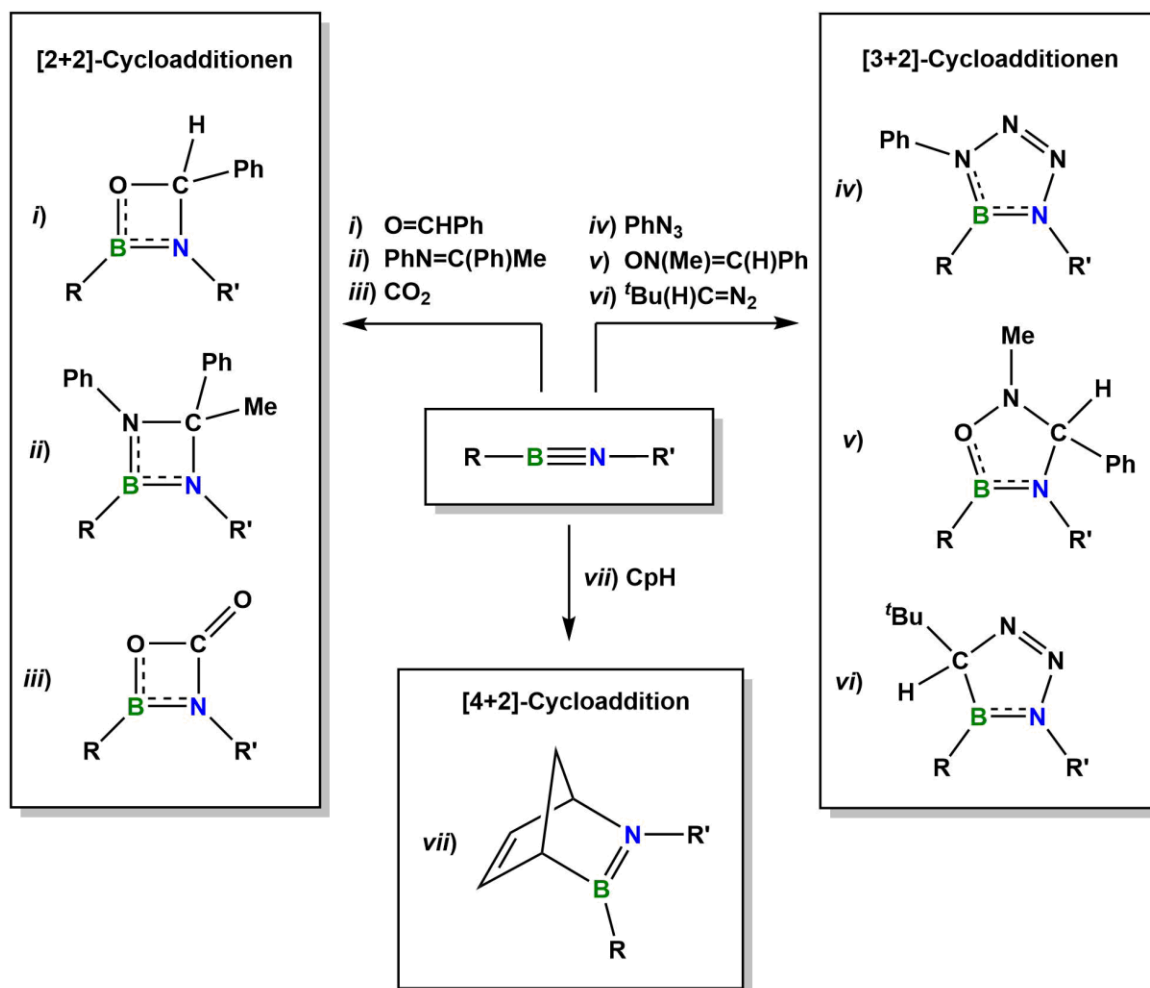


Schema 9: Hydrierung von Iminoboranen.

Die Aktivierungsenergie des spontan und bei Raumtemperatur ablaufenden Prozesses liegt dabei deutlich unterhalb der Aktivierungsbarriere vergleichbarer Systeme, weshalb eine derartige Reaktivität für die Entwicklung von reversiblen H_2 -Speichermaterialien und für die Erschließung nachhaltiger Energiequellen eine große Rolle spielt.^[63]

1.4.3 Cycloadditionen

Weitere typische Reaktionen für Iminborane sind [2+2]-, [3+2]- und [4+2]-Cycloadditionen, wobei auch diese zum Teil durch die Polarität der BN-Bindung und der verwendeten Reaktionspartner gesteuert werden (Schema 10).



Schema 10: [2+2]-, [3+2]- und [4+2]-Cycloadditionen von Iminboranen anhand ausgewählter Beispiele.

Als geeignete Reaktionspartner für [2+2]-Cycloadditionen haben sich Aldehyde (i), Imine (ii), Iminophosphane, Alkylidenphosphane und Kohlenstoffdichalkogenide (iii) wie CO_2 , CS_2 und CSe_2 erwiesen.^[18, 53, 64, 65]

Für [3+2]-Cycloadditionen werden 1,3-dipolare Verbindungen wie z. B. Aryl-, Nitron- und Diazomethan-Derivate benötigt, die mit Iminboranen entsprechende Tetrazaborole (iv),

Oxadiazaborole (v) und Azaboracyclopentadiene (vi) bilden.^[49, 53, 66, 67] Die Mechanismen der Cycloadditionen verlaufen ähnlich der Addition polarer Substrate durch die Annäherung polarisierter Molekülfragmente und anschließender Addition (siehe Kapitel 1.4.2, Schema 5). Aufgrund des Fehlens dieser starken Polarisierungseffekte in Dienen, bevorzugen Iminoborane die Oligomerisierung mit sich selbst, anstatt [4+2]-Cycloadditionen einzugehen. Aus diesem Grund sind verhältnismäßig wenig Beispiele für diese Art von Reaktionen bekannt, wobei dennoch die klassische [4+2]-Diels-Alder-Reaktion von Iminoboranen mit CpH beobachtet werden konnte (vii).^[38, 53]

Bei der Reaktion von Schrock'schen Carben-Komplexen des Tantal, Titans und Zirconiums mit Iminoboranen kann die Bildung von vier- bzw. fünfgliedrigen Metallacyclen beobachtet werden.^[68-70]

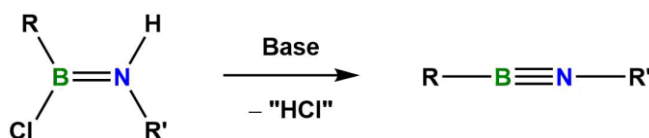
Während für Alkine eine Vielzahl von Übergangsmetall-Komplexen mit unterschiedlichen Koordinationsformen bekannt sind,^[19, 71] konnten für analoge Verbindungen mit Iminoboranen bislang vergleichsweise wenig Beispiele gefunden werden. Grundsätzlich sind neben den Metallacyclen auch Übergangsmetall-Komplexe möglich, in denen das Iminoboran *side-on* an das Metall koordiniert oder dinukleare Komplexe ausbildet.^[72, 73]

Neben den organisch substituierten Iminoboranen des Typs $\text{RB}\equiv\text{NR}'$ sind auch Übergangsmetall(iminoboryl)komplexe der Form $[\text{L}_x\text{M}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)]$ bekannt, die ein identisches Reaktionsverhalten gegenüber polaren Substraten und Lewis-Säuren aufweisen.^[74-77]

2 Diskussion der Ergebnisse

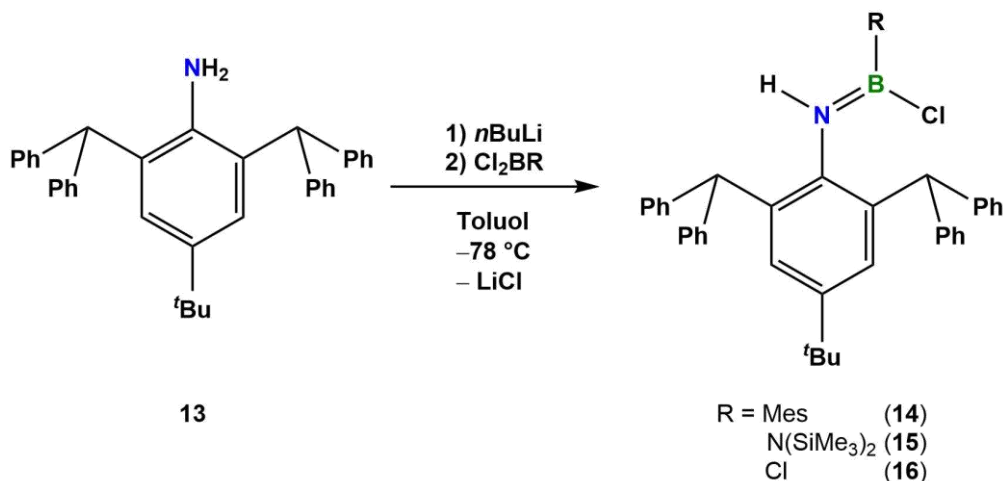
2.1 Synthese sterisch anspruchsvoller Iminoborane

Die Reaktivität von Iminoboranen ist von Oligomerisierungen und Umlagerungsreaktionen geprägt, die häufig unvorhersehbare Reaktionspfade eingehen und somit auch schwer auftrennbare Produktgemische zur Folge haben können.^[18, 46, 51, 52, 60-62] Um neue und selektive Reaktivitäten der Iminoborane zu erforschen, sind zwei Strategien vorstellbar. Zum einen können sehr reaktive Substrate gewählt werden, die bereits bei sehr niedrigen Temperaturen mit dem Iminoboran reagieren und der Oligomerisierung so zuvorkommen. Zum anderen können die Substituenten des Iminoborans so modifiziert werden, dass die Oligomerisierung auch bei erhöhten Temperaturen gehemmt ist, was den Einsatz weniger reaktiver Substrate und harschere Reaktionsbedingungen zulässt. Im Zuge dieser Arbeit sollte letzterer Ansatz durch das Einführen sterisch enorm anspruchsvoller Substituenten am Iminoboran realisiert werden. Das Ziel der Synthese solcher sterisch anspruchsvoller Iminoborane war es, die Oligomerisierung auch bei erhöhten Temperaturen auszuschließen und dadurch neue Reaktivitäten zu ermöglichen, eventuell entstehende Zwischenstufen zu isolieren und Umlagerungsreaktionen zu vermeiden. Durch das Einführen sperriger Substituenten begrenzen sich die gängigen Synthesemöglichkeiten entsprechender Iminoborane auf die formale HCl-Eliminierung, da die Syntheseroute über die Halogensilaneliminierung eine ausreichende Flüchtigkeit der eingesetzten Edukte voraussetzt, was bei den sterisch anspruchsvollen Edukten nicht gegeben ist. Ferner lassen die Routen über die Stickstoff- und Disiloxan-Eliminierung nur symmetrisch substituierte Iminoborane und eine geringe Variabilität der Substituenten zu. Demnach sind für die Synthese sterisch anspruchsvoller Iminoborane geeignete Vorstufen der Form $R(Cl)B=N(H)R'$ erforderlich, die unter Zugabe einer Hilfsbase entsprechende Iminoborane bilden können (Schema 11).



Schema 11: Schematische Darstellung der Synthese von Iminoboranen über die formale HCl-Eliminierung.

Als geeigneter Substituent für die sterische Abschirmung der Iminoborane stellte sich der Terphenylligand Ar^* ($\text{Ar}^* = \text{C}_6\text{H}_2\text{-}2,6\text{-(CHPh}_2\text{)}_2\text{-}4\text{-}^t\text{Bu}$) heraus, der bei der Synthese und Isolierung reaktiver Hauptgruppenverbindungen bereits erfolgreich eingesetzt wurde.^[78-81] Ausgehend von $\text{Ar}^*\text{-NH}_2$ (**13**) lassen sich durch Lithiierung und anschließender Umsetzung mit Dihalogen- und Trihalogenboranen bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ entsprechende Aminoborane darstellen (Schema 12).

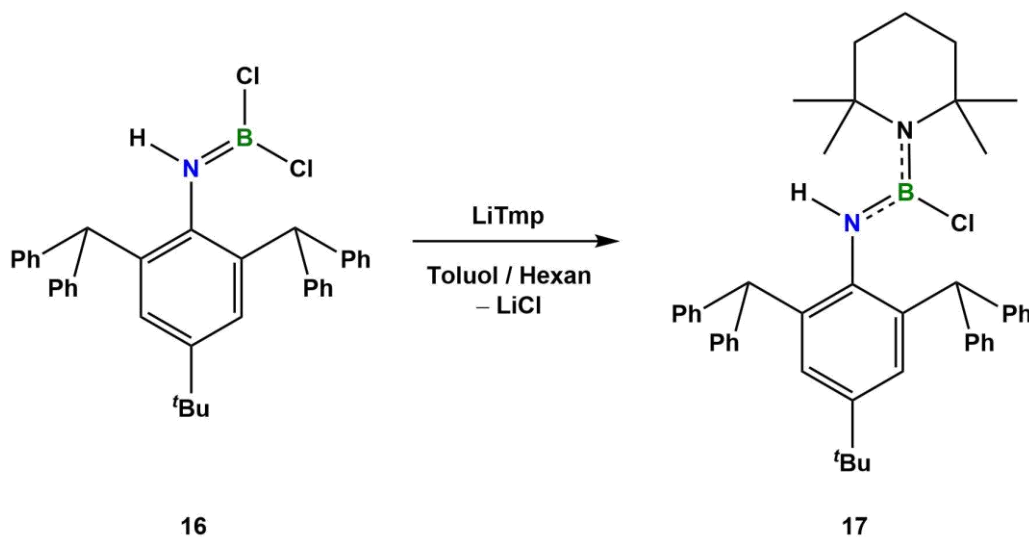


Schema 12: Darstellung der Aminoborane (**14-16**).

Die Aminoborane **14** und **15** können als farblose Feststoffe in moderaten Ausbeuten erhalten werden. Aufgrund des +M-Effekts des stickstoffhaltigen Restes ist das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal von **15** ($\delta = 31.2\text{ ppm}$) im Vergleich zu **14** ($\delta = 40.1\text{ ppm}$) hochfeldverschoben. Das Amino(dichlor)boran **16** lässt sich als hellgelber Feststoff in guten Ausbeuten isolieren, wobei die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebung von $\delta = 33.0\text{ ppm}$ im erwarteten Bereich für Amino(dihalogen)borane liegt.^[82, 83] Die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten sprechen ebenfalls für die Bildung von $\text{Ar}^*\text{N(H)BCl}_2$ (**16**).

Durch die Anwesenheit zweier Chloratome am Borzentrum bildet die Verbindung **16** einen vielversprechenden Ausgangspunkt für die Einführung unterschiedlichster Substituenten am Boratom und zur Darstellung geeigneter Vorstufen für die formale HCl-Eliminierung. Beispielsweise lassen sich Verbindungen **14** und **15** alternativ durch die Umsetzung von $\text{Ar}^*\text{N(H)BCl}_2$ (**15**) mit MesLi bzw. NaHMDS generieren. Die Salzeliminierung von **16** mit

LiTmp führt zur Substitution eines Chloratoms und zur Einführung eines Tmp-Restes (Schema 13).^[43, 44]



Schema 13: Darstellung von $\text{Ar}^*\text{N}(\text{H})\text{B}(\text{Cl})\text{Tmp}$ (**17**).

Der Austausch des Chloratoms durch den Tmp-Substituenten hat eine geringfügige Hochfeldverschiebung von Verbindung **17** verglichen zur Vorstufe ($\delta = 30.4$ ppm, **16**: $\delta = 33.0$ ppm) zur Folge. Sowohl die erhaltenen Daten im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum als auch die Elementaranalyse belegen die erfolgreiche Darstellung von **17** zweifelsfrei. Zudem konnten geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse durch langsames Abdampfen einer gesättigten Hexan-Lösung erhalten werden (Abbildung 5). Der Elektronenmangel des Boratoms kann durch den +M-Effekt beider benachbarten Stickstoffatome kompensiert werden, was sich in den verkürzten B–N-Bindungslängen von $1.392(4)$ Å bzw. $1.421(4)$ Å widerspiegelt. Beide Bindungsabstände liegen im Bereich von B–N-Doppelbindungen.^[18]

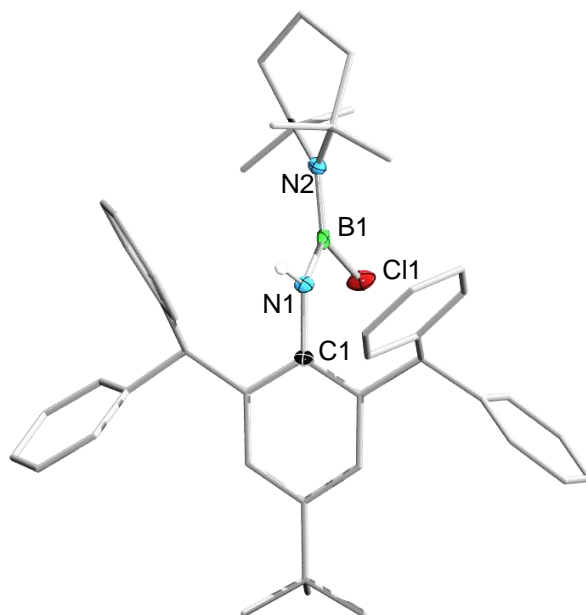


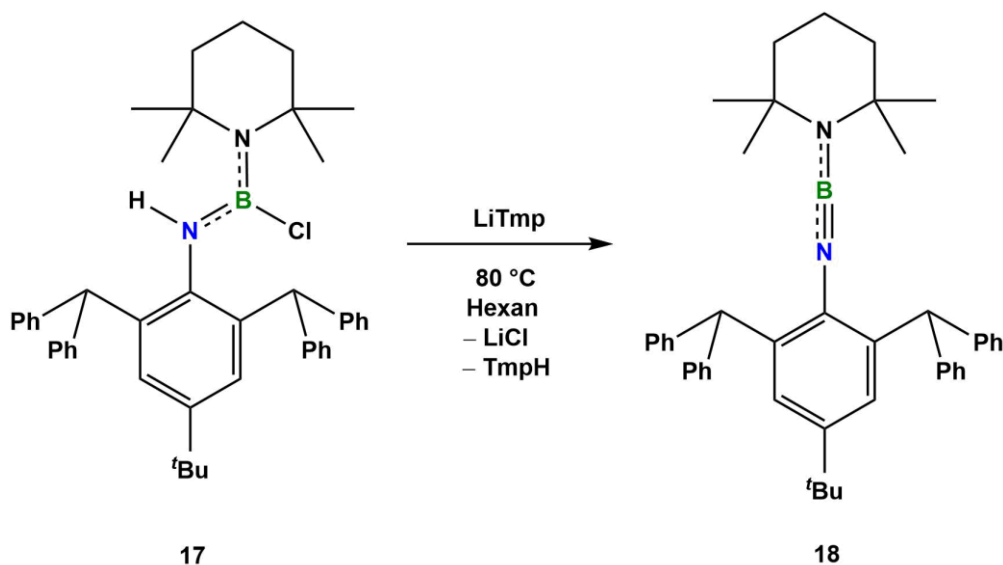
Abbildung 5: Molekülstruktur der Verbindung **17** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ausgewählte Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–B1 1.392(4), B1–N2 1.421(4), B1–Cl1 1.828(3), N1–B1–N2 126.2(3), C1–N1–B1 128.4(3).

Die Struktur motive der Aminoborane **14**, **15** und **17** sind aufgrund ihres Substitutionsmusters geeignete Vorstufen für die Synthese von Iminoboranen mittels der formalen HCl-Eliminierung (vgl. Schema 11). Da LiTmp als starke, sterisch anspruchsvolle Base bereits erfolgreich in derartigen Reaktionen eingesetzt werden konnte^[43, 44], wurde das Mesityl-substituierte Aminoboran **14** zunächst mit einem leichten Überschuss LiTmp umgesetzt. Auch nach Heizen der Reaktionsmischung auf 80 °C konnten allerdings keine neuen Reaktionsprodukte im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum festgestellt werden. Gleichmaßen führten die Umsetzungen von Ar*N(H)=B(Cl)Mes (**14**) mit weiteren Basen wie Et₃N, NaHMDS, sowie den Lithiumorganylanen MeLi und ^tBuLi ebenfalls zu keiner Dehydrohalogenierung und zu keiner Bildung eines entsprechenden Iminoborans.

Bei der Reaktion des Aminoborans **15** mit LiTmp konnte hingegen im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum nach einigen Stunden bei 80 °C eine Resonanz bei $\delta = 12.1$ ppm detektiert werden. Die erwartete Verschiebung des ¹¹B{¹H}-NMR-Signals ins Hochfeld spricht zwar für die Darstellung eines Iminoborans,^[43] allerdings erfolgte eine vollständige Umsetzung erst nach Zugabe eines weiteren Äquivalents LiTmp. Die erhaltenen ¹H-NMR-Daten zeigen zudem einen

Signalsatz im aliphatischen Bereich, der einem Tmp-Substituenten zuzuordnen ist. Auf Basis der ^1H -NMR-Daten und aufgrund der Tatsache, dass zwei Äquivalenten LiTmp für die vollständige Umsetzung des Edukts benötigt werden, ist im ersten Schritt eine Substitution des Bistrimethylsilylamin-Fragments durch einen Tmp-Rest wahrscheinlich. Durch ein weiteres Äquivalent LiTmp kommt es anschließend zur formalen HCl-Eliminierung der intermediär auftretenden Verbindung **17** und zur Ausbildung des Iminoborans.

Zur Verifizierung einer solchen Reaktionssequenz wurde das isolierte Aminoboran **17** mit nur einem Äquivalent LiTmp zur Reaktion gebracht, wobei nach zwei Stunden bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ ein vollständiger Umsatz beobachtet werden konnte (Schema 14). Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum lässt sich erneut ein Signal bei $\delta = 12.1\text{ ppm}$ detektieren. Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten sind denen der Umsetzung von **15** mit LiTmp identisch, weswegen zunächst von einer Substitution des Amin-Rests von **15** und anschließend von der Bildung des Iminoborans **18** auszugehen ist.



Schema 14: Synthese des Iminoborans $\text{Ar}^*\text{N}=\text{BTmp}$ (**18**).

Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches und Lagerung einer gesättigten Hexan-Lösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht kann ein farbloser, kristalliner Feststoff isoliert werden. Sowohl die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -, als auch die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren können eine erfolgreiche Dehydrohalogenierung bestätigen. Neben der Abwesenheit des ehemals am Stickstoff gebundenen Protons im ^1H -NMR-Spektrum sprechen auch die charakteristischen Banden bei

$\nu = 2036 \text{ cm}^{-1}$ und 1998 cm^{-1} im IR-Spektrum für die erfolgreiche Synthese eines Amino-Iminoborans. Mittels Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle konnte die Festkörperstruktur des isolierten Produkts aufgeklärt werden (Abbildung 6).

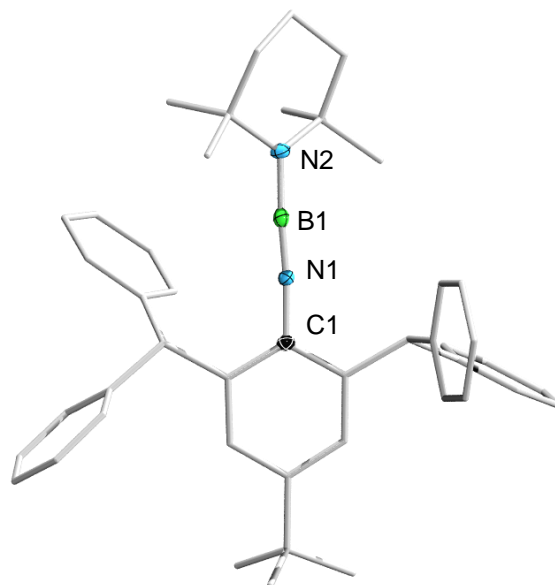
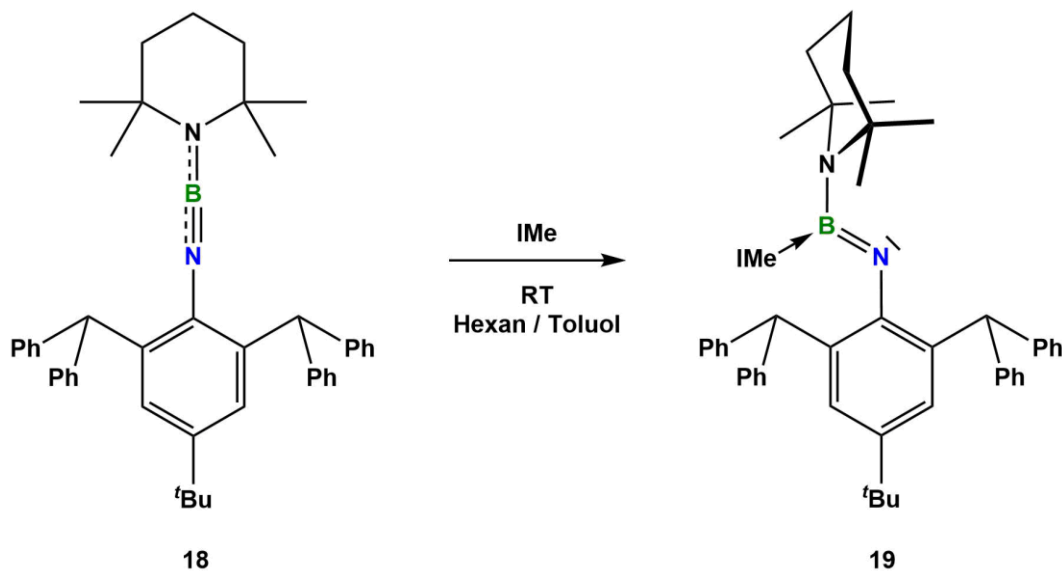


Abbildung 6: Molekülstruktur der Verbindung **18** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–B1 1.252(3), B1–N2 1.385(3), N1–B1–N2 175.5(3), C1–N1–B1 163.3(2).

Durch die Eliminierung des Wasserstoff- und des Chloratoms kommt es zu einer deutlichen Bindungsverkürzung der zentralen B–N-Bindung (1.252(3) Å) verglichen zur Vorstufe (**17**: 1.392(4) Å). Da der Elektronenmangel des Boratoms zusätzlich durch das Stickstoffatom des Tmp-Substituenten abgesättigt werden kann, ist die zentrale B–N-Bindung im Vergleich zu Aryl-substituierten Iminoboranen etwas verlängert (**2**: 1.190(4) Å), liegt allerdings im Bereich Alkyl-substituierter Iminoborane (**5a**: 1.258(4) Å).^[49] Auch der Bindungsabstand zwischen dem Bor- und dem Stickstoffatom des Tmp-Substituenten verkürzt sich von 1.421(4) Å (**17**) auf 1.385(3) Å, was den Elektronen-schiebenden Charakter des Stickstoffatoms strukturell sichtbar macht.

Die erhaltenen N1–B1–N2- und C1–N1–B1-Bindungswinkel von 175.5(3)° bzw. 163.3(2)° spiegeln die Linearität der Iminoborane wider.

Trotz des donierenden Stickstoffatoms des Tmp-Substituenten weist das Borzentrum des $\text{Ar}^*\text{N}\equiv\text{BTmp}$ (**18**) Lewis-acide Eigenschaften und ein klassisches Reaktionsverhalten gegenüber Lewis-Basen, wie beispielsweise *N*-heterocyclischer Carbene, auf (Schema 15).



Schema 15: Reaktivität des Amino-Iminoborans **18** gegenüber NHCs.

Die Zugabe einer IMe-Lösung in Toluol zum Amino-Iminoboran **18** in Hexan führt unmittelbar zur Fällung eines hellgelben Feststoffs. Durch die Adduktbildung lässt sich im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine Tieffeldverschiebung zu $\delta = 17.3$ ppm (**19**) gegenüber **18** ($\delta = 12.1$ ppm) beobachten. Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt eine charakteristische B=N-Schwingung bei $\nu = 1509$ cm^{-1} . Im Gegensatz zu den in Kapitel 1.4.2 behandelten Iminoboran-Addukten **7** und **10** kommt es im Fall von **19** zu keiner Aktivierung des Carbenrückgrats oder anderen Umlagerungsreaktionen.^[61, 62] Aus einer gesättigten Benzol-Lösung konnten Einkristalle erhalten werden, deren röntgenstrukturanalytische Untersuchung die Bildung eines Iminoboran-Addukts bestätigt (Abbildung 7).

Die Festkörperstruktur der Verbindung **19** zeigt die Molekülgeometrie eines Boraimins mit einem trigonal-planaren Boratom ($\sum(\angle\text{B1}) 359.9(3)^\circ$). Durch die Koordination des IMe an das Borzentrum verlängern sich beide B–N-Bindungen im Vergleich zum Edukt (**18**: N1–B1 1.252(3) bzw. B1–N2 1.385(3) Å) deutlich, womit sie eindeutig einer B–N-Doppel- (N1–B1 1.360(3) Å) und -Einfachbindung (B1–N2 1.472(4) Å) zugeordnet werden können. Damit liegen die Bindungslängen im erwarteten Bereich basenstabilisierter Iminoborane.^[61, 62]

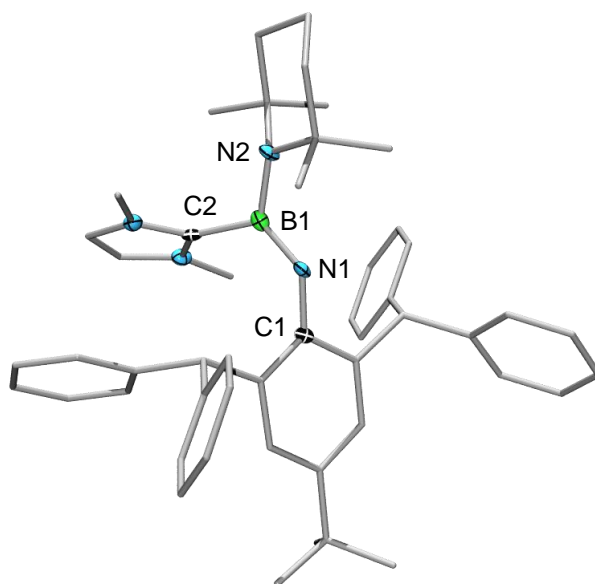
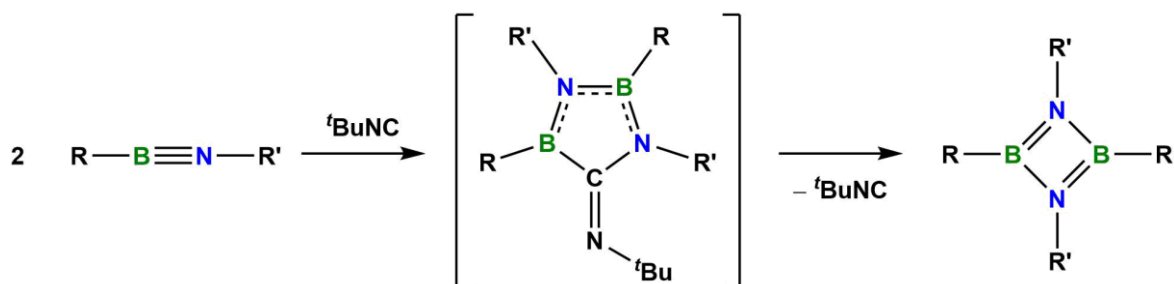


Abbildung 7: Molekülstruktur der Verbindung **19** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–B1 1.360(5), B1–N2 1.472(4), B1–C2 1.612(5), N1–B1–N2 175.5(3), N1–B1–C2 120.5(3).

Um die Stabilität des Amino-Iminoborans **18** bezüglich der Oligomerisierung zu überprüfen, wurde eine Lösung in Toluol mehrere Tage auf 80 °C erhitzt, wobei keine Oligomerisierungsprodukte im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden konnten. Neben der thermisch induzierten Cyclodimerisierung können Iminoborane zudem durch den Einsatz von Katalysatoren Oligomere ausbilden, wobei sich das ^tBu -Isonitril als geeigneter und effektiver Katalysator herausgestellt hat (Schema 16).



Schema 16: Katalytische Dimerisierung von Iminoboranen mit ^tBu -Isonitril.

Im Fall von $\text{Ar}^*\text{N}\equiv\text{BTmp}$ (**18**) führt die Zugabe von $t\text{Bu}$ -Isonitril zu keiner Reaktion, was die erhöhte Stabilität der Verbindung in Bezug auf die Oligomerisierung zusätzlich darlegt.

Sowohl die Adduktbildung als auch die ausbleibende katalytische Cyclodimerisierung zeigen, dass der erhöhte sterische Anspruch des Iminoborans **18** Selbstoligomerisierungen zwar zufriedenstellend verhindert, klassische Reaktivitäten von Lewis-aciden Verbindungen allerdings nicht ausschließt.

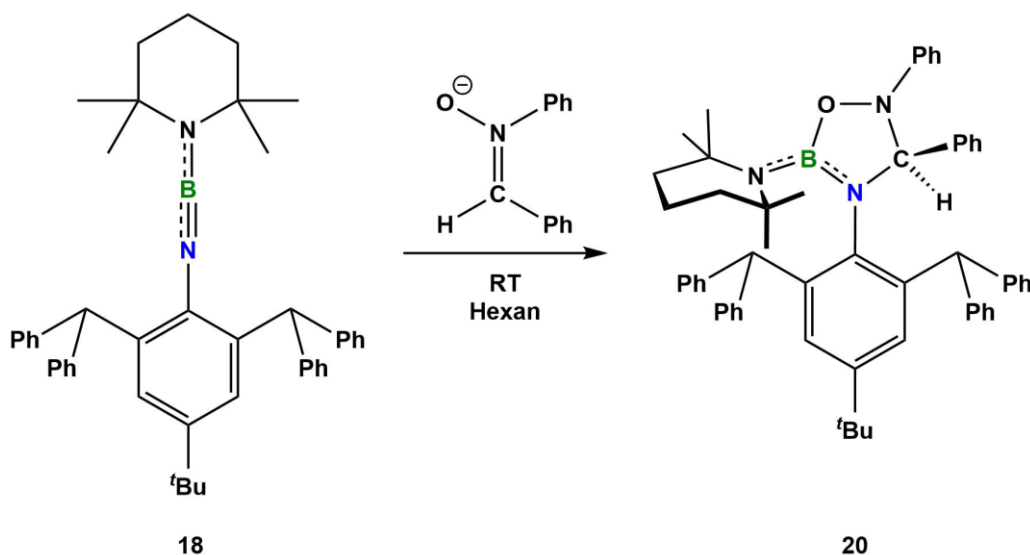
2.2 Cyclisierungsreaktionen von $\text{Ar}^*\text{N}\equiv\text{BTmp}$ (**18**)

Die Cyclodimerisierung zweier Iminoborane, die für sterisch wenig abgeschirmte Substrate schon bei sehr niedrigen Temperaturen ablaufen kann, ist formal einer [2+2]-Cycloaddition zuzuordnen.^[18] Wie bei der Analyse des Amino-Iminoborans **18** gezeigt, kann aufgrund dessen sterischen Anspruchs die Cyclodimerisierung der Verbindung nicht stattfinden. Um die Möglichkeit abschätzen zu können, ob $\text{Ar}^*\text{N}\equiv\text{BTmp}$ (**18**) aufgrund des gesteigerten sterischen Anspruchs generell in der Lage ist, typische Reaktionen von Iminoboranen wie Cyclisierungsreaktionen einzugehen, stand die Umsetzung mit 1,3-dipolaren Verbindungen im Zentrum erster Reaktivitätsstudien.

2.2.1 Reaktivität gegenüber Aziden und *N*, α -Diphenylnitron

Während Iminoborane mit diversen Aziden in einer [3+2]-Cycloaddition zu entsprechenden Tetrazaborolen reagieren (siehe Kapitel 1.4.3, Schema 10),^[49, 53, 66, 67] können bei der Umsetzung von $\text{Ar}^*\text{N}\equiv\text{BTmp}$ (**18**) mit Phenyl- bzw. Mesitylazid keine neuen Reaktionsprodukte detektiert werden.

Dass Cycloadditionen mit dem Amino-Iminoboran **18** generell möglich sind, zeigt hingegen die Reaktion mit *N*, α -Diphenylnitron (Schema 17).



Schema 17: [3+2]-Cycloaddition von $\text{Ar}^*\text{N}=\text{B}(\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ (**18**) mit N,α -Diphenylnitron.

Wenngleich mit Aziden auch bei erhöhten Temperaturen keine Reaktionen ablaufen, führt die Umsetzung von $\text{Ar}^*\text{N}=\text{B}(\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ (**18**) mit N,α -Diphenylnitron bereits bei Raumtemperatur zum erwarteten [3+2]-Cycloadditionsprodukt. Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum lässt sich eine signifikante Tieffeldverschiebung zu $\delta = 28.2$ ppm im Vergleich zum Edukt feststellen (**18**: $\delta = 12.1$ ppm), womit das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal im Bereich vergleichbarer Systeme liegt.^[53, 67] Der enorme sterische Anspruch der resultierenden Verbindung spiegelt sich im ^1H -NMR-Spektrum wider, worin die Protonen der Methylgruppen des Tmp-Substituenten und die Methylen-Protonen der Aryl-Seitenarme aufgrund der gehinderten Rotation in jeweils zwei Signalsätze aufspalten. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Hexan-Lösung konnten geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden, wodurch die Bildung des fünfgliedrigen Ringsystems durch eine [3+2]-Cycloaddition bestätigt werden kann (Abbildung 8).

Die Addition des N,α -Diphenylnitrons hat eine signifikante Verlängerung der zentralen B–N-Bindung (1.449(3) Å) verglichen zu **18** (1.252(3) Å) zur Folge. Der Bindungsabstand zwischen dem Boratom und dem Tmp-Substituenten ist mit 1.417(3) Å im Vergleich zum Amino-Iminoboran (**18**: 1.385(3) Å) nur leicht verlängert und somit etwas kürzer als die resultierende endocyclische B–N-Bindung.

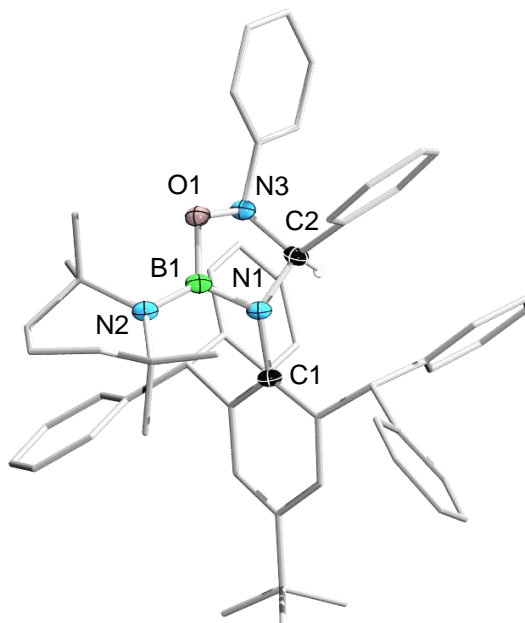


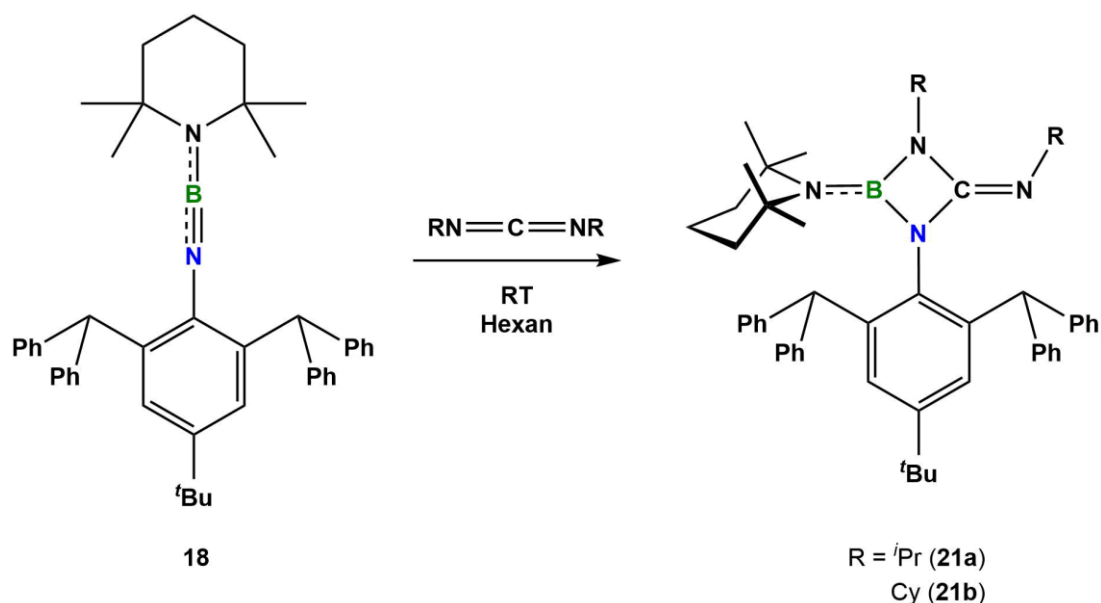
Abbildung 8: Molekülstruktur der Verbindung **20** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ausgewählte Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–B1 1.449(3), B1–N2 1.417(3), B1–O1 1.401(3), O1–N3 1.458(2), N3–C2 1.496(3), C2–N1 1.474(3), N1–B1–N2 133.32(19), N1–B1–O1 107.42(18), N2–B1–O1 119.27(19).

Beide B–N-Bindungsabstände zeigen, bedingt durch den +M-Effekt beider Stickstoffatome, einen partiellen Mehrfachbindungscharakter, wohingegen die B–O-Bindungslänge (1.401(3) Å) im Vergleich zu Boroxinen (B₃O₃Et₃: 1.380(1) Å) leicht verlängert und somit einer Einfachbindung zuzuordnen ist.^[84] Mit einer Winkelsumme von 360.05(19)° liegt das Boratom in einer trigonal planaren Umgebung vor.

2.2.2 Reaktivität gegenüber Carbodiimiden

Wie das Lewis-Basen-Addukt **19** und der fünfgliedrige Heterocyclus **20** zeigen, ist das Amino-Iminoboran **18** trotz des gesteigerten sterischen Anspruchs offen für typische Reaktionen von Iminoboranen. Während viergliedrige Ringsysteme durch die Dimerisierung von Ar*N≡BTmp (**18**) nicht entstehen, können sterisch weniger anspruchsvolle Substrate [2+2]-Cycloadditionen mit Verbindung **18** eingehen.

Beispielsweise führt die Umsetzung mit Carbodiimiden zur Addition der C–N-Doppelbindung des Diimids an die Iminoboran-Einheit (Schema 18).



Schema 18: [2+2]-Cycloaddition von $\text{Ar}^*\text{N}=\text{BTmp}$ (**18**) mit Carbodiimiden.

Analog zur Addition des *N*, α -Diphenylnitrons findet die Cyclisierung mit Carbodiimiden ebenfalls unter milden Bedingungen statt. Bereits nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur kann ein vollständiger Umsatz des Amino-Iminoborans (**18**) im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden, wobei ein neues Signal bei $\delta = 31.9$ ppm (**21a**) bzw. $\delta = 32.1$ ppm (**21b**) gebildet wird. Im Fall von **21b** konnten nach Lagerung einer gesättigten Hexan-Lösung bei -30 °C über Nacht Einkristalle erhalten werden, deren röntgenstrukturanalytische Untersuchung die erfolgreiche [2+2]-Cycloaddition von $\text{Ar}^*\text{N}=\text{BTmp}$ (**18**) mit *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid zu einem 1,3-Diazaboretidin bestätigt (Abbildung 9).

Das [2+2]-Cycloadditionsprodukt **21b** beinhaltet eine kurze exocyclische C–N-Doppelbindung (1.258(2) Å) und endocyclische C–N- (1.429(2), 1.415(2) Å) und B–N- (1.477(2), 1.482(2) Å) Einfachbindungen. Der exocyclische B–N-Abstand (1.420(2) Å) ist unter Berücksichtigung der Standardabweichung identisch zu dem in Verbindung **20**.

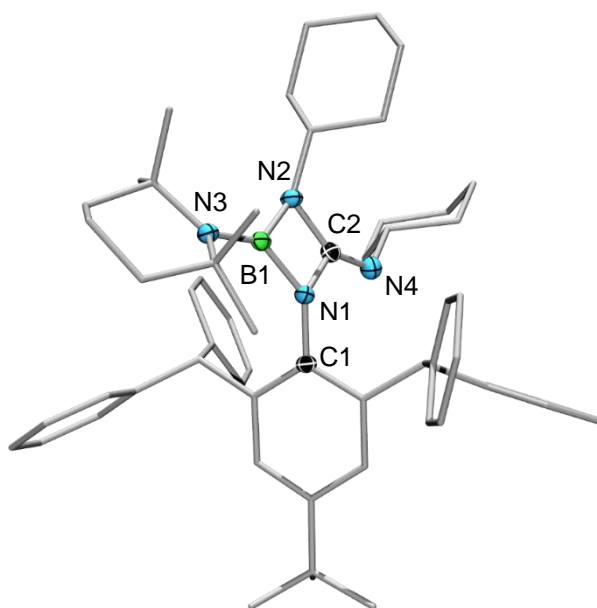
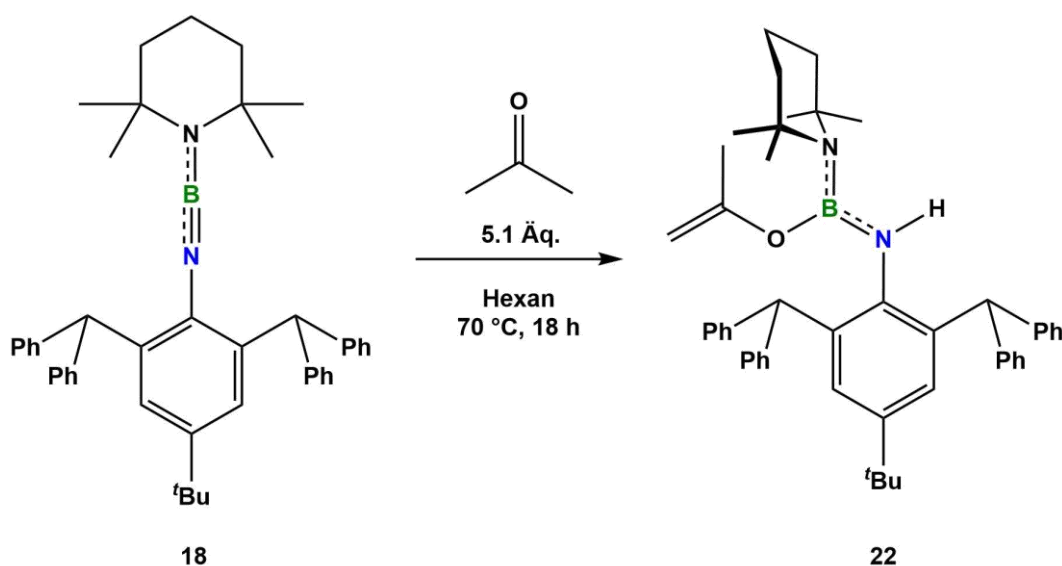


Abbildung 9: Molekülstruktur der Verbindung **21b** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–B1 1.477(2), B1–N2 1.482(2), B1–N3 1.420(2), N2–C2 1.429(2), C2–N1 1.415(2), C2–N4 1.258(2), N1–B1–N2 89.25(13), N1–B1–N3 135.87(16), N3–B1–N2 134.86(15).

Parallel zu diesen Arbeiten wurden im Arbeitskreis *Braunschweig* analoge Verbindungen durch die Umsetzung von Borylen-Komplexen mit Carbodiimiden erhalten. Dabei konnten die intermediär auftretenden Iminoborane isoliert und nachgewiesen werden.^[45]

2.2.3 Reaktivität gegenüber Aceton

Arbeiten von *Paetzold et al.* zur Reaktivität von Iminoboranen belegen, dass auch Carbonylfunktionen, wie beispielsweise Aldehyde, mit Iminoboranen [2+2]-Cycloadditionen eingehen.^[53] Auch die Dimere der Iminoborane, die 1,3,2,4-Diazadiboretidine, reagieren mit Aldehyden zunächst mit deren C=O-Funktionalität in einer Hetero-Diels-Alder-Reaktion zu Hetero-Bicyclo[2.2.0]hexenen und anschließend mittels einer Ringerweiterung zu den Homologen der Cyclohexadiene.^[85] Für die Synthese weiterer [2+2]-Cycloadditionsprodukte wurde das Amino-Iminoboran **18** mit Aceton umgesetzt (Schema 19).



Schema 19: Enolische Aktivierung von Aceton durch das Amino-Iminoboran **18**.

Das Erhitzen einer Suspension des Amino-Iminoborans **18** in Hexan auf 70 °C über Nacht führt jedoch nicht zu einer [2+2]-Cycloaddition, sondern selektiv zur Bildung des (2-Propenyloxy)aminoborans **22**. Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann ein Signal bei $\delta = 24.8$ ppm detektiert werden, während das ^1H -NMR-Spektrum des isolierten Produkts die Anwesenheit eines Stickstoff-gebundenen Protons bei $\delta = 3.49$ ppm und zwei charakteristische Resonanzen für die terminalen Methylen-Protonen des Enolat-Liganden bei $\delta = 4.36$ und 4.11 ppm zeigt. Weiterhin sind im IR-Spektrum die Banden der N–H- ($\nu = 3414\text{ cm}^{-1}$) und C=C-Schwingung ($\nu = 1648\text{ cm}^{-1}$) ersichtlich, was die NMR-spektroskopischen Befunde untermauert. Geeignete Einkristalle für die röntgenstrukturanalytische Untersuchung der Verbindung konnten nach Lagerung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht aus einer gesättigten Hexan-Lösung erhalten werden (Abbildung 10).

Die Kristallstruktur des erhaltenen Produkts **22** zeigt eine trigonal planare Umgebung des Bor- und Stickstoffatoms ($\sum(\angle\text{B1}) 359.9(18)^\circ$, $\sum(\angle\text{N1}) 360.0(16)^\circ$), sowie eine deutliche Verlängerung der zentralen B–N-Bindung (**22**: 1.424(3) Å, **18**: 1.252(3) Å). Der am Boratom gebundene 2-Propenyloxid-Ligand enthält eine C–O-Einfachbindung (1.343(2) Å) und eine terminale C–C-Doppelbindung (1.320(3) Å). Folglich resultiert die Verbindung **22** formal aus einer Addition von 2-Propenol, der Enol-Form des Acetons, an die B–N-Dreifachbindung des Iminoborans **18**.

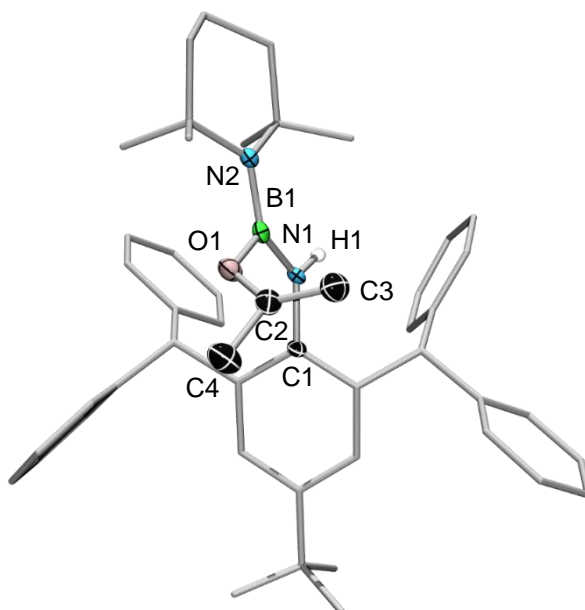


Abbildung 10: Molekülstruktur der Verbindung **22** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ausgewählte Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–B1 1.424(3), B1–N2 1.429(3), B1–O1 1.418(3), O1–C2 1.343(2), C2–C3 1.320(3), C2–C4 1.512(3), N1–B1–O1 113.46(17), N1–B1–N2 126.99(19), N2–B1–O1 119.39(18).

Eine ähnliche Reaktivität konnte die Gruppe um *Paetzold* bei den Umsetzungen des dimeren Iminoborans $[\text{BuB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}]_2$ mit Aceton, Acetophenon und 3,3-Dimethylbutan-2-on beobachten, bei denen eine 1,4-Enol-Addition unter Ringöffnung des Iminoboran-Dimers stattfindet. Da Acetophenon weniger zur Enolisierung neigt, als beispielsweise Aceton, können neben Enol-Additionsprodukten auch [4+2]-Cycloadditionsprodukte von Acetophenon mit 1,3,2,4-Diazadiboretidinen beobachtet werden.^[85] Unklar ist hingegen, ob letztere lediglich Zwischenstufen der Enol-Addition darstellen, oder ob die Bildung dieser Verbindungen über voneinander unabhängige Mechanismen ablaufen. Im Fall der Umsetzung des Amino-Iminoborans **18** mit Aceton konnten spektroskopisch keine Anzeichen für die Bildung von [2+2]-Cycloadditionsprodukten festgestellt werden. Erste Hinweise für die formale Addition von Enolen an Iminoborane wurden ebenfalls von *Paetzold et al.* gefunden, wobei ein sechsgliedriger, cyclischer Übergangszustand für die Bildung der Produkte postuliert wurde.^[18]

Um die Addition des Acetons an $\text{Ar}^*\text{N}=\text{B}(\text{R}_2)\text{Ar}^*$ (**18**) mechanistisch aufzuklären, wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe um *Jiménez-Halla* DFT-Rechnungen auf dem D3-PBE0/6-31G(d)-Niveau durchgeführt (Abbildung 11).

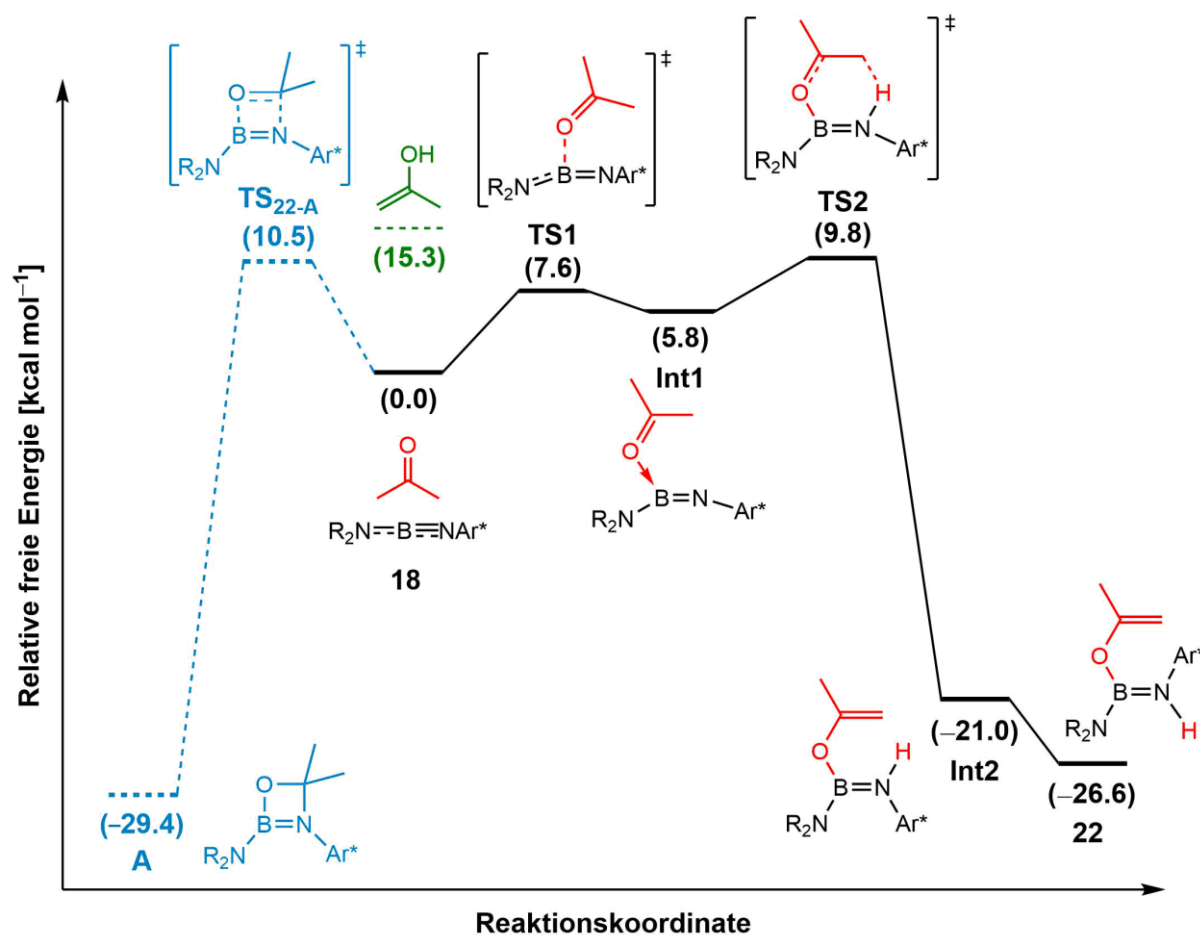


Abbildung 11: Mögliche Mechanismen der Aceton-Addition an das Amino-Iminoboran **18** unter Bildung des Aminoborans **22** (schwarz) und des alternativen [2+2]-Cycloadditionsproduktes **A** (blau gestrichelt), sowie die energetische Lage der Enol-Form des Acetons (grün) berechnet auf dem D3-PBE0/6-31G(d)-Niveau. Die freien Gibbs-Energien [kcal mol^{-1}] sind in den Klammern angegeben.

Da die Enol-Form des Acetons $15.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ oberhalb der Reaktanden liegt und somit die Aktivierungsenergie der Aceton-Addition übersteigt, kann die Aktivierung des Acetons über eine 1,2-Enol-Addition ausgeschlossen werden. Folglich sind für die Bildung des (2-Propenyloxy)aminoborans **22** zwei plausible Mechanismen möglich:

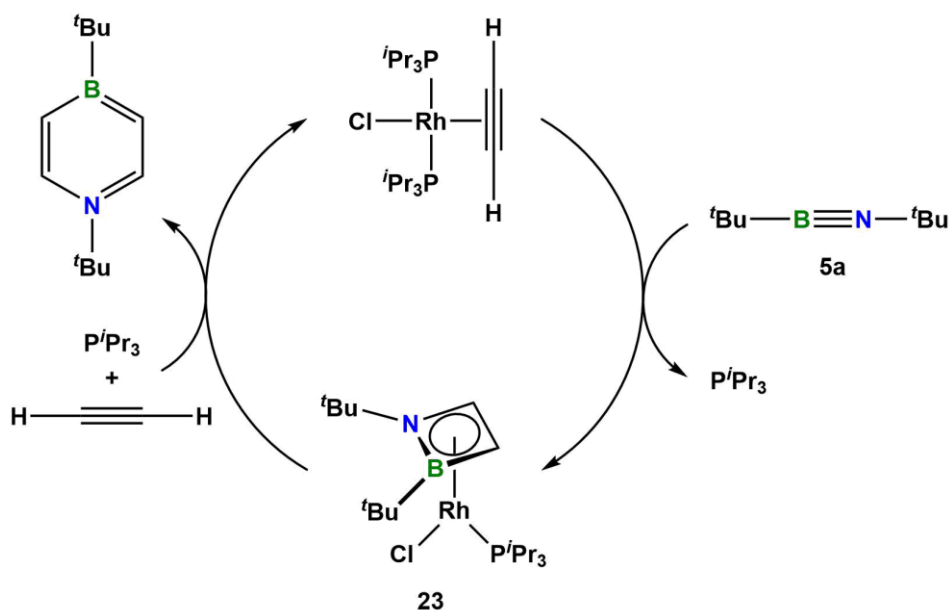
- (I) Eine [2+2]-Cycloaddition mit einem 4,4-Dimethyl-1,3,2-oxaboretidin als Zwischenprodukt (blau, **A**)
- (II) Eine konzertierte Deprotonierung des Acetons durch dessen Koordination an das Boratom des Iminoborans

Obwohl das Cycloadditionsprodukt **A** um $2.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler als das (2-Propenyloxy)aminoboran **22** ist, wird für dessen Bildung eine etwas höhere Aktivierungsenergie als für **22** benötigt. Dennoch können bei der Reaktionsführung unter höheren Temperaturen keine [2+2]-Cycloadditionsprodukte beobachtet werden. Da kein thermodynamisch sinnvoller Reaktionspfad von **A** zum Aminoboran **22** ermittelt werden kann, lässt sich ein [2+2]-Cycloadditionsmechanismus mit anschließender Umlagerung zu **22** ausschließen. Stattdessen beinhaltet der erste Reaktionsschritt eine Koordination des Sauerstoffatoms der Carbonyl-Gruppe an das Boratom (**TS1**), wodurch das Aceton-Addukt **Int1** gebildet wird ($\Delta G_1^\ddagger = 7.6 \text{ kcal mol}^{-1}$). Anschließend kommt es über einen sechsgliedrigen Übergangszustand (**TS2**) zu einer C–H-Aktivierung einer Methylgruppe des koordinierten Acetons durch das nahe gelegene Stickstoffatom, woraus das *cis*-Aminoboran **Int2** resultiert ($\Delta G_2^\ddagger = 4.0 \text{ kcal mol}^{-1}$). Die Rotation um die B–N-Bindung führt schließlich zum *trans*-Aminoboran **22**.

Der berechnete Mechanismus der Aceton-Addition an das Iminoboran **18** kann den postulierten sechsgliedrigen Übergangszustand der formalen Enol-Addition an Iminoborane von *Paetzold et al.* bestätigen.^[18]

2.3 Versuche zur Darstellung Metall-freier Azaborete

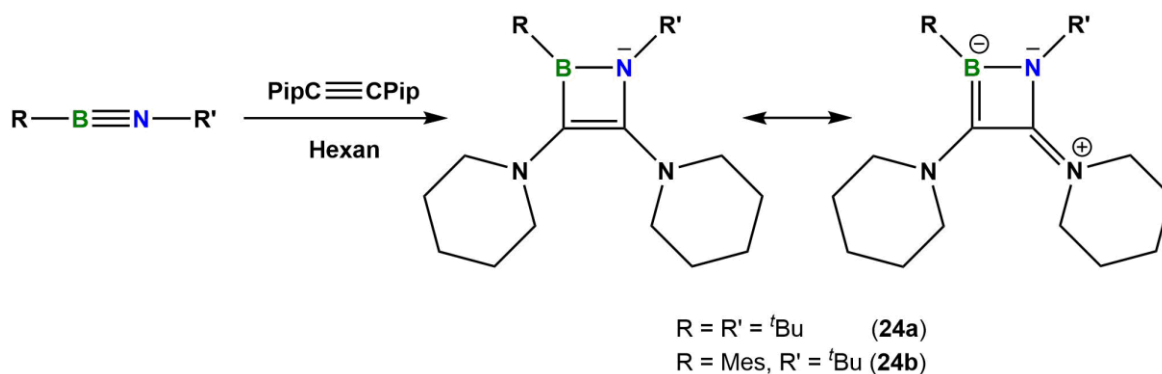
Während Iminoborane mit polaren Substraten wie bspw. Aldehyden, Iminen, Carbodiimiden und Kohlenstoffdichalkogeniden [2+2]-Cycloadditionen eingehen und viergliedrige Heterocyclen bilden, blieben analoge Reaktivitäten mit unpolaren Reagenzien wie Alkinen lange Zeit verborgen.^[18, 36, 53, 64, 65] Erst in der von *Braunschweig et al.* entwickelten Rhodium-vermittelten Azaborinin-Synthese, konnte 2012 eine solche Reaktionssequenz als Zwischenschritt zum ersten Mal beobachtet werden (Schema 20).^[36]



Schema 20: Katalysezyklus der Rhodium-vermittelten Azaborinin-Synthese.

Der Rhodium-Komplex **23** ist das Produkt einer Metall-katalysierten [2+2]-Cycloaddition zwischen einem Iminoboran und einem Alkin. Das dabei gebildete 1,2-Azaboret verbleibt in der Koordinationssphäre des Metalls und wird dadurch stabilisiert. Entsprechend des isoelektronischen Cyclobutadiens, welches nur in festen Matrizen abgefangen und ebenfalls durch die Koordination an Übergangsmetalle stabilisiert werden kann, handelt es sich bei 1,2-Azaboreten um sehr reaktive Moleküle, die in ihrer freien Form ohne die Stabilisierung von Metallen bis dato nicht isoliert werden konnten.^[86]

Dr. Hauke Kelch gelang es, in seiner Dissertationsarbeit unter Verwendung von Bis(piperidyl)acetylen die Bildung von Metall-freien 1,2-Azaboreten unter einfachen Laborbedingungen spektroskopisch nachzuweisen (Schema 21).



Schema 21: Darstellung freier 1,2-Azaborete aus Iminoboranen unter Verwendung von Bis(piperidyl)acetylen.

Zwar konnten die von *Dr. Hauke Kelch* postulierten Strukturen durch Folgereaktionen und quantenchemische Berechnungen belegt werden, die Isolierung der Verbindungen blieb jedoch aufgrund von Umlagerungsreaktionen erfolglos.^[87]

Die unübliche Addition eines Alkins an die BN-Einheit des Iminoborans in Abwesenheit von Übergangsmetallkatalysatoren ist in der elektronischen Beschaffenheit des Bis(piperidyl)acetylens begründet. Durch die Konjugation der freien Elektronenpaare der beiden Aminfunktionen mit der C–C-Dreifachbindung wird die Elektronendichte an den Kohlenstoffzentren erhöht, wodurch ein biscarbenoider Charakter des Bis(piperidyl)acetylens mit bifunktionalen Eigenschaften geschaffen wird (Abbildung 12).^[87]

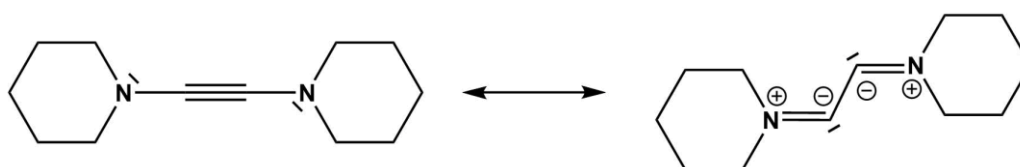
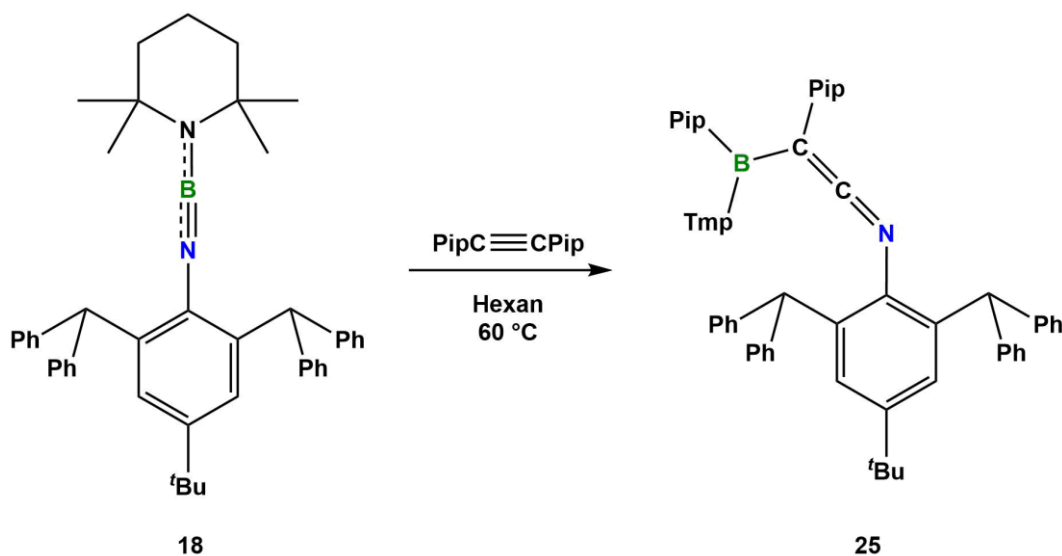


Abbildung 12: Biscarbenoider Charakter des Bis(piperidyl)acetylens.

Wie die Synthese des Iminoboran-Basen-Addukts **19** zeigt, weist das $\text{Ar}^*\text{N}\equiv\text{BTmp}$ (**18**) trotz des gesteigerten sterischen Anspruchs und des Elektronen-donierenden Tmp-Substituenten Lewis-acide Eigenschaften auf. Im Hinblick auf die Synthese freier 1,2-Azaborete, stellt somit die Umsetzung des Amino-Iminoborans **18** mit dem biscarbenoiden Bis(piperidyl)acetylen eine vielversprechende Möglichkeit dar, die entstehenden Produkte zum einen sterisch und zum

anderen elektronisch zu stabilisieren, wodurch weitere Umlagerungsreaktionen verhindert werden sollen. In Kooperation mit *Dr. Hauke Kelch* wurde $\text{Ar}^*\text{N}\equiv\text{BTmp}$ (**18**) mit äquimolaren Mengen Bis(piperidyl)acetylen umgesetzt (Schema 22).



Schema 22: Umsetzung von $\text{Ar}^*\text{N}\equiv\text{BTmp}$ (**18**) gegenüber Bis(piperidyl)acetylen.

Während das Amino-Iminoboran **18** auch in Anwesenheit eines Rhodium-Katalysators mit herkömmlichen, Heteroatom-freien Alkinen keine Cycloadditionen eingeht, kann bei der Reaktion von $\text{Ar}^*\text{N}\equiv\text{BTmp}$ (**18**) mit Bis(piperidyl)acetylen nach einigen Stunden bei 60 °C eine intensive Orange-Färbung der ehemals farblosen Reaktionslösung beobachtet werden. Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist die Bildung einer neuen Spezies bei $\delta = 34.2$ ppm erkennbar, welche eine signifikante Hochfeldverschiebung verglichen zu den freien Azaboreten **24a,b** (**24a**: $\delta = 52$ ppm, **24b**: $\delta = 50$ ppm) aufweist.^[87] Das ^1H -NMR-Spektrum lässt zwei chemisch inäquivalente Piperidylgruppen erkennen, deren Signale teilweise mit denen des Tmp-Substituenten überlagern. Aus den NMR-spektroskopischen Daten kann ein zu **24** alternativer Reaktionsverlauf abgeleitet werden. Die Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen, die aus einer gesättigten Hexan-Lösung nach Lagerung bei -30 °C über Nacht erhalten wurden, zeigt die unerwartete Bildung eines Boraketenimins (**25**, Abbildung 13).

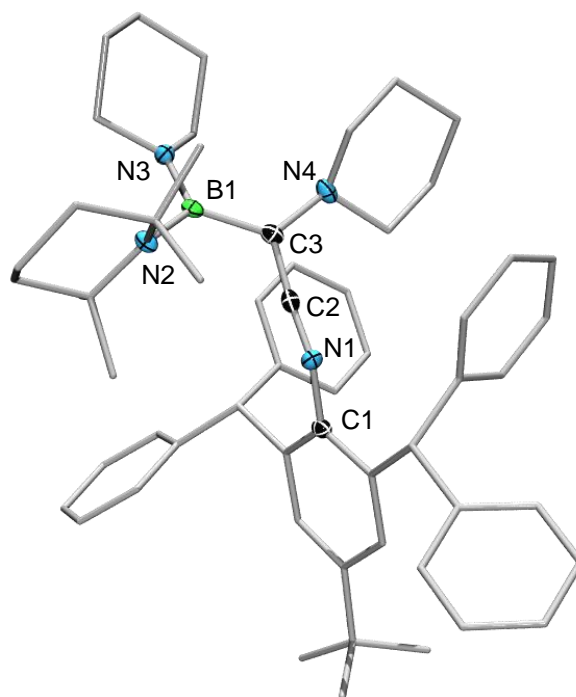


Abbildung 13: Molekülstruktur der Verbindung **25** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–N3 1.413(2), B1–N2 1.473(3), B1–C3 1.567(3), C3–C2 1.342(2), C2–N1 1.218(2), N1–C1 1.416(2), C1–N1–C2 136.8(1), N3–B1–N2 120.0(1), N4–C3–B1 123.5(1), C3–C2–N1 173.9(2).

Die Verbindung **25** ist das Produkt einer formalen Insertion des Bis(piperidyl)acetylen in die B–N-Dreifachbindung, wobei eine der beiden Amino-Gruppen an das terminale Borylfragment migriert. Die Linearität der Ketenimin-Einheit spiegelt sich in dem C3–C2–N1-Winkel von 173.9(2)° wider, wobei die C1–N1–C2- und N4–C3–B1-Ebenen um 84° zueinander verdreht sind. Die C3–C2- und C2–N1-Bindungslängen liegen mit 1.342(2) Å bzw. 1.218(2) Å im erwarteten Bereich von Ketenimininen.^[88]

Während bei der Rhodium-vermittelten Azaborinin-Synthese (Schema 20) die Iminoboran-Einheit in einer zweistufigen Reaktionssequenz durch ein Übergangsmetall aktiviert wird, erfolgt die Bindungsspaltung in diesem Fall trotz der hohen Bindungsdissoziationsenergie von Iminoboranen (ca. 170 kcal mol⁻¹)^[15-17] Metall-frei und unter vergleichsweise milden Bedingungen.^[33, 36]

Da es sich bei Bor-substituierten Ketenimininen um relativ seltene Verbindungen handelt,^[88-90] wurde auf Grundlage quantenchemischer Rechnungen auf dem (SMD:*n*-hexane)M06/6-31G(d)//PBE0-D3/6-31G(d)-Niveau der Mechanismus für die Bildung von **25** untersucht (Abbildung 14).

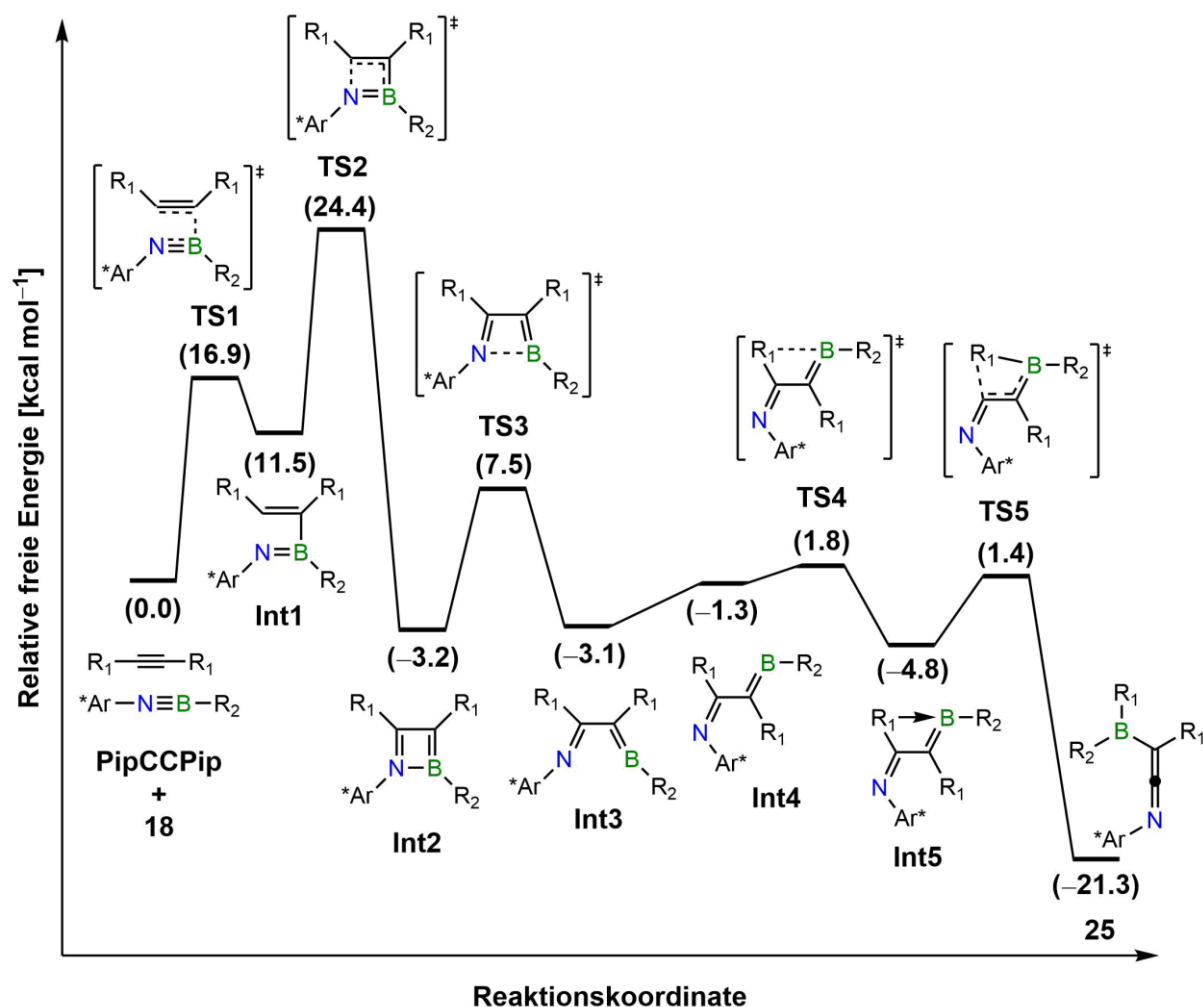


Abbildung 14: Reaktionsmechanismus für die Bildung des Boraketens **25** berechnet auf dem (SMD:*n*-hexane)M06/6-31G(d)//PBE0-D3/6-31G(d)-Niveau. Die freien Gibbs-Energien [kcal mol⁻¹] sind in den Klammern angegeben.

Im ersten Schritt findet ein Angriff des Kohlenstoffatoms des biscarbenoiden Bis(piperidyl)acetylen am Boratom des Iminoborans mit einer Energiebarriere von 16.9 kcal mol⁻¹ statt (**TS1**). Das entstehende Carbokation wird durch das proximale Stickstoffatom des Piperidins stabilisiert und das Intermediat **Int1** gebildet. In einer schrittweisen Cycloaddition zu **Int2** kommt es zur N–C-Bindungsknüpfung zwischen dem

Stickstoffatom des Iminoborans und dem entstandenen Carbokation (**TS2**). Die daraus entstehende B–N-Einfachbindung wird im darauffolgenden Schritt gespalten (**TS3**), woraufhin die offenkettige, *cis*-konfigurierte Struktur (**Int3**) durch Rotation um die zentrale C–C-Bindung im *trans*-konfigurierten Intermediat **Int4** resultiert. Die entstehende räumliche Nähe zwischen dem Piperidin-Rest und dem Boratom führt über den Übergangszustand **TS4** zur Bildung einer neuen dativen N–B-Bindung in **Int5**. Anschließend migriert der Piperidylrest *via* **TS5** an das Boratom, wodurch die Struktur des Ketens erhalten wird und das Produkt **25** entsteht. Mit einem Energiegewinn von $\Delta G_R = -21.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ handelt es sich um eine exergonische Reaktion, deren Geschwindigkeits-bestimmender Schritt die Bildung des Azaborets **Int2** darstellt. Die Energiebarriere für dessen Entstehung von $24.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ spiegelt sich in den experimentellen Beobachtungen wider, da die Reaktionslösung einige Stunden auf $60 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt werden muss, um eine vollständige Umsetzung zu erreichen.

Zwar konnte durch die Verwendung des sterisch anspruchsvollen $\text{Ar}^*\text{N}\equiv\text{BTmp}$ (**18**) kein isolierbares, Metall-freies 1,2-Azaboret realisiert werden, allerdings belegt der Mechanismus zur Bildung des Ketenimins **25** zweifelsfrei dessen Präsenz als Zwischenprodukt (**Int2**).

TEIL II: UNTERSUCHUNG VON B–B-DOPPELBINDUNGEN ALS BESTANDTEIL KONJUGIRTER π -SYSTEME

1 Einleitung

1.1 Mehrfachbindungssysteme der Gruppen 14 und 15

Das Ausbilden neutraler und stabiler homodinuklearer Mehrfachbindungssysteme ist unter Normalbedingungen und ohne die kinetische Stabilisierung mit sterisch anspruchsvollen Substituenten nur wenigen Elementen vorbehalten. Die prominentesten Vertreter sind Verbindungen des Kohlenstoffs und das Distickstoffmolekül. Dabei sind Alkene und Alkine als Kohlenwasserstoffe wesentliche Bestandteile der Organischen Chemie und dienen als Ausgangsmoleküle in großtechnischen Synthesen. Durch ihre C–C-Mehrfachbindung bieten diese Verbindungen vielfältige Möglichkeiten für deren Funktionalisierung und Polymerisierung, wodurch der Zugang zu zahlreichen Produkten und Kunststoffen geschaffen wird, die aus unserem Alltag nur schwer wegzudenken sind.^[91-95] Während die Stammverbindung der Alkine, das Acetylen, keine natürlichen Vorkommnisse auf der Erde besitzt und erst durch eine Hochtemperaturpyrolyse aus Erdöl und Erdgas produziert werden muss, bildet Distickstoff mit 78 Vol.-% den Hauptbestandteil unserer Luft und gehört zu den häufigsten Verbindungen unserer Erde.^[94, 96] Aufgrund der starken Dreifachbindung des Distickstoffmoleküls mit einer Bindungsdissoziationsenergie (BDE) von 945 kJ/mol, handelt es sich um ein reaktionsträges Gas, welches auch als Inertgas in chemischen Synthesen eingesetzt werden kann, dessen Aktivierung allerdings für die Darstellung von Ammoniak von großer industrieller Bedeutung ist.^[6, 97, 98] Die höheren Homologen des Distickstoffs weisen hingegen bedingt durch die Zunahme der Kovalenzradien schwächere Bindungen auf und sind in ihrer molekularen Form unter Normalbedingungen nicht stabil (BDE [kJ/mol]: 489 (P₂), 382 (As₂), 299 (Sb₂), 200 (Bi₂)).^[99, 100] Im Allgemeinen sind homodinukleare Mehrfachbindungssysteme der Gruppe 15 ab der dritten Periode des Periodensystems thermodynamisch instabil in Bezug auf die Oligomerisierung. Auch die höheren Homologe des Kohlenstoffs zeigen durch die verminderte Neigung zur Hybridisierung eine mit steigender Ordnungszahl abnehmende Bindungsstärke, weswegen eine kinetische Stabilisierung durch sterisch anspruchsvolle Reste erforderlich ist.^[6] Durch diese Strategie ist es dennoch möglich,

Mehrfachbindungssysteme der höheren Homologe der Gruppen 14 und 15 zu isolieren (Abbildung 15).^[101-109]

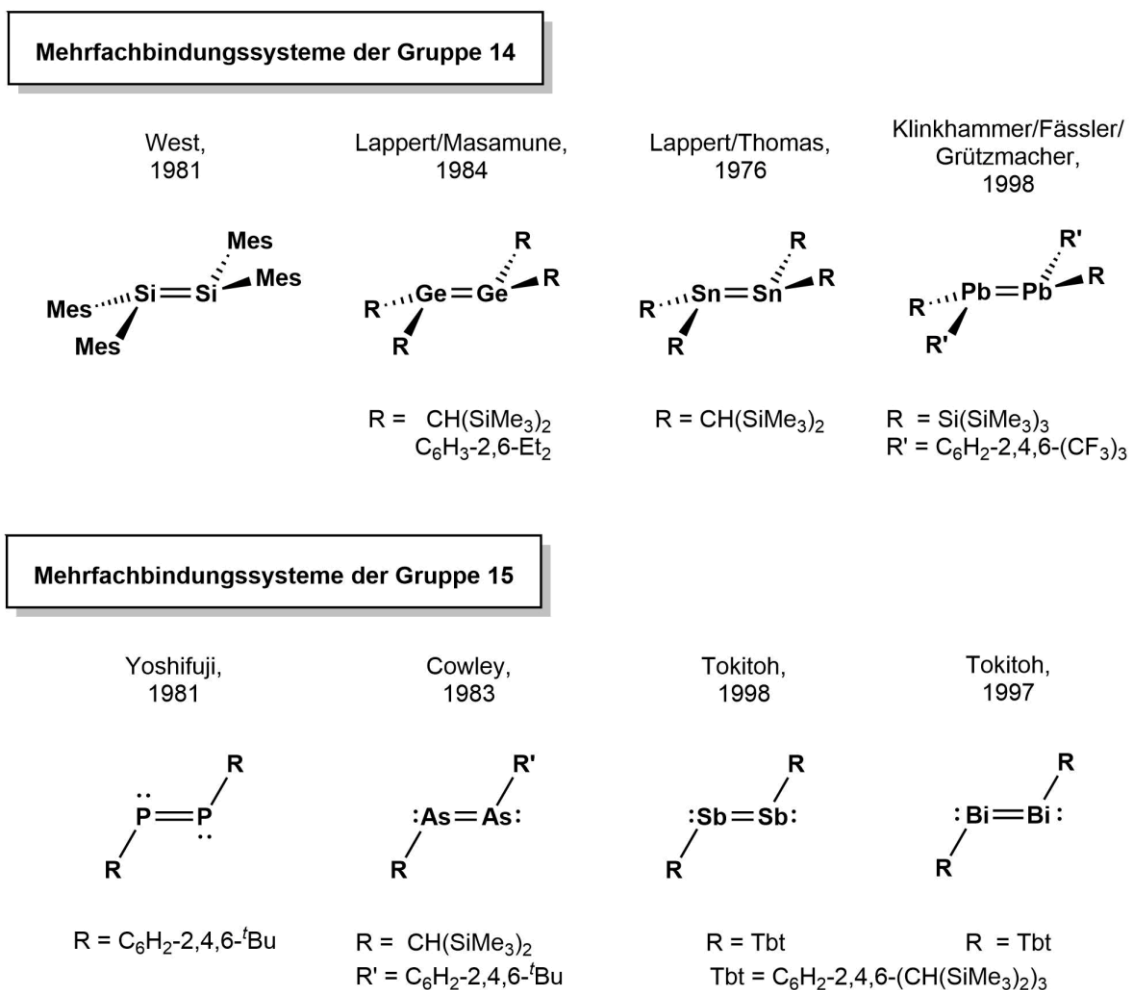


Abbildung 15: Mehrfachbindungssysteme der Gruppen 14 und 15 ab der 3. Periode.

Während das Distickstoffmolekül aufgrund seiner Bindungsstärke nur schwer zur Reaktion gebracht werden kann, handelt es sich bei Acetylen um ein unter Normalbedingungen metastabiles, leicht entzündliches Gas, welches unter hohen Temperaturen oder hohem Druck spontan und explosiv in seine Elemente zerfällt.^[110]

Die unterschiedlichen Eigenschaften dieser beiden Verbindungen lassen sich anhand ihrer Grenzorbitale veranschaulichen. Nach den Rechnungen von *M. Sc. Merlin Heß* (B3LYP/6-311G*) ergibt sich für das Distickstoffmolekül ein HOMO-LUMO-Abstand von 11.1 eV, wohingegen sich für Acetylen der HOMO-LUMO-Abstand auf 8.71 eV verkleinert.^[111] Die Verringerung der Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO geht mit einer Steigerung der

Reaktivität einher. Da die Valenzorbitale der Elemente bei abnehmender Elektronegativität energetisch zunehmend destabilisiert werden, sind für Mehrfachbindungssysteme des elektropositiven Bors, als Element der Gruppe 13, noch geringere HOMO-LUMO-Abstände zu erwarten (Abbildung 16).^[111]

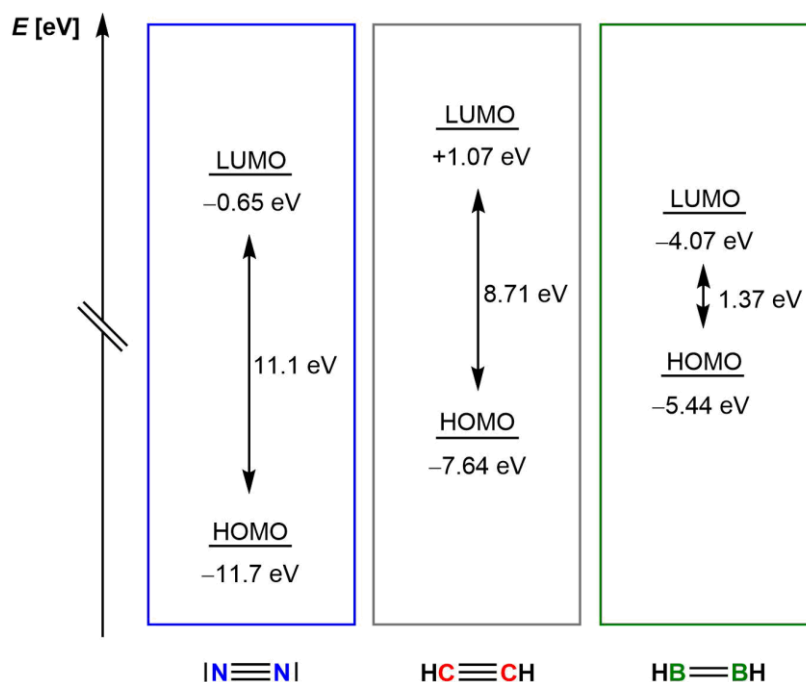


Abbildung 16: Berechnete HOMO-LUMO-Energien für E_2 -Fragmente der Elemente Stickstoff, Kohlenstoff und Bor (B3LYP/6-311G*).

Für Mehrfachbindungssysteme des Elements Bor ergeben sich somit noch reaktivere Moleküle, die spezielle Synthesestrategien für ihre Darstellung und Stabilisierung erfordern.

1.2 Mehrfachbindungssysteme des Bors

Die ersten Versuche, homodiatomare Mehrfachbindungen des Bors darzustellen, beruhen auf der Reduktion von Diboranen(4), welche sich seit den Arbeiten von *Stock* und Mitarbeitern im Jahr 1925 zu einer synthetisch wertvollen Verbindungsklasse in der Organischen und Anorganischen Chemie entwickelt haben.^[112-114] Das Ziel dieser Reduktion ist die Population des LUMOs der Diborane(4), welches einen bindenden π -Charakter aufweist, und die damit einhergehende Erhöhung der Bor–Bor-Bindungsordnung (Abbildung 17).^[115]

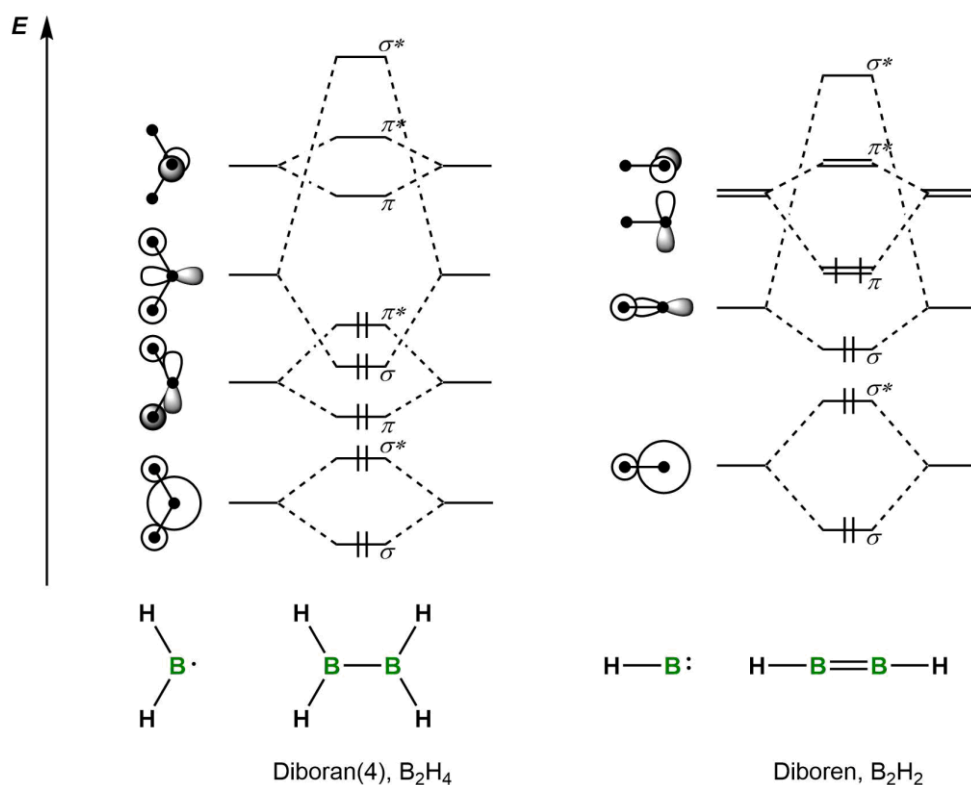


Abbildung 17: Qualitative MO-Diagramme für die Stammverbindung der Diborane(4) (B_2H_4 , links) und der Diborene (B_2H_2 , rechts).

Mit dieser Strategie gelang der Arbeitsgruppe um *Berndt* 1981 erstmals die Darstellung eines Radikalanions mit einer Bindungsordnung von 1.5 (Abbildung 18). Die Charakterisierung des persistenten Radikals (**I**), welches durch eine Einelektronen-Reduktion mit elementarem Lithium erzeugt werden konnte, erfolgte mittels ESR-Spektroskopie.^[116] Die ersten strukturellen Nachweise solcher Radikalanionen konnten 1996 und 1997 von *Power et al.* durch die Reduktion von $\text{Ph}(\text{Mes})\text{B}-\text{BMes}_2$ mit KC_8 bzw. von $\text{Mes}(\text{MeO})\text{B}-\text{B}(\text{OMe})\text{Mes}$ mit Lithium erbracht werden (**II**, Abbildung 18). Der partielle Mehrfachbindungscharakter der entstehenden Radikale spiegelt sich in einer deutlichen Verkürzung der B–B-Bindungsängen von 1.724(9) Å und 1.706(12) Å in den neutralen Diboranen(4) auf 1.636(7) Å (**IIa**) und 1.649(11) Å (**IIb**) wider.^[117, 118]

Im Zuge dieser Arbeiten konnte die Arbeitsgruppe um *Power* durch eine Zweielektronen-Reduktion ebenfalls ein dianionisches Diboran darstellen, welches eine B–B-Bindungsordnung von zwei und einen B–B-Bindungsabstand von 1.636(11) Å aufweist (**III**).^[119] Aufgrund

sterischer und elektrostatischer Abstoßung innerhalb der Verbindung fällt die Bindungsverkürzung im Vergleich zu den Alkanen und Alkenen weniger drastisch aus.

Auch *Nöth et al.* gelang die Darstellung analoger Systeme mit elektronenreichen, heteroaromatischen Substituenten ausgehend von den entsprechenden Diboranen mittels einer Zweielektronen-Reduktion (IV, Abbildung 18).^[120]

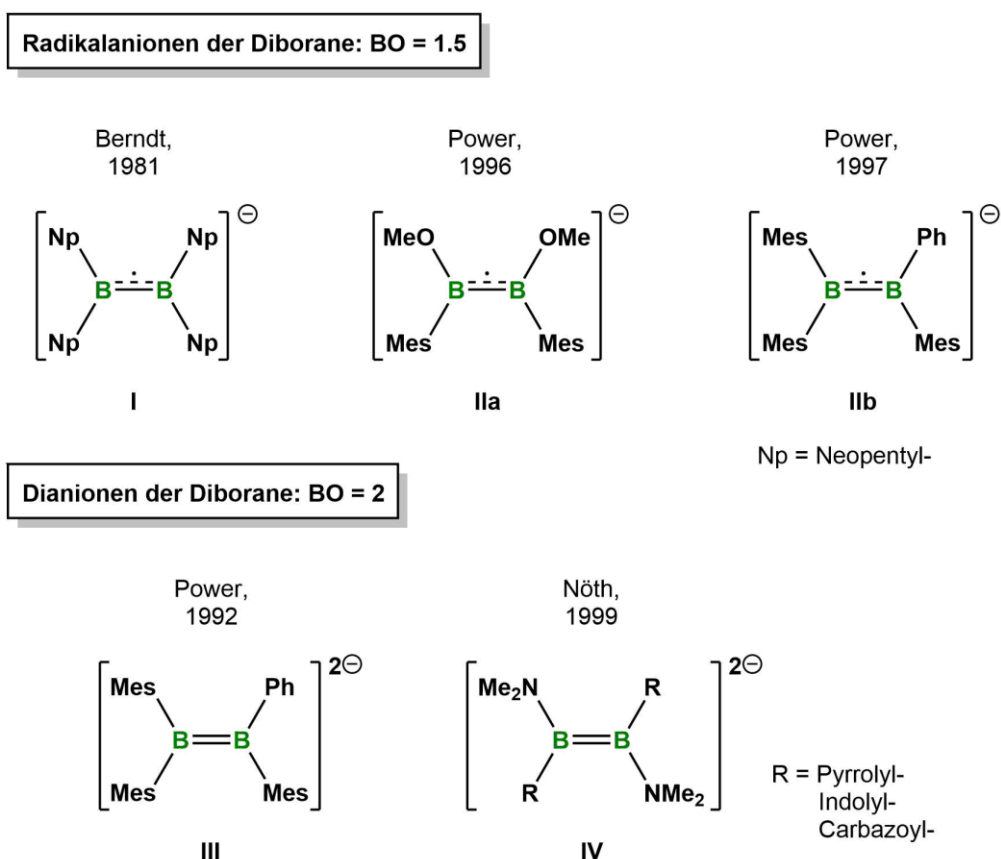
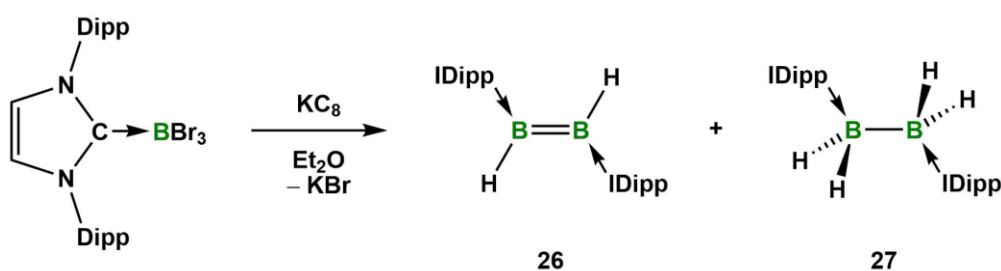


Abbildung 18: Radikalanionen und Dianionen von Diboranen mit B–B-Mehrfachbindungscharakter.

Während im Allgemeinen elektronenpräzise Element–Element-Einfach- und -Mehrfachbindungen durch die Hetero-Wurtz-Kupplung geknüpft werden können, stellt die Synthese von Tetrakis(dimethylamino)diboran(4) das einzige Beispiel für die reduktive Knüpfung zweier Borylradikale dar.^[113] Aufgrund der hohen Reaktivität der intermediär auftretenden Radikale, verlaufen diese Reaktionen meist unselektiv und unter Abstraktion von Lösungsmittelprotonen ab. Somit kommen für die Synthese neutraler Bor–Bor-Mehrfachbindungssysteme Donorliganden oder Übergangsmetalle zum Einsatz, welche die reaktiven Intermediate elektronisch absättigen und stabilisieren.

1.3 Synthese neutraler Bor–Bor-Mehrfachbindungssysteme

Quantenchemische Untersuchungen von *Schleyer* und *Pope* aus dem Jahr 1975 zum neutralen Diboran(2) ($\text{HB}=\text{BH}$) zeigen, dass ein Triplett-Grundzustand vorliegt und die Verbindung aufgrund ihrer hohen Reaktivität nicht unter Normalbedingungen isolierbar ist.^[121] Zwei Jahrzehnte später gelang es der Arbeitsgruppe um *Knight* B_2H_2 in einer Argon- und Neonmatrix bei 4 K zu isolieren und die Vorhersagen von *Schleyer* und *Pope* mittels ESR-Spektroskopie zu bestätigen.^[122] Demnach ist das B_2H_2 -Molekül isoelektronisch zum Acetylen-Dikation mit zwei einfach besetzten, entarteten SOMOs mit π -Symmetrie (Abbildung 17, rechts), was zusätzlich mittels Photoelektronenspektroskopie durch *Fischer et. al.* belegt werden konnte.^[123] Die hohe Reaktivität dieser Verbindung ist auf den Elektronenmangel des Boratoms zurückzuführen, welcher durch donierende Liganden wie Lewis-Basen kompensiert werden kann. Durch die Koordination der Lewis-Basen an die elektrophilen Boratome im B_2H_2 kommt es zur Aufhebung der Entartung beider SOMOs und der Linearität der Verbindung, wobei der Triplett-Grundzustand des linearen $\text{HB}=\text{BH}$ in einen Singulett-Grundzustand im *trans*-gewinkelten $\text{HB}=\text{BH}$ übergeht. Durch dieses Prinzip der Stabilisierung konnte 2007 von *Robinson et al.* die Darstellung des ersten neutralen, unter Normalbedingungen stabilen Diborens erzielt werden.^[124] Nach Addition eines NHCs an BBr_3 und anschließender Reduktion kann die Bildung eines NHC-stabilisierten Diborens (**27**) beobachtet werden (Schema 23).



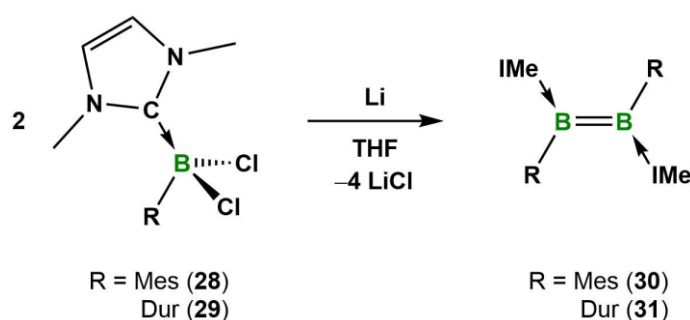
Schema 23: Darstellung des ersten neutralen, unter Normalbedingungen stabilen Diborens **26**.

Die ^{11}B -NMR-spektroskopische Verschiebung bei $\delta = 25.3$ ppm (**26**) und die im Vergleich zu dem dianionischen Diboran **III** deutlich verkürzte B–B-Bindungslänge von 1.560(18) Å (**III**: 1.636(11) Å) belegen die Präsenz einer B–B-Doppelbindung.^[119, 124]

Analog zu Alkenen stellt das HOMO des Diborens hauptsächlich ein bindendes B–B- π -Orbital zweier überlappender 2p-Orbitale der Boratome dar.

Neben der Bildung des Diborens **26** konnte zudem die Bildung eines zweifach basenstabilisierten Diborans(4) (**27**) beobachtet werden. In beiden Fällen kommt es zur einer Wasserstoffabstraktion reaktiver Zwischenstufen aus dem Lösungsmittel, weswegen die Isolierung des Diborens **26** nur in geringen Ausbeuten von 12% erfolgen konnte.

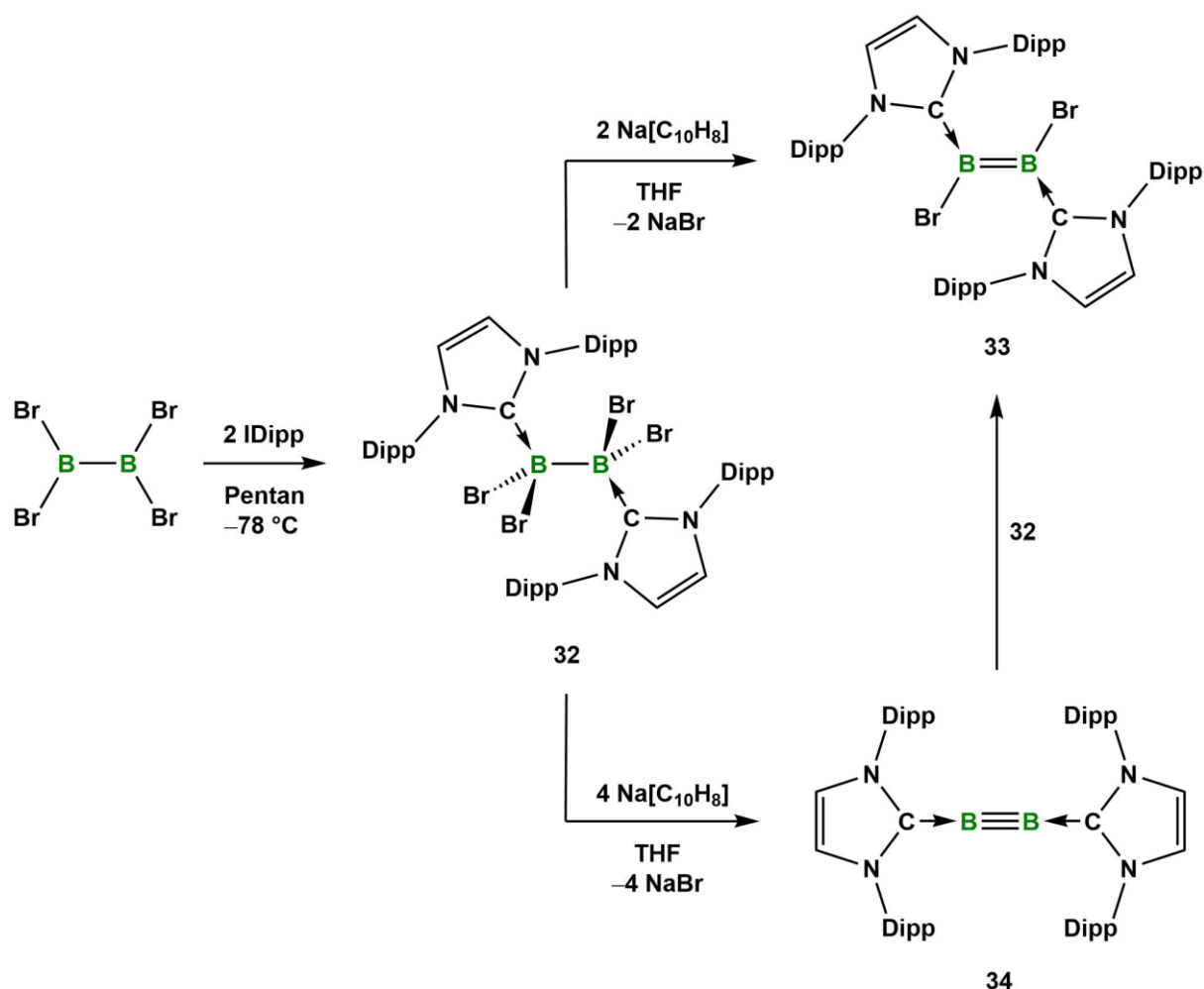
Die erste selektive Synthese basenstabilisierter Diborene konnte 2012 von der Arbeitsgruppe um *Braunschweig* ausgehend von Monoboran-Addukten entwickelt werden (Schema 24). Dabei zeigte sich die Wahl geeigneter Substituenten am Boratom als essenziell, um Nebenreaktionen zu vermeiden. Durch die Verwendung von Mesityl- bzw. Durylresten konnten zum einen die intramolekulare C–H-Aktivierung vermieden und zum anderen die erhaltenen Diborene sterisch stabilisiert werden.^[125, 126] Zugleich führte der Einsatz der sterisch wenig anspruchsvollen Lewis-Base IMe zu einer ausreichend hohen Reaktionsgeschwindigkeit der radikalischen Homokupplung, sodass die Abstraktion von Wasserstoffatomen aus dem Medium ausblieb und so Ausbeuten von bis zu 94% ermöglicht wurden.^[127]



Schema 24: Selektive Synthese basenstabilisierter Diborene ausgehend von Monoboran-NHC-Addukten.

Sowohl die ^{11}B -NMR-Verschiebungen der tiefroten Feststoffe bei $\delta = 24.1$ (**30**) bzw. 24.7 ppm (**31**), als auch die B–B-Bindungslängen von 1.593(5) Å (**30**) und 1.590(5) Å (**31**) sind mit den erhaltenen Daten von *Robinson* vergleichbar (**26**: $\delta = 25.3$ ppm, 1.560(18) Å).^[124, 127]

Ein weiterer Ansatz für die selektive Synthese neutraler Diboren-Systeme konnte im selben Jahr wiederum von *Braunschweig et al.* etabliert werden. Hierfür wurden die Borzentren einer bestehenden Bor–Bor-Einfachbindung des Tetrabromdiborans(4) zuerst durch die Bildung eines zweifachen NHC-Addukts (**32**) stabilisiert und anschließend mit Hilfe des Einelektronen-Reduktionsmittels Natriumnaphthalenid reduziert. Je nach Wahl der Reduktionsäquivalente ist die Synthese einer Bor–Bor-Dreifachbindung (**34**) ebenfalls möglich (Schema 25).^[128]



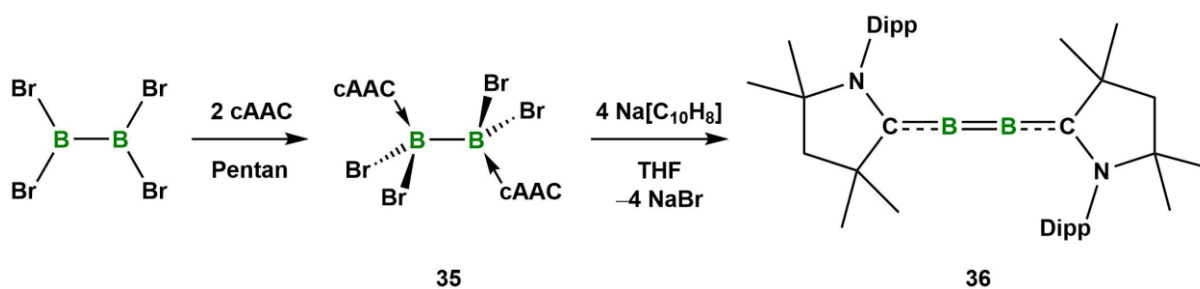
Schema 25: Darstellung des NHC-stabilisierten Diborens **33** und des ersten, bei Raumtemperatur stabilen Diborins (**34**).

Die Darstellung einer neutralen Bor–Bor-Dreifachbindung konnte lange Zeit nur in der Gasphase oder in der Matrix realisiert werden. Beispielsweise gelang es der Arbeitsgruppe um Zhou 2002 durch die Co-Kondensation von laserverdampftem Bor und Kohlenmonoxid ein B_2 -Fragment mit CO zu stabilisieren ($\text{OC-B}\equiv\text{B-CO}$) und in der Argonmatrix bei 8 K zu charakterisieren.^[129]

Die von Robinson beobachtete radikalische Wasserstoffabstraktion aus dem Lösungsmittel, welche vermutlich auf einen zu langsamen Kupplungsschritt von Borylradikalen zurückgeführt werden kann, verhinderte seiner Zeit die Synthese von stabilen Diborinen (Schema 23). Durch die Verwendung von Tetrabromdiboran(4), als Ausgangsstoff mit bereits vorhandener Bor–Bor-Einfachbindung, konnten derartige Nebenreaktionen vermieden werden, sodass die Reduktion des Diboran(4)-bis-Addukts in der Knüpfung einer Bor–Bor-Dreifachbindung

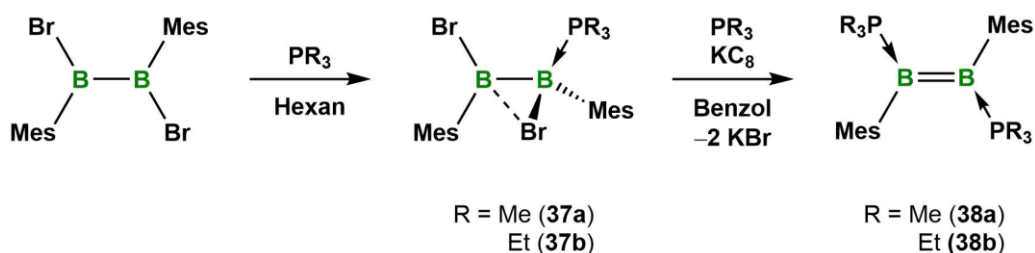
resultieren konnte. Die ^{11}B -NMR-Verschiebung des isolierten tiefgrünen Diborins **34** bei $\delta = 39.0$ ppm ist im Vergleich zu der des Dibromdiborens **33** ($\delta = 20.0$ ppm) und den bereits vorgestellten Systemen deutlich tieffeldverschoben.^[124, 127, 128] Der B–B-Bindungsabstand des Diborins (**34**: 1.449(3) Å) ist gegenüber jenem des Diborens **33** (1.546(6) Å) signifikant verkürzt und bestätigt quantenchemische Prognosen.^[130, 131]

Über einen analogen Syntheseweg gelang die Darstellung eines Diboracumulens (**36**), welches durch die Verwendung von cAAC als Lewis-Base signifikante Unterschiede zu den Diborinen zeigt (Schema 26).^[132] Durch die erhöhte π -Akzeptorfähigkeit des cAAC-Liganden gegenüber NHCs sind die B–C-Bindungen verglichen zum Diborin **34** erheblich verkürzt, wohingegen die B–B-Bindung (1.489(2) Å) deutlich verlängert ist. Auch die Grenzorbitale der Verbindung zeigen eine Delokalisierung der Elektronen entlang der linearen C–B–B–C-Einheit.^[132]



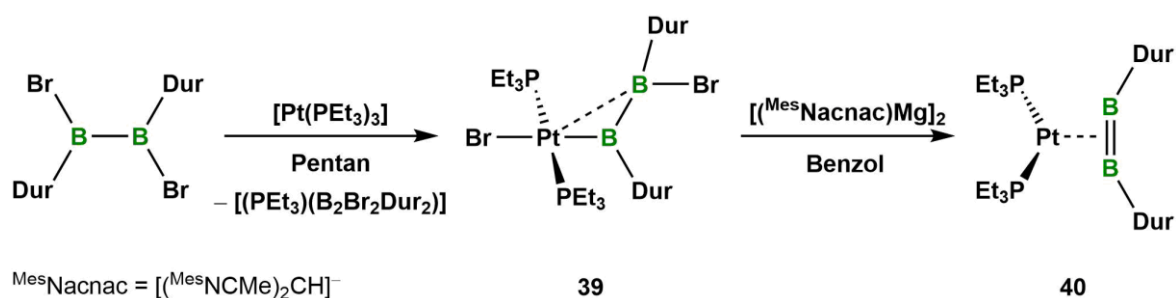
Schema 26: Synthese des Diboracumulens **36**.

Der Einsatz von Diboranen(4) als Vorstufen für die Diboren-Synthese ermöglichte zudem die Darstellung Phosphan-stabilsierter Diborene (**38a,b**). Da 1,2-Diaryl-1,2-dihalogenidiborane(4) auch bei großem Überschuss Phosphan (PR_3) lediglich $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ Diboranmonoaddukte bilden^[133], erfolgte die Reduktion der entsprechenden Vorstufen unter Anwesenheit eines weiteren Äquivalents Phosphan.^[134] Die reduktive Kupplung Phosphan-stabilsierter Monoborane gelang im Gegensatz zu den NHC-stabilisierten Analoga nicht (Schema 27).



Schema 27: Darstellung der ersten Phosphan-stabilisierten Diborene **38**.

Die Darstellung eines Metall-stabilisierten Diborens (**40**) erfolgt ebenfalls unter Verwendung eines Diborans(4), welches sich zunächst oxidativ über eine B–Br-Bindung an ein Platinzentrum addiert. Durch die anschließende Reduktion wird das Diboren in der Koordinationssphäre des Metalls gebildet und dadurch stabilisiert (Schema 28).^[135]



Schema 28: Darstellung eines Diborens in der Koordinationssphäre eines Pt(0)-Komplexes (**40**).

Im Fall von **40** erfolgt die Rückbindung des Metalls in die beiden entarteten SOMOs bindenden Charakters, weswegen es zu einer Verstärkung der Bor–Bor-Bindung kommt. Die relativ kurze B–B-Bindungslänge von 1.510(14) Å spiegelt den bindungsstärkenden Effekt deutlich wider.^[135]

Die Synthese der Phosphan-stabilisierten Diborene **38a,b** zeigt, dass auch andere Lewis-Basen als *N*-heterocyclische Carbene in der Lage sind, Diborene ausreichend zu stabilisieren. Gleichermäßen ist durch die Wahl geeigneter Synthesestrategien auch die Variation der Substituenten am Boratom möglich. Auf diese Art und Weise konnten in den letzten Jahren eine Vielzahl neuer Diboren-Systeme dargestellt und charakterisiert werden, wobei die Reste am Boratom die chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen stark beeinflussen können (**I-IX**, Abbildung 19).^[124, 127, 128, 136-145]

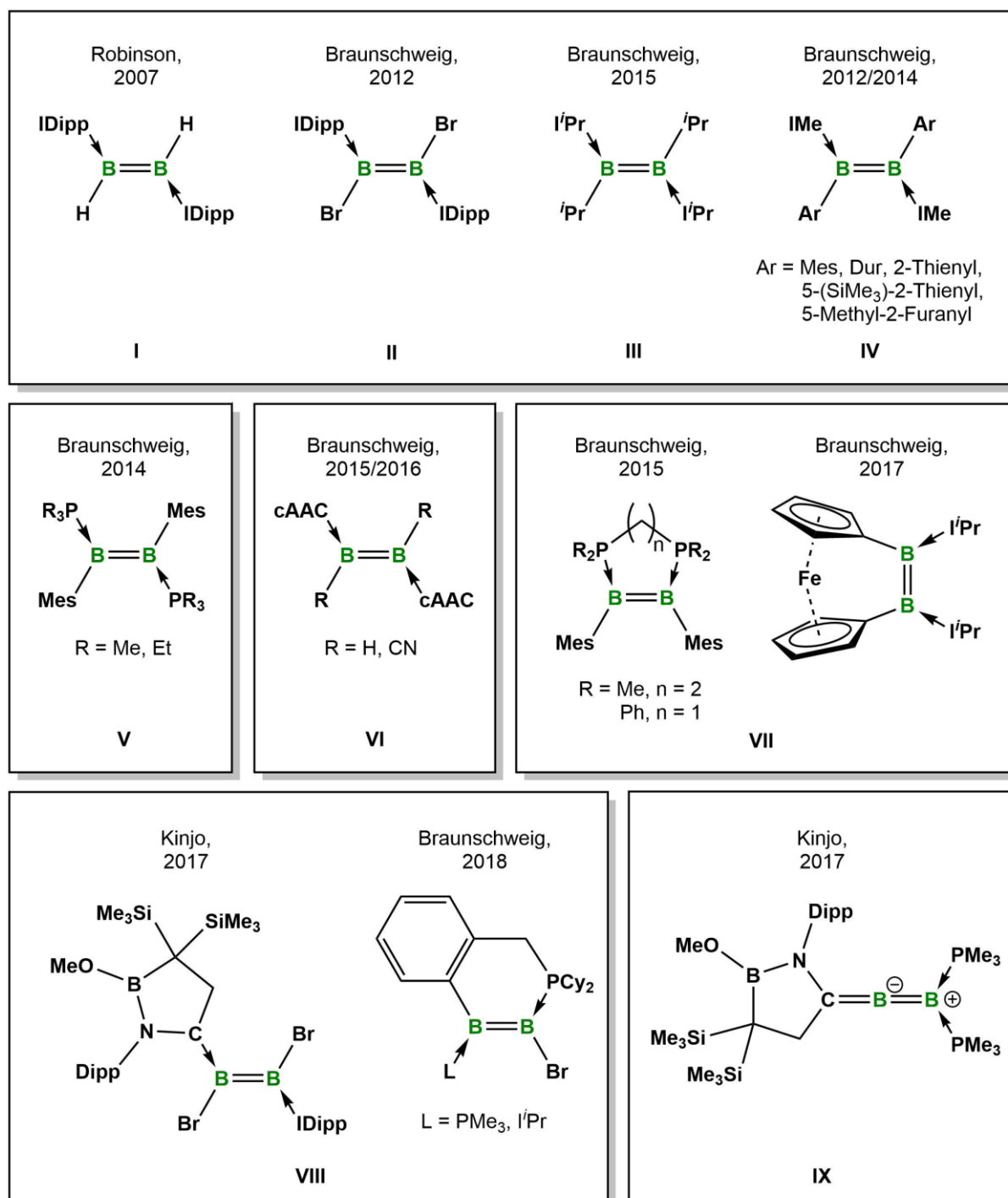


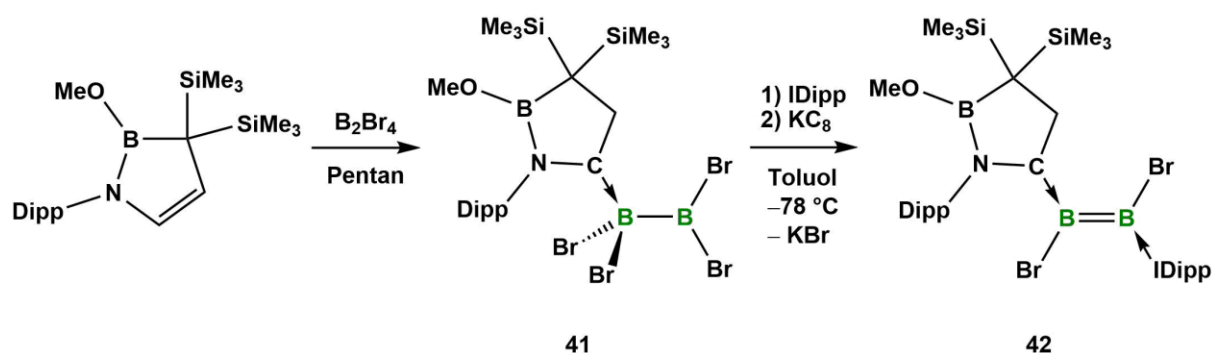
Abbildung 19: Übersicht über die bisher bekannten Arten von Diborenen anhand ausgewählter Beispiele.

Während die bereits vorgestellten Wasserstoff (I)- und Halogen-substituierten Diborene (II) sterisch anspruchsvolle NHCs zur Stabilisierung benötigen,^[124, 128] lassen sich in anderen NHC-stabilisierten Diboren-Systemen auch kleinere Donorliganden einführen. Wenngleich es einer

gewissen sterischen Abschirmung und kinetischen Stabilisierung bedarf und die Substituenten am Boratom nicht beliebig klein gewählt werden können, so sind dennoch sterisch weniger anspruchsvolle Reste wie beispielsweise in Alkyl (**III**)- oder in Heteroaryl-substituierten Diborenen (**IV**) bereits erfolgreich eingesetzt worden.^[136, 137] Neben den NHC- (**I-IV**) und Phosphan-stabilisierten Systemen (**V**) ist ausgehend vom Diboracumulen **36** auch die Darstellung von cAAC-stabilisierten Diborenen (**VI**) möglich, die aufgrund der erhöhten π -Acidität des cAAC-Liganden verlängerte B–B-Bindungslängen aufweisen.^[139, 141]

Während alle bisher beschriebenen Diborene ausschließlich *trans*-Konfiguration einnehmen, können durch die Verwendung chelatisierender zweizähliger Diphosphate, wie 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan (dmpe) und Bis(diphenylphosphino)methan (dppm), oder verbrückter Reste ebenfalls *cis*-konfigurierte Diborene (**VII**) dargestellt werden.^[138, 142] Im Fall des Ferrocenyl-substituierten Diborens hat die *cis*-Konfiguration eine Stabilisierung des LUMOs und eine Verringerung des HOMO-LUMO-Abstands verglichen zum *trans*-konfigurierten Bisduryldiboren **31** zur Folge.^[142]

Die Diboren-Systeme **I-VII** zeichnen sich allesamt durch ein symmetrisches Substitutionsmuster aus, weshalb die Synthese unsymmetrischer Diborene (**VIII**) ein lang angestrebtes Ziel in der Erforschung von B–B-Mehrfachbindungssystemen darstellte.^[143] Wie bei der Synthese des Diboracumulens **36** und der cAAC-stabilisierten Diborene (**VI**) bereits erwähnt, trägt die Kombination aus σ -Donorstärke und der hohen π -Akzeptorfähigkeit der cAAC-Liganden wesentlich dazu bei, dass sich die Verbindungen signifikant von den jeweiligen NHC-Analoga unterscheiden. Die Arbeitsgruppe um *Kinjo* konnte 2017 ein Diboren darstellen, dessen Boratome sowohl von einem NHC, als auch von einem cAAC-Liganden stabilisiert werden (Schema 29).^[143] Die Synthese der Verbindung gelang ausgehend von einem 1,2-Azaborol, welches eine Boran-induzierte 1,2-Wasserstoff-Migration eingeht und entsprechende Boran-Addukte (**41**) bildet. Die Zugabe einer weiteren Lewis-Base und anschließende Reduktion resultiert in dem unsymmetrischen Diboren **42**. Durch das asymmetrische Substitutionsmuster und die grundlegend unterschiedliche elektronische Struktur der Carbene kommt es zur Polarisierung der B–B-Doppelbindung, was sich in der deutlichen Tieffeldverschiebung des IDipp-stabilisierten Boratoms (**33**: $\delta = 51.7$ ppm, vgl. $\delta = 20.0$ ppm) äußert. Die ^{11}B -NMR-Verschiebung des cAAC-stabilisierten Boratoms liegt hingegen im Bereich vergleichbarer Systeme ($\delta = 27.8$ ppm).



Schema 29: Darstellung des ersten unsymmetrischen Diborens **42**.

Das HOMO der Verbindung ist ähnlich zu den symmetrischen NHC-stabilisierten Diborenen hauptsächlich auf der B–B- π -Bindung lokalisiert, wobei es sich zusätzlich über das freie p-Orbital des cAAC-Carben-Kohlenstoffatoms erstreckt. Analog zum Diboracumulen **36** kommt es deshalb zu einer planaren Ausrichtung des cAAC-Liganden zur Diborenebene und zur Verkürzung der B–C^{cAAC}-Bindungslänge.^[143] Im darauffolgenden Jahr gelang es *Braunschweig et al.* ebenfalls, ein unsymmetrisches Diborene (**VIII**) zu synthetisieren, welches durch unterschiedliche Phosphane oder durch ein Phosphan und ein NHC stabilisiert wird. Die ¹¹B-NMR-Signale letzterer Kombination bei $\delta = 30.0$ und 12.5 ppm sprechen auch hier für eine polarisierte B–B-Bindung.^[144] Neben der Darstellung unsymmetrischer Diborene konnte *Kinjo et al.* im gleichen Jahr eine grundlegend neue Art von B–B-Mehrfachbindungssystemen aufzeigen. Wird das sp²–sp³-Diboran **41** anstelle von IDipp mit vier Äquivalenten PMe₃ umgesetzt und anschließend reduziert, kann die Bildung eines neutralen, allenischen Diborens (**IX**) beobachtet werden. Im Gegensatz zu anderen Diborene-Systemen stabilisieren in diesem Fall zwei Phosphane dasselbe Borzentrum. Die Bor–Phosphor-Bindungslängen (1.854(3) Å, 1.855(3) Å) liegen im Bereich von B–P-Doppelbindungen, was auf eine sehr starke Bor–Ligand-Wechselwirkung hindeutet. Die C–B- und B–B-Bindungslängen können den jeweiligen Doppelbindungssystemen zugeordnet werden, weshalb die Verbindung auch als zwitterionische Spezies angesehen werden kann. Die Oxidationsstufen der formal sp- und sp²-hybridisierten Boratome können als 0 angesehen werden, wodurch sich die Verbindung deutlich von anderen Diborene-Systemen unterscheidet.^[145]

1.4 Reaktivität von Diborenen

Während Alkene grundsätzlich sehr stabile Verbindungen darstellen und oft nur mit Hilfe von Katalysatoren oder harschen Reaktionsbedingungen zur Reaktion gebracht werden können, sind die isoelektronischen basenstabilisierten Diborene deutlich reaktiver und können nur unter Schutzgas gehandhabt werden.^[95, 124, 127] Verantwortlich für das abweichende Reaktionsverhalten beider Verbindungsklassen sind die unterschiedlichen energetischen Lagen ihrer Grenzorbitale. Trotz ihrer ähnlichen Form und Lokalisierung, liegt das HOMO des Ethens etwa 4–5 eV unterhalb jener der Diborene. Zusätzlich weisen Diborene im Vergleich zu Ethen deutlich kleinere HOMO-LUMO-Abstände auf, was ihnen ihre intensive Farbigkeit verleiht (Abbildung 20).^[146]

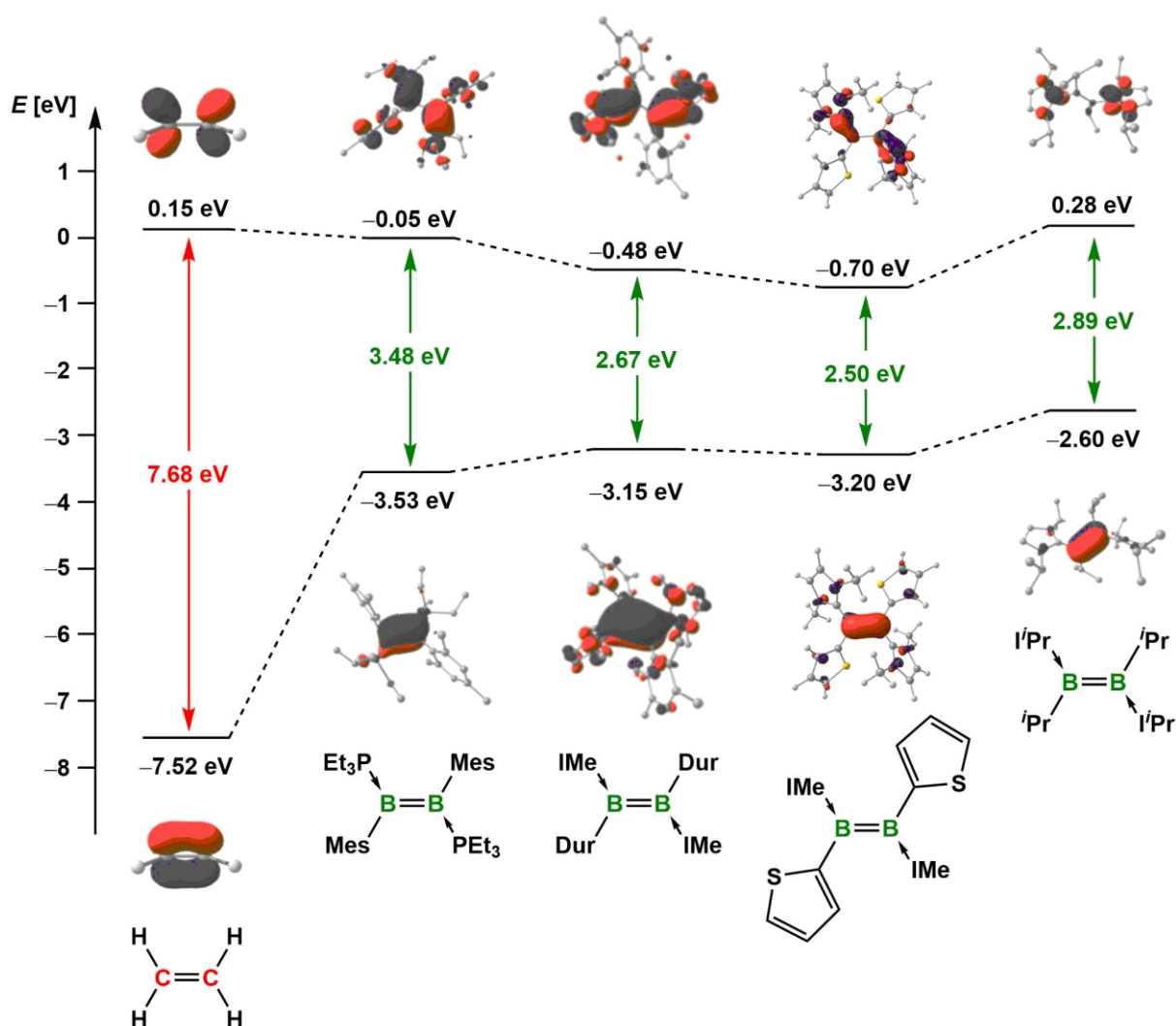
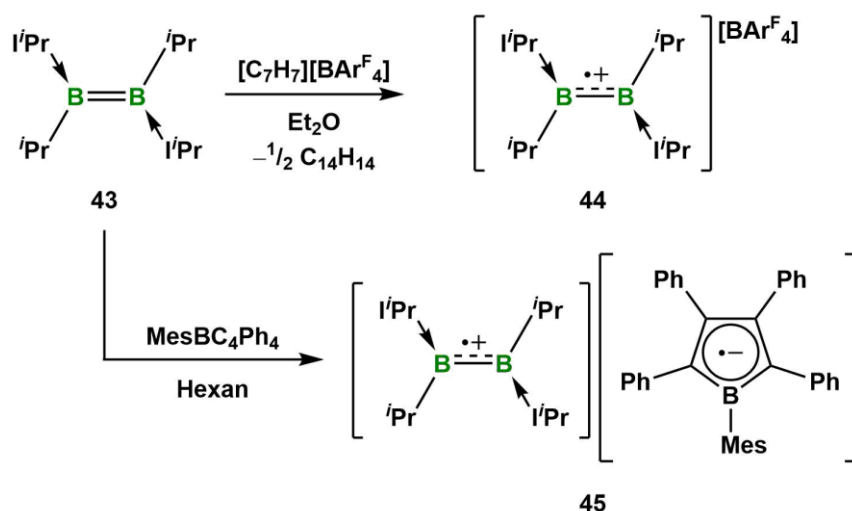


Abbildung 20: Vergleich relativer HOMO-LUMO-Abstände [eV] ausgewählter NHC- und Phosphanstabilisierter Diborene mit Ethen (B3LYP/6-311G*, Rechnungen nach Dr. M. A. Celik).^[146]

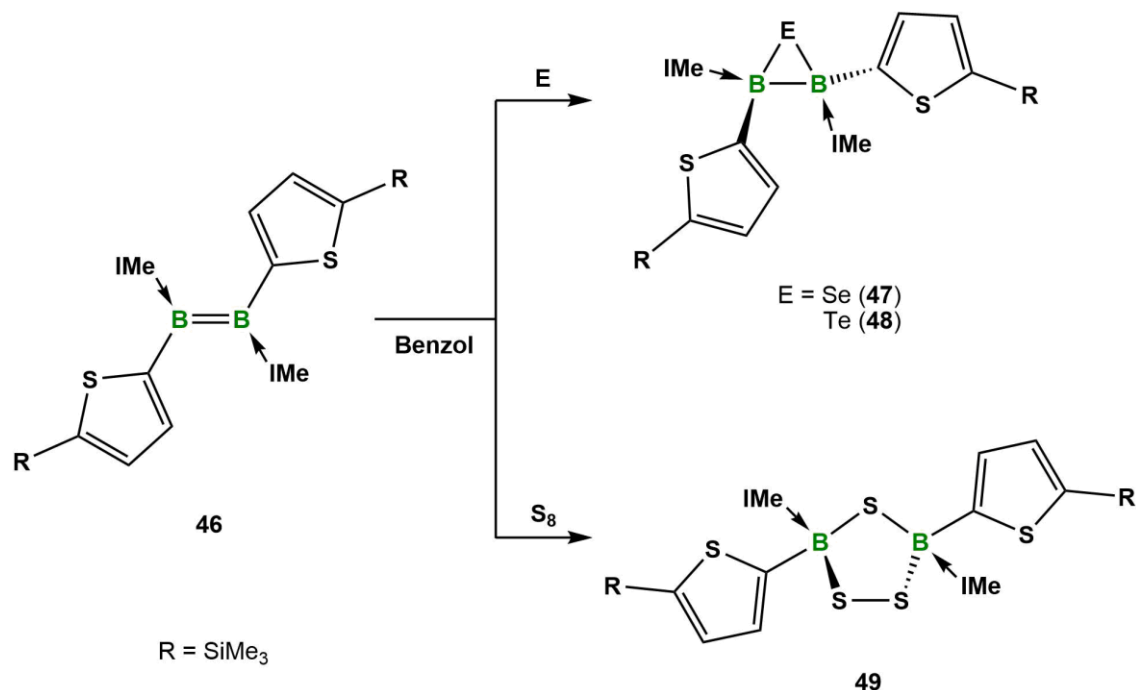
1.4.1 Diborene als Reduktionsmittel

Aufgrund ihres elektronenreichen Charakters und deren relativ hoch-liegenden HOMOs sind Diborene im Gegensatz zu den Alkenen starke Reduktionsmittel und können sowohl als Einelektronen-, Zweielektronen- und als Vierelektronen-Reduktionsmittel fungieren.^[134, 137, 147, 148] Das Substitutionsmuster der Diborene spielt für ihre Redoxaktivität dabei eine signifikante Rolle (Abbildung 20).^[146, 149] Der Wechsel der stabilisierenden Lewis-Base von PEt_3 zu dem besseren σ -Donor und etwas besseren π -Akzeptor IMe bewirkt bei Mesityl- oder Duryl-substituierten Diborenen eine Erhöhung des HOMOs und Erniedrigung des LUMOs, woraus eine Verkleinerung des HOMO-LUMO-Abstands resultiert. Wird zusätzlich der elektronenziehende Aryl-Rest durch den stärker σ -donierenden Alkylrest $i\text{Pr}$ ersetzt, kommt es zur weiteren Destabilisierung des HOMOs und LUMOs. Somit stellt das elektronenreiche $i\text{Pr}$ -substituierte Diboren (**43**) das bisher stärkste Reduktionsmittel aller Diboren-Systeme dar, was sich u. a. in dessen stark negativem Reduktionspotential von $E_{1/2} = -1.95 \text{ V}$ für die Einelektronen-Oxidation der B–B-Doppelbindung äußert.^[137] Erwartungsgemäß führt die Umsetzung von **43** mit dem Oxidationsmittel $[\text{C}_7\text{H}_7][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ ($\text{BAr}^{\text{F}}_4 = \text{Tetrakis}(3,5\text{-bis}(\text{trifluormethyl})\text{phenyl})\text{borat}$) zum Radikalkation **44**. Die außergewöhnlich hohe Reduktionskraft von **43** wird durch die erfolgreiche Reduktion des Borols $\text{MesBC}_4\text{Ph}_4$ ($E_{1/2} = -1.69 \text{ V}$) zum ersten Bor-zentrierten Radikalanionen-Radikalkationen-Paar **45** deutlich (Schema 30).^[137]



Schema 30: Einelektronen-Oxidation von **43** zum Radikalkation **44** und zum ersten Radikalanionen-Radikalkationen-Paar **45**.

Neben Einelektronen-Oxidationen können Diborene auch Zweielektronen-Oxidationen eingehen. Bei der Reaktion mit elementarem Selen und Tellur lässt sich die Bildung gespannter B_2E -Heterocyclen (E = Se, Te) beobachten.^[147] Aufgrund der abnehmenden Oxidationskraft und den zunehmenden Atomradien innerhalb der Gruppe 16, führt die Umsetzung mit dem leichteren Chalcogen Schwefel in einer Vierelektronen-Reduktion zum vollständigen Bruch der B–B-Doppelbindung und zur Ausbildung eines fünfgliedrigen Heterocyclus (Schema 31).^[148]

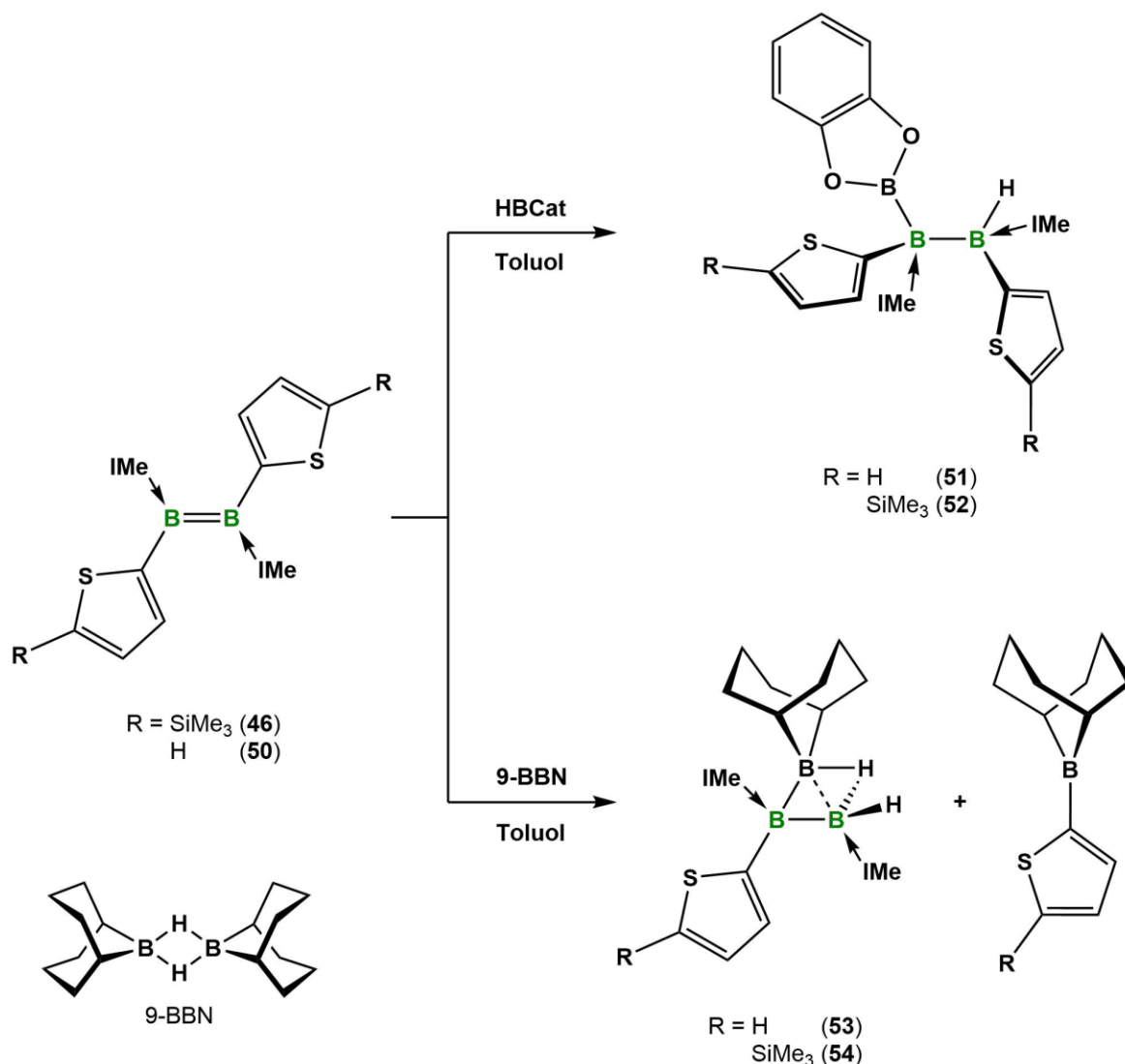


Schema 31: Insertion von elementaren Chalcogenen in die B–B-Doppelbindung des Diborens **46**.

1.4.2 Hydroborierung von Diborenen

Die Hydroborierung von C–C-Doppelbindungen, welche in den 1950er Jahren von *Brown* und Mitarbeitern entdeckt wurde, stellt eine milde und selektive Route dar, Kohlenstoff–Bor-Bindungen zu knüpfen und auf diese Weise Ausgangsverbindungen für die weitere Derivatisierung organischer Verbindungen zu generieren.^[150] Durch den Einsatz von Übergangsmetallen als Katalysatoren kann sowohl die Regio- als auch die Stereoselektivität bei der Hydroborierung von C=C-, C=O-, C=N- und C≡C-Bindungen gesteuert werden.^[151-153] Die Hydroborierung von basenstabilisierten Diborenen, den isoelektronischen Analoga der

Alkene, stellt somit eine Möglichkeit dar, um elektronenpräzise B–B-Bindungen unter milden Bedingungen und ohne den Einsatz starker Reduktionsreagenzien und Übergangsmetallen zu knüpfen. Beispielsweise führt die Umsetzung der Thienyl-substituierten Diborene **46** und **50** mit Catecholboran zu den entsprechenden Triboranen **51** und **52** (Schema 32). Analog zur klassischen Hydroborierung von Alkenen kommt es bei dieser Reaktion zur *syn*-Addition der H–B-Bindung an die B–B-Doppelbindungseinheit.^[136]



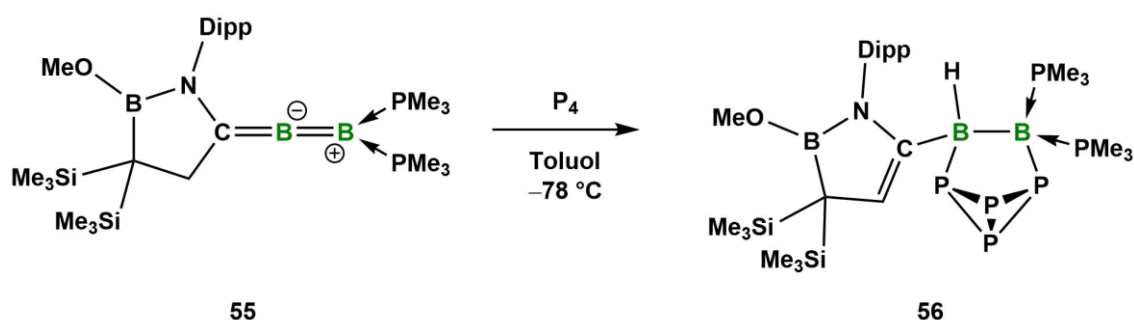
Schema 32: Hydroborierungsreaktionen der Thienyl-substituierten Diborene **46** und **50** mit Catecholboran und 9-BBN (9-Borabicyclo-[3.3.1]nonan).

Bei der Hydroborierung von **46** und **50** mit 9-Borabicyclo-[3.3.1]nonan (9-BBN) kommt es zu einer C–B-Bindungsspaltung unter Ausbildung nicht-klassischer Triborane (**53**, **54**). Diese

können als basenstabilisierte B_3 -Cluster mit sechs Gerüstelektronen angesehen werden, weshalb sie nach den *Wade'schen* Regeln ($2n + 6$) den *arachno*-Clustern zuzuordnen sind. Die unterschiedlichen Reaktionspfade beider Hydroborierungsreaktionen sind vermutlich in dem hohen sterischen Anspruch des 9-BBNs und dem größeren Elektronenmangel des Borzentrums des 9-BBNs verglichen zu HBCat begründet.^[154]

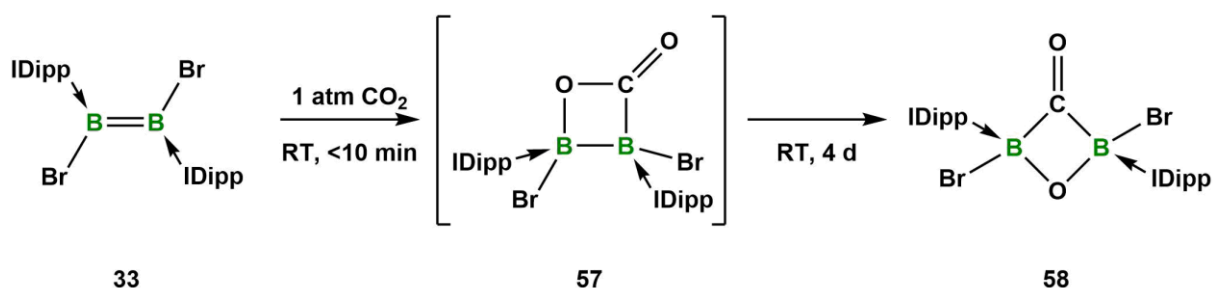
1.4.3 Aktivierung kleiner Moleküle

Neben der Spaltung homodiatomarer Chalcogen-Chalcogen-Bindungen (S–S) und starker σ -Bindungen (B–H) sind Diborene in der Lage weitere homoatomare E–E- σ -Bindungen zu spalten. Neben der Diborierung (B–B) und der Hydrophosphinierung (P–H), führt die Reaktion des unsymmetrischen, allenischen Diborens **55** mit weißem Phosphor zur Aktivierung des tetraedrischen P_4 -Käfigs und zur Ausbildung eines B_2P_4 -Grundgerüsts (Schema 33).^[155-157]



Schema 33: Aktivierung von P_4 durch ein unsymmetrisches Diborene (**55**).

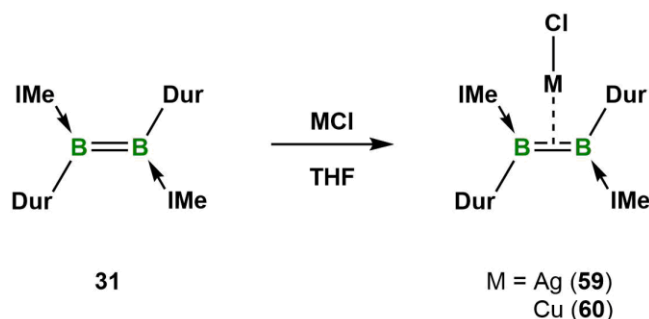
Auch die Spaltung heteroatomarer E–E'-Doppelbindungssysteme, wie beispielsweise CO_2 ist mit Diborenen unter milden Bedingungen und ohne den Einsatz von Metallkatalysatoren möglich. Hierbei kommt es zunächst zu einer [2+2]-Cycloaddition unter Ausbildung eines Dibora- β -lactons (**57**). Das thermisch instabile Zwischenprodukt reagiert durch die Spaltung der C–O-Bindung zu einem Diboraoxetan-3-on (**58**) weiter (Schema 34). Gleichmaßen ist sowohl die Spaltung von homoatomaren E–E- ($C\equiv C$), als auch heteroatomaren E–E'-Dreifachbindungssystemen ($C\equiv O$) durch Diborene bekannt.^[158, 159]



Schema 34: Bindung und Spaltung von CO₂ durch eine B–B-Doppelbindung.

1.4.4 Koordinationschemie

Die side-on-Koordination von Übergangsmetallen an Olefine ist in der Organischen Chemie allgegenwärtig und insbesondere bei der Übergangsmetall-katalysierten Olefinpolymerisation der entscheidende Zwischenschritt.^[160] Angesichts der isolobalen und isoelektronischen Beziehung von basenstabilisierten Diborenen zu Olefinen, stellt die Reaktivität gegenüber Übergangsmetallen ein rege erforschtes Ziel auf dem Gebiet der Diborene dar. Der Arbeitsgruppe um *Braunschweig* gelang es 2012, Silber(I)-chlorid side-on an die Diboreneinheit eines Duryl-substituierten Diborens zu koordinieren. Der dabei gebildete Münzmetall-Komplex **59** zeigt im Gegensatz zu den organischen Analoga unter Bestrahlung mit UV-Licht ein unerwartetes Lumineszenz-Verhalten und hohe Quantenausbeuten von 95%.^[127] In weiteren Studien gelang es ebenfalls, unter analoger Reaktionsführung Kupfer(I)-chlorid an die Bor–Bor-Doppelbindung zu koordinieren und den erhaltenen Komplex photochemisch zu untersuchen (**60**, Schema 35).^[161]



Schema 35: Koordination von Münzmetallhalogeniden an Diborene.

Substitutionsmuster der Boratome in der B₂-Einheit ergeben sich für diese Verbindungen unsymmetrische Wechselwirkungen der Metallzentren mit der Bor–Bor-Doppelbindung, wodurch die terminalen Boratome eine pyramidale Geometrie einnehmen (Abbildung 21). Auch in diesen Übergangsmetall-Diboren-Komplexen wird die M→B₂-Bindung von elektrostatischen Wechselwirkungen dominiert, welche mit nicht zu vernachlässigenden kovalenten Beiträgen einhergehen.^[168, 169]

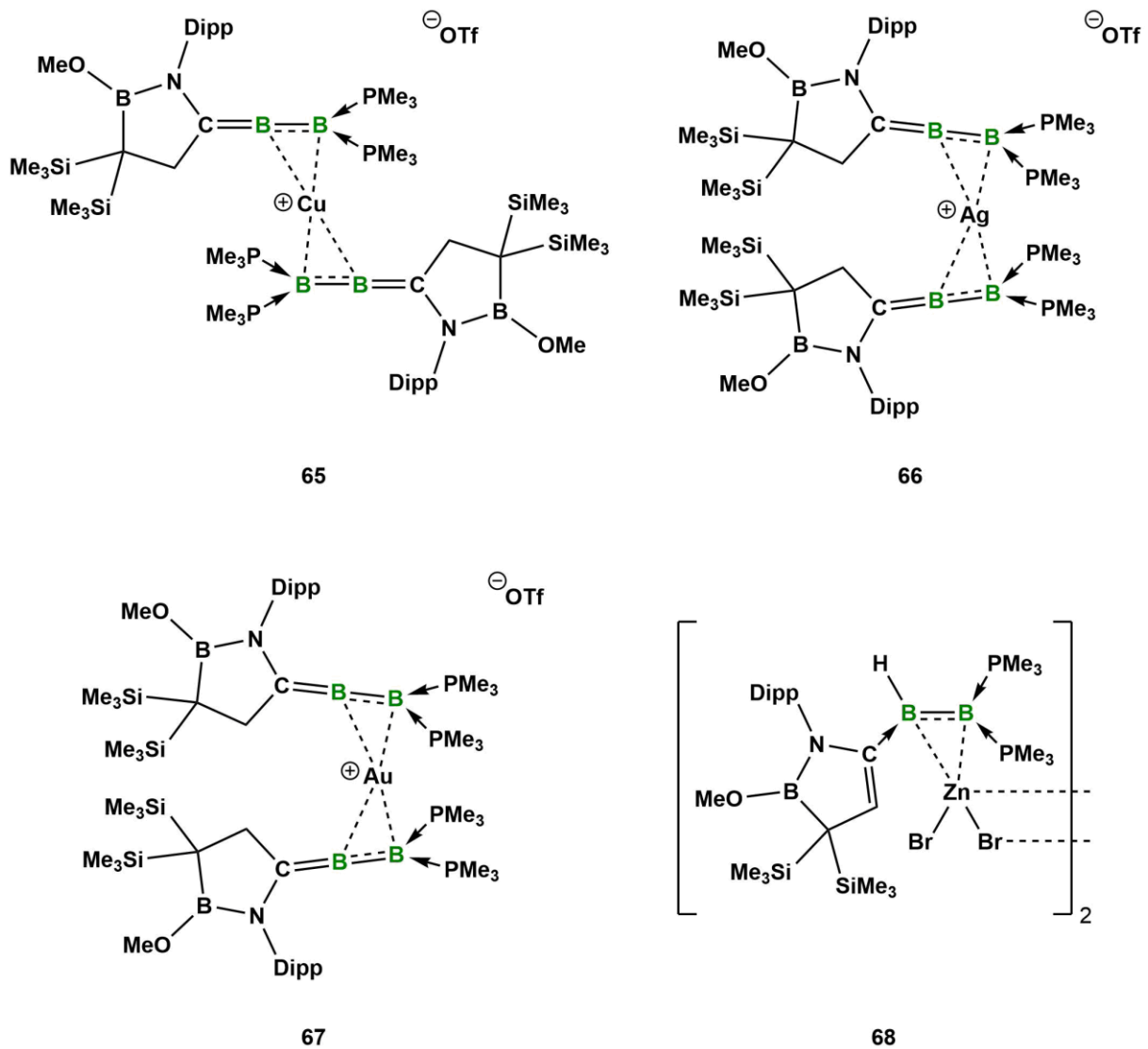


Abbildung 21: Koordination von Münzmetallkationen (M = Cu, Ag, Au) und ZnBr₂ an unsymmetrische Diborene.

Neben der Koordination von d-Block-Elementen an die Bor–Bor-Doppelbindung konnten *Kinjo et al.* durch die Verwendung von Magnesium(II)-bromid die ersten Diboren-Komplexe mit metallischen Hauptgruppenelementen darstellen (Abbildung 22).^[168]

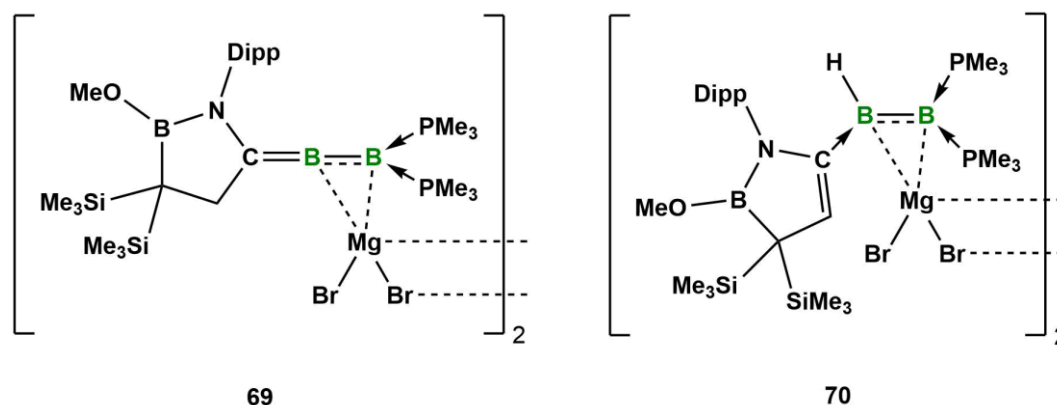


Abbildung 22: Komplexierung von unsymmetrischen Diborenen mit Magnesium(II)-bromid.

Wie auch bei den entsprechenden Münzmetall-Komplexen beruht die $M \rightarrow B_2$ -Bindung hauptsächlich auf elektrostatischen Wechselwirkungen, wobei sich das Ausmaß des kovalenten Bindungsanteils zwischen dem der Münzmetall- (**65–67**) und dem der Zinkverbindungen (**64**, **68**) einreicht.^[161, 166-168, 170] Analog zu den Diboren-Zink-Komplexen ist die starke σ -Donorfähigkeit des energetisch hoch-liegenden $\pi(B=B)$ -Orbitals (HOMO) des Diborens für den erhöhten kovalenten Bindungsbeitrag verantwortlich. Eine π -Rückbindung des Magnesiumzentrums zur Diboren-Einheit ist aufgrund unbesetzter d-Orbitale in die $M \rightarrow B_2$ -Wechselwirkung nicht involviert.^[168]

1.5 Boratome als Bestandteil konjugierter π -Systeme

Ausgedehnte kohlenstoffbasierte π -Systeme sind in unserem Alltag allgegenwärtig. Beispielsweise beruhen Farbstoffe, welche elektromagnetische Strahlung einer bestimmten Wellenlänge absorbieren, oft auf der Konjugation von Doppelbindungen und somit auf der Delokalisierung von π -Elektronen.^[91] Klassische natürliche Beispiele für das Konzept der fargebenden π -Konjugation sind Carotine, welche u. a. Tomaten, Möhren und Orangen ihre charakteristischen Farben verleihen.^[171] Dabei beschränken sich konjugierte π -Systeme nicht

nur auf die Natur, sondern sind beispielsweise für die technische Anwendung in Photovoltaik-Anlagen, der Halbleitertechnik und in Leuchtstoffen fundamental und deshalb ein wesentlicher Bestandteil aktueller Forschung.^[172-178] Die chemische Grundlage dieser Bereiche basiert auf reversiblen Redoxprozessen und somit auf Elektronentransferreaktionen. Aufgrund der Konjugation in den jeweiligen π -Systemen können beispielsweise durch die gezielte Dotierung konjugierter Polymere entstehende Radikal(ionen) stabilisiert und die Leitfähigkeit entsprechender Materialien deutlich erhöht werden.^[173, 175] Auf molekularer Ebene erfolgt die Stabilisierung von Radikal(ionen), Kationen oder Anionen oft durch das Einführen von Heteroatomen (E = N, S, O, P) in die jeweiligen π -Systeme, woraus Verbindungen gewonnen werden können, welche als Funktionsmaterialien ihre Anwendung finden.^[172, 179, 180] Neben den elektronegativen Elementen ist es ebenfalls möglich elektropositive Elemente, wie beispielsweise Bor in konjugierte π -Systeme zu integrieren (Abbildung 23).^[181-184]

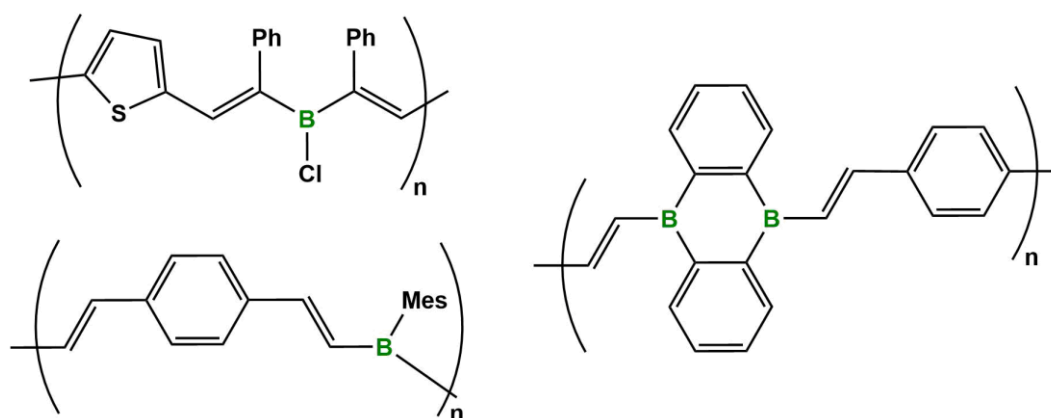


Abbildung 23: Beispiele für π -konjugierte borhaltige Polymere.

Durch das freie p-Orbital können dreifach koordinierte Boratome als gute π -Akzeptoren dienen, was eine signifikante Delokalisierung mit angrenzenden organischen π -Systemen ermöglicht.^[23, 181-186] Die Kombination dieser Akzeptor-Fragmente mit entfernten Donor-Gruppen und geeigneten π -konjugierten Linkern führt in vielen Fällen zu Molekülen mit linearen und nicht-linearen optischen Effekten, die in entsprechenden Materialien zum Einsatz kommen (Abbildung 24).^[23, 187-190]

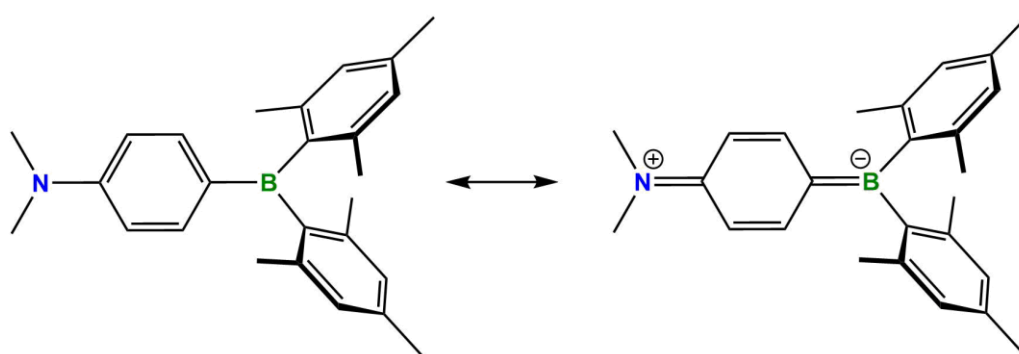


Abbildung 24: Beispiel eines π -Donor- π -Akzeptor-Systems mit konjugiertem Linker.

Während dreifach koordinierte Boratome in der formalen Oxidationsstufe +3 generell als elektronenarm gelten, sind ebenfalls Beispiele bekannt, in denen diese Molekülfragmente als Elektronendonoren fungieren. Beispielsweise konnte die 1,3,2-Benzodiazaborolyl-Gruppe erfolgreich als Donor in konjugierten Donor-Akzeptor-Systemen eingesetzt werden.^[191, 192]

Aufgrund ihres nachweislich hohen Elektronenreichtums, können Diborene ebenfalls als Donor-Gruppen in solchen Systemen in Frage kommen.^[193] Verglichen zu ihren isoelektronischen Analoga, den Alkenen, besitzen Diborene verhältnismäßig hoch-liegende HOMOs und folglich kleine HOMO-LUMO-Abstände, die für die Absorption von Licht im sichtbaren Bereich verantwortlich sind, wobei keine expliziten Akzeptorgruppen nötig sind.^[124, 127, 134, 146, 193] Die Eingliederung von Diborenen in konjugierte π -Systeme konnte bislang nur mit Hilfe von Thiophen-Linkern und chelatisierenden Substituenten erfolgen, da nur in diesen Fällen planare Strukturen generiert werden konnten.^[144, 193] Aufgrund der chemischen und elektronischen Unterschiede der Diborene verglichen zu Alkenen ist die Eingliederung von Diboren-Einheiten in konjugierte π -Systeme nicht nur für das chemische Verständnis dieser Verbindungsklasse von großem Interesse, sondern könnte ebenfalls aus materialwissenschaftlicher Sicht für die Entwicklung neuer Funktionsmaterialien ein lohnendes Ziel darstellen. Basierend auf den vielversprechenden Anwendungsmöglichkeiten sollten in dieser Arbeit Untersuchungen durchgeführt werden, Diborene in π -Systeme einzugliedern, sowie die entstehenden Verbindungen zu charakterisieren und deren Reaktivitäten zu erforschen.

2 Diskussion der Ergebnisse

Die Konjugation von Elektronen über ein ausgedehntes π -System setzt den Überlapp von p-Orbitalen der beteiligten Atome zwingend voraus. Um diesen gewährleisten zu können, ist eine planare Molekülgeometrie notwendig. In der Organischen Chemie ist die Planarität eine der Grundvoraussetzungen für die Aromatizität und in offenkettigen π -Systemen entscheidend für die optischen und elektronischen Eigenschaften von Materialien.^[91, 171-178] Während Alkene leicht in planare Systeme mit konjugierten π -Elektronen integriert werden können, sind für die isoelektronischen Diborene nur wenige Beispiele bekannt, in denen die p-Orbitale der B–B-Doppelbindungseinheit mit angrenzenden π -Systemen in Wechselwirkung treten. Die ersten selektiv dargestellten Diaryl-Diborene **30** und **31** weisen zwei zur Diboren-Ebene nahezu senkrecht verdrehte Substituenten auf ($70.6(2)$ – $89.3(3)^\circ$), was jegliche Konjugation der Diboren-Einheit mit den aromatischen Aryl-Resten ausschließt.^[127] Erst mit der Synthese Heteroaryl-substituierter Vertreter (**71**, **72**) konnte eine Planarität in Diborenen festgestellt werden (Abbildung 25, links). Durch die Konjugation über ein größeres π -System werden die Verbindungen elektronisch stabilisiert, was den sterischen Anforderungen der Substituenten überwiegt und eine planare Geometrie ermöglicht.^[136, 149] Dass heteroaromatische Substituenten eine coplanare Ausrichtung zu borhaltigen π -Systemen bevorzugen, zeigt auch die planare Konformation entsprechend substituierter Borole.^[194, 195]

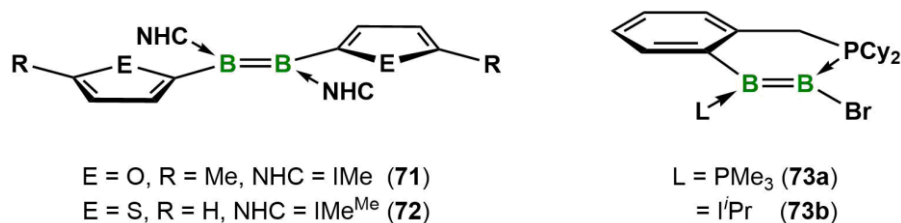


Abbildung 25: Planare Diboren-Systeme (links: Heteroaryl-substituierte Diborene; rechts: planare, cyclische Diborene).

Eine weitere Möglichkeit planare Diboren-Systeme zu generieren, ist das Einführen von speziell funktionalisierten aromatischen Substituenten (**73**, Abbildung 25, rechts). Beispielsweise fixiert in **73** die Phosphan-Funktion des Aryl-Liganden sowohl die B–B-Doppelbindung als auch den aromatischen Rest in einer Ebene, woraus eine planare Struktur resultiert.^[144]

2.1 Synthese planarer Diboren-Systeme mit elektronenziehenden Substituenten

Die B–B-Doppelbindungseinheit in Diborenen zeichnet sich u. a. durch ihren Elektronenreichtum aus. Dieser spiegelt sich sowohl in der Redoxchemie als auch in der Komplexierung von Übergangsmetallverbindungen und der Aktivierung starker σ -Bindungen wider (siehe Teil II, Kapitel 1.4). Dabei wird die elektronenreiche Natur der Diborene nicht nur in deren Reaktivität sichtbar, sondern kann darüber hinaus auch intramolekular Einfluss auf die Eigenschaften der einzelnen Verbindungen nehmen. Beispielsweise können Diboren-Einheiten aufgrund ihres Elektronenreichtums als Donoren in Donor-Akzeptor-Systemen zum Einsatz kommen.^[193] Die Fähigkeit der B–B-Doppelbindung mit angrenzenden vakanten p-Orbitalen in Wechselwirkung zu treten, zeigt sich ebenfalls im cAAC-stabilisierten Dihydrodiboren, in welchem die cAAC-Liganden aufgrund ihrer π -Akzeptorfähigkeit Elektronendichte der Diboren-Einheit aufnehmen. Durch die π -Rückbindung der Bor–Bor-Doppelbindung in das freie p-Orbital des Carbens kommt es zur coplanaren Ausrichtung der Carbene, während bei schwächeren π -Akzeptoren wie IDipp keine planare Konformation eingenommen wird.^[124, 141] Somit können Liganden, die in der Lage sind, Elektronendichte von der Diboren-Einheit aufzunehmen oder zu entziehen, eine Planarität in Diboren-Systemen bewirken. Darauf basierend sollten durch den Einsatz stark elektronenziehender, aromatischer Substituenten am Boratom weitere planare Diborene synthetisiert werden, die eine Delokalisierung von Elektronen über ein ausgedehntes π -System aufzeigen.

2.1.1 Darstellung fluorierter Vorstufen für die Diborensynthese

Die Synthese planarer Diborene mit elektronenarmen, aromatischen Substituenten setzt geeignete NHC-stabilisierte Aryl(dihalogen)boran-Addukte voraus. Dabei lag das Hauptaugenmerk bei der Wahl geeigneter Substitutionsmuster einerseits auf der Absenz von Alkylgruppen in *ortho*-Position der Aryl-Reste, um den sterischen Anspruch der Systeme möglichst gering zu halten und dadurch eine planare Molekülgeometrie zu ermöglichen. Zum anderen sollte durch den Einsatz perfluorierter Aromaten oder fluorierter Alkylsubstituenten in *para*- oder *meta*-Stellung ein stark elektronenziehender Charakter der Substituenten gewährleistet werden (Abbildung 26).

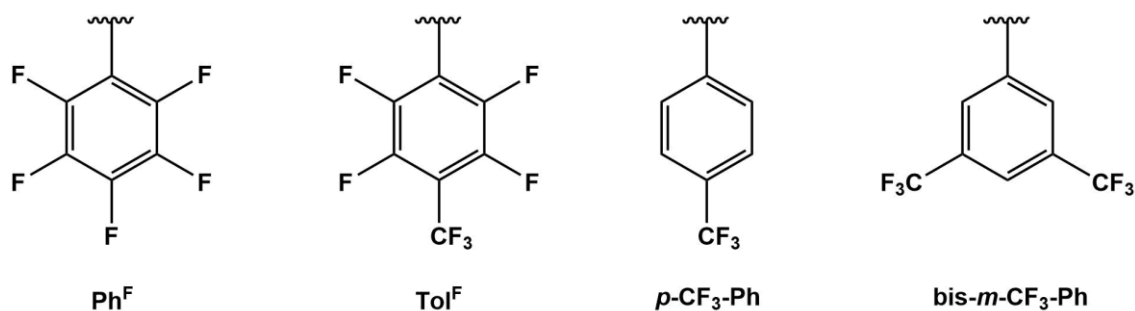
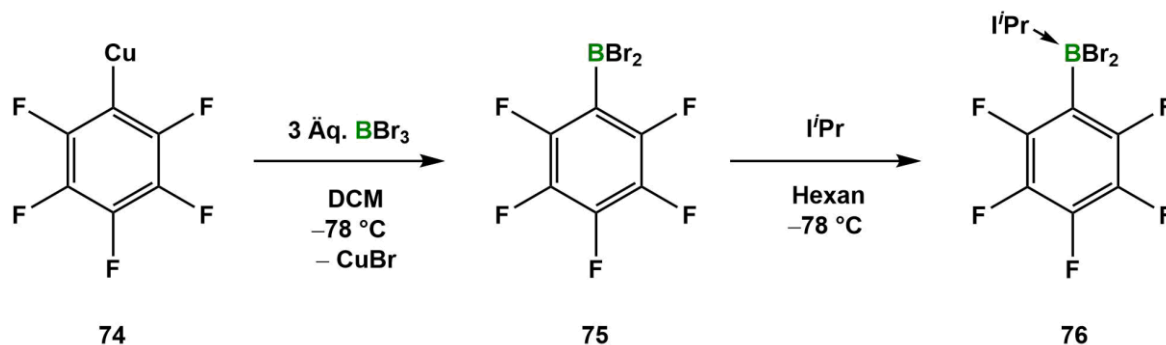


Abbildung 26: Übersicht über die verwendeten elektronenziehenden Substituenten am Boratom.

Die Darstellung des Pentafluorophenyl-substituierten Aryl(dibrom)borans (**75**) erfolgte ausgehend des Pentafluorophenyl-Cuprats (**74**) und BBr₃ analog einer bereits bekannten Synthesevorschrift.^[196] Die anschließende Umsetzung mit *i*Pr in Hexan bei –78 °C führt zu einem sofortigen Ausfall eines hellgelben Feststoffs. Das ¹¹B{¹H}-NMR-Signal des isolierten Produkts bei $\delta = -11.7$ ppm liegt im Bereich analoger cAAC-Addukte.^[197] Auch das ¹H-NMR-Spektrum bestätigt die erfolgreiche Bildung der Zielverbindung **76** (Schema 37).

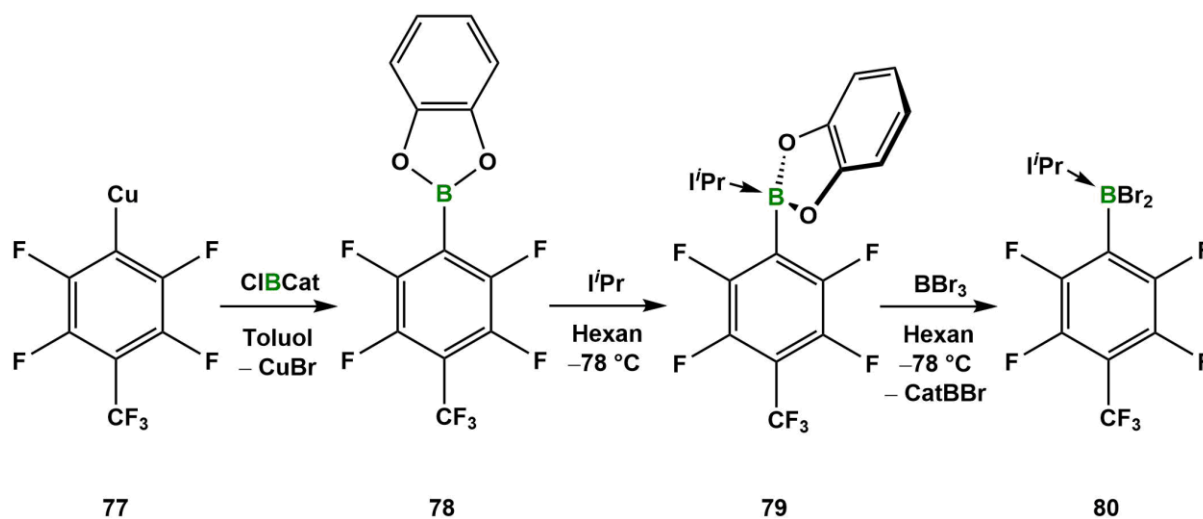


Schema 37: Synthese des Dibrom(pentafluorophenyl)boran-Addukts **76**.

Da bei der Umsetzung von Aryl-Cupraten mit BBr₃ neben Monoarylboranen auch Diaryl- und Triarylborane als Nebenprodukte in signifikanten Mengen auftreten, wurde für die Darstellung aller weiteren Aryl(dibrom)boran-Addukte eine alternative Syntheseroute gewählt.^[196]

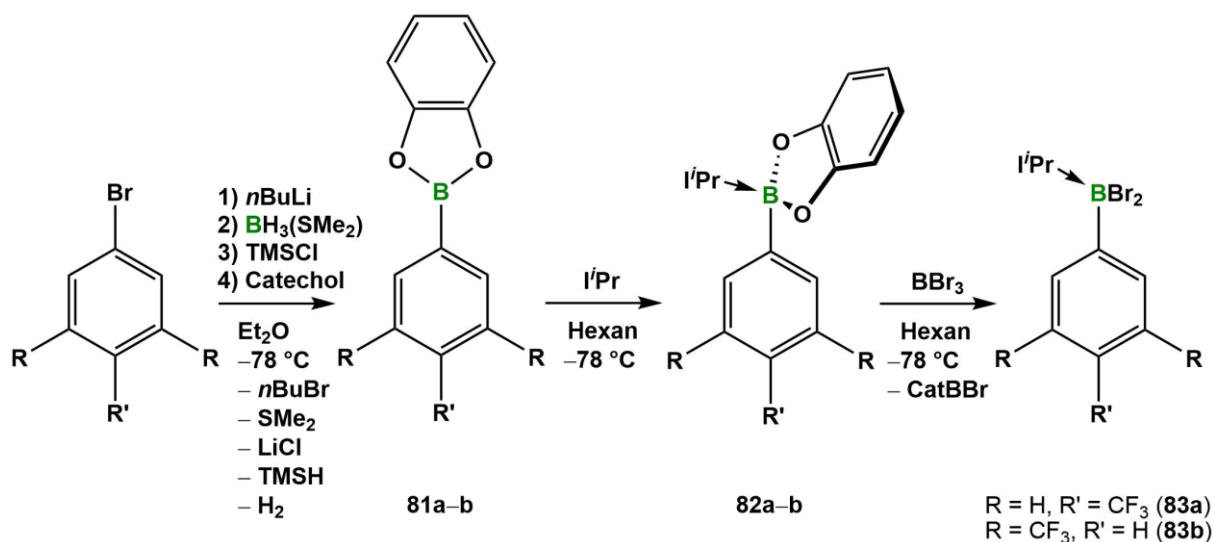
Ausgehend vom Perfluorotolyl-Cuprat (**77**) wurde in einer Salzeliminierung mit Catecholchlorboran zunächst Verbindung **78** erhalten. Nach anschließender Adduktbildung mit *i*Pr (**79**) konnte in Kooperation mit der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. Ingleson eine Methode

erarbeitet werden, um den Catechol-Substituenten des Boratoms mit BBr_3 , unter Eliminierung von Catecholbromboran, durch zwei Bromatome zu substituieren (**80**, Schema 38).



Schema 38: Darstellung des Dibrom(perfluorotolyl)boran-Addukts **80**.

Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Dibrom(perfluorotolyl)boran-Addukts **80** zeigt eine Resonanz bei $\delta = -12.2$ ppm, was innerhalb des erwarteten Bereichs für vierfach koordinierte Boratome liegt. Zwar konnte die Gesamtausbeute dieser Reaktion verglichen zur direkten Umsetzung eines Cuprats mit BBr_3 nicht wesentlich verbessert werden, allerdings sind die entstehenden Zwischenprodukte deutlich leichter zu handhaben als die freien, nicht-basenstabilisierten Aryl(dihalogen)borane. Deshalb wurden die mit CF_3 -Gruppen in *para*- bzw. *meta*-Stellung funktionalisierten Aryl(dibrom)boran-Addukte **83a,b** ebenfalls über einen Catechol-Brom-Austausch synthetisiert. Im Gegensatz zur Darstellung des Dibrom(perfluorotolyl)boran-Addukts **80** dienten allerdings die entsprechenden Arylbromide als Ausgangsverbindungen. Nach Lithiierung und Umsetzung mit $\text{BH}_3(\text{SMe}_2)$ und Trimethylsilylchlorid wird zunächst ein Aryldihydroboran erzeugt, welches anschließend unter Wasserstoff-Eliminierung *in situ* mit Catechol zum Arylcatecholboran **81** umgesetzt wird. Analog zur Synthese von **80** können die Aryl(dibrom)boran-Addukte **83a,b** nach Umsetzung des Arylcatecholborans **81** mit $i\text{Pr}$ und anschließendem Catechol-Brom-Austausch in guten Ausbeuten erhalten werden (Schema 39).



Schema 39: Synthese der Aryl(dihalogen)boran-Addukte **83a** und **83b**.

Die Signale im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beider Verbindungen (**83a**: $\delta = -4.8$, **83b**: -5.6 ppm) liegen im Bereich des Dibrom(perfluorotolyl)boran-Addukts **80**. Die Resonanzen der beiden in *ortho*-Position gebundenen Wasserstoffatome im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = 8.10$ ppm (**83a**) und $\delta = 8.76$ ppm (**83b**) sind weit im Tieffeldbereich des Spektrums vorzufinden, was den elektronenziehenden Einfluss der CF_3 -Gruppen und die daraus resultierende Acidität der *ortho*-gebundenen Protonen widerspiegelt.

Ausgehend von **81b** kann durch Zugabe von cAAC und BCl_3 das cAAC-stabilisierte Aryl(dichlor)boran-Addukt **84** ebenfalls dargestellt werden. Durch Diffusion von Hexan in gesättigte Benzol-Lösungen der Arylcatecholboran- (**82b,c**) und der Aryl(dibrom)boran-Addukte **80**, **83a** und **83b** sowie von **84** konnten geeignete Einkristalle für deren röntgenstrukturanalytische Untersuchung erhalten werden. Die Festkörperstrukturen der Verbindungen bestätigen die erfolgreiche Darstellung der angestrebten Addukte (Abbildung 27). Die Bindungslängen der Aryl(dihalogen)boran-Addukte **80**, **83a**, **83b** und **84** unterscheiden sich dabei untereinander nicht wesentlich und liegen im erwarteten Bereich.

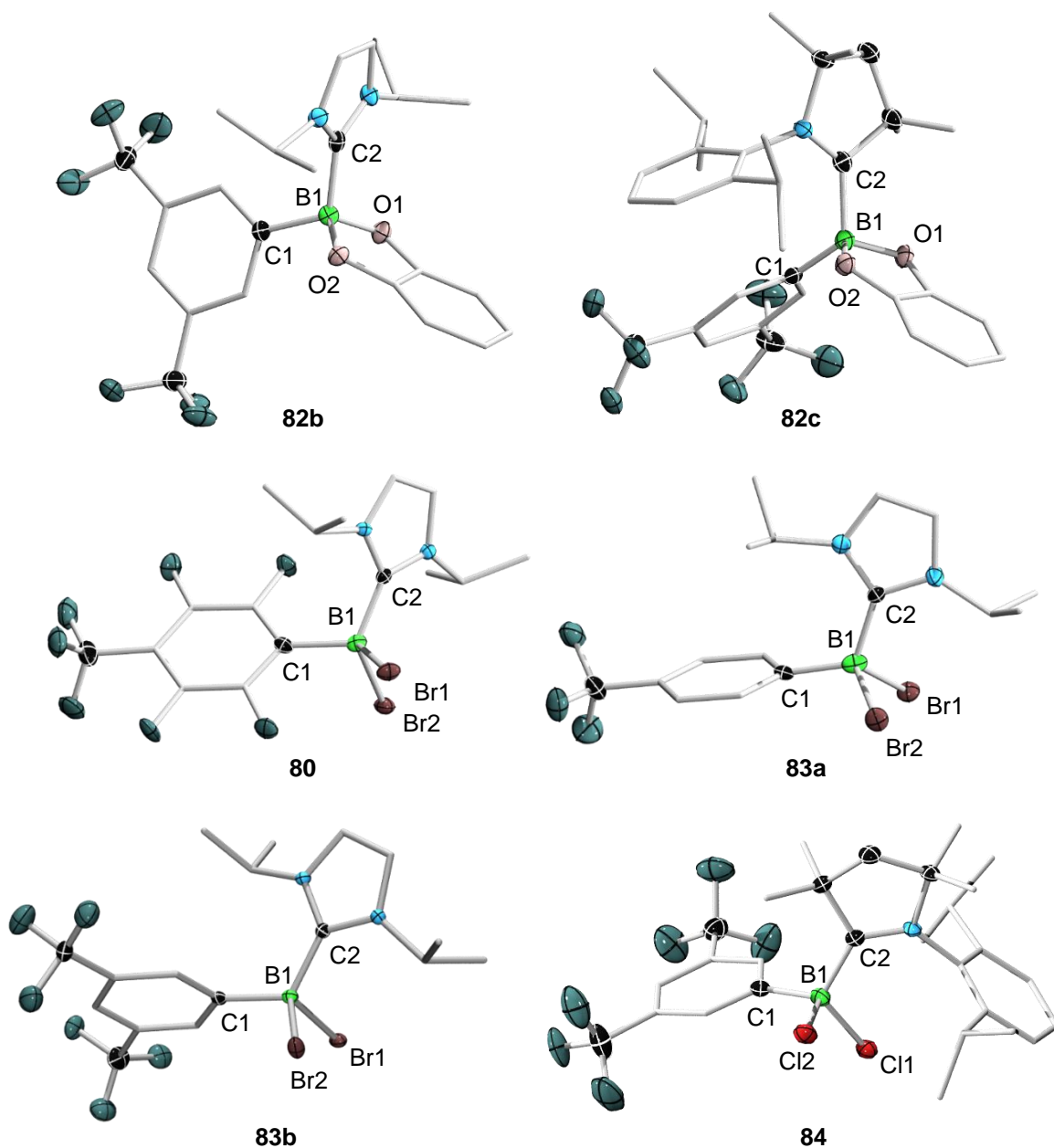


Abbildung 27: Molekülstrukturen der Verbindungen **80**, **82b,c**, **83a,b** und **84** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] in **80**: C1–B1 1.625(3), B1–C2 1.610(4), B1–Br1 2.051(3), B1–Br2 2.058(3), in **82b**: C1–B1 1.620(3), B1–C2 1.660(3), B1–O1 1.496(3), B1–O2 1.501(3), in **82c**: C1–B1 1.663(4), B1–C2 1.676(4), B1–O1 1.563(3), B1–O2 1.403(3), in **83a**: Die Bindungslängen sind aufgrund mangelnder Qualität der Daten nicht diskutierbar, in **83b**: C1–B1 1.611(3), B1–C2 1.624(3), B1–Br1 2.049(2), B1–Br2 2.069(2), in **84**: C1–B1 1.613(3), B1–C2 1.639(3), B1–Cl1 1.890(2), B1–Cl2 1.876(2).

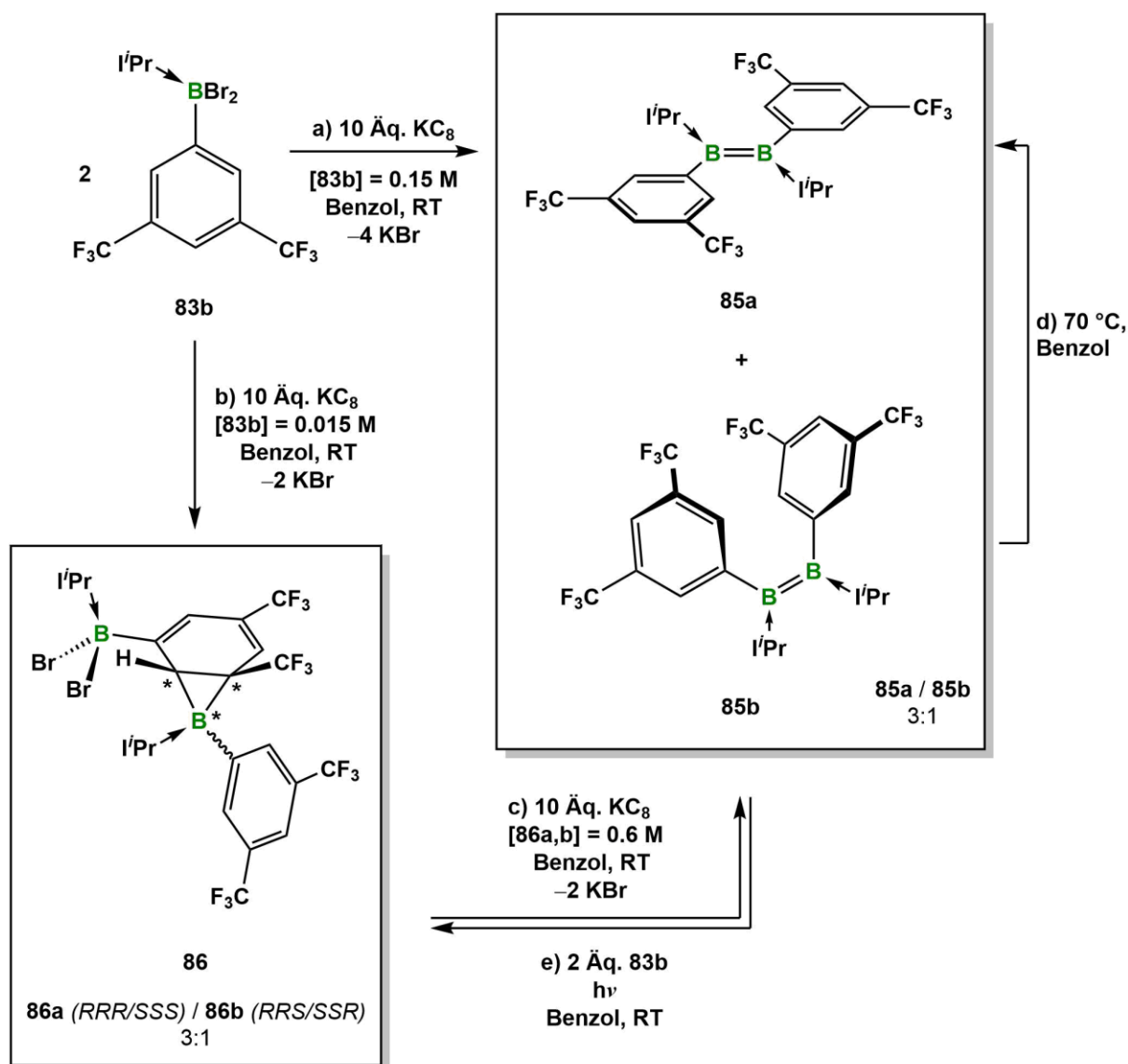
2.1.2 Synthese von elektronenarmen Diboren-Systemen

Mit der erfolgreichen Synthese der Aryl(dibrom)boran-Addukte **76**, **80** und **83** ist es gelungen, stark elektronenziehende Substituenten in potenzielle Diboren-Vorstufen einzuführen. Da der elektronenziehende Effekt fluorierter Aryl-Gruppen bereits bei der Stabilisierung anionischer Spezies in frustrierten Lewis-Säure-Base-Paaren sowie Bor-zentrierten Radikalen erfolgreich genutzt werden konnte, sollten die erhaltenen Addukte **76**, **80** und **83a,b** zu den jeweiligen Diboren-Systemen reduziert und eine mögliche Wechselwirkung der elektronenreichen Diboren-Einheit mit den elektronenarmen Substituenten untersucht werden.^[197-199]

Die Reduktion der perfluorierten Aryl(dibrom)boran-Addukte **76** und **80** mit unterschiedlichen Äquivalenten KC_8 in Benzol führte im Fall von **76** lediglich zu einer raschen Zersetzung des Edukts. Die Umsetzung des Dibrom(perfluorotolyl)boran-Addukts **80** zeigt im $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum die Bildung einer neuen Spezies bei $\delta = -12.9$ ppm sowie etliche Zersetzungsprodukte im Bereich vierfach koordinierter Boratome. Anhand der chemischen Verschiebung des Reaktionsproduktes kann die Synthese eines Diborens ausgeschlossen werden. Da sowohl tiefblaue als auch leuchtend gelbe Reaktionsgemische unter gleichen Reduktionsbedingungen beobachtet werden können, ist die Reproduzierbarkeit der Reaktion fraglich. Zwar wurde in allen Umsetzungen im $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum die Bildung eines neuen Produkts bei $\delta = -12.9$ ppm festgestellt, eine Isolierung des gebildeten Reduktionsproduktes gelang allerdings nicht.

Während bei der Reduktion der perfluorierten Aryl(dibrom)boran-Addukte **76** und **80** die Bildung von entsprechenden Diborenen ausgeschlossen werden kann, zeigt die Umsetzung von **83a** mit vier Äquivalenten KC_8 Hinweise für dessen erfolgreiche reduktive Kupplung. Neben einem Farbumschlag zu tiefblau kann im $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = 27.5$ ppm detektiert werden, welches im Bereich von B–B-Doppelbindungssystemen liegt.^[124, 127] Dabei ist die Wahl der Reduktionsäquivalente für die Selektivität der Reaktion elementar, da bei zu wenig Äquivalenten KC_8 der Schritt der reduktiven Kupplung zu langsam erfolgt und Nebenprodukte gebildet werden. Der Einsatz eines größeren Überschusses KC_8 führt hingegen zu einer Zersetzung der Reaktionsprodukte. Aufgrund der geringen Stabilität der entstehenden Verbindung blieben Kristallisationsversuche erfolglos, weswegen die Isolierung eines analysenreinen Feststoffs und die Bestimmung der Festkörperstruktur nicht erfolgen konnte.

Verantwortlich für die Instabilität des vermeintlich gebildeten Diborens aus **83a** könnte die geringe sterische Abschirmung des Boratoms sein, da sich sowohl in *ortho*- als auch in *meta*-Stellung des Aryl-Rests keine Substituenten befinden. Im 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl-(dibrom)boran-Addukt **83b** können die beiden CF₃-Gruppen in *meta*-Position des Aryl-Substituenten eine bessere sterische Abschirmung des Boratoms gewährleisten, wobei sich der induktive Effekt trotz des Einführens einer zusätzlichen CF₃-Funktionalität im Vergleich zu **83a** nur marginal ändert. Bei der Reduktion des 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl-(dibrom)boran-Addukts **83b** mit KC₈ kann ein Farbumschlag zu tiefviolett beobachten werden (Schema 40).



Schema 40: Direkte und schrittweise Reduktion von **83b** zum Diboren **85a** / **85b** über das intermediäre Boriran-Boran **86a** / **86b**.

Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt vier Signale bei $\delta = 26.1$, 3.1 (br), -26.4 und -27.8 ppm, wobei sowohl der Farbwechsel der farblosen Reaktionslösung zu tiefviolett als auch die erhaltene Resonanz im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = 26.1$ ppm erneut für die Bildung eines Diborens sprechen. Im Gegensatz zur Reduktion von **83a** sind die erhaltenen Reduktionsprodukte nicht von den eingesetzten KC_8 -Äquivalenten abhängig, wohl aber von der Konzentration des Edukts (**83b**) in Benzol (Schema 40). Die Reduktion einer 0.15 M Lösung von $(i\text{Pr})\text{BAr}^{\text{F}}\text{Br}_2$ (**83b**, $\text{Ar}^{\text{F}} = 3,5\text{-Bis(trifluormethyl)phenyl-}$) in Benzol mit zehn Äquivalenten KC_8 führt zur selektiven Bildung eines Diborens ($^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$: $\delta = 26.1$ ppm), welches nach Umkristallisation aus einer gesättigten Benzol-Lösung als violetter, kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 53% isoliert werden kann. Die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle bestätigt die Bildung des Diborens **85a** (Abbildung 28).

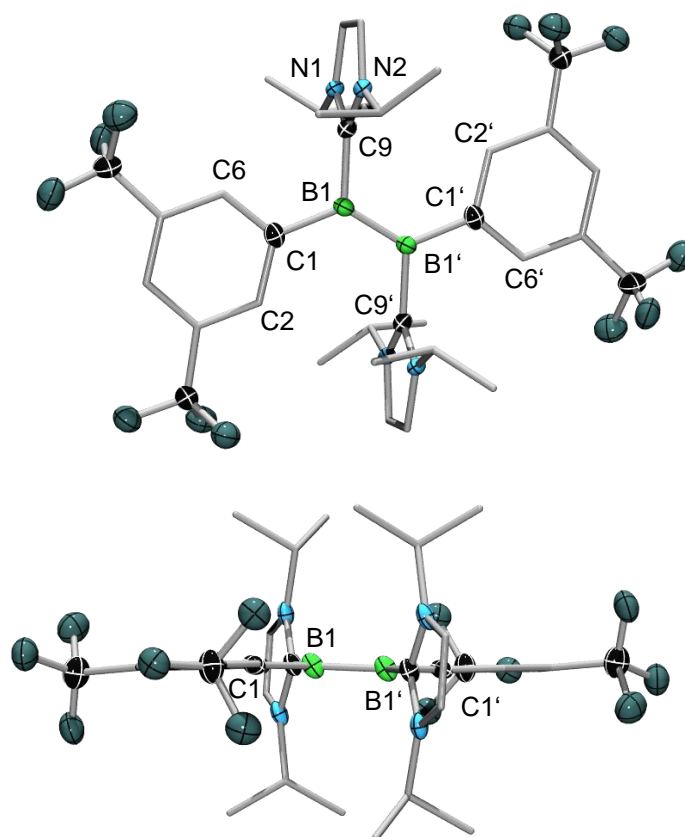


Abbildung 28: Molekülstruktur der Verbindung **85a** im Festkörper in der Auf- und Seitenansicht. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Die Bindungslängen sind aufgrund einer Fehlordnung des gesamten Moleküls über eine zur $\text{Ar}^{\text{F}}\text{BBAr}^{\text{F}}$ -Einheit senkrecht stehende Spiegelebene nicht diskutierbar.

Die *trans*-stehenden Aryl-Substituenten weisen eine nahezu coplanare Anordnung zur Diboren-Einheit auf (Torsionswinkel: C2–C1–B1–B1' 2.9(8)°, C9–B1–C1–C6 3.5(6)°), welche durch die Koordination von CuCl an die B–B-Doppelbindung von **85a** aufgehoben werden kann (Abbildung 29). Analog zu bereits bekannten Münzmetall-Komplexen der Diborene kann eine Hochfeldverschiebung im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu $\delta = 20.3$ ppm (**87**) und ein Farbumschlag zu Gelb beobachtet werden.^[127, 161]

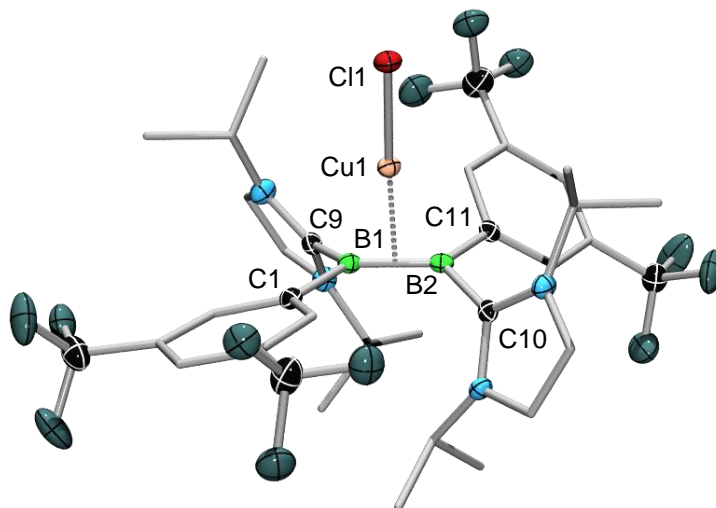
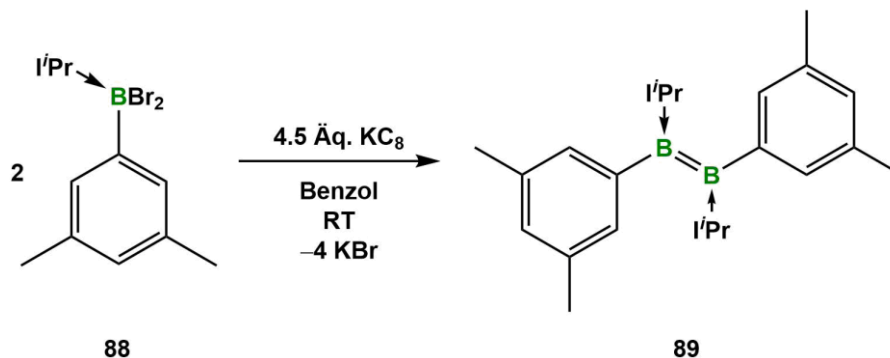


Abbildung 29: Molekülstruktur der Verbindung **87** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.632(6), B1–C1 1.591(6), B2–C11 1.583(6), B1–C9 1.608(6), B2–C10 1.596(6), B1–Cu1 2.117(4), B2–Cu1 2.158(5), C2–C1–B1–B2 17.9(6), B1–B2–C11–C12 38.4(6).

Die beiden Diaryl-Diborene **30** und **31** zeigen mit den nahezu senkrecht stehenden Duryl- bzw. Mesitylresten den großen Einfluss sterischer Faktoren auf die Planarität der Diborene.^[127] Obwohl heteroaromatische Substituenten, wie bereits erwähnt, eine coplanare Ausrichtung zu borhaltigen π -Systemen bevorzugen, kommt es im Fall des 1,2-Bis(2,4-dimethyl-3-thienyl)diborens durch die zusätzlichen Methyl-Gruppen der Thiophen-Einheit ebenfalls zu einer Verdrehung der Substituenten aus der Diboren-Ebene um 51°.^[149] Die sterische Spannung innerhalb des Moleküls überwiegt somit der elektronischen Stabilisierung innerhalb des Systems. Um zu eruieren, ob die Planarität im 1,2-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)-diboren **85a** auf elektronischen Effekten durch die π -Wechselwirkung der elektronenreichen

Diboren-Einheit mit den elektronenziehenden Aryl-Liganden beruht, oder ob allein sterische Faktoren für die Planarität verantwortlich sind, wurde das Dibrom(3,5-dimethylphenyl)boran-Addukt **88** dargestellt und anschließend reduziert (Schema 41).



Schema 41: Synthese des 1,2-Bis(3,5-dimethylphenyl)diborens **89**.

Neben zahlreichen Nebenprodukten kann im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der tiefroten Reaktionslösung eine Resonanz bei $\delta = 26.4$ ppm beobachtet werden, was erneut auf die Bildung eines entsprechenden Diborens hindeutet. Obwohl die Isolierung eines analysereinen Feststoffs aufgrund der zahlreichen Nebenprodukte nicht erfolgen konnte, war es dennoch möglich, Einkristalle der Verbindung aus einer gesättigten Benzol-Lösung zu erhalten und diese röntgenstrukturanalytisch zu untersuchen (Abbildung 30).

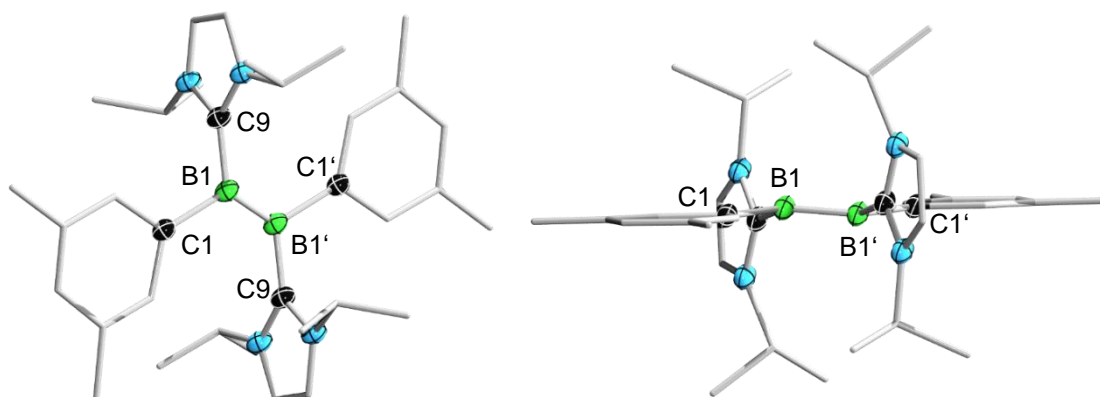


Abbildung 30: Kristallstruktur von **89** im Festkörper in der Auf- und Seitenansicht. Die Ellipsoide stellen 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar, wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit auf die Darstellung der Wasserstoffatome, sowie einiger Kohlenstoffatome verzichtet wurde.

Zwar können aufgrund der unzureichenden Qualität der erhaltenen Daten die Bindungslängen und -winkel der Verbindung **89** nicht diskutiert werden, allerdings kommt es auch in Abwesenheit elektronenziehender CF₃-Gruppen offensichtlich zu der Ausbildung einer planaren Struktur des Diborens.

Somit scheint die Coplanarität der Diboren-Einheit mit den aromatischen Substituenten des 1,2-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)diborens (**85a**) eher durch sterische als elektronische Einflüsse bestimmt. Während *ortho*-substituierte Arylgruppen zu einer verdrehten Anordnung zum Diborenzentrum neigen, bevorzugen *meta*- oder unsubstituierte aromatische Reste, bei der Verwendung sterisch wenig anspruchsvoller, stabilisierender Lewis-Basen, eine planare Molekülgeometrie. Da das ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektrum lediglich eine Resonanz bei $\delta = -62.9$ ppm aufweist, ist eine freie Rotation der Arylreste des Diborens **85a** in Lösung wahrscheinlich.

DFT-Rechnungen von *J. O. C. Jiménez-Halla* zu Verbindung **85a** zeigen, dass das HOMO hauptsächlich auf der B–B-Doppelbindung lokalisiert ist, während das LUMO, ähnlich zu den planaren Diborenen **73a,b**, einen großen Anteil am π^* -System der coplanaren Aryl-Einheiten beinhaltet (Abbildung 31).

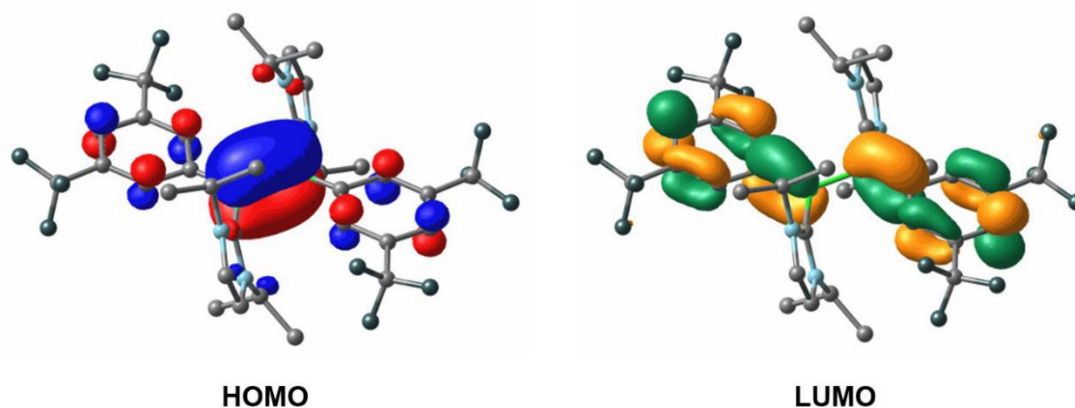


Abbildung 31: Grenzorbitale des 1,2-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)diborens **85a**, berechnet auf dem (SMD:benzene) ω -B97XD/(6-311G(d,p),LANL08d)-Niveau.

Übereinstimmend mit der tiefvioletten Farbe des 1,2-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)diborens (**85a**), kann im UV/Vis-Spektrum ein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 576$ nm ($\epsilon = 14620$ M⁻¹ cm⁻¹) sowie eine Schulter bei $\lambda = 480$ nm beobachtet werden (Abbildung 32). Damit liegt das Absorptionsmaximum im Bereich der besonders

elektronenreichen, NHC-stabilisierten Bis(aminothienyl)diborene ($\lambda_{\max} = 572\text{--}581\text{ nm}$) und ist dem HOMO \rightarrow LUMO-Übergang (2.067 eV) zuzuordnen. Die bei niedrigerer Wellenlänge beobachtete Schulter lässt sich hingegen auf den HOMO \rightarrow LUMO+3-Übergang zurückführen.

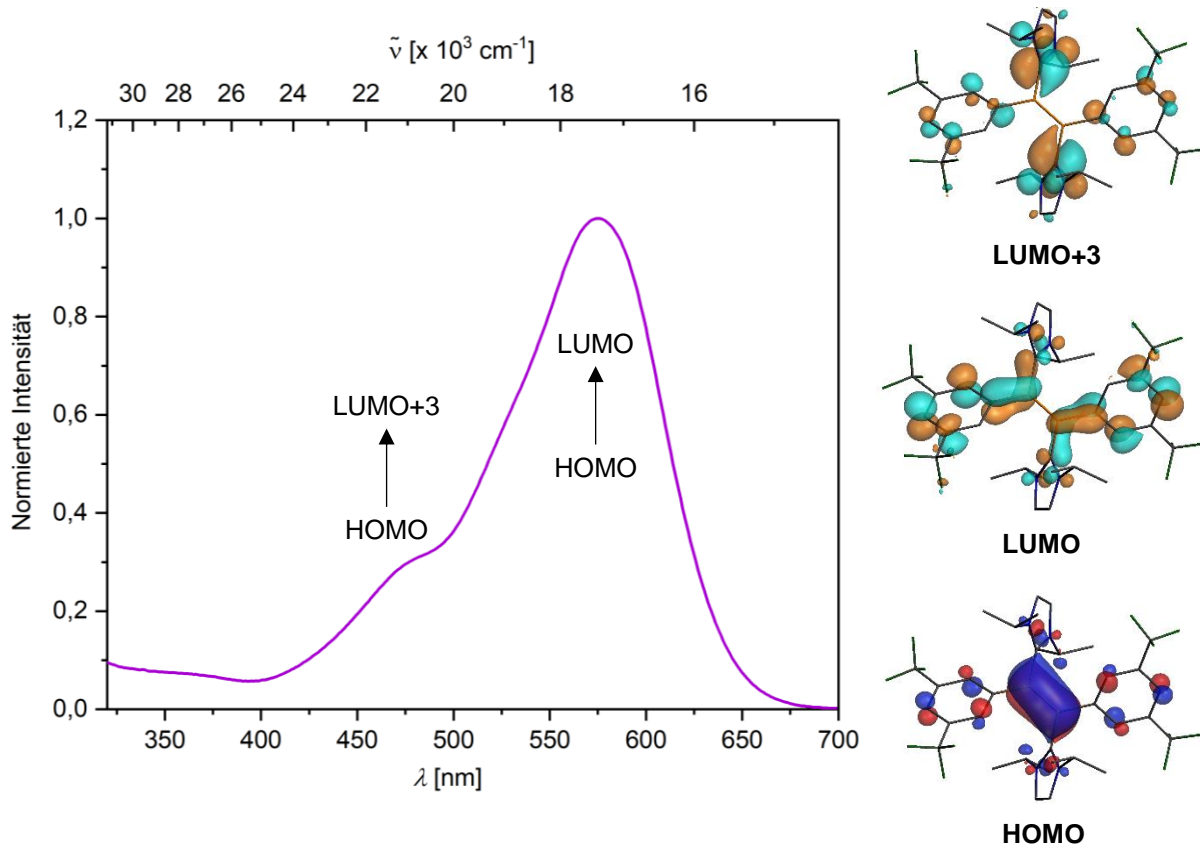


Abbildung 32: UV/Vis-Absorptionsspektrum des Diborens **85**, aufgenommen in Benzol ($c = 5.05 \cdot 10^{-4}\text{ M}$) sowie die Darstellung dessen Grenzorbitale, berechnet auf dem OLYP/TZ2P-Niveau.

Während die CF_3 -Gruppen in *meta*-Stellung der Aryl-Substituenten für die Ausbildung der planaren Konformation des Diborens, aufgrund der erhaltenen Festkörperstruktur von **89**, scheinbar keine wesentliche Rolle spielen, scheint ihr Einfluss bei der Reduktion von Verbindung **83b** groß zu sein. Neben dem Diboren **85** kann die Bildung eines zweiten Reaktionsproduktes beobachtet werden, welches als Gemisch zweier Diastereomere (**86a,b**) vorliegt. Durch fraktionierende Kristallisation können farblose Kristalle mit einer Ausbeute von 7% isoliert werden, deren Signale im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dabei eindeutig dem Haupt- (**86a**, $\delta = -3.1, -27.8\text{ ppm}$) und dem Neben-Isomer (**86b**, $\delta = -3.1, -26.4\text{ ppm}$) zugeordnet werden können.

Die Festkörperstruktur des erhaltenen Produkts stellt formal das Abfangprodukt eines Borylen-Fragments ($(i\text{Pr})\text{Ar}^{\text{F}}\text{B}\cdot$) durch den Aryl-Rest des eingesetzten Addukts **83b** dar (Abbildung 33).

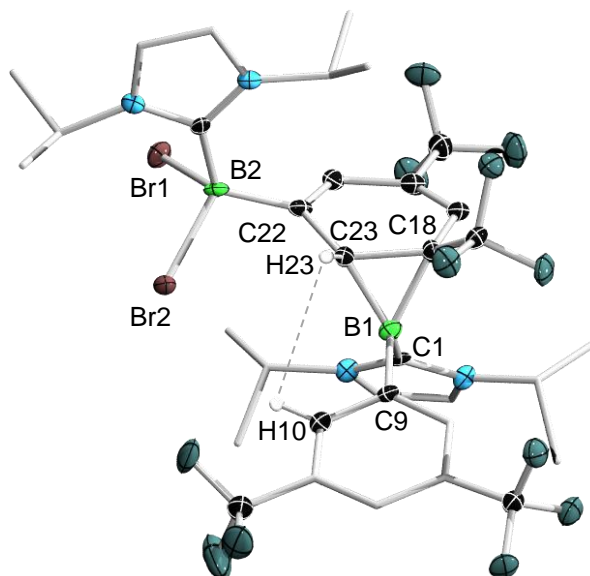
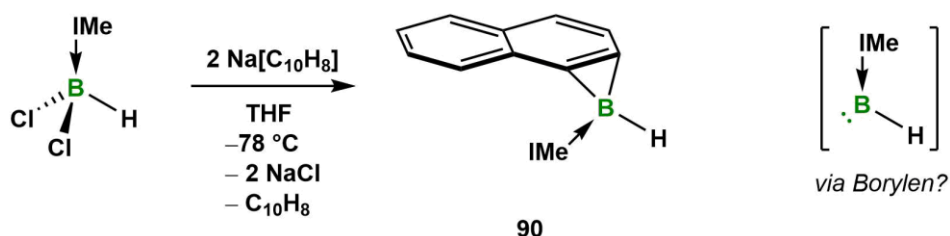


Abbildung 33: Molekülstruktur der Verbindung **86a** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ausgewählte Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: B1–C1 1.597(7), B1–C9 1.605(8), B1–C18 1.639(7), B1–C23 1.612(7), C18–C23 1.582(6), C18–C19 1.450(7), C22–C23 1.486(6).

Obwohl die Verbindung **86a** drei stereogene Zentren in C18, C23 und B1 aufweist, führt die *syn*-Selektivität der Abfangreaktion lediglich zu den zwei möglichen Diastereomerenpaaren **86a** (*RRR/SSS*, Abbildung 33) und **86b** (*RRS/SSR*). Die Integration der ^1H - und $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ergibt ein Diastereomeren-Verhältnis von 3:1, wobei die Zugehörigkeit der Signale beider Diastereomerenpaare durch ROESY-Experimente ermittelt werden konnte. Darin ist für **86a** ein Kreuz-Signal zwischen H23 (^1H -NMR: $\delta = 2.99$ (s) ppm) und den *ortho*-Protonen der Ar^{F} -Einheit (^1H -NMR: $\delta = 8.90$ (s) ppm), welche an B1 gebunden ist, ersichtlich. Ein solches Kreuz-Signal würde sich nur bei räumlicher Nähe ergeben, was ausschließlich in der (*RRR/SSS*)-Konfiguration gegeben ist (H23 \cdots H10 2.83 Å). Für **86b** zeigt das Proton H23 (^1H -NMR: $\delta = 3.26$ (s) ppm) keine derartige Korrelation, weswegen es dem (*RRS/SSR*)-Diastereomer zugeordnet werden kann.

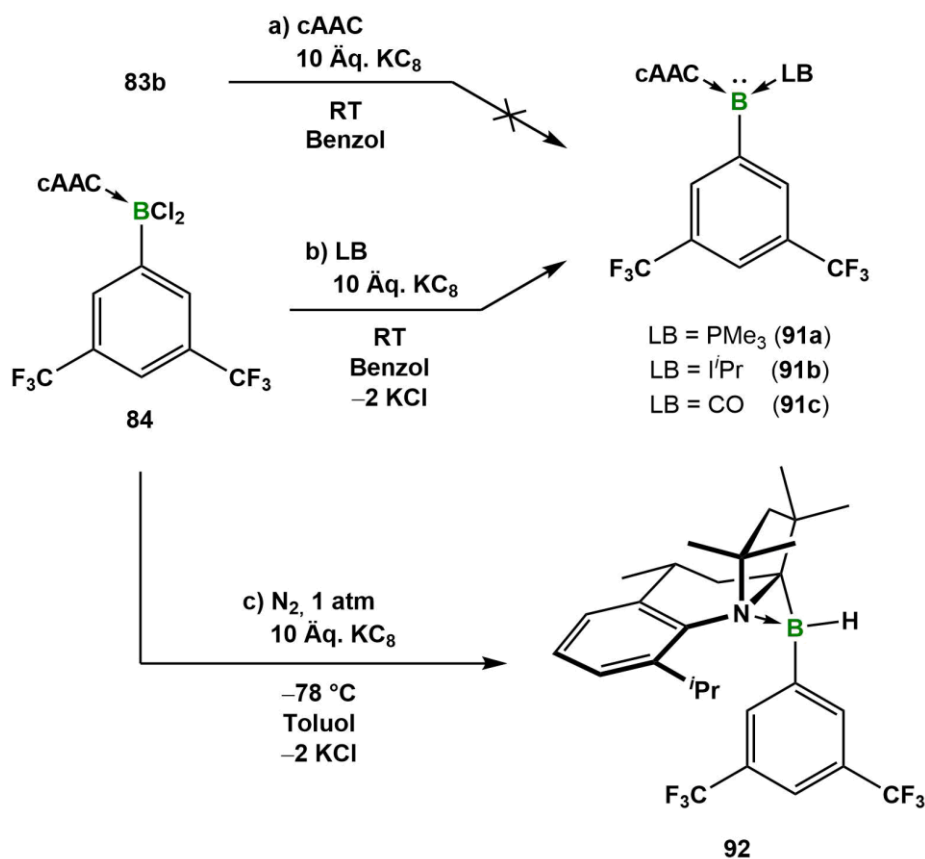
Im Jahr 2011 berichteten *Braunschweig et al.* von der Reduktion von $(\text{IMe})\text{BHCl}_2$ mit Natriumnaphthalenid unter Bildung des Borirans **90** (Schema 42). Ähnlich zu Verbindung **86**, kann **90** als Abfangprodukt eines transienten Borylens ($(\text{IMe})\text{BH}\cdot$) mit Naphthalin betrachtet werden, weshalb ein Borylen-basierter Mechanismus für die Bildung von Diborenen vorgeschlagen wurde.^[200]



Schema 42: Reduktion von $(\text{IMe})\text{BHCl}_2$ zum Boriran **90**.

Diese Hypothese wurde von *Curran* und *Lacôte*, denen es zum ersten Mal gelungen ist NHC-stabilisierte Borylradikale spektroskopisch nachzuweisen und zu charakterisieren, in Frage gestellt, da auch ein radikalischer Mechanismus zur Bildung des Borirans **90** führen kann.^[201-203] Wenngleich die Darstellung zweifach koordinierter Borylene mit sterisch anspruchsvollen Liganden eher zu einer C–H- oder C–C-Aktivierung räumlich naher Alkylgruppen neigt, ist es dennoch möglich, intermediär auftretende Borylene durch zusätzliche Lewis-Basen, wie NHCs, PR_3 , CO, CNR und N_2 abzufangen und zu isolieren.^[204-207]

Um festzustellen, ob das aus der Reduktion von $(\text{I}^i\text{Pr})\text{BAr}^{\text{F}}\text{Br}_2$ (**83b**) entstehende Boriran **86** über ein intermediäres, zweifach koordiniertes Borylen ($(\text{I}^i\text{Pr})\text{Ar}^{\text{F}}\text{B}\cdot$) erzeugt wird, wurde versucht, Letzteres durch Zugabe von cAAC abzufangen und zu isolieren (Schema 43). Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung kann neben der Bildung des Diborens **85** ein zweites Signal bei $\delta = 12.8$ ppm detektiert werden, wobei die Isolierung der gebildeten Spezies nicht erfolgen konnte. Da die Resonanz allerdings im Bereich zweifach basenstabilisierter Borylene liegt, wurde für dessen Nachweis und die Synthese entsprechender dreifach koordinierter Borylene das $(\text{cAAC})\text{BAr}^{\text{F}}\text{Cl}_2$ (**84**) in Anwesenheit von Lewis-Basen (PMe_3 , I^iPr , CO und N_2) reduziert (Schema 43).^[204-207]



Schema 43: Reduktion von $(iPr)BAR^FBr_2$ (**83b**) in Anwesenheit von cAAC (a), sowie die Synthese der zweifach basenstabilisierten Borylene **91a-c** (b) und des C–H-Aktivierungsprodukts **92** (c).

Die Umsetzungen mit den zusätzlichen Lewis-Basen PMe_3 , iPr und CO führen in allen Fällen zu intensiv orange gefärbten Lösungen ($^{11}B\{^1H\}$ -NMR, **91a**: $\delta = 4.0$ (d, $^1J_{B,P} = 116$ Hz), **91b**: 6.9, **91c**: -11.6 ppm). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Wiederaufnahme in Hexan, können die Verbindungen **91a-c** nach Lagerung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht als orange-rote, kristalline Feststoffe isoliert werden. Die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle kann die erfolgreiche Darstellung der Borylene **91a-c** belegen (Abbildung 34). Da transiente Borylene in der Lage sind unter milden Bedingungen Stickstoff zu aktivieren, wurde **84** zudem mit KC_8 unter Stickstoffatmosphäre reduziert.^[206] Statt einer Aktivierung von N_2 kann allerdings lediglich eine C–C-Knüpfung und eine C–H-Aktivierung eines *iso*Propyl-Arms des cAAC-Liganden (**92**, $^{11}B\{^1H\}$ -NMR: $\delta = -9.2$ ppm) beobachtet werden (Schema 43c).

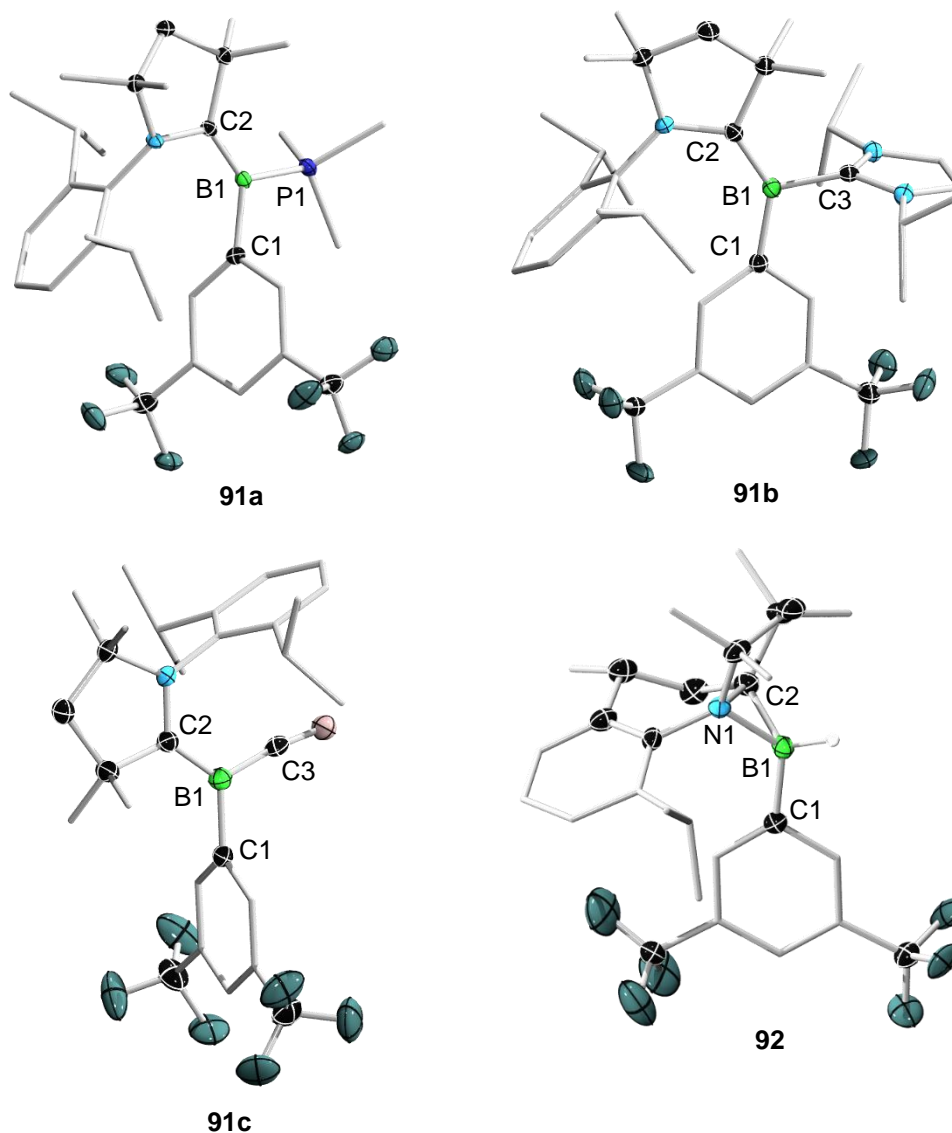


Abbildung 34: Molekülstrukturen der Verbindungen **91a–c** und **92** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ausgewählte Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] in **91a**: B1–C1 1.604(2), B1–C2 1.459(2), B1–P1 1.9247(18), in **91b**: B1–C1 1.605(2), B1–C2 1.481(2), B1–C3 1.609(2), in **91c**: B1–C1 1.603(3), B1–C2 1.499(3), B1–C3 1.460(3), in **92**: B1–C1 1.595(3), B1–C2 1.582(2), B1–N1 1.626(2), N1–C2 1.555(2).

Der B–C_{CAAC}-Bindungsabstand ist in **91a** (1.459(2) Å) etwas länger als in **91b** (1.481(2) Å), da durch den besseren π -Akzeptor *i*Pr, im Vergleich zu PMe₃, die Rückbindung vom Borzentrum in den cAAC-Liganden weniger stark ausgeprägt ist. Deshalb weist das CO-stabilisierte Borylen **91c** unter den Borylenen **91a–c** den längsten Bindungsabstand zwischen dem

Borzentrum und dem cAAC-Liganden auf $(1.499(3) \text{ \AA})$. Die orange-rote Farbe der basenstabilisierten Borylene spiegelt sich in deren UV/Vis-Absorptionsspektren wider, in denen Absorptionsmaxima zwischen $\lambda_{\text{max}} = 330$ bis 462 nm beobachtet werden können (Abbildung 35).

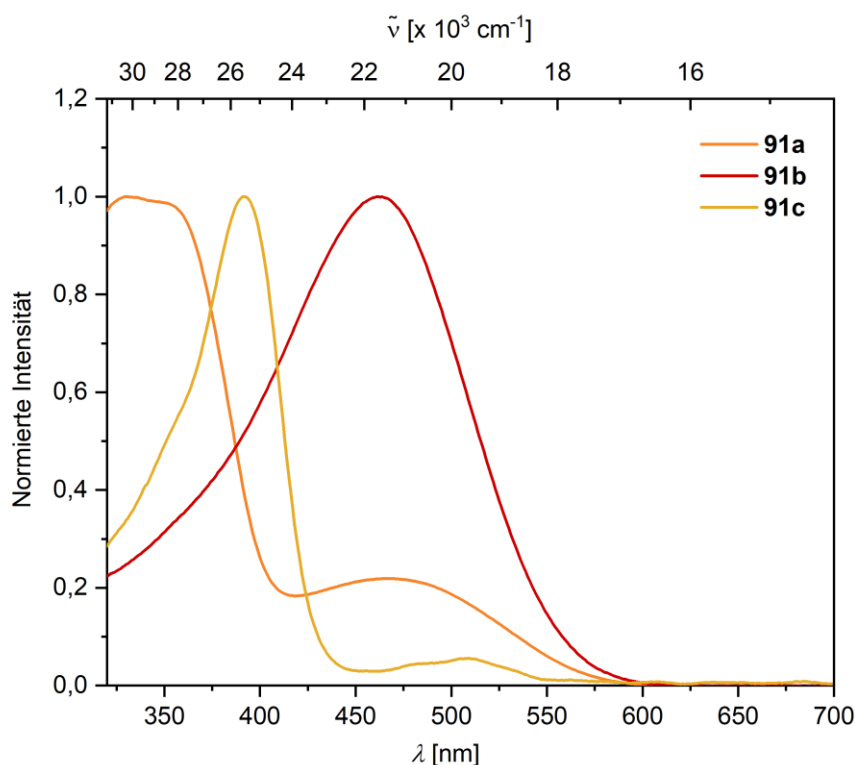


Abbildung 35: UV/Vis-Absorptionsspektren der basenstabilisierten Borylene **91a–c**, aufgenommen in Benzol, $\lambda_{\text{max}} = 330$ (**91a**), 462 (**91b**) und 392 nm (**91c**).

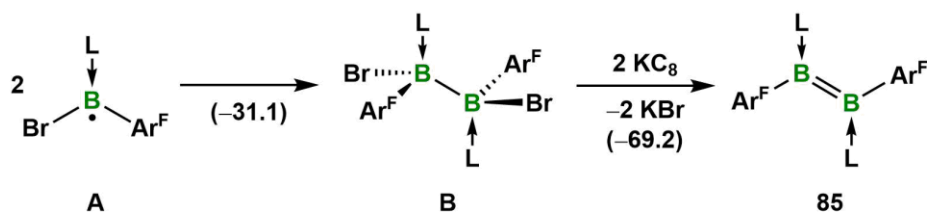
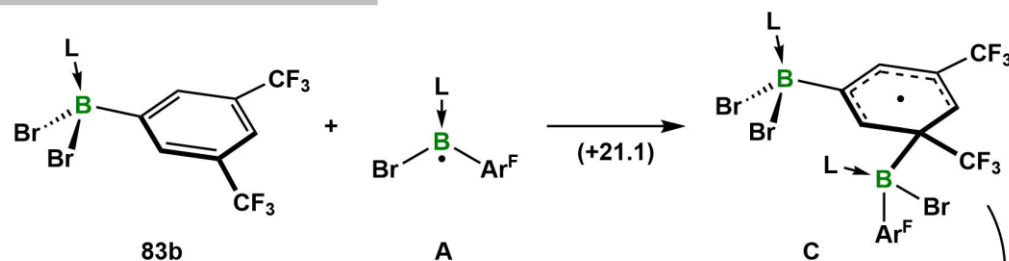
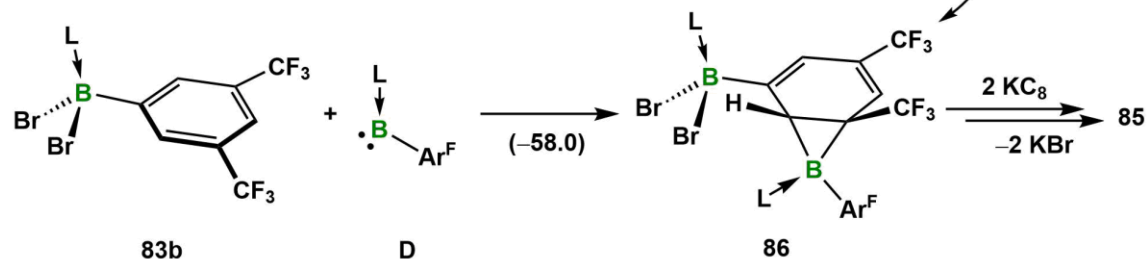
Während die Umsetzung von $(i\text{Pr})\text{BAr}^{\text{F}}\text{Br}_2$ (**83b**) mit KC_8 und cAAC die Bildung eines neuen Produktes mit der chemischen Verschiebung im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\delta = 12.8 \text{ ppm}$ zur Folge hat, weist das isolierte und vollständig charakterisierte Borylen **91b** aus $(\text{cAAC})\text{BAr}^{\text{F}}\text{Cl}_2$ (**84**) mit KC_8 und $i\text{Pr}$ ein Signal bei $\delta = 6.9 \text{ ppm}$ auf. Das transiente Borylen-Fragment $(i\text{Pr})\text{Ar}^{\text{F}}\text{B}$ konnte somit nicht abgefangen werden.

Die Ausbeute für die Synthese des Borirans **86** kann durch die Reduktion von $(i\text{Pr})\text{BAr}^{\text{F}}\text{Br}_2$ (**83b**) mit KC_8 in einer verdünnten Benzol-Lösung (0.015 M) auf 43% erhöht werden (siehe Schema 40b). Basierend auf dieser Beobachtung besteht die Möglichkeit, dass das Boriran **86** eine Zwischenstufe bei der Bildung des 1,2-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)diborens (**85**)

darstellt. Die Reduktion des isolierten Diastereomeren-Gemisches von **86** mit 10 Äquivalenten KC_8 führt unter konzentrierten Bedingungen (0.6 M) zur vollständigen und selektiven Umsetzung des Borirans **86** zum Diboren **85** (Schema 40c). Sowohl die ^1H - als auch die $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der filtrierten Reaktionslösung zeigen die Bildung einer zweiten Spezies (ca. 25%), die durch ^1H - und ^{19}F -DOSY-Experimente als das *cis*-Isomer des Diborens identifiziert werden konnte, wobei die entsprechenden Spektren beider Isomere fast identische Diffusionskoeffizienten (**85a**: $7.24 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, **85b**: $6.92 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) aufweisen. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reduktion von $(i\text{Pr})\text{BAr}^{\text{F}}\text{Br}_2$ (**83b**) mit KC_8 in C_6D_6 belegt die Anwesenheit des *cis*-Isomers ebenfalls. Wird das Gemisch aus *trans*-**85** (**85a**) und *cis*-**85** (**85b**) in C_6D_6 erhitzt, kann oberhalb von 70°C das *cis*-Diboren **85b**, welches energetisch um $2.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ höher liegt als **85a**, irreversibel in das *trans*-Diboren **85b** überführt werden. Die experimentellen Beobachtungen stimmen mit der berechneten Rotationsbarriere zwischen beiden Diboren-Isomeren von $22.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ gut überein. Da **85a** und **85b** im gleichen Verhältnis wie **86a** und **86b** gebildet werden, ist anzunehmen, dass beide Diboren-Isomere aus den Reduktionen der jeweiligen Diastereomere hervorgehen. Dies weist auf einen intramolekularen Reduktionsprozess mit hohen geometrischen Einschränkungen hin, der selektiv in der Bildung beider Diboren-Isomere resultiert.

Um die Bildung von **86** und dessen anschließende Reduktion zum 1,2-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)diboren (**85**) mechanistisch aufzuklären, wurden DFT-Rechnungen auf dem (SMD:benzene) ω -B97XD/(6-311G(d,p),LANL08d)- bzw. auf dem M06-2X/6-311+G(2d,p)//M06-2X/6-31+G(d)-Niveau von *J. O. C. Jiménez-Halla* durchgeführt. Nach der Einelektronen-Reduktion von **83b** zu einem transienten Borylradikal (**A**, Schema 44, $\Delta G_R = -21.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) können drei Reaktionswege in Betracht gezogen werden. Der erste Reaktionspfad beinhaltet die Homokupplung zweier Borylradikale zu einem zweifach basenstabilisierten 1,2-Dibromdiboran (**B**, $\Delta G_R = -31.1 \text{ kcal mol}^{-1}$), welches nach einer zweistufigen Reduktion im Diboren **85** resultiert ($\Delta G_R = -69.2 \text{ kcal mol}^{-1}$). Obwohl dieser Reaktionsweg thermodynamisch realisierbar ist, umgeht die vorgeschlagene Reaktionsabfolge die Bildung des isolierten Borirans **86**. Die zweite Möglichkeit umfasst einen radikalischen Angriff des Borylradikals am aromatischen System von **83b** (**C**), was jedoch aufgrund des stark endergonischen Charakters ($\Delta G_R = +21.1 \text{ kcal mol}^{-1}$) der Reaktion ausgeschlossen werden kann. Im dritten Vorschlag wird das Borylradikal zu einem transienten Borylen ($(i\text{Pr})\text{Ar}^{\text{F}}\text{B}^\cdot$) reduziert (**D**, $\Delta G_R = 6.8 \text{ kcal mol}^{-1}$), welches anschließend von der Aryl-Einheit des

eingesetzten Aryl(dibrom)boran-Addukts **83b** in einer stark exothermen Reaktion ($\Delta G_R = -58.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) abgefangen werden kann und das Boriran **86** gebildet wird (Schema 44). Dabei ist das *RRR/SSS*-Isomer **86a** um $1.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler als **86b**, was das experimentell beobachtete Diastereomerenverhältnis von 3:1 erklären kann.

a) Radikalische Rekombination

b) Radikalischer Angriff an Ar^F

b) Nukleophiler Angriff des Borylens an Ar^F


Schema 44: Mögliche Mechanismen für die Bildung von **85** und **86**, berechnet auf dem (SMD:benzene) ω -B97XD/(6-311G(d,p),LANL08d)-Niveau. Die freien Gibbs-Energien [kcal mol^{-1}] sind in den Klammern angegeben. L = *i*Pr, Ar^F = (3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl).

Die anschließende Reaktion des Borirans **86** zum 1,2-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)diboren (**85**) beginnt mit der zweifachen Reduktion von **86**, was in dem Borylen-Boriran **Int1** resultiert ($\Delta G_R = -25.6 \text{ kcal mol}^{-1}$, Abbildung 36). Ausgehend von diesem Intermediat kommt es zu einer schrittweisen haptotropen Wanderung des Boriranfragments zum Borylen-

Rest (**Int2**), woraufhin eine B–B-Bindungsknüpfung erfolgt (**Int3**). Durch Abspaltung des Boratoms am Aryl-Rest wird unter dessen Rearomatisierung das Diboren **85** erhalten. Dieser Vorgang ist stark exergonisch ($\Delta G_R = -48.0 \text{ kcal mol}^{-1}$), wobei eine vergleichsweise geringe Aktivierungsenergie von lediglich $18.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ benötigt wird.

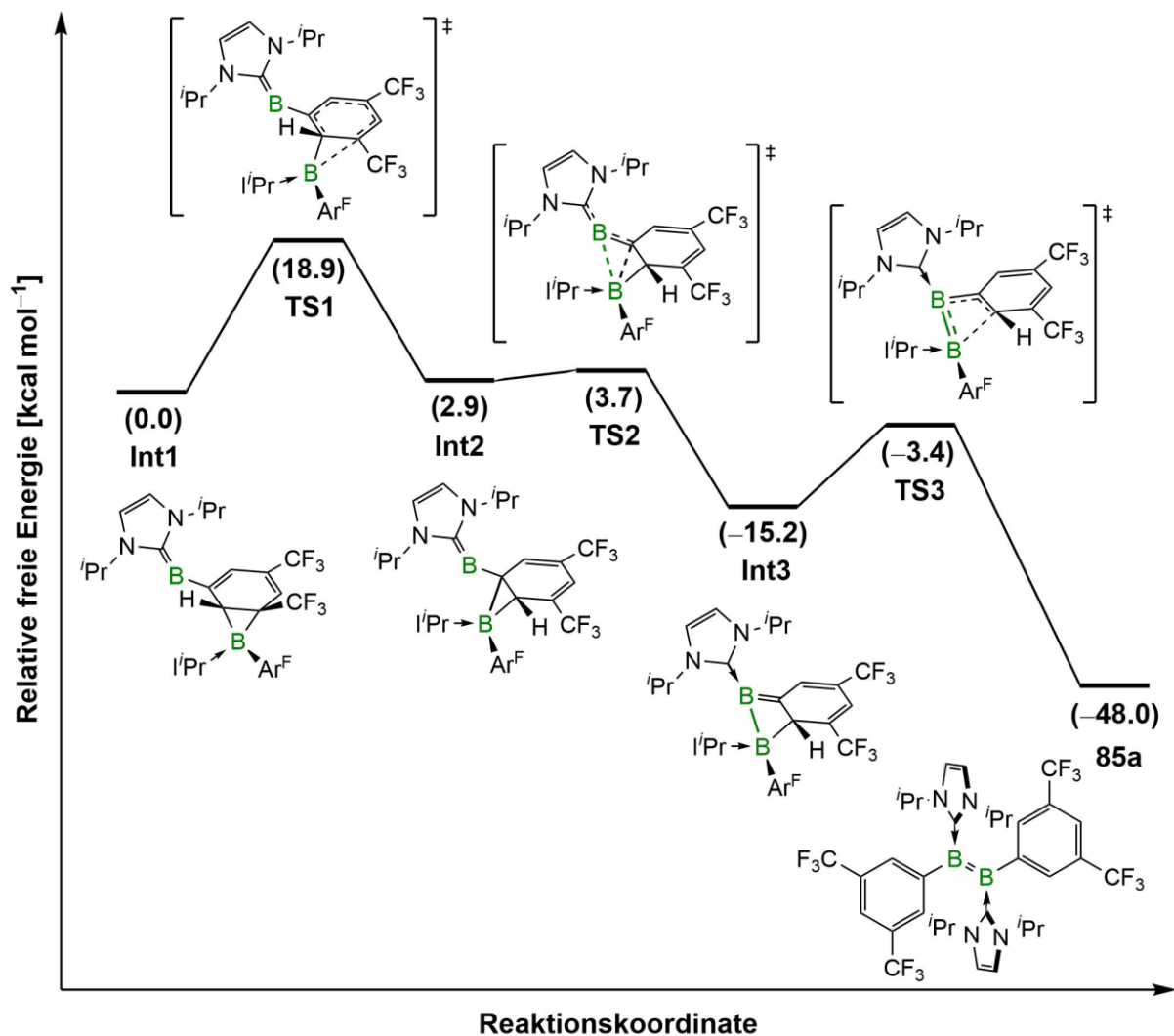


Abbildung 36: Mechanismus der Umlagerung des Borylen-Boriran-Intermediats **Int1** zum Diboren **85a**, berechnet auf dem M06-2X/6-311+G(2d,p)//M06-2X/6-31+G(d)-Niveau. Die freien Gibbs-Energien [kcal mol^{-1}] sind in den Klammern angegeben.

Das Cyclovoltammogramm des Diborens **85a** in THF zeigt eine reversible Oxidationswelle bei -0.61 V (vs. Fc/Fc^+), was auf eine mögliche chemische Oxidation von Verbindung **85** hindeutet. Basierend darauf wurde das Diboren **85a** mit dessen Vorstufe, dem

3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl(dibrom)boran-Addukt **83b** umgesetzt, um eine Komproportionierung zum Boriran **86** zu induzieren. Während die Mischung aus dem Diboren **85a** und zwei Äquivalenten des Addukts **83b** bei 80 °C in C₆D₆ keine Reaktion zeigte, konnte nach Bestrahlung unter UV-Licht nach drei Tagen bei Raumtemperatur eine vollständige Umsetzung des Diborens und die Bildung des Borirans **86** beobachtet werden. Neben zahlreichen Nebenprodukten (70%) ist im ¹H-NMR-Spektrum erneut ein Gemisch aus zwei Diastereomeren von **86a** / **86b** im Verhältnis 3:1 ersichtlich. Die Reduktion des Borirans **86** ist daher zumindest teilweise reversibel.

Mit der Darstellung und Isolierung des Borirans **86** konnte somit ein neuer Reaktionspfad für die reduktive Kupplung NHC-stabilsierter Aryl(dihalogen)borane zu den entsprechenden Diborenen gefunden werden. Durch die Verwendung unsubstituierter Aryl-Liganden in *ortho*-Position ist es gelungen, planare Diborene zu erhalten, wobei der elektronische Einfluss elektronenziehender Gruppen im Substitutionsmuster der Aryl-Reste für die Bildung der Diborene lediglich eine untergeordnete Rolle spielt.

2.2 Diboryldiborene – π -konjugierte B₄-Ketten

Wie bereits erwähnt, ermöglicht die π -Akzeptorfähigkeit des cAAC-Liganden im Dihydrodiboren **93** eine Delokalisierung der B–B-Elektronendichte in die freien p-Orbitale des Carben-Kohlenstoffatoms, woraus eine planare Struktur resultiert.^[141] Im Gegensatz zu den coplanaren Aryl- oder Heteroaryl-Systemen, in denen die p-Orbitale der Diboren-Einheit mit besetzten p-Orbitalen der Substituenten in Wechselwirkung treten, handelt es sich beim Dihydrodiboren **93** um ein konjugiertes 4-Zentren-2 π -Elektronensystem.^[136, 144, 149] Während 2-Zentren-2 π -Elektronensysteme (z. B. Alkene) seit langem gut untersucht sind, führt die Erweiterung des 2 π -Elektronensystems mit zusätzlichen unbesetzten π -Orbitalen zu einer Destabilisierung der resultierenden Moleküle, weswegen Verbindungen des Typs **93** selten und meist hochreaktiv sind. Beispielsweise wurden diverse Strategien für die Synthese von Cyclobutadien-Dikationen beschrieben, wenngleich ein struktureller Nachweis aufgrund deren Labilität allerdings nicht erbracht werden konnte.^[208] Indes war es möglich, die Festkörperstrukturen der neutralen Gruppe 13-Analoga, wie die der 1,3-Diborete und 1,2-Dialuminacyclobutene, aufzuklären, jedoch weisen beide Verbindungsklassen stark

verzernte Strukturen auf, was auf eine verminderte Delokalisierung und Aromatizität hindeutet.^[158, 209-212] Aufgrund der geringen Stabilität der cyclischen und formal aromatischen Systeme ist die Seltenheit acyclischer Vertreter von konjugierten 4-Zentren- 2π -Elektronensystemen nicht überraschend. Neben dem Dihydrodiboren **93** (A) sind lediglich zwei weitere Strukturmuster bekannt (Abbildung 37).

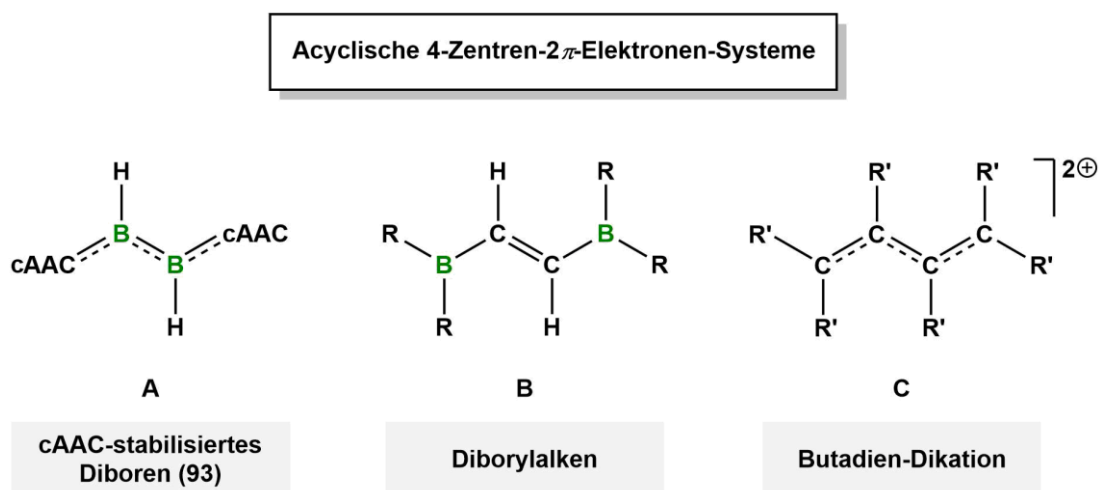


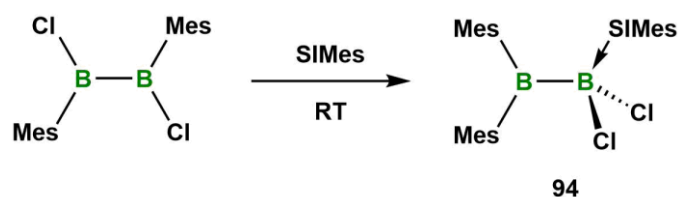
Abbildung 37: Acyclische 4-Zentren- 2π -Elektronen-Systeme.

Während in Diborylalkenen (**B**) nur ein einziges Beispiel die notwendige coplanare Anordnung der Boryl-Gruppen aufweist (*E*-CatBC(H)C(H)BCat), konnten Butadien-Dikationen (**C**) bis dato nicht isoliert und lediglich über die Zerfallsprodukte der Photoisomerisierung von Butadien nachgewiesen werden.^[213, 214]

Definitionsgemäß haben Ketten aus sp^2 -hybridisierten Boratomen durch deren leere p-Orbitale ein zusammenhängendes π -System, welches theoretisch teilweise oder komplett mit Elektronen befüllt werden kann. Beispiele für derartige Verbindungen könnten Bisboryl-substituierte Diborene darstellen, in denen die freien p-Orbitale der angrenzenden Boratome, analog zu **93**, eine Delokalisierung der Elektronendichte der Diboren-Einheit in die beiden Boryl-Gruppen ermöglichen. Die Synthese und die Charakterisierung solcher Verbindungen sollen im Folgenden herausgearbeitet werden.

2.2.1 Synthese geeigneter unsymmetrischer sp^2 – sp^3 -Diborane für die Darstellung entsprechender Diborene

Alle bisher vorgestellten Diborene wurden entweder über die reduktive Kupplung unterschiedlich substituierter Dihalogenmonoboran-Addukte oder durch die Reduktion zweifach-basenstabilisierter 1,2-Dihalogendiborane(4) dargestellt. Da für die Synthese von Bisboryl-substituierten Diborenen über letzteren Reaktionsweg bisher keine geeigneten Vorstufen realisiert werden konnten, bot die reduktive Kupplung von basenstabilisierten 1,1-Dihalogendiboranen eine vielversprechende Möglichkeit, entsprechende Diborene zu synthetisieren. Geeignete Beispiele solcher Diborane(5) der Form $R_2B-BX_2(NHC)$ konnten im Arbeitskreis *Braunschweig* zwischen 2011 und 2013 durch die Zugabe verschiedener sterisch anspruchsvoller Lewis-Basen zu 1,2-Dihalogendiboranen(4) dargestellt werden (Schema 45).^[215, 216]

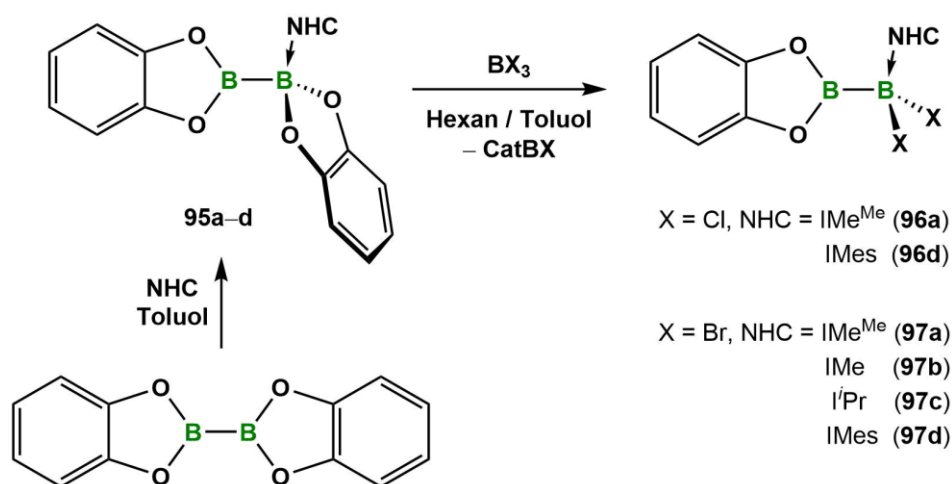


Schema 45: Lewis-Basen-induzierte anorganische Wagner-Meerwein-Umlagerung von 1,2-Dihalogendiboranen(4) zu unsymmetrischen basenstabilisierten 1,1-Dihalogendiboranen(4) am Beispiel von **94**.

Die Reduktion des NHC-stabilisierten 1,1-Dihalogendiborans **94** führte allerdings nicht zu dessen reduktiven Kupplung zum Diboren, sondern zu einer C–H-Aktivierung einer Methylgruppe des proximalen Mesityl-Restes.^[215] Da die sterische Stabilisierung durch die Mesitylgruppe für die Isolierung von 1,2-Dihalogendiboranen(4) entscheidend ist und keine kleineren Substituenten verwendet werden können, war die Synthese von Diboryldiborenen aufgrund fehlender geeigneter Vorstufen nicht möglich.

Die Zugabe starker Donorliganden zu Diboran(4)-Verbindungen rückte dabei jedoch nicht nur wegen der Synthese von basenstabilisierten 1,1-Dihalogendiboranen in den Fokus der Organoborchemie, vielmehr führt die Adduktbildung zu sp^2 – sp^3 -Diboranen, welche ein nukleophiles Borzentrum aufweisen.^[217, 218] Auch kommerziell leicht verfügbare Diborane(4),

wie Bis(pinacolato)diboran(4) (B_2Pin_2), zeigen nach Adduktbildung mit *N*-heterocyclischen Carbenen die Fähigkeit, unter milden Bedingungen B–C-Bindungen nukleophil zu knüpfen.^[219] *Ingleton, Radius und Marder* gelang 2015 die Darstellung eines sp^2 – sp^3 -Diborans durch die Adduktbildung von Bis(catecholato)diboran (B_2Cat_2) mit dem sterisch relativ wenig anspruchsvollen und stark σ -donierenden NHC 1,2,3,4-Tetramethylimidazol-2-yliden (IMe^{Me}) (**95a**).^[220] Wie in Kapitel 2.1.1 gezeigt, konnte in Kooperation mit der Arbeitsgruppe um *Ingleton* eine Methode erarbeitet werden, um den Catechol-Substituenten durch Halogenide zu substituieren. Auf Basis dieser Arbeiten stellen NHC-Addukte von B_2Cat_2 vielversprechende Substrate für ihre weitere Funktionalisierung dar, wodurch neue NHC-stabilisierte 1,1-Dihalogendiborane generiert werden können. Hierzu wurde $B_2Cat_2(IMe^{Me})$ (**95a**) mit einem Äquivalent BCl_3 bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ in einem Hexan/Toluol-Gemisch umgesetzt (Schema 46).



Schema 46: Synthese der NHC-Addukte des Bis(catecholato)diborans (**95a–d**) sowie deren Halogenid-Austauschprodukte **96a,d** und **97a–d**.

Das 1,1-Dihalogendiboran(5) **96a** kann als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 95% isoliert werden. Das $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei $\delta = 36.4$ und -6.2 ppm. Während sich die Resonanz des sp^2 -hybridisierten Boratoms im Vergleich zu dessen Vorstufe nur geringfügig ändert (**95a**: $\delta = 38.6, 7.1$ ppm), verschiebt sich das Signal des vierfach gebundenen Boratoms deutlich ins Hochfeld, was auf einen selektiven Catechol/Chlorid-Austausch am sp^3 -Boratom hindeutet. Die Koordination der sterisch anspruchsvolleren Lewis-Base IMes hat auf die Verschiebungen im $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum dabei kaum Einfluss (**96d**: $\delta = 36.3, -6.3$ ppm).

Durch die Verwendung weiterer *N*-heterocyclischer Carbene (IMe, I^tPr) konnte dieses Reaktionsmuster auf die Synthese weiterer sp^2 - sp^3 -Diborane entsprechend erweitert werden. Die anschließende Substitution des Catecholrestes der Diboran(5)-Verbindungen **95a–d** wurde zudem ebenfalls mit BBr_3 durchgeführt, wobei die bromierten sp^2 - sp^3 -Diborane **97a–d** in sehr guten Ausbeuten (82%–99%) erhalten werden konnten. Die $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-spektroskopischen Daten der Diborane **95b–d** (**95b**: $\delta = 37.1, 6.8$; **95c**: $\delta = 37.6, 7.4$; **95d**: $\delta = 35.2, 5.9$ ppm) entsprechen denen von **95a**. Die Resonanzen der sp^2 -hybridisierten Boratome der Dibromdiborane **97a–d** (**97a**: $\delta = 36.3, -13.7$; **97b**: $\delta = 36.5, -14.7$; **97c**: $\delta = 36.0, -14.0$; **97d**: $\delta = 35.3, -14.7$ ppm) stimmen mit denen der 1,1-Dichlordiboran(5)-Verbindungen **96a,d** ebenfalls überein, wohingegen die Signale der vierfach koordinierten Borzentren aufgrund der elektronisch stärker abschirmenden Bromatome zu deutlich höherem Feld verschoben sind. Der selektive Austausch des Catechol-Substituenten durch die jeweiligen Halogenide konnte durch die kristallographisch bestimmten Festkörperstrukturen von **97a–c** bestätigt werden (Abbildung 38).

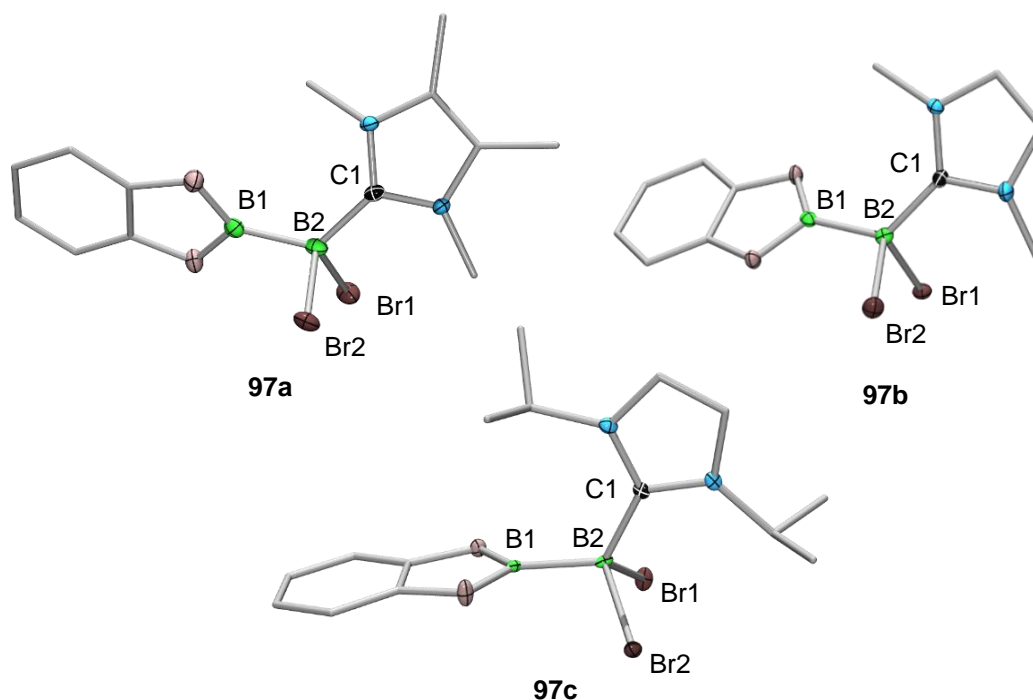


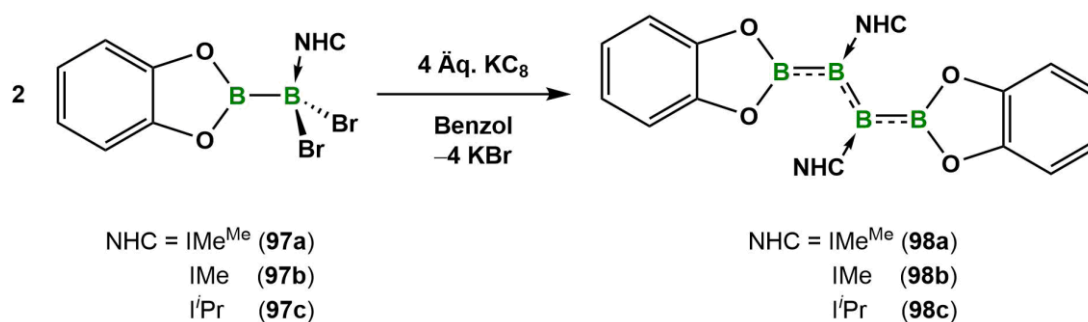
Abbildung 38: Molekülstrukturen der Verbindungen **97a–c** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] in **97a**: B1–B2 1.681(5), B2–C1 1.601(4), in **97b**: B1–B2 1.699(4), B2–C1 1.594(3), in **97c**: B1–B2 1.782(5), B2–C1 1.616(4).

2.2.2 Synthese von Bisboryl-substituierten Diborenen

Die 1,1-Dihalogenocatecholdiboran-Addukte **96a** und **97a–c** stellen vielversprechende Vorstufen für deren Reduktion dar. Während die Reduktion analoger Systeme bislang lediglich unter C–H-Aktivierung zu Diboran(5)-Verbindungen mit verbrückenden organischen Gruppen und Hydriden führte, kann dieser Reaktionspfad in **96a** und **97a–c** durch die Abwesenheit sterisch anspruchsvoller Reste am sp^2 -Boratom vermieden werden.^[215, 221]

Bei der Umsetzung des 1,1-Dichlorocatecholdiboran-Addukts **96a** mit vier Äquivalenten KC_8 in Benzol lässt sich nach einigen Stunden bei Raumtemperatur eine Rotfärbung der Reaktionslösung beobachten. Das $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum des filtrierten Ansatzes zeigt zwar die vollständige Umsetzung des Edukts, allerdings kann die Bildung einer neuen borhaltigen Spezies nicht beobachtet werden.

Im Gegensatz dazu führt die Reduktion der bromierten Vertreter **97a–c** unter den gleichen Reaktionsbedingungen zu intensiv gelb gefärbten Reaktionsmischungen, deren $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektren zwei breite Singulett aufweisen (**98a**: $\delta = 43.5, 27.1$; **98b**: $\delta = 41.9, 27.5$; **98c**: $\delta = 42.1, 27.2$ ppm, Schema 47).



Schema 47: Darstellung der Diboryldiborene **98a–c**.

Die hochfeldverschobenen Signale können dabei den Borkernen der zentralen Diboren-Einheit zugeordnet werden, wobei diese im Vergleich zu bekannten NHC-stabilisierten Diborenen leicht zu niedrigerem Feld verschoben sind.^[124, 127, 149] Außerdem ist die Reduktion der 1,1-Dibromocatecholdiboran-Addukte **97a–c** mit einer Tieffeldverschiebung der $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Signale der BCat-Gruppen verbunden, was auf eine Verringerung der Elektronendichte an den beiden Borylzentren hindeutet. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels

können orange (**98a**) oder leuchtend gelbe Feststoffe (**98b,c**) in mäßigen bis guten Ausbeuten (26–76%) isoliert werden. Aufgrund des Reduktionsprozesses können in den NMR-Spektren zudem geringe Mengen von nicht identifizierbaren Nebenprodukten detektiert werden, welche auch nach zahlreichen Kristallisationsversuchen nicht entfernt werden konnten. Obwohl die längere Lagerung von **98a–c** in Lösung zu ihrer Zersetzung führt, wurden geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse aller drei Verbindungen durch langsames Abdampfen gesättigter Benzol-Lösungen erhalten (Abbildung 39).

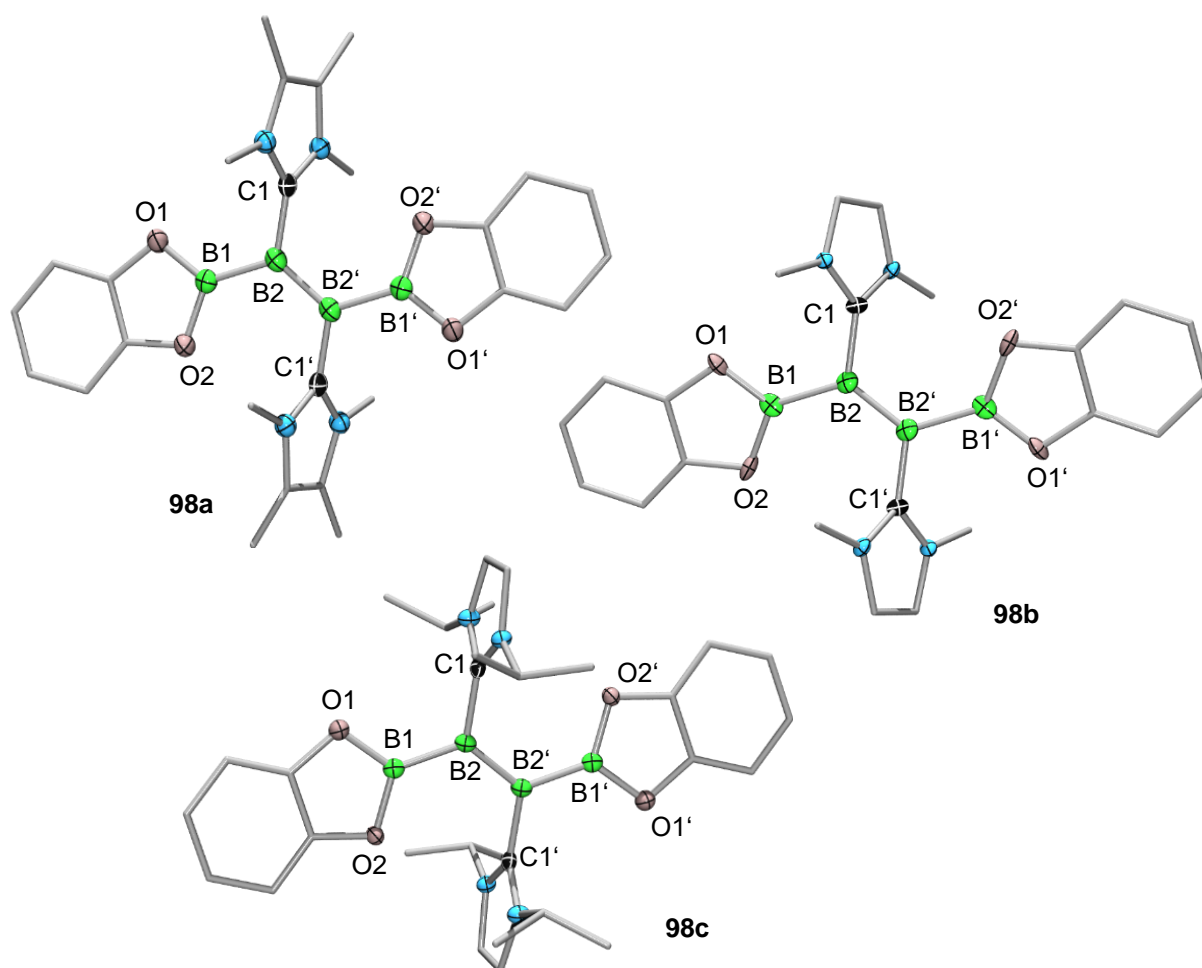


Abbildung 39: Molekülstrukturen der Verbindungen **98a–c** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **98a**: B1–B2 1.658(3), B2–B2' 1.582(4), B2–C1 1.579(3), (CBB/OBO-Ebenen) 7.0, in **98b**: B1–B2 1.676(6), B2–B2' 1.592(9), B2–C1 1.600(6), (CBB/OBO-Ebenen) 13.9, in **98c**: B1–B2 1.645(3), B2–B2' 1.596(4), B2–C1 1.582(2), (CBB/OBO-Ebenen) 10.5.

Die Strukturen von **98a–c** im Festkörper bestätigen die erfolgreiche reduktive Kupplung zweier Diborane(5) zu coplanaren B₄-Ketten mit einer zentralen Diboren-Einheit. Die C1–B2–B2'- und O1–B1–O2-Ebenen sind nur geringfügig zueinander verkippt (**98a**: 7.0°, **98b**: 13.9°, **98c**: 10.5°), was die Planarität des Systems widerspiegelt. Die Diborene zeigen kurze zentrale B–B-Bindungsabstände (**98a**: 1.582(4) Å, **98b**: 1.592(9) Å, **98c**: 1.596(4) Å) und leicht verlängerte äußere B–B-Bindungen (**98a**: 1.658(3) Å, **98b**: 1.676(6) Å, **98c**: 1.645(3) Å), wobei die Bindungslängen der B–B-Doppelbindungseinheiten, im Rahmen der experimentellen Genauigkeit, identisch zu denen anderer zweifach NHC-stabilsierter Diborene sind.^[146] Die äußeren B–B-Bindungen weisen im Vergleich zu den entsprechenden Vorstufen **97a–c** leicht verkürzte Bindungsabstände auf (**97a**: 1.681(5) Å, **97b**: 1.699(4) Å, **97c**: 1.778(4) Å), wohingegen die Bindungslängen der B–B-Doppelbindungen in **98a–c** signifikant kürzer sind, als die des zweifach cAAC-stabilisierten Dihydrodiborens (**93**), welches eine erhebliche Delokalisierung über die B₂C₂-Einheit aufweist (1.681(5) Å).^[141]

Um das Ausmaß der Delokalisierung von B–B- π -Elektronendichte in die beiden π -aciden Boryl-Gruppen zu quantifizieren, wurden in Kooperation mit *Dr. Alfredo Vargas* Rechnungen nach der Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie (DFT) an den Diboryldiborenen **98a–c** auf dem OLYP/TZ2P-Niveau durchgeführt. Die Mayer-Bindungsordnungen (MBOs) der zentralen B–B-Doppelbindungen in **98a–c** (**98a**: 1.480, **98b**: 1.477, **98c**: 1.479) liegen zwischen denen der *iso*Propyl- und 2-Thienyl-substituierten Diborene [B₂ⁱPr₂(ⁱPr)₂] (**43**, 1.632) bzw. [B₂(2-C₄H₃S)₂(ⁱPr)₂] (**72b**, 1.424). Deutliche Unterschiede zwischen **98a–c** und den nicht boryl-substituierten Diborensystemen **43** und **72b** können hingegen in den berechneten Hirshfeld-Ladungen an den Boratomen der Diboren-Einheit festgemacht werden (**98a**: –0.173, **98b**: –0.172, **98c**: –0.169; **43**: –0.124, **72b**: 0.116), wobei die deutlich größere negative Ladung an den Boratomen der Diboryldiborene den besseren σ -Donoreigenschaften der Boryl-Substituenten zugeschrieben werden kann.

Ein eindeutiger Beleg für die Konjugation von π -Elektronen entlang der gesamten B₄-Kette sind die berechneten Bindungsordnungen für die äußeren B–B-Bindungen (**98a**: 1.141, **98b**: 1.128, **98c**: 1.114), welche auf einen partiellen Mehrfachbindungscharakter zwischen den Boryl- und der Diboren-Einheiten hinweisen. Die Delokalisierung von π -Elektronendichte über alle vier Borzentren wird zudem durch die berechnete B–B-Bindungsordnung im B₂Cat₂ verdeutlicht (1.0789), welche niedriger ausfällt als die der äußeren B–B-Bindungen in **98a–c**.

Weitere Hinweise für ein delokalisiertes B_4 - π -System können bei der Betrachtung der berechneten Energien der zu **98b** isomeren Verbindungen gefunden werden, in denen eine oder beide BCat-Gruppen aus der Diboren-Ebene gedreht sind. Das Verdrehen eines Catecholboryl-Substituenten um 90° erfordert eine Energie von $4.34 \text{ kcal mol}^{-1}$, während die senkrechte Anordnung beider Boryl-Reste etwa $10.80 \text{ kcal mol}^{-1}$ benötigt. Die energetischen Unterschiede zwischen der planaren, konjugierten und der nicht-planaren, nicht-konjugierten B_4 -Einheit unterstreicht die Fähigkeit der beiden π -aciden Boryl-Gruppen Elektronendichte aus der B–B-Doppelbindung aufzunehmen und so eine Konjugation der π -Elektronen über alle vier Borzentren zu ermöglichen. Auch die berechneten HOMO-Niveaus der Diboryldiborene **98a–c** belegen ein delokalisiertes 2π -Elektronen-System entlang der gesamten B_4 -Kette, wobei die Energien dieser Orbitale deutlich tiefer liegen als die der NHC-stabilisierten Heteroaryl- (**72b**) und Alkyldiborene (**43**, Abbildung 40).

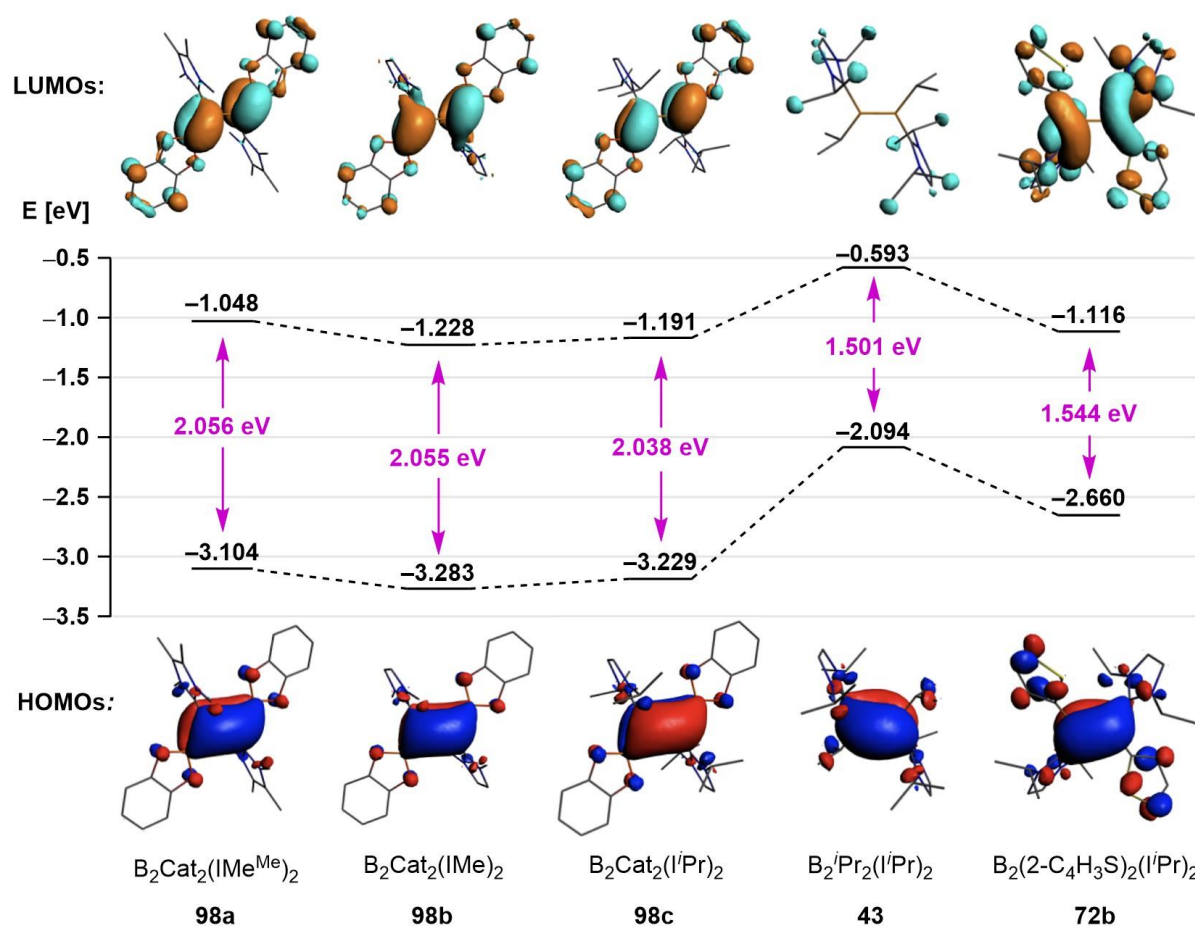


Abbildung 40: Darstellung der Grenzorbitale der Diboryldiborene **98a–c** im Vergleich zu den Diborenen **43** und **72b** mit den entsprechenden Orbitalenergien und HOMO-LUMO-Abständen.

Die daraus resultierenden größeren HOMO-LUMO-Abstände spiegeln sich ebenfalls im UV/Vis-Spektrum von **98c** wider, in dem, übereinstimmend mit der leuchtend gelben Farbe der Verbindung, ein Absorptionssmaximum bei $\lambda_{\max} = 435$ nm beobachtet werden kann (Abbildung 41).

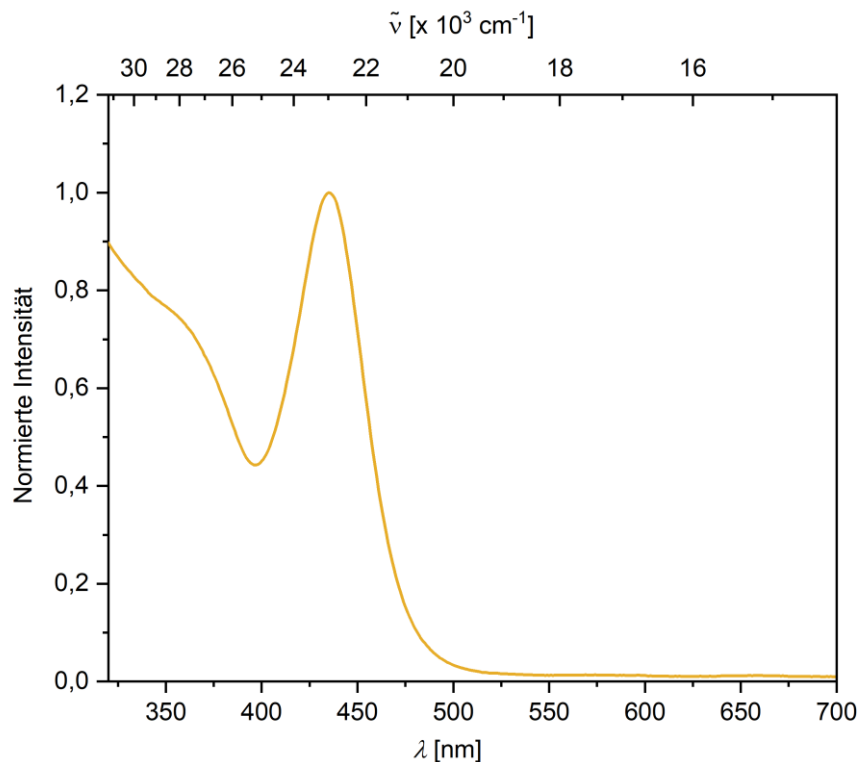
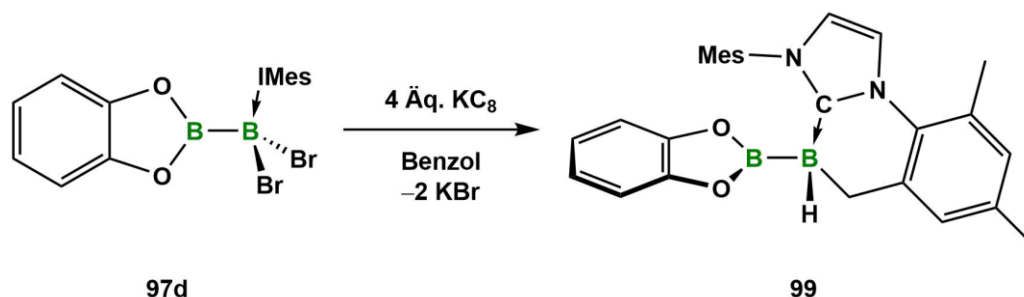


Abbildung 41: UV/Vis-Absorptionsspektrum des Diboryldiborens **98c**, aufgenommen in Benzol ($c = 7,12 \cdot 10^{-5}$ M).

Die geringen HOMO-Energien der Bisboryl-substituierten Diborene können ebenfalls elektrochemisch nachvollzogen werden. Das Cyclovoltammogramm von **98b** zeigt eine irreversible Oxidationswelle bei $-0,95$ V und ist daher verglichen zu anderen NHC-stabilisierten Diborenen, z. B. **43** ($-1,95$ V) und $[\text{B}_2\text{Dur}_2(\text{IME})_2]$ (**31**, $-1,55$ V) deutlich schwerer zu oxidieren (referenziert auf das Fc/Fc^+ -Paar). Obwohl Boryl-Reste zu den stärksten bekannten σ -Donoren gehören und deshalb eine Destabilisierung der HOMO-Niveaus, ähnlich zu **43**, zu erwarten wäre, sind die HOMOs der Diboryldiborene **98a–c** stattdessen energetisch stark stabilisiert. Dies ist womöglich auf den π -Elektronenschub der Diboren-Einheit in die beiden BCat-Substituenten zurückzuführen, welcher die σ -donierende Wirkung der Boryl-Gruppen kompensiert.

Erwartungsgemäß führt die Reduktion des IMes-stabilisierten 1,1-Dibromcatecholdiborans **97d** mit vier Äquivalenten KC_8 in Benzol zu einer C–H-Aktivierung der proximalen Methylgruppe des Mesityl-Restes (Schema 48).



Schema 48: Darstellung des C–H-Aktivierungsprodukts **99**.

Das Ausbleiben einer intensiv gefärbten Reaktionslösung sowie ein Dublett im Hochfeld- bei $\delta = -33.0$ ppm (d, $^1J_{\text{B,H}} = 73$ Hz) und ein breites Singulett im Tieffeld-Bereich bei $\delta = 42.1$ ppm im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sprechen gegen die Bildung eines Diboryldiborens. Im Vergleich zum 1,1-Dibromcatecholdiboran(5) **97d** ($\delta = 35.3, -14.7$ ppm) ergibt sich somit eine deutliche Tieffeldverschiebung des letzteren Signals und eine erhebliche Hochfeldverschiebung des sp^3 -hybridisierten Boratoms. Die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Daten unterscheiden sich zudem deutlich von den eingangs bereits erwähnten C–H-Aktivierungsprodukten, welche eine B–B-Einheit und verbrückende Hydride aufweisen ($\delta = 53.1, 1.5$ und $\delta = 55.8, 2.6$ ppm).^[215, 221] Aus einer gesättigten Benzol-Lösung konnten geeignete Einkristalle für die röntgenstrukturanalytische Untersuchung gewonnen werden (Abbildung 42).

Die Festkörperstruktur von **99** bestätigt die C–H-Aktivierung und die Gegenwart einer unverbrückten B–B-Einheit. Der Bindungsabstand der Borzentren ($1.691(6)$ Å) liegt im Bereich der 1,1-Dibromcatecholdiboran-Addukte **97a–b** (**97a**: $1.681(5)$ Å, **97b**: $1.699(4)$ Å) und ist demzufolge im Vergleich zu den äußeren B–B-Bindungen der Diboryldiborene **98a–c** etwas verlängert (**98a**: $1.658(3)$ Å, **98b**: $1.676(6)$ Å, **98c**: $1.645(3)$ Å).

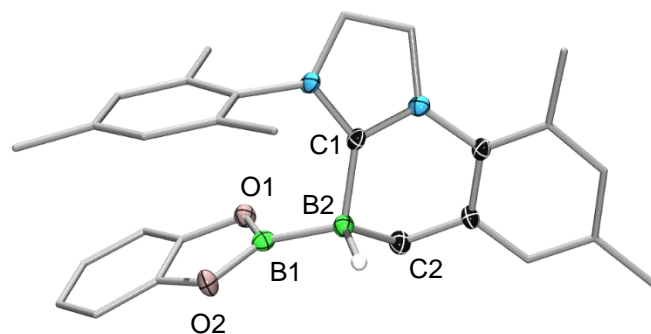
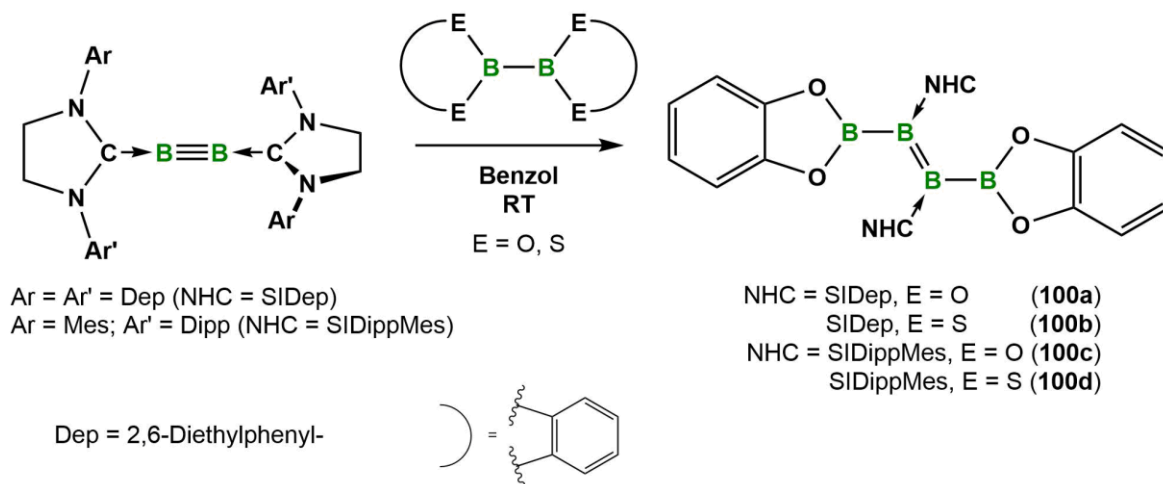


Abbildung 42: Molekülstruktur der Verbindung **99** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ausgewählte Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: B1–B2 1.691(6), B2–C1 1.591(5), B2–C2 1.638(5).

Aufgrund synthetischer Schwierigkeiten bei der Darstellung von Verbindungen mit einer kettenförmigen Anordnung von mindestens vier sp^2 -hybridisierten Boratomen, sind nur wenige Beispiele solcher Systeme bekannt, wobei das *cyclo*-Hexaboran $B_6(NMe)_2_6$ die längste Kette beinhaltet.^[222] Da diese Verbindungen allerdings durch starke π -Donoren substituiert sind, zeigen keine jener Vertreter delokalisierte Elektronen im π -System und weisen somit keinen Mehrfachbindungscharakter auf.^[115, 146, 222-225] Durch die Darstellung der Diboryldiborene konnte die Vielfalt der seltenen 4-Zentren- 2π -Elektronen-Systeme erweitert und erstmals Struktur motive generiert werden, die eine Delokalisierung von π -Elektronen über eine nur aus Boratomen bestehende Kette aufweisen.

Die dabei verwendeten NHCs können durch ihren geringen sterischen Anspruch zwar die reduktive Homokupplung der eingesetzten 1,1-Dibromcatecholdiboran-Addukte **97a–c** ermöglichen, die Bildung von nicht abtrennbaren Nebenprodukten während des Reduktionsschritts allerdings nicht verhindern. Die eingeschränkte Stabilität der Diborene **98a–c** in Lösung ist vermutlich ebenfalls auf die geringe sterische Abschirmung des Diboren-Kerns zurückzuführen. Der Versuch die Diboren-Einheit durch den Einsatz sterisch anspruchsvoller Lewis-Basen zu stabilisieren führte lediglich zum C–H-Aktivierungsprodukt **99**. Auch die Variation des Catechol-Substituenten durch Pinacol-, Perchlorocatechol- und Thiocatechol-Reste führte aufgrund nicht realisierbarer Vorstufen zu keinen weiteren, stabilen Diboryldiborenen. Die Versuche, die sp^2 -hybridisierten Boratome in **98a–c** durch den Einsatz von Lewis Basen oder Alkoholaten zu quaternisieren, führten zur Zersetzung der Diborene.

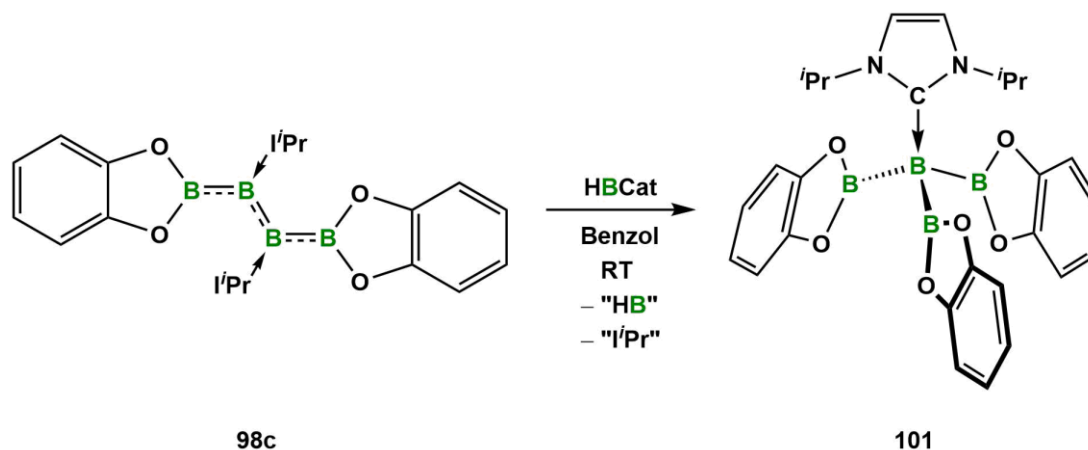
Im Zuge der Reaktivitätsstudien zu Diborinen konnten im Arbeitskreis *Braunschweig* in darauffolgenden Arbeiten, durch die Diborierung der B–B-Dreifachbindung mit Diboranen(4), analoge Systeme mit unterschiedlichen Boryl-Gruppen und sterisch anspruchsvollen NHCs dargestellt werden (Schema 49).^[226]



Schema 49: Katalysator-freie Diborierung von Diborinen zu den Diboryldiborenen **100a–d**.

Durch die Koordination sterisch anspruchsvoller *N*-heterocyclischer Carbene war es möglich, die Stabilität der B₄-Diborene zwar deutlich zu steigern, allerdings kommt es aufgrund der sterischen Spannung innerhalb der Moleküle zu einer Verdrehung der Boryl-Gruppen aus der Diboren-Ebene und somit zu einer Unterbindung der Konjugation von π -Elektronendichte aus der Diboren-Einheit in die Boryl-Substituenten. Einzig Verbindung **100a** weist ebenfalls eine coplanare Anordnung der BCat-Gruppen auf.^[226]

Die Diborierung von Diborinen oder Diborenen stellt dabei ebenso wie die Hydroborierung eine erprobte Methode dar, um unter milden Bedingungen und ohne den Einsatz von Katalysatoren elektronenpräzise B–B-Bindungen zu knüpfen.^[136, 157, 226] Während die Hydroborierung der Thienyl-substituierten Diborene **46** und **50** zur Ausbildung einer B₃-Einheit führt, könnte eine analoge Reaktion der Diboryldiborene **98a–c** in verzweigten borhaltigen Ketten aus fünf Boratomen resultieren. Für die Realisierung solcher verzweigten *iso*Pentan-Analoga wurde das Bisboryl-substituierte Diboren **98c** mit einem Äquivalent HBCat umgesetzt (Schema 50).



Schema 50: Umsetzung des Diboryldiborens **98c** mit HBCat.

Entsprechend der Hydroborierung der Diborene **46** und **50** führt die Zugabe von äquimolaren Mengen Catecholboran zu dem Diboryldiboren **98c** zu einer gelben Reaktionslösung. Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigt ein sehr breites Singulett bei $\delta = 45.5$ ppm sowie weitere Signale bei $\delta = 22.2, 7.1, -35.7, -37.0$ und -41.6 ppm. Das Signal im Tieffeld entspricht dabei den beobachteten chemischen Verschiebungen der Boryl-Gruppen in den Hydroborierungsprodukten **51** und **52** (**51**: $\delta = 43.3$, **52**: $\delta = 44.2$ ppm), was auf die erfolgreiche Addition des Catecholborans an die B–B-Doppelbindungseinheit des Diboryldiborens **98c** hinweist. Die Signale bei $\delta = -35.7, -37.8$ und -41.6 ppm sind hingegen im Vergleich zu **51** und **52** (**51**: $\delta = -22.6$ (d), **52**: $\delta = -24.0$ (d) ppm) signifikant hochfeldverschoben. Die zahlreichen Signale im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigen die geringe Selektivität der Umsetzung, wobei die Abwesenheit zu erwartender klarer Dubletts im Hochfeld-Bereich des Spektrums gegen die Bildung einer B–H-Funktionalität spricht. Die Versuche, einen analysenreinen, kristallinen Feststoff zu isolieren, endeten in allen Fällen in öligen Rückständen, ohne eine erfolgreiche Auftrennung des Produktgemisches. Dennoch konnte ein Einkristall erhalten werden, der röntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnte (Abbildung 43).

Die Festkörperstruktur kann die Bildung einer verzweigten Kette aus fünf Borzentren nicht bestätigen. Stattdessen stellt die erhaltene Struktur ein NHC-stabilisiertes Trisborylboran dar, welches formal unter Abspaltung einer BH-Einheit und einem Carben aus den eingesetzten Edukten hervorgeht.

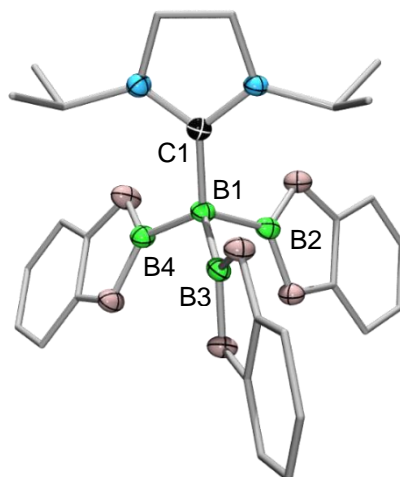


Abbildung 43: Molekülstruktur der Verbindung **101** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: B1–C1 1.601(2), B1–B2 1.699(3), B1–B3 1.671(2), B1–B4 1.692(2).

Sowohl die B–C- (B1–C1 1.601(2) Å) als auch die B–B-Bindungslängen (B1–B2 1.699(3), B1–B3 1.671(2), B1–B4 1.692(2) Å) liegen im Bereich der entsprechenden Bindungsabstände in den NHC-stabilisierten 1,1-Dibromcatecholdiboranen **97a,b** (**97a**: B1–B2 1.681(5), B2–C1 1.601(4), **97b**: B1–B2 1.699(4), B2–C1 1.594(3) Å). Parallel zu diesen Arbeiten konnten strukturell ähnliche Verbindungen durch die Diborierung von Diborenen ebenfalls erhalten werden. Die B–B-Bindungslängen dieser Systeme entsprechen dabei denen in **101**.^[157] Da die Kristallisation dieser Spezies nicht reproduziert und kein analysenreines Produkt isoliert werden konnte, war eine verlässliche Zuordnung der erhaltenen Signale im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zum NHC-stabilisierten Trisborylboran **101** nicht möglich.

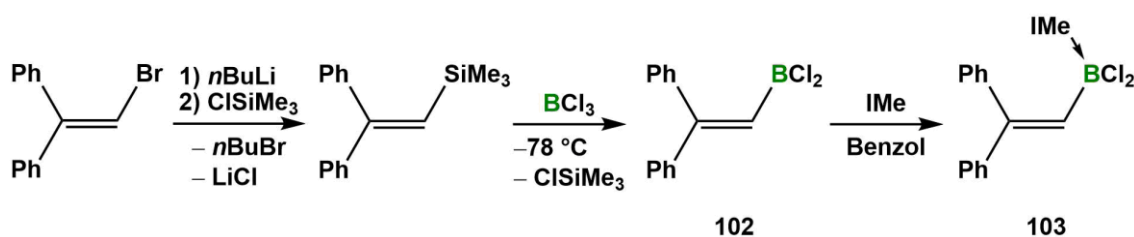
2.3 Synthese und Reaktivität von Diborenen mit vinylogenen Substituenten

Aufgrund ihrer einzigartigen elektronischen, photophysikalischen und pharmakologischen Eigenschaften haben Bor-dotierte Moleküle an Bedeutung gewonnen.^[22-25, 181-184, 187-190] Während sich borhaltige aromatische Systeme bereits in vielen dieser Anwendungsgebiete etabliert haben, sind entsprechende lineare, konjugierte Strukturen selten. Die Bisboryl-substituierten Diborene **98a–c** sind geeignete Beispiele für derartige Verbindungen, wobei die Konjugation von Elektronendichte der Diboren-Einheit entlang einer linearen B₄-Kette dort zum ersten Mal beobachtet werden konnte. Während dies für Diborene eine Besonderheit darstellt, verdanken ihre isoelektronischen Analoga, die Alkene, der Konjugation von π -Elektronen ihre intrinsische Stabilität. Sowohl in Naturprodukten und biologisch relevanten Verbindungen, als auch in der Materialsynthese und der Organischen Chemie sind konjugierte Tri-, Oligo- und Polyene von großer Bedeutung.^[91, 171-178] Durch die Substitution der Kohlenstoffatome durch elektronektivere Elemente, wie beispielsweise Stickstoff und Sauerstoff, können darüber hinaus polare konjugierte Systeme aufgebaut werden, die in vielen synthetisch wichtigen Reaktionen (z. B. Michael-Additionen und Hetero-Diels-Alder-Reaktionen) zum Einsatz kommen.^[227-230] Im Gegensatz dazu ist die Chemie der Hetero-Di- oder -Triene, in welchen die Kohlenstoffatome durch elektropositive Elemente substituiert sind, nahezu unerforscht. Die Beispiele der Diboryldiborene zeigen, dass das Einbringen von Diboren-Einheiten in lineare, konjugierte π -Systeme generell möglich ist, weshalb die Integration von B–B-Doppelbindungen in Triene ein synthetisch wertvolles Ziel darstellt. Verglichen zu den B₄-Diborenen hätte dies eine Erweiterung des linearen, konjugierten π -Systems zur Folge, wobei nach den isoelektronischen Analoga der Butadien-Dikationen ebenfalls isoelektronische Verbindungen der 1,3,5-Triene realisiert werden würden. Entsprechende Strukturen stellen 1,2-Divinyl-substituierte Diborene dar, für deren Synthese geeignete Dihalogen(vinyl)boran-Addukte benötigt werden.

2.3.1 Darstellung von Vinyl-substituierten Dibromboran-Addukten

Erste Versuche zur Synthese Bisvinyl-substituierter Diborene wurden bereits im Jahr 2016 im Arbeitskreis *Braunschweig* unternommen.^[231] Obwohl Vinylborane zahlreich in der Literatur zu finden sind und in wichtigen Synthesen, wie der Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung,

angewendet werden, ist die Darstellung der erforderlichen Dihalogen(vinyl)borane aufwendig und mit der Bildung zahlreicher unerwünschter Nebenprodukte verbunden.^[231, 232] *Dr. Stefan Ullrich* gelang im Rahmen seiner Dissertationsarbeit die Synthese eines Dichlor(vinyl)borans, ausgehend von der Bromierung des 1,1-Diphenylethens zum 1-Brom-2,2-Diphenylethen und anschließender Silylierung und Borylierung. Nach der Adduktbildung des Dichlor(vinyl)borans **102** mit *Ime* konnte ein Vinyl-substituiertes Dichlorboran-Addukt (**103**) erhalten werden (Schema 51).^[231]



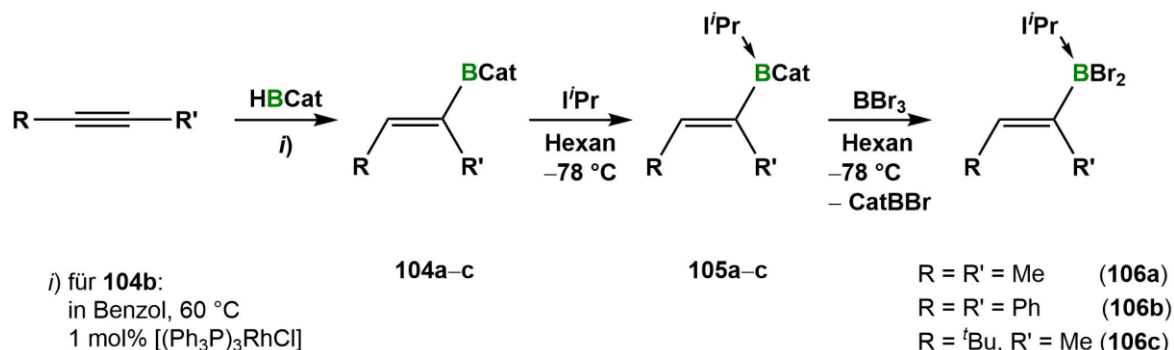
Schema 51: Darstellung des Dichlor(vinyl)boran-Addukts **103** nach *Dr. Stefan Ullrich*.

Die Reduktion des Dichlor(vinyl)boran-Addukts **103** mit einem Überschuss KC_8 in Benzol resultierte in einer sofortigen Türkis-Färbung der Reaktionslösung sowie der Bildung einer neuen Spezies mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 29.4$ ppm im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Zwar deuten sowohl die intensive Farbigkeit als auch die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten auf die Bildung eines Diborens hin, allerdings zersetzte sich das Produkt innerhalb kürzester Zeit, wobei ein Dublett bei $\delta = -19.2$ ppm ($^1J_{\text{B,H}} = 86$ Hz) im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum detektiert werden konnte, was auf eine B–H-Bindung hindeutet. Aufgrund dieser Beobachtung liegt die Vermutung nahe, dass das in α -Position gebundene Proton für die Zersetzung des vermeintlich entstandenen Diborens verantwortlich ist. Versuche, in α -Position substituierte Dihalogen(vinyl)boran-Addukte darzustellen, gelangen mit den bis dato gängigen Synthesemethoden nicht, weshalb die Synthese von Diborenen mit vinylogenen Resten nicht realisiert werden konnte.^[231]

Die Vorarbeiten von *Dr. Stefan Ullrich* zeigen, dass Dihalogen(vinyl)boran-Addukte mit α -gebundenen Protonen für die Synthese entsprechender Diborene nicht geeignet sind. Im Hinblick auf die Darstellung planarer, Vinyl-substituierter Diboren-Systeme ist hingegen ein geringer sterischer Anspruch in α -Position, wie bei der Synthese des 1,2-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)diborens (**85a**) gezeigt, elementar. Der in dieser Arbeit dargelegte

Einfluss sterischer Faktoren auf die Planarität in Diborenen, sowie die von *Dr. Stefan Ullrich* erhaltenen Befunde beschränken die Auswahl geeigneter Vorstufen auf Vinyl-Einheiten, deren sterischer Anspruch in α -Position maximal der einer Methyl- oder Phenyl-Gruppe entspricht.

Wie in den vorherigen Kapiteln zu Diboryldiborenen und planaren Diaryldiborenen beschrieben (Kapitel 2.1.1 und 2.2.1), zeichnet sich der Catechol-Brom-Austausch mit BBr_3 durch eine große Substrat-Vielfalt aus und lässt sich auch an empfindlichen Verbindungen, wie NHC-stabilisierten Diboranen(4), anwenden. Dies erlaubt die Synthese von Dihalogenboran-Addukten, welche über die entsprechenden basenfreien Dihalogenborane nur schwer oder überhaupt nicht zugänglich sind. Mit der Hydroborierung interner Alkine, welche in den 1950er Jahren von *Brown* und Mitarbeitern entdeckt wurde, können Vinylborane synthetisiert werden, welche ein geeignetes Substitutionsmuster für ihre anschließende Funktionalisierung und Reduktion aufweisen.^[150] Analog literaturbekannter Synthesevorschriften wurden 2-Butin, Diphenylacetylen und 4,4-Dimethyl-2-Pentin mit Catecholboran hydroboriert.^[233, 234] Die Vinylborane **104a–c** wurden anschließend mit $i\text{Pr}$ umgesetzt und die entstehenden Addukte **105a–c** dem Catechol-Brom-Austausch mit BBr_3 unterzogen (Schema 52).



Schema 52: Darstellung der Dibrom(vinyl)boran-Addukte **106a–c** ausgehend von der Hydroborierung interner Alkine mit HBCat.

Die Hydroborierung der jeweiligen Alkine liefert die Vinylborane **104a,c** in guten Ausbeuten (63-87%), wobei das Vinylboran **104b** ohne destillative Aufreinigung *in situ* mit dem *N*-heterocyclischen Carben $i\text{Pr}$ umgesetzt wurde. Die Signale im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Vinylborane liegen dabei im erwarteten Bereich Catechol-substituierter Borane ($\delta = 31.9$ (**104a**), 32.7 (**104b**), 32.6 ppm (**104c**)). Die Zugabe von $i\text{Pr}$ führt anschließend zur Fällung

hellgelber Feststoffe und zu einer erwartungsgemäßen Hochfeldverschiebung der Resonanzen im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (**105a**: $\delta = 9.9$, **105b**: 9.1, **105c**: 10.1 ppm). Die Umsetzung der erhaltenen Addukte mit BBr_3 resultiert, wie bereits in den vorherigen Beispielen, selektiv in den Dibrom(vinyl)boranen **106a–c**, wobei der Catechol-Brom-Austausch eine weitere deutliche Verschiebung der Signale in den Hochfeldbereich des $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums zur Folge hat (**106a**: $\delta = -3.2$, **106b**: -4.2 , **106c**: -2.7 ppm). Durch das Diffundieren von Hexan in gesättigte Benzol-Lösungen konnten sowohl für die Catechol-substituierten Boran-Addukte **105a,c** als auch für die Dibrom(vinyl)boran-Addukte **106a–c** farblose Kristalle erhalten werden, die röntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnten (Abbildung 44).

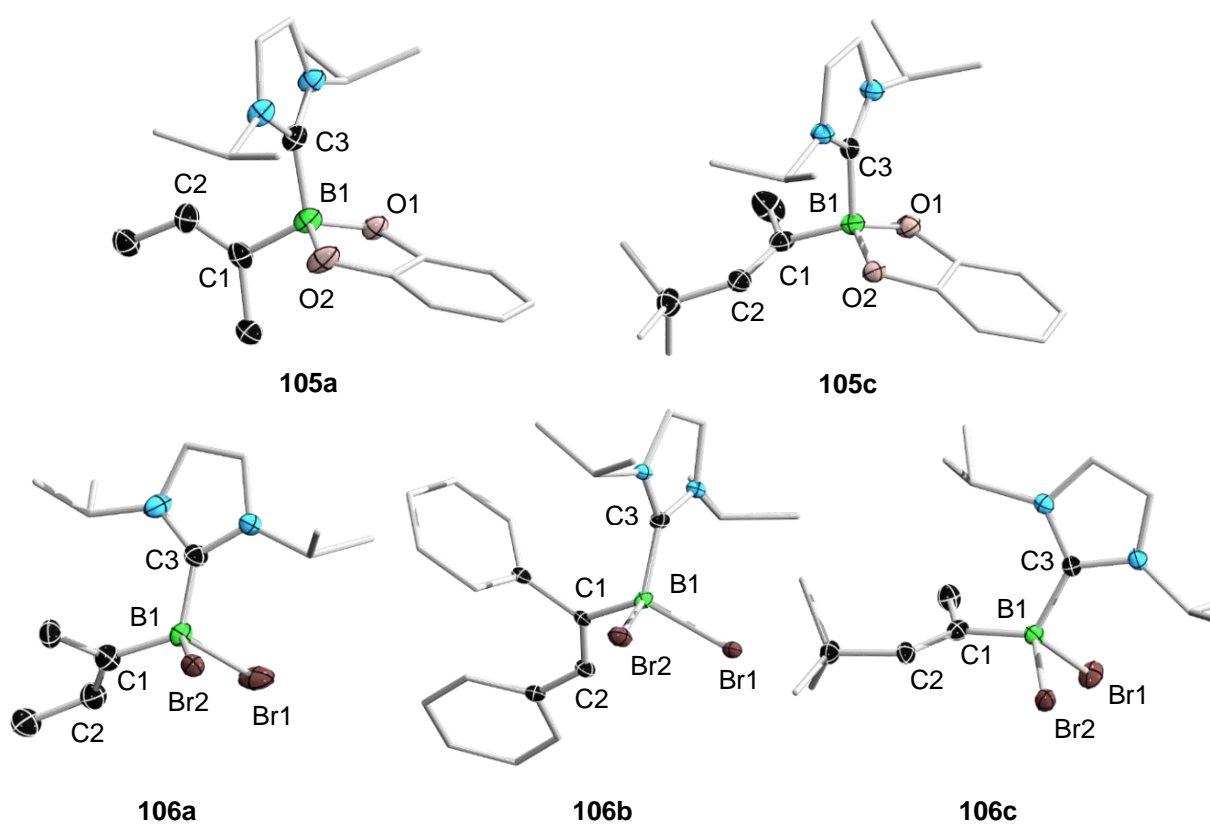
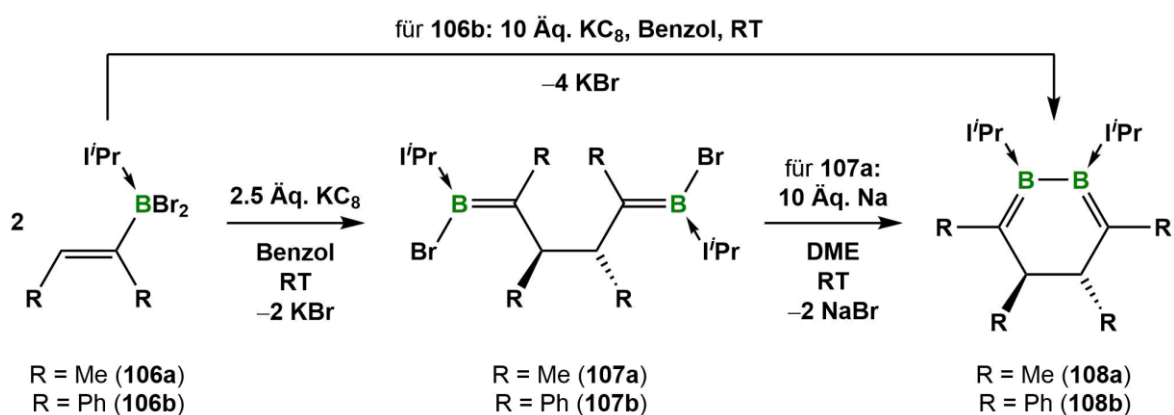


Abbildung 44: Molekülstrukturen der Verbindungen **105a,c** und **106a–c** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] in **105a**: B1–C1 1.680(13), B1–C3 1.652(2), C1–C2 1.322(14), in **105c**: B1–C1 1.607(2), B1–C3 1.667(2), C1–C2 1.331(2), in **106a**: Die Bindungslängen sind aufgrund mangelnder Qualität der Daten nicht diskutierbar, in **106b**: B1–C1 1.603(4), B1–C3 1.631(4), C1–C2 1.339(4), in **106c**: B1–C1 1.596(3), B1–C3 1.630(3), C1–C2 1.341(3).

Die Festkörperstruktur der Verbindungen **105a,c** bestätigen die erfolgreiche Hydroborierung der jeweiligen Alkine und die anschließende Adduktbildung mit *i*Pr. Die Dibrom(vinyl)boran-Addukte **106a–c** zeigen intakte C–C-Doppelbindungen (**106a**: 1.339(4) Å, **106c**: 1.341(3) Å), was die Toleranz des Catechol-Brom-Austauschs mit BBr₃ gegenüber ungesättigten, organischen Verbindungen belegt.

2.3.2 Synthese vinyloger Diboren-Systeme

Der vielseitig anwendbare Catechol-Brom-Austausch ermöglicht die Synthese geeigneter Dibrom(vinyl)boran-Addukte (**106a–c**), welche durch konventionelle Synthesemethoden nicht erhalten werden können. Die gewählten Substrate vereinen dabei die wesentlichen Kriterien für die Synthese der angestrebten Diborene, da einerseits keine Protonen in α -Position vorhanden sind und zum anderen der sterische Anspruch der Substituenten des Bor-gebundenen Kohlenstoffatoms möglichst gering gehalten wird. Auf diese Weise soll die Stabilität der Diborene und eine planare Molekülgeometrie gewährleistet werden. Die Reduktion der Dibrom(vinyl)boran-Addukte **106a,b** führte allerdings zu unselektiven Reaktionen und zur Bildung mehrerer borhaltiger Spezies, welche teilweise auf C–H-Aktivierungen während des Reduktionsprozesses zurückzuführen sind ($\delta = 12.5$ (**107a**), 8.2 ppm; $\delta = 18.6$ (**107b**), 8.2, –12.4, –18.9 ppm, Schema 53).



Schema 53: Reduktion der Dibrom(vinyl)boran-Addukte **106a,b**.

In keiner der beiden Umsetzungen lassen sich Hinweise für die reduktive Kupplung von **106a,b** zu entsprechenden Diborenen finden. Nach Filtration der Reaktionsmischungen und langsamem Abdampfen des Lösungsmittels konnten allerdings in beiden Fällen geeignete Einkristalle erhalten werden, die mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden konnten (Abbildung 45).

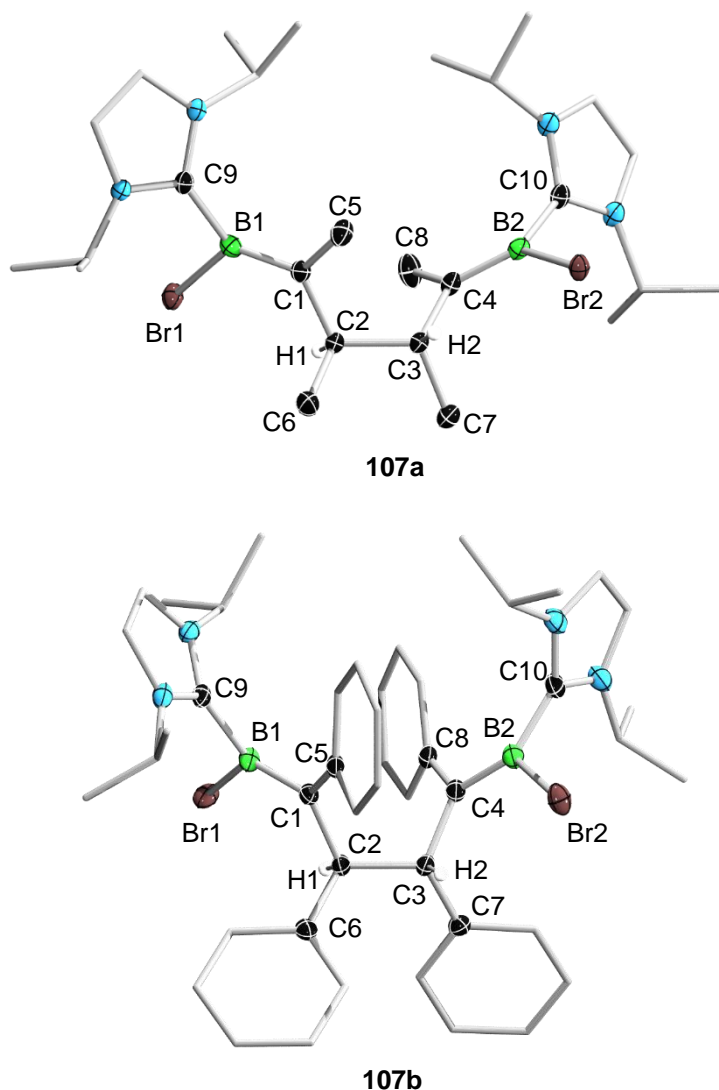
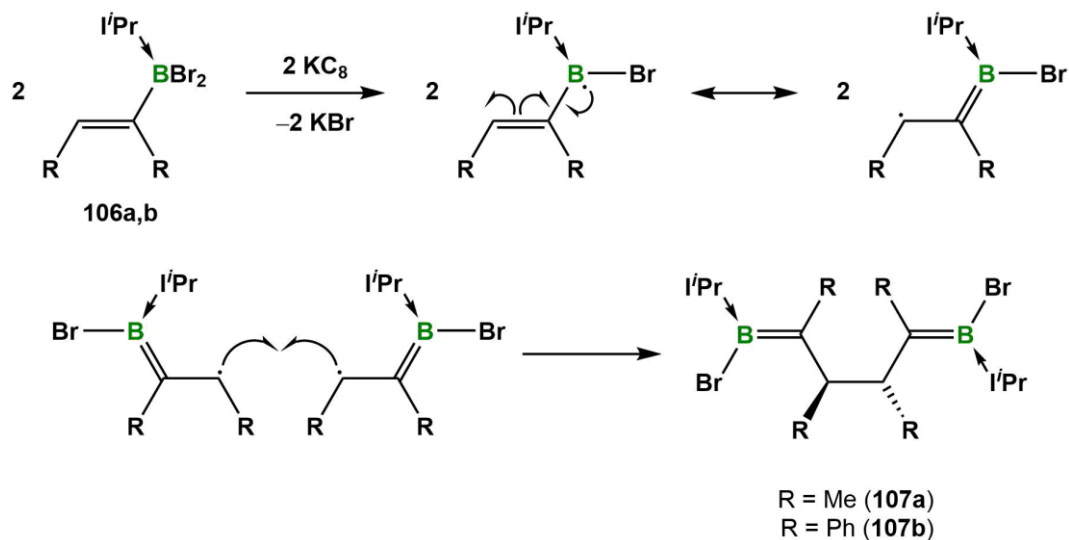


Abbildung 45: Molekülstrukturen der Verbindungen **107a,b** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ausgewählte Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] in **107a**: B1–C1 1.423(2), C1–C2 1.526(2), C2–C3 1.551(2), C3–C4 1.531(2), C4–B2 1.426(2), B1–C9 1.572(2), B2–C10 1.580(2), in **107b**: B1–C1 1.439(3), C1–C2 1.532(2), C2–C3 1.558(2), C3–C4 1.539(2), C4–B2 1.436(3), B1–C9 1.575(3), B2–C10 1.582(3).

Wie die Festkörperstrukturen der Verbindungen von **107a,b** zeigen, findet während des Reduktionsschritts eine Kupplung der beiden β -Kohlenstoffatome statt. Somit handelt es sich bei beiden Verbindungen um zweifach basenstabilisierte Bis(bromboranyliden)butane, die jeweils zwei B–C-Doppelbindungen (**107a**: B1–C1 1.423(2), C4–B2 1.426(2) Å, **107b**: B1–C1 1.439(3), C4–B2 1.436(3) Å) aufweisen. Die Kupplung der Kohlenstoffatome geht mit dem Verlust der C–C-Doppelbindungen einher, sodass die beiden Alkylidenboran-Fragmente über eine gesättigte C₂-Einheit miteinander verbunden sind (**107a**: C1–C2 1.526(2), C2–C3 1.551(2), C3–C4 1.531(2) Å, **107b**: C1–C2 1.532(2), C2–C3 1.558(2), C3–C4 1.539(2) Å). Anhand der erhaltenen Daten der Röntgenstrukturanalyse wurden die erwarteten chemischen Verschiebungen der Produkte im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum auf dem B3LYP/Def2-SVP-Niveau von *MSc. Benedikt Ritschel* berechnet. Die daraus ermittelten Resonanzen bei $\delta = 13.4$ (**107a**) und 23.6 ppm (**107b**) stimmen mit den experimentell beobachteten Signalen gut überein, weswegen die Signale bei $\delta = 12.5$ (**107a**) und 18.6 ppm (**107b**) den jeweiligen Produkten zugeordnet werden können. Die reduktive C–C-Bindungsknüpfung zweier Vinylboran-Addukte ist vermutlich auf einen radikalischen Mechanismus zurückzuführen (Schema 54).



Schema 54: Postulierter Mechanismus für die radikalische Kupplung zweier Dibrom(vinyl)borane **106a,b** zu den zweifach basenstabilisierten Bis(bromboranyliden)butanen **107a,b**.

Trotz der unselektiven Bildung der basenstabilisierten Bis(bromboranyliden)butane **107a,b**, ist es möglich die Verbindungen mit elementarem Natrium (**107a**) bzw. einem hohen Überschuss KC_8 (ausgehend von **106b**) weiter zu reduzieren, wobei intensiv Purpur- (**108a**) oder Orangegefärbte (**108b**) Reaktionsmischungen beobachtet werden können (Schema 53). Ebenso wie die radikalische C–C-Kupplung der Dibrom(vinyl)borane **107a,b**, handelt es sich dabei um unselektive Reaktionen, in deren $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren erneut zahlreiche Signale detektiert werden können ($\delta = 19.9$ (**108a**), -16.8 ppm; $\delta = 27.8$ (br, **108b**), 8.2 , -4.0 , -17.8 ppm). Trotz der Anwesenheit mehrerer Nebenprodukte, konnten nach Filtration und durch langsames Abdampfen einer Benzol-Lösung Einkristalle aus der Reduktion von **106b** mit zehn Äquivalenten KC_8 erhalten werden, welche röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden (Abbildung 46).

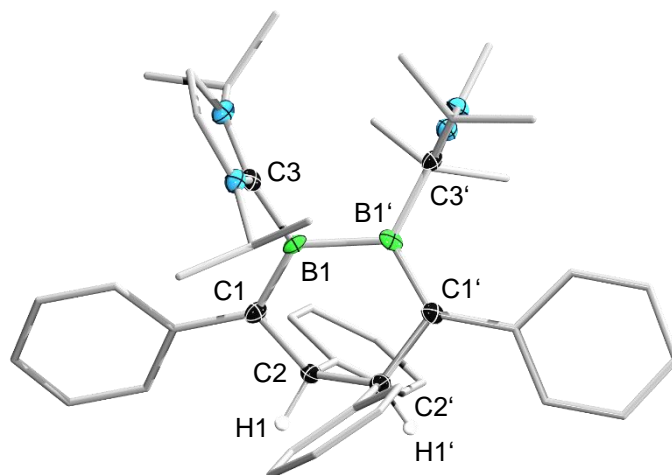


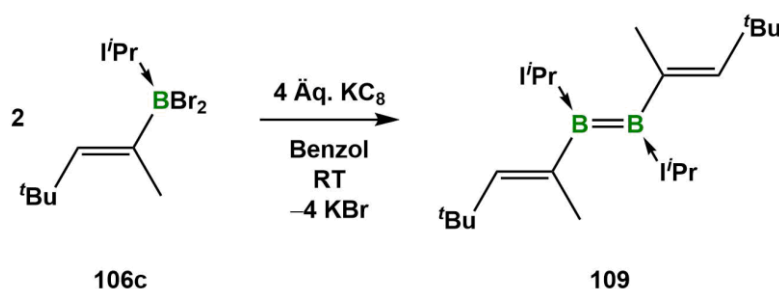
Abbildung 46: Molekülstruktur der Verbindung **108b** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ausgewählte Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: B1–B1' 1.694(5), B1–C1 1.468(4), C1–C2 1.538(3), C2–C2' 1.530(4), B1–C3 1.587(4), C1–B1–C3 122.5(2), C1–B1–B1' 117.02(15), B1'–B1–C3 120.24(15), C1–B1–B1'–C1' 30.2(4), C2–C1–B1–B1' 4.7(4).

Die Festkörperstruktur der Verbindung belegt die erfolgreiche Reduktion des basenstabilisierten Bis(bromboranyliden)butans **107b** zu einem zweifach $i\text{Pr}$ -stabilisierten 4,5-Dihydro-1,2-diborinin (**108b**). Die berechnete chemische Verschiebung im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der nicht-optimierten Festkörperstruktur auf dem B3LYP/Def2-SVP-Niveau bei $\delta = 30.8$ ppm stimmt mit dem experimentell beobachteten Signal bei $\delta = 27.5$ ppm (**108b**) gut

überein. Durch die weitere Reduktion der offenkettigen Verbindungen **107a,b** kommt es zur B–B-Bindungsknüpfung und zur Ausbildung einer sechsgliedrigen Ringstruktur. Ebenso wie in **107a,b** sind zwei diskrete B–C-Doppelbindungen vorhanden (B1–C1 1.468(4) Å), die im Vergleich zum offenkettigen Reduktionsprodukt leicht verlängert sind (**107b**: B1–C1 1.439(3), C4–B2 1.436(3) Å). Der B–B-Bindungsabstand liegt mit 1.694(5) Å im Bereich von Diboranen und ist somit einer B–B-Einfachbindung zuzuordnen. Die beiden Boratome weisen eine trigonal planare Umgebung auf ($\sum(\angle B1) 359.76(15)^\circ$), wobei die beiden C2–C1–B1- und B1'–C1'–C2'-Ebenen um $30.2(4)^\circ$ zueinander verdreht sind.

Da es aufgrund von Co-Kristallisation undefinierter Nebenprodukte nicht gelang, weder von den offenkettigen (**107a,b**), noch von den cyclischen Reduktionsprodukten (**108a,b**), analysenreine Verbindungen zu isolieren, ist eine Diskussion der NMR-spektroskopischen Daten und weiterer Analytik nicht möglich. Die Versuche die erhaltenen Reaktionsprodukte durch die Wahl anderer Reduktionsmittel, Stöchiometrie und Lösungsmittel selektiver darzustellen, schlugen fehl.

Im Gegensatz zu den beiden zuvor dargestellten Reduktionen der Dibrom(vinyl)boran-Addukten **106a,b** kann bei der Umsetzung von **106c** mit vier Äquivalenten KC_8 in Benzol bei Raumtemperatur eine intensive Rotfärbung der Reaktionsmischung beobachtet werden, während das $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum die selektive Bildung einer neuen Spezies bei $\delta = 25.1$ ppm zeigt (Schema 55).



Schema 55: Reduktion von **106c** zum Divinyldiboren **109**.

Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum kann ein dunkelbrauner Feststoff mit einer Ausbeute von 72% isoliert werden. Das Signal im $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum liegt im erwarteten Bereich für NHC-stabilisierte Diborene, wobei das 1H -NMR-Spektrum des

isolierten Produkts, durch die Kopplung der beiden vinylogenen Protonen mit den Wasserstoffatomen der ^tBu-Gruppe, ein charakteristisches Quartett bei $\delta = 4.80$ ppm ($^4J_{\text{H,H}} = 1.2$ Hz) aufweist. Das dazugehörige Signal im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum lässt sich durch HSQC-Experimente ermitteln, in welchen ein Kreuzsignal bei $\delta = 132.4$ ppm detektiert werden kann. Die erfolgreiche reduktive Kupplung des Dibrom(vinyl)boran-Addukts **106c** zum entsprechenden Diboren **109** wird durch die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle zweifelsfrei bestätigt. Diese wurden durch das langsame Abdampfen der filtrierten Reaktionslösung bei Raumtemperatur in Form von dunkelroten Plättchen erhalten (Abbildung 47).

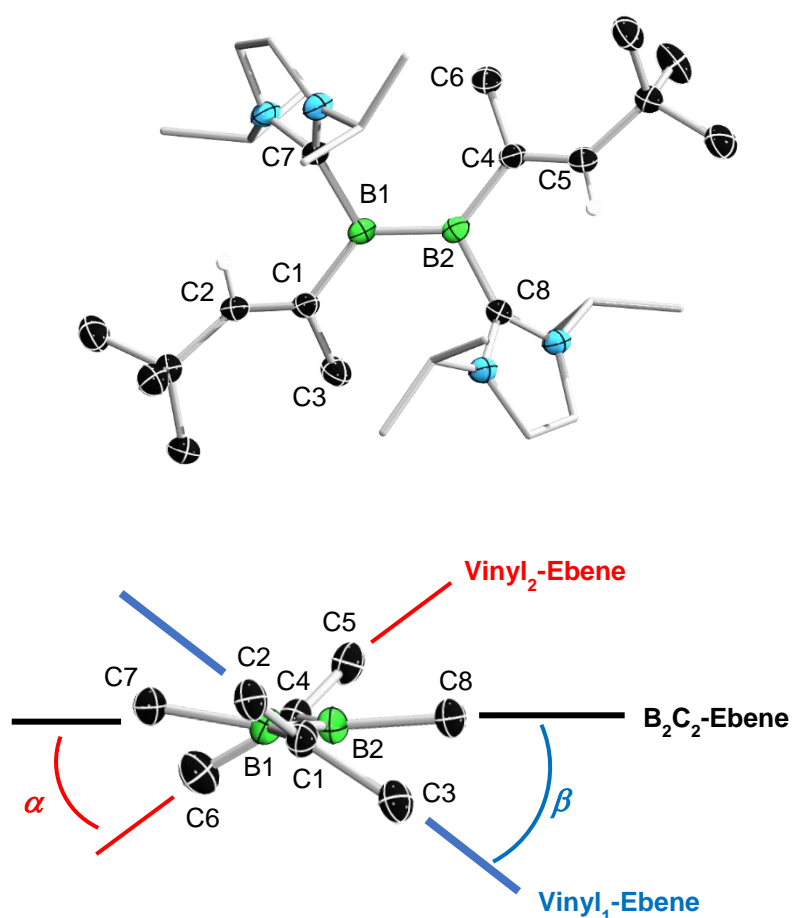


Abbildung 47: Molekülstruktur der Verbindung **109** im Festkörper in der Auf- und Seitenansicht. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ausgewählte Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.601(2), B1–C1 1.600(2), B1–C7 1.581(2), B2–C4 1.589(2), B2–C8 1.584(2), C1–C2 1.354(2), C4–C5 1.354(2), $\sum(\angle\text{B1})$ 359.57(14), $\sum(\angle\text{B2})$ 359.89(14), C1–B1–B2–C4 177.06(16), C7–B1–B2–C8 164.82(14), $\alpha = 37.9$, $\beta = 30.7$.

Der B–B-Bindungsabstand des Divinyldiborens **109** liegt mit 1.601(2) Å im oberen Bereich von B–B-Doppelbindungen und ist somit ähnlich zu denen der zweifach I'Pr-stabilisierten Dithienyl- und des Ferrocenyl-verbrückten Diborens.^[142, 149] Die Planarität des Diboren-Kerns ist dabei leicht verzerrt, was durch die Torsionswinkel um C1–B1–B2–C4 (177.06(16)°) und C7–B1–B2–C8 (164.82(14)°) verdeutlicht wird. Die beiden Vinyl-Substituenten beinhalten lokalisierte B–C-Einfach- (1.581(2) und 1.589(2) Å) und C–C-Doppelbindungen (1.354(2) und 1.354(2) Å) sowie Z-konfigurierte Alkyl-Substituenten. Trotz der Wahl sterisch wenig anspruchsvoller Methylgruppen in α -Position der Vinyl-Reste, zeigen die beiden Vinyl-Einheiten keine Coplanarität mit der Diboren-Ebene und sind stattdessen um $\alpha = 37.9^\circ$ und $\beta = 30.7^\circ$ verdreht. Dies ist möglicherweise auf die sterische Abstoßung zwischen den *iso*Propyl-Gruppen des NHCs und den α -Methyl-Resten der Vinyl-Substituenten zurückzuführen, was durch DFT-Rechnungen auf dem B3LYP/6-311G**-Niveau unterstützt wird (Abbildung 48, berechnet von *Dr. Felipe Fantuzzi*). Die π -bindenden Molekülorbitale des Divinyldiborens **109** sind weitgehend auf der B–B-Doppelbindung (HOMO) und den beiden C–C-Doppelbindungen (HOMO–2) lokalisiert, während sich das HOMO–3 über das C₂B-Fragment des Vinyl-Restes erstreckt und somit eine geringfügige Delokalisierung entlang dieser Einheit aufweist (Abbildung 48, rechts). Im Gegensatz dazu, lässt sich im durchgehend planaren *trans*-1,3,5-Hexatrien eine ausgedehnte Delokalisierung von π -Elektronendichte beobachten (Abbildung 48, HOMO–2, links). Wird die sterische Abstoßung innerhalb des Systems von **109** durch den Austausch der α -gebundenen Methyl-Gruppen mit Protonen minimiert (**109^H**), ergibt sich laut den Rechnungen ein quasi coplanarer C₂B₂C₂-Kern, welcher signifikant kürzere B–C-Bindungsabstände (1.566 Å) als **109** (1.601(2) Å) aufweist (Abbildung 48, Mitte). Im Einklang mit der zunehmenden Delokalisierung des HOMO–3, zeigt die berechnete Bindungsverkürzung in **109^H**, verglichen zum Divinyldiboren **109**, ein erhöhtes Maß an π -Konjugation. Folglich resultiert die ausbleibende Planarität und die dadurch nicht vorhandene Konjugation von π -Elektronendichte aus dem sterischen Anspruch der in α -Position eingesetzten Methyl-Gruppen. Da wie eingangs erwähnt α -gebundene Protonen in Divinyldiborenen allerdings zur Zersetzung der Verbindungen führen, konnten im Rahmen dieser Arbeit keine planaren Diborene mit vinylogenen Substituenten erhalten werden.

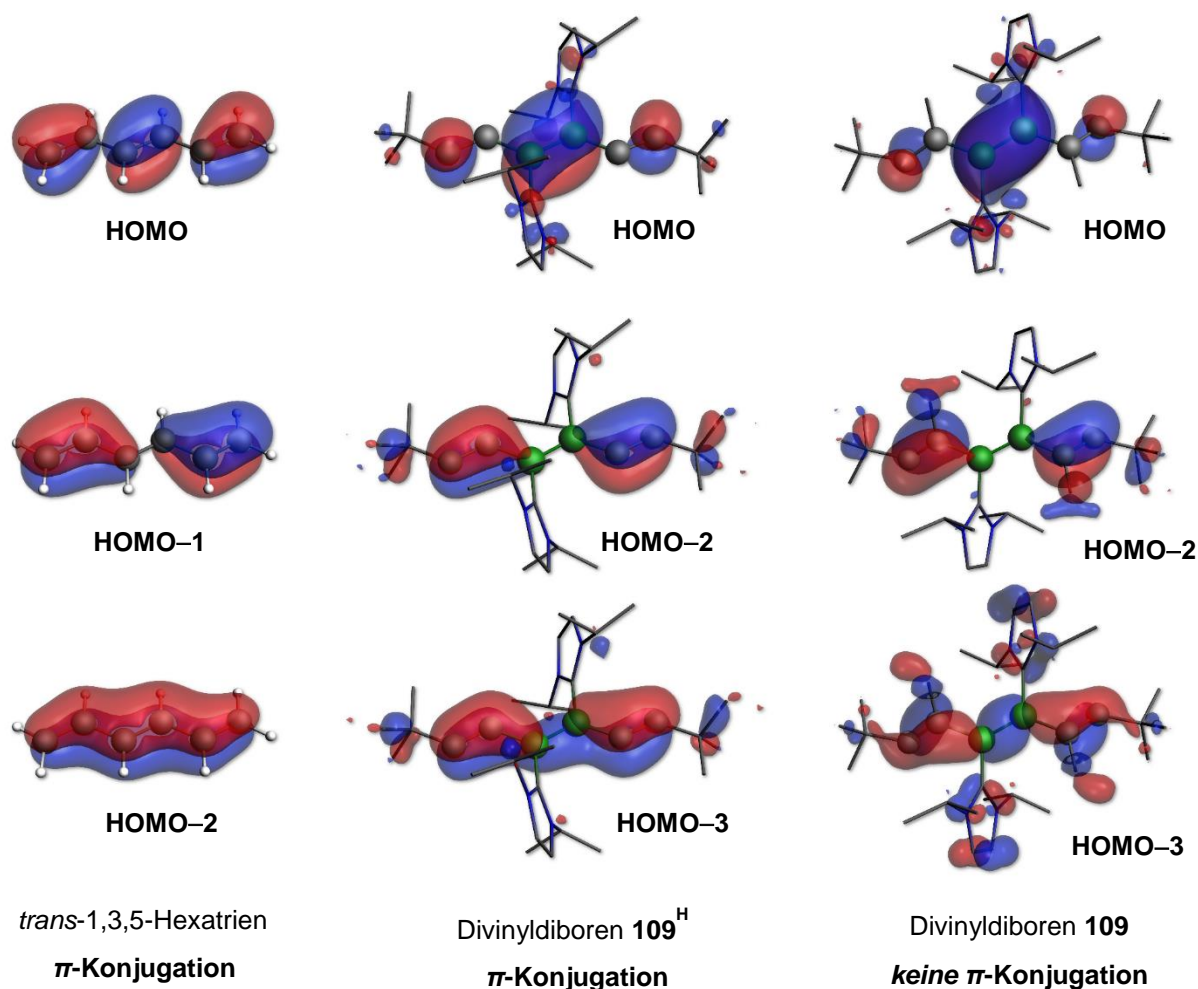


Abbildung 48: Darstellung der π -bindenden Grenzorbitale von 1,3,5-Hexatrien (links); **109^H**, einem zu **109** analogen System, in welchem die Methyl-Gruppen in α -Stellung der Vinyl-Einheiten durch Wasserstoffatome ersetzt sind (Mitte); **109** (rechts) auf dem B3LYP/6-311G**-Niveau.

Das UV/Vis-Spektrum des Divinyldiborens **109** zeigt zwei Absorptionsmaxima bei $\lambda_{\max} = 453$ und $\lambda = 573$ nm, welche die rotbraune Farbe des Diborens widerspiegeln. Die TD-DFT-Rechnungen auf dem B3LYP/6-311G**-Niveau stimmen gut mit den beobachteten Absorptionsmaxima überein ($\lambda_{\max} = 439$ und 582 nm), wobei die Absorption bei $\lambda = 573$ nm dem HOMO \rightarrow LUMO- (89%) und jene bei $\lambda_{\max} = 453$ nm dem HOMO \rightarrow LUMO+1-Übergang (89%) zugeordnet werden kann (Abbildung 49).

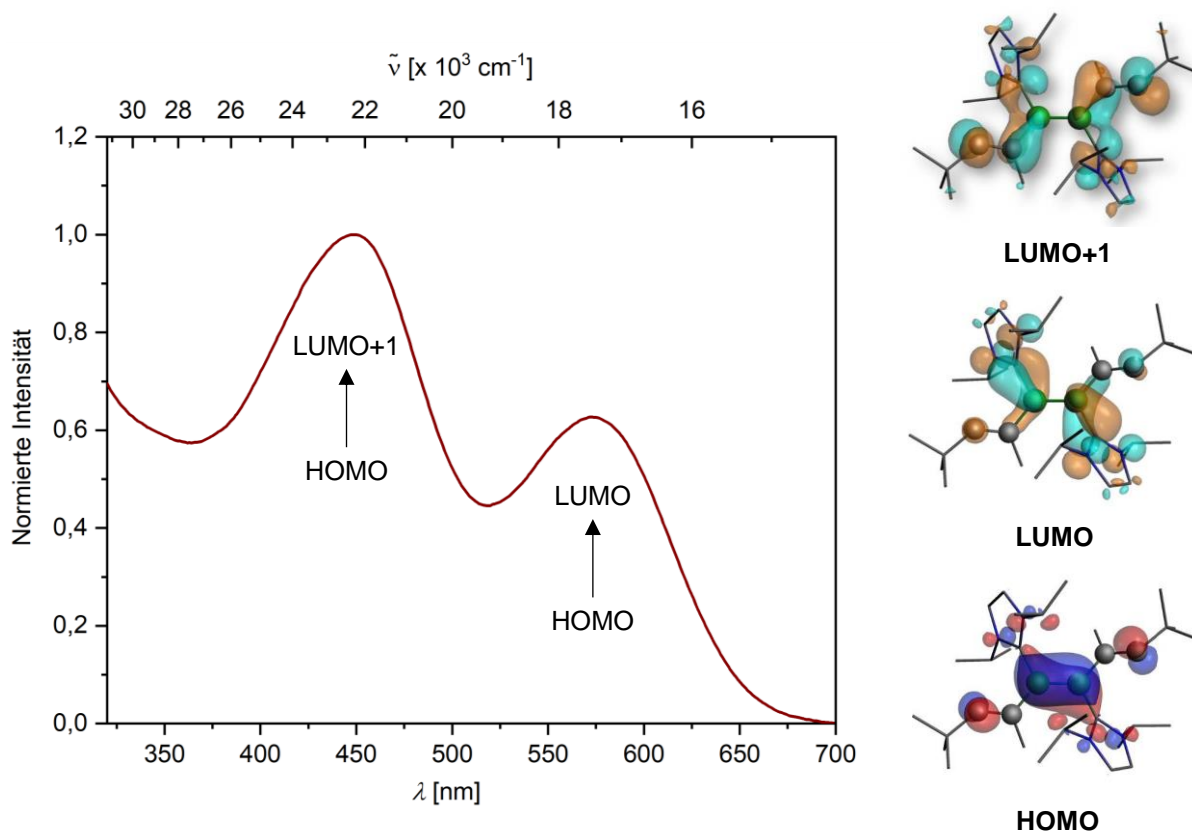
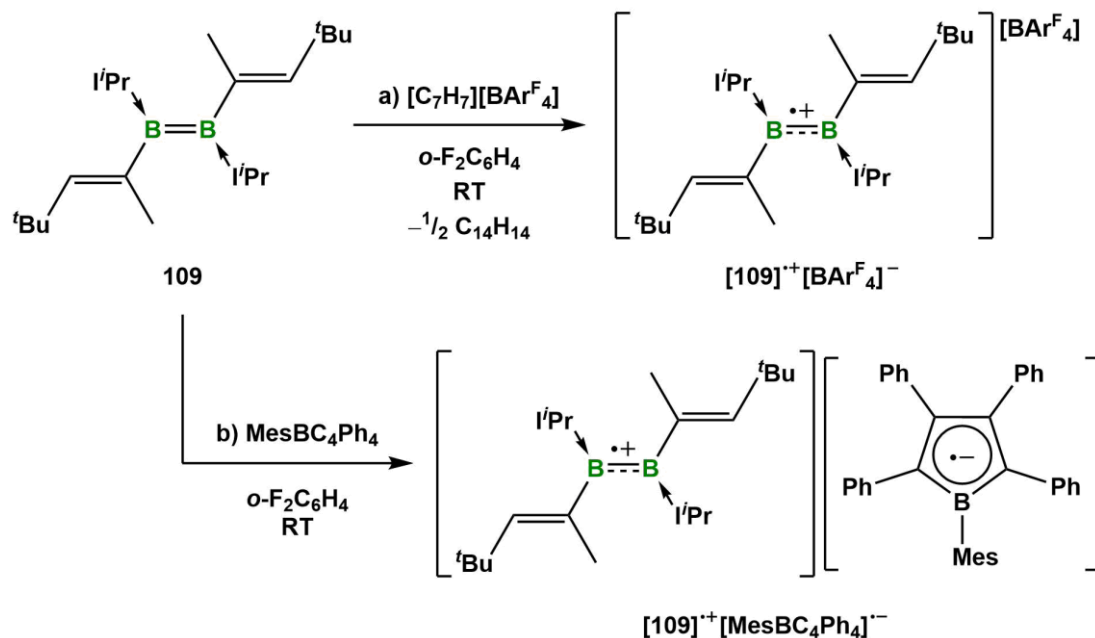


Abbildung 49: UV/Vis-Absorptionsspektrum des Divinyldiborens **109**, aufgenommen in Benzol (links, $c = 5.76 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) sowie die Darstellung dessen Grenzorbitale, berechnet auf dem B3LYP/6-311G***-Niveau.

Zwar ist **109** unter Schutzgasatmosphäre sowohl im Festkörper als auch in einer Benzol-Lösung bis mindestens $80 \text{ }^\circ\text{C}$ stabil, allerdings führt der Einsatz polarer Lösungsmittel wie THF und *o*-Difluorbenzol innerhalb von Sekunden bis Minuten zu der Zersetzung des Diborens **109**, was die Aufnahme von cyclovoltammetrischen Daten verhindert. Um dennoch Einblicke in die Redoxchemie des Divinyldiborens **109** und dessen Redoxpotentiale zu erhalten, wurde **109** mit gängigen Oxidationsmitteln oxidiert und das Reduktionspotential experimentell abgeschätzt. Beispielsweise kann die Reduktionskraft des Vinyl-substituierten Diborens **109** durch die Einelektronen-Oxidation mit Tropylium- BAr^{F_4} ($[\text{C}_7\text{H}_7][\text{BAr}^{\text{F}_4}]$) bestätigt werden, wobei ein rot-violettes Radikal-Kation ($[\mathbf{109}]^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$) gebildet wird (Schema 56a). Anhand von Studien zur Reaktivität des *i*Pr-stabilisierten Diisopropyldiborens **43** konnte das enorme Reduktionspotential von Diborenen aufgezeigt werden, indem die Reduktion des 1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborols ($E_{\text{red}} = -1.69 \text{ V}$) durch das Diboren **43** zum ersten Bor-zentrierten

Radikationen-Paar ($[(i\text{Pr})_2\text{B}_2\text{Pr}_2]^+[\text{MesBC}_4\text{Ph}_4]^-$, **45**) führte (siehe Schema 30).^[134] Analog dazu bildet das Divinyldiboren **109** mit 1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborol ebenfalls ein entsprechendes Radikationen-Paar ($[\mathbf{109}]^+[\text{MesBC}_4\text{Ph}_4]^-$), was die hohe Reduktionskraft der Verbindung untermauert (Schema 56b).



Schema 56: Einelektronen-Oxidation von **109** zum Radikalkation $[\mathbf{109}]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (a) und zum Radikationen-Paar $[\mathbf{109}]^+[\text{MesBC}_4\text{Ph}_4]^-$ (b).

Beide Redoxprozesse können mittels ESR-Spektroskopie belegt werden, wobei das ESR-Spektrum von $[\mathbf{109}]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ in *o*-Difluorbenzol, ebenso wie andere $[(\text{NHC})_2\text{B}_2\text{R}_2]^+$ -Radikalkationen mit $[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ als Gegenion, ein breites Signal zeigt, für dessen Simulation ein Hyperfeinkopplungsparameter von $a(\text{B}) = 1,7 \text{ G}$ bestimmt werden kann (Abbildung 50, links). Für die Reduktion des 1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborols ist im ESR-Spektrum ein Signal ersichtlich, welches sich aus dem Überlapp der Resonanzen des Radikalkations und des Radikalanions zusammensetzt (Abbildung 50, rechts). Die erfolgreiche Einelektronen-Transfer-Reaktion zwischen **109** und dem Borol lässt die Schlussfolgerung zu, dass das Redoxpotential des Divinyldiborens **109** niedriger sein muss als jenes vom 1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborol ($E_{\text{red}} = -1.69 \text{ V}$), sodass es sich bei dem Vinyl-substituierten Diboren **109** um ein starkes Reduktionsmittel handelt. Da das Oxidationspotential konjugierter Alkene zu

Radikalkationen generell oberhalb von 1 V liegt, kann angenommen werden, dass die Oxidation von **109** ausschließlich am Diboren-Kern und nicht an den Vinyl-Einheiten erfolgt.

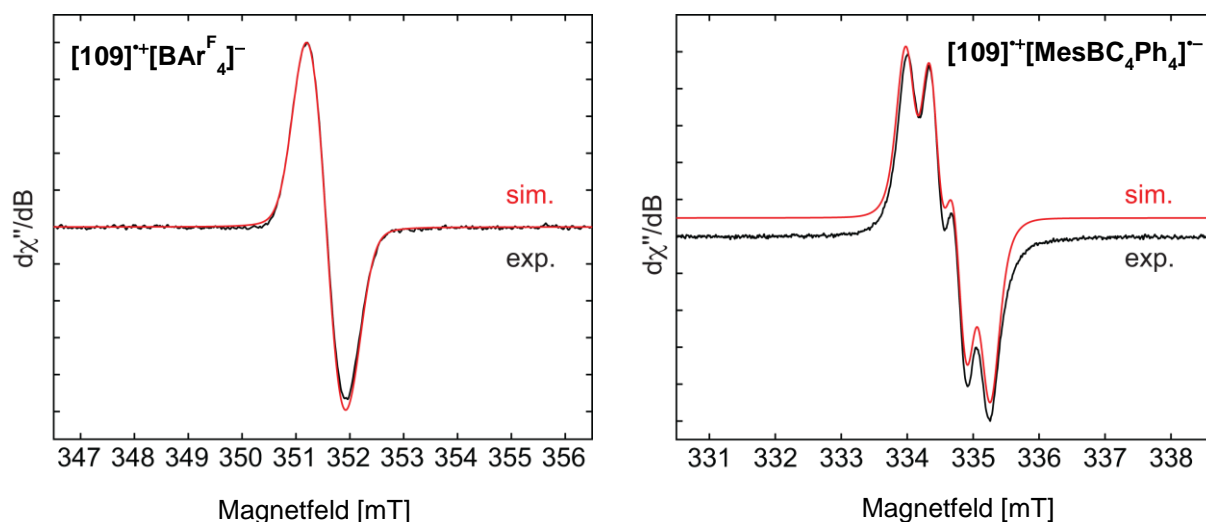


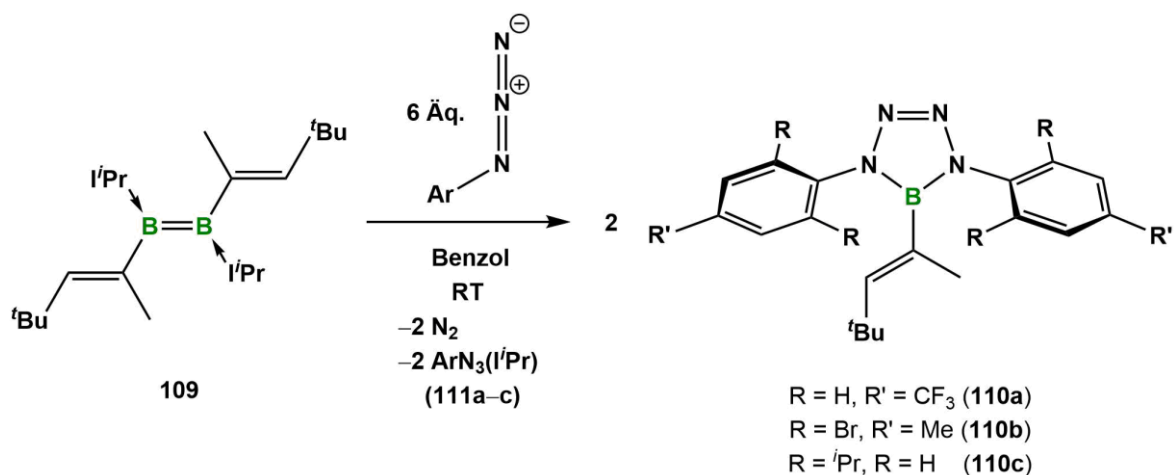
Abbildung 50: Experimentelle (schwarz) und simulierte (rot) ESR-Spektren von $[109]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (links) und $[109]^+[\text{MesBC}_4\text{Ph}_4]^-$ (rechts) in *o*-Difluorbenzol bei Raumtemperatur. Simulationsparameter:
 $[109]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ $g_{\text{iso}} = 2.0023$, $a(\text{B}) = \text{ca. } 1.7 \text{ G}$ (Peak-zu-Peak-Linienbreite = 7 G);
 $[109]^+[\text{MesBC}_4\text{Ph}_4]^-$ $g_{\text{iso}} = 2.0025$, $a(\text{B}) = \text{ca. } 3.5 \text{ G}$ ($[\text{MesBC}_4\text{Ph}_4]^-$), $g_{\text{iso}} = 2.0023$, $a(\text{B}) = < 1 \text{ G}$ ($[109]^+$).

2.3.3 Reaktivität von Vinyl-substituierten Diborenen

Durch das Einführen von Methylgruppen in α -Position der Vinyl-Reste ist es gelungen, ein stabiles Diboren mit vinylogenen Substituenten (**109**) zu synthetisieren. Aufgrund der sterischen Spannung im System kann jedoch die erhoffte planare Struktur des Diborens nicht beobachtet werden, weswegen die Konjugation von π -Elektronen über sechs Zentren auszuschließen ist. Nichtsdestotrotz stellt das Divinyldiboren **109** eine Besonderheit unter den Diboren-Systemen dar, da die Vinylgruppen eine weitere Funktionalisierung der Diboren-Substituenten auf der Stufe des Diborens ermöglichen könnten. Das Ziel, in **109** sowohl die B–B- als auch die C–C-Doppelbindung selektiv zu adressieren, stand somit im Zentrum weiterer Reaktivitätsstudien, welche im Folgenden dargestellt werden sollen.

2.3.3.1 Reaktivität gegenüber Aziden und terminalen Alkinen

Typische Reaktionen für Alkene sind beispielsweise Additionen von 1,3-dipolaren Reagenzien, wie Azide, welche seit den Arbeiten von *Wolff* aus dem Jahr 1912 bekannt sind und später durch *Alder* und *Huisgen* ausgiebig erforscht wurden.^[235-237] Bei den dabei gebildeten 1,2,3-Triazolinen handelt es sich um eine synthetisch wertvolle Verbindungsklasse, deren biologische Aktivität einen wichtigen Bestandteil aktueller Forschungen darstellt.^[238-240] Die Umsetzung des Divinyldiborens **109** mit diversen Aziden führte zu einem sofortigen Farbumschlag zu gelb, wobei in den jeweiligen $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren nach Zugabe von sechs Äquivalenten der Azide ein vollständiger Umsatz des Diborens detektiert werden konnte. Beide Beobachtungen weisen darauf hin, dass die Azide primär mit der B–B-Doppelbindung reagieren (Schema 57).



Schema 57: Umsetzung des Divinyldiborens (**109**) mit Aziden.

Im Fall von **110a,b** kann die selektive Bildung einer neuen Spezies bei $\delta = 25.8$ (**110a**) und 24.9 ppm (**110b**) im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum festgestellt werden. Das Spektrum der Umsetzung von **109** mit Dipp-Azid zeigt neben der erwarteten Resonanz bei $\delta = 23.3$ ppm (**110c**) ein zusätzliches Dublett bei $\delta = -19.1$ ppm (d, $^1J_{\text{B,H}} = 84$ Hz), was für die C–H-Aktivierung eines Dipp-Arms und die Ausbildung einer B–H-Bindung spricht. Ein struktureller Nachweis des C–H-Aktivierungsproduktes gelang im Rahmen dieser Arbeit nicht, wohingegen für **110a** durch langsames Abdampfen einer gesättigten Benzol-Lösung geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden konnten (Abbildung 51, links).

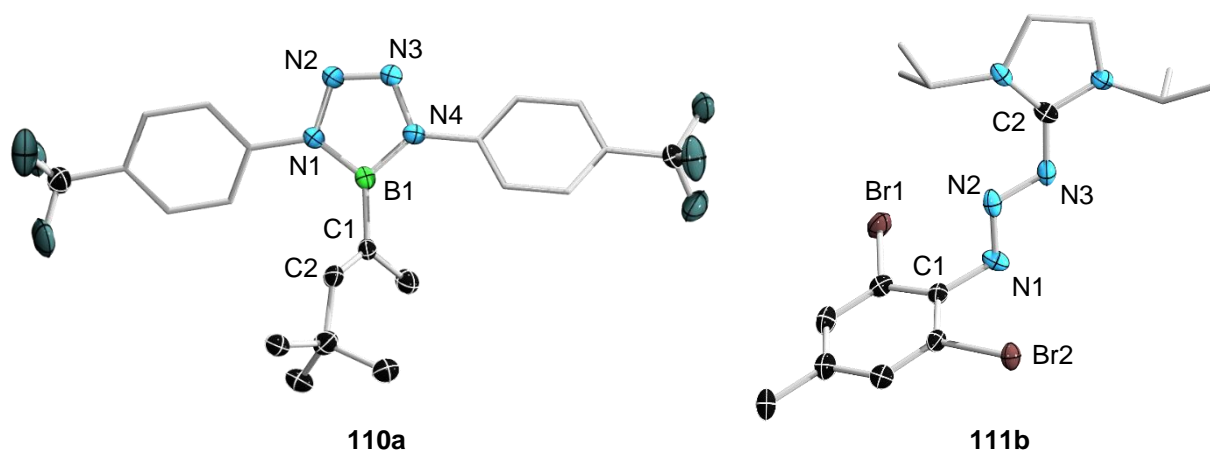
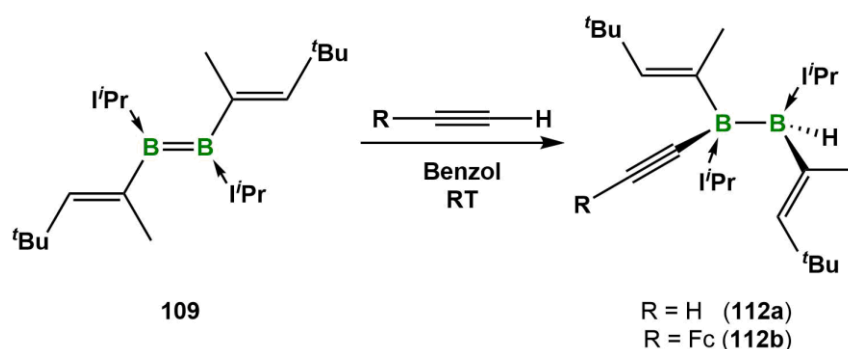


Abbildung 51: Molekülstruktur der Verbindungen **110a** (links) und **111b** (rechts) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] in **110a**: B1–C1 1.561(4), B1–N1 1.431(4), B1–N4 1.431(4), C1–C2 1.334(4), N1–N2 1.389(3), N2–N3 1.271(3), N3–N4 1.385(3), in **111b**: C1–N1 1.416(6), N1–N2 1.297(6), N2–N3 1.315(6), N3–C2 1.378(7).

Die Festkörperstruktur von **110a** bestätigt die Reaktion des Azids mit der Diboren-Einheit des Divinyldiborens **109** unter Ausbildung eines Tetrazaborols (**110a**), wobei die C–C-Doppelbindung des Vinyl-Restes erhalten bleibt (C1–C2 1.334(4) Å). Die Bindungslängen des Borol-Rückgrats liegen im erwarteten Bereich für Moleküle dieser Verbindungsklasse.^[45, 241] Die Umsetzung des Divinyldiborens **109** mit Aziden folgt dem Reaktionsmuster weiterer borhaltiger Stoffgruppen, wie beispielsweise den Iminoboranen, die mit Aziden [3+2]-Cycloadditionen eingehen und zu Tetrazaborolen reagieren (siehe Teil I, Kapitel 1.4.3, Schema 10).^[67] Gleichmaßen wird der Bildung von Tetrazaborolen aus Borylenen und Diboranen unter Einwirkung von Aziden die Entstehung intermediär auftretender Iminoborane zugrunde gelegt, weswegen auch im Fall der Diborene ein entsprechendes Iminoboran als Zwischenstufe nicht ausgeschlossen werden kann.^[45, 242] Die B–B-Doppelbindung des Diborens **109** wird dabei unter Abstraktion der stabilisierenden Lewis-Basen vollständig gespalten. Aus der Reaktionsmischung von **110b** konnten zudem farblose Einkristalle erhalten werden, die ebenfalls röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden (Abbildung 51, rechts). Die ermittelte Festkörperstruktur der Verbindung zeigt das anfallende Nebenprodukt der Tetrazaborol-Bildung, welches formal das Abfangprodukt des

freigesetzten NHCs mit einem Azid darstellt (**111b**). Solche Triazabutadien-Derivate können auch gezielt aus *N*-heterocyclischen Carbenen und Aziden synthetisiert werden, wobei die strukturellen Daten der erhaltenen Verbindungen denen von **111b** entsprechen.^[243, 244] Aufgrund des sehr ähnlichen Löslichkeitsverhaltens beider Produkte konnten die Reaktionsgemische mittels Kristallisation nicht aufgetrennt werden, sodass die Verbindungen **110a–c** und **111a–c** nicht analysenrein isoliert werden konnten.

Neben der Reaktivität gegenüber Aziden stellt das dem Hexatrien isoelektronische Divinyldiboren **109** ein vielversprechendes Strukturmotiv für Diels-Alder-Reaktionen oder Cycloadditionen dar. Um die beiden Vinyl-Reste des Diborens zu funktionalisieren, wurde das Divinyldiboren **109** mit zwei Äquivalenten Cyclopentadien umgesetzt, was einen unmittelbaren Farbumschlag zu gelb nach sich zog. Die NMR-spektroskopische Analyse der Reaktionsmischung zeigte allerdings lediglich eine Zersetzung des Diborens, weswegen keine Produkte isoliert werden konnten. Da NHC-stabilisierte Diborene bis dato auch unter thermischen oder photolytischen Reaktionsbedingungen keine Reaktivität gegenüber Alkinen zeigten, wurde **109** ebenfalls mit 2-Butin umgesetzt, um die beiden unterschiedlichen Doppelbindungssysteme des 3,4-Dibora-1,3,5-trien-Systems (**109**) in eine Diels-Alder-Reaktion einzubinden. Während Phosphan-stabilisierte Diborene Cycloadditionen und Diels-Alder-Reaktionen eingehen, konnte im Fall von **109** auch nach zweitägigem Heizen auf 80 °C und Photolyse keine Reaktion beobachtet werden.^[157, 158] Um sterische Gründe für die ausbleibende Reaktion auszuschließen, wurde das Vinyl-substituierte Diboren **109** zudem mit terminalen Alkinen umgesetzt (Schema 58).



Schema 58: C–H-Aktivierung terminaler Alkine durch das Divinyldiboren **109**.

Die rotbraune Lösung des Divinyldiborens **109** verfärbt sich unter Acetylen-Atmosphäre binnen weniger Minuten gelb. Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt lediglich ein Signal bei $\delta = -19.1$ ppm, wobei bei einer erfolgreichen Diels-Alder-Reaktion zwei Signale zu erwarten wären. Da alle Kristallisationsversuche scheiterten und das entstandene Produkt nicht isoliert werden konnte, wurde **109** mit Ethynylferrocen umgesetzt, um die Kristallisationsbereitschaft des Produkts zu erhöhen und so die Isolierung eines analysenreinen Feststoffs zu vereinfachen. Die Zugabe einer Benzol-Lösung von Ethynylferrocen zu **109** resultierte erneut in einem gelben Reaktionsgemisch, dessen $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wiederum ausschließlich eine Resonanz bei $\delta = -18.6$ ppm aufwies. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Lagerung in Hexan bei -30 °C kann das Produkt nach etwa einer Woche als gelber kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 54% isoliert werden. Die röntgenstrukturanalytische Untersuchung der Einkristalle konnte die Festkörperstruktur des erhaltenen Produkts aufklären (Abbildung 52).

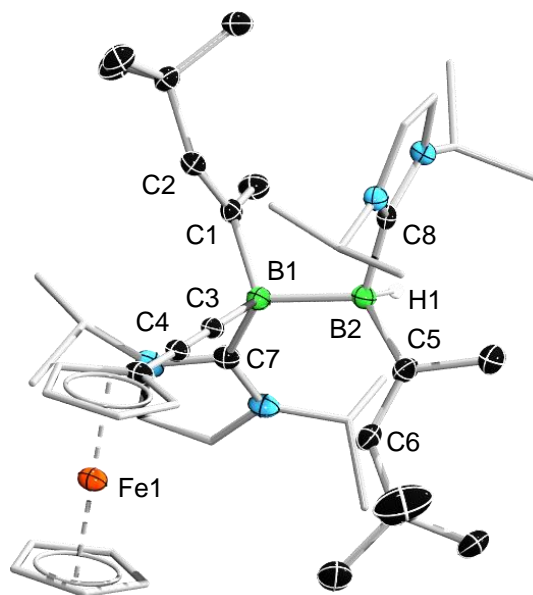


Abbildung 52: Molekülstruktur der Verbindung **112b** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ausgewählte Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.826(3), B1–C1 1.639(3), B1–C3 1.594(3), B1–C7 1.663(3), B2–C5 1.636(3), B2–C8 1.621(3), C1–C2 1.344(2), C3–C4 1.206(2), C5–C6 1.341(3).

Die ermittelte Struktur von **112b** im Festkörper zeigt nicht die erwartete Cycloaddition bzw. Diels-Alder-Reaktion, sondern die C–H-Aktivierung des Ethinylferrocens durch das Divinyldiboren **109** unter Erhalt der C–C-Doppel- und Dreifachbindungen. Im Gegensatz zur Aktivierung weiterer starker σ -Bindungen, wie der Hydroborierung (B–H) und Hydrophosphinierung (P–H), kann in **112b** eine *anti*-Addition des Ethinylferrocens (C–H) an die B–B-Doppelbindung beobachtet werden.^[136, 156] Der dadurch bedingte Wechsel der Hybridisierung der Boratome von sp^2 auf sp^3 hat eine signifikante Verlängerung der B–B-Bindungslänge zur Folge (1.826(3) Å, **109**: 1.601(2) Å), womit der B–B-Abstand im erwarteten Bereich für zweifach basenstabilisierte Diborane liegt.^[124] Zudem sind die Bindungslängen beider Boratome zu den jeweiligen Vinyl-Substituenten und stabilisierenden NHCs ebenfalls leicht verlängert (B1–C1 1.639(3), B1–C7 1.663(3), B2–C5 1.636(3), B2–C8 1.621(3) Å; **109**: B1–C1 1.600(2), B1–C7 1.581(2), B2–C4 1.589(2), B2–C8 1.584(2) Å). Da nur ein Signal im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des isolierten Produkts detektiert werden kann, ist bei Raumtemperatur von einer schnellen Fluktuation der Alkin-Einheit und dem Wasserstoffatom zwischen beiden Borzentren auszugehen.

2.3.3.2 Reaktivität gegenüber Übergangsmetallkomplexen

Die Reaktivität von konjugierten Dienen gegenüber Übergangsmetallkomplexen ist in der chemischen Industrie von großer Bedeutung. Beispielsweise finden Butadiene und Isoprene als Monomere im Metall-katalysierten Ziegler-Natta-Verfahren bei der Darstellung von synthetischem Kautschuk ihre Anwendung.^[160, 245, 246] Viele weitere industriell bedeutende Verfahren sind ebenfalls auf Metall-induzierte Katalysen angewiesen, in denen intermediär auftretende Übergangsmetall-Dien-Komplexe den Schlüsselschritt darstellen. Die Untersuchung dieser Komplexe in Lösung und im Festkörper offenbart eine reiche Koordinationschemie der Verbindungen, in denen der Dien-Ligand zum einen zwischen der *cis*- und *trans*-Konformation und zum anderen zwischen unterschiedlichen Haptizitäten (η^2 und η^4) wechseln kann.^[247-249] So vielfältig und strukturell vielseitig die Übergangsmetall-Olefinkomplexe auch sind, so selten sind analoge Verbindungen mit den zu Alkenen isoelektronischen Diborenen. Obwohl Diborene, im Gegensatz zu Alkenen, aufgrund ihres hochliegenden HOMOs und niedrig liegenden LUMOs gängige Reaktionen, wie die 1,2-Addition und Cycloadditionen, ohne Katalysatoren eingehen, beschränkt sich ihre

Reaktivität gegenüber Übergangsmetallen auf die Vertreter der Gruppen 11 und 12 (siehe Teil II, Kapitel 1.4.4).^[146, 156, 157] Das Divinyldiboren **109** beinhaltet mit seinen beiden Vinyl-Substituenten sowohl zwei C–C-Doppelbindungen als auch eine B–B-Doppelbindungseinheit und vereint somit beide Verbindungsklassen in einem Molekül. Im Hinblick auf die Reaktivität des Divinyldiborens **109** stellt die Umsetzung mit Übergangsmetallen somit eine vielversprechende Möglichkeit dar, beide unterschiedlichen Doppelbindungssysteme selektiv und unabhängig voneinander zu adressieren.

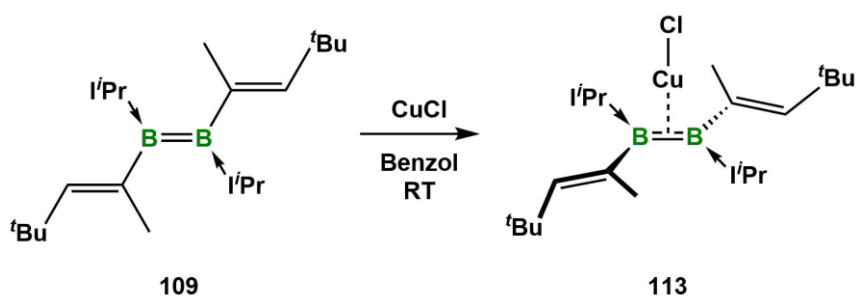
Da Vinylverbindungen wichtige Bausteine in Polymerisierungsreaktionen darstellen, wurde versucht, die beiden Vinyl-Reste des Divinyldiborens **109** durch die Umsetzung mit [Cp₂ZrCl₂], unter Anwesenheit von MAO (Methylaluminoxan) als Co-Katalysator, zu aktivieren und nach dem Ziegler-Natta-Verfahren Diboren-haltige Polymere zu synthetisieren. Die Zugabe des Diborens **109** zu der Katalysator-Lösung in Toluol führte allerdings augenblicklich zu dem Verlust der intensiven Rot-Färbung, wobei im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung keinerlei Signale detektiert werden konnten. Die Versuche das Vinyl-substituierte Diboren **109** radikalisch mittels den Radikalstartern AIBN (Azobis(isobutylnitril)), Dibenzoylperoxid oder TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxid) zu polymerisieren, resultierten ebenfalls in einer Zersetzung der Startverbindung. Um zu verifizieren, ob die Koordination von Metallzentren an die beiden flankierenden Vinyl-Einheiten des Diborens generell möglich ist, wurde die Verbindung **109** mit einer Reihe von Übergangsmetallkomplexen umgesetzt. Die jeweiligen Resultate sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Reaktivität von **109** gegenüber Übergangsmetallen der Gruppen 4–9.

	Reaktand	Reaktionsbedingungen	Ergebnis
1	[ZrCp ₂ ClH]	Benzol, RT→80 °C, 24 h	keine Umsetzung
2	[(CO) ₃ Cr(CNMe) ₃]	Benzol, RT→80 °C, 15 min	Zersetzung
3	[CpMn(CO) ₃]	Benzol, hv / 80 °C, 24 h	keine Umsetzung
4	[Fe ₂ CO ₉]	Benzol, RT, 1 min	Zersetzung
5	[Ru(PCy ₃) ₂ BzCl ₂]	Benzol, RT	δ(¹¹ B) = 61.9, –10.1 ppm
6	[Ru(SIMes)(PCy ₃)BzCl ₂]	Benzol, RT	Zersetzung
7	[Rh(PPh ₃) ₃ Cl]	Benzol, RT	Zersetzung
8	[IrCl(CO)(PPh ₃) ₂]	Benzol, hv / 80 °C, 24 h	keine Umsetzung

In den meisten Fällen konnte hierbei entweder keine Reaktion oder die Zersetzung des Diborens **109** beobachtet werden. Insbesondere stellten die Umsetzungen von **109** mit den beiden Grubbs-Katalysatoren $[\text{Ru}(\text{PCy}_3)_2\text{BzCl}_2]$ (Grubbs I) und $[\text{Ru}(\text{SIMes})(\text{PCy}_3)_2\text{BzCl}_2]$ (Grubbs II, Ansatz Nr. 5, 6) vielversprechende Möglichkeiten dar, die Vinyl-Einheiten mittels Olefinmetathese zu funktionalisieren. Während der Grubbs II-Katalysator zu der unmittelbaren Zersetzung von **109** führte, können bei der Reaktion mit Grubbs I zwei neue Signale im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = 61.9, -10.1$ ppm detektiert werden. Dies lässt auf eine Reaktion des Metallzentrums mit der Diboren-Einheit und auf eine Spaltung der B–B-Bindung schließen. Entsprechende Reaktionsprodukte konnten auch nach mehreren Kristallisationsversuchen nicht isoliert werden.

Analog zu anderen Diboren-Systemen führt die Umsetzung des Vinyl-substituierten Diborens **109** mit äquimolaren Mengen Kupfer(I)-chlorid zu einer Koordination des Kupferzentrums an die Diboren-Einheit (Schema 59).^[127, 161]



Schema 59: Koordination von Kupfer(I)-chlorid an das Divinyldiboren **109**.

Die leuchtend gelbe Reaktionslösung zeigt im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum verglichen zu **109** ($\delta = 25.1$ ppm) ein leicht hochfeldverschobenes, breites Signal bei $\delta = 19.5$ ppm, welches im Bereich der bekannten Münzmetall-Diboren-Komplexe **59** und **60** liegt.^[127, 161] Gleichmaßen kommt es im ^1H -NMR-Spektrum zu einer geringfügigen Verschiebung des Quartetts der vinylogenen Protonen (2H) von $\delta = 4.80$ ppm (**109**) zu $\delta = 4.29$ ppm. Nach langsamem Eindiffundieren von Hexan in eine gesättigte Benzol-Lösung kann der Diboren- π -Komplex **113** als gelber, kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 60% isoliert werden.

Die intensive Gelb-Färbung des Kupferkomplexes kann im dazugehörigen UV/Vis-Absorptionsspektrum nachvollzogen werden, welches drei Absorptionsmaxima bei $\lambda_{\max} = 308$ nm sowie bei $\lambda = 345$ und 417 nm zeigt (Abbildung 53).

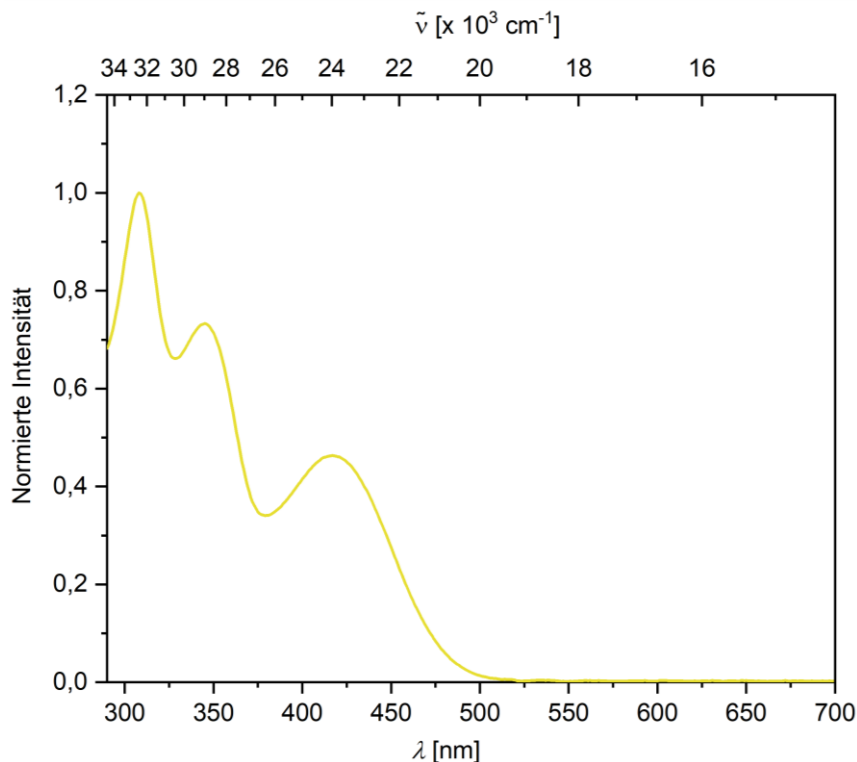


Abbildung 53: UV/Vis-Absorptionsspektrum des Divinyldiboren-Kupferkomplexes **113**, aufgenommen in Toluol ($c = 3,23 \cdot 10^{-4}$ M).

Die Koordination von CuCl an die B–B-Doppelbindung führt zu einem zusätzlichen Absorptionsmaximum und einer erwarteten hypsochromen Verschiebung der Absorptionsbanden verglichen zu **109**. Die erhaltenen UV/Vis-Daten stimmen gut mit denen weiterer Diboren-Kupferkomplexe (**59**, **60**) überein.^[127, 161]

Die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle zeigt eine im Vergleich zu **109** leicht verlängerte B–B-Bindung (1,627(4) Å, **109**: 1,601(2) Å), wobei die Diboren-Einheit eine zunehmende Verzerrung aus der planaren Molekülebene aufweist ($\sum(\angle B1) 357,8(3)^\circ$, $\sum(\angle B2) 357,7(3)^\circ$, $C1-B1-B2-C4 -166,6(3)^\circ$, $C7-B1-B2-C8 156,1(3)^\circ$, Abbildung 54). Die Strukturparameter von **113** im Festkörper sind denen anderer Münzmetall-Diborenkomplexe ähnlich.^[127, 161]

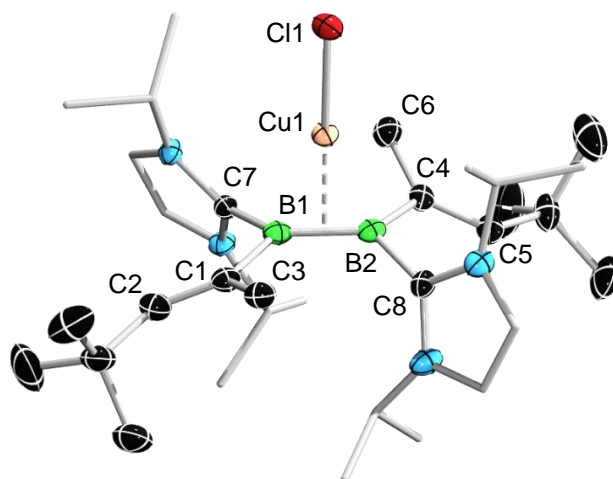
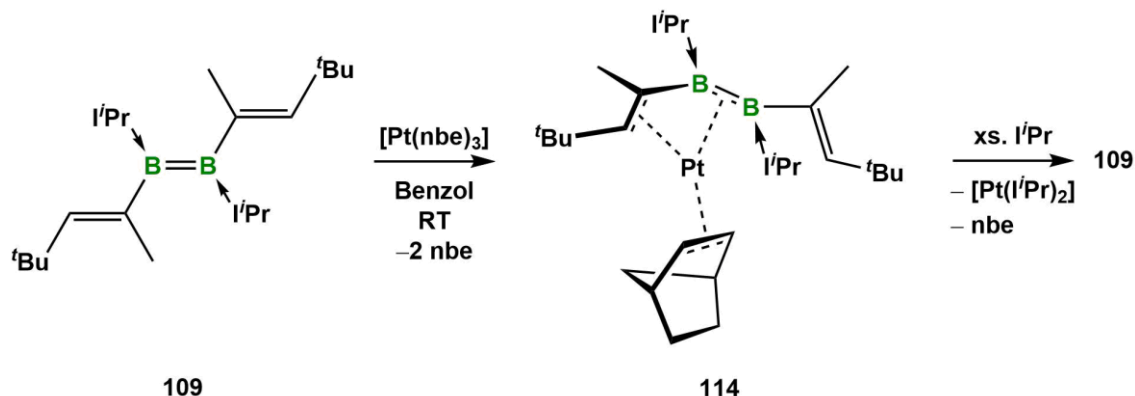


Abbildung 54: Molekülstruktur der Verbindung **113** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.627(4), B1–Cu1 2.148(3), B2–Cu1 2.144(3), Cu1–Cl1 2.1615(10), B1–C1 1.594(4), B1–C7 1.595(4), B2–C4 1.592(4), B2–C8 1.600(4), C1–C2 1.344(4), C4–C5 1.345(4), $\sum(\angle B1)$ 357.8(3), $\sum(\angle B2)$ 357.7(3), C1–B1–B2–C4 $-166.6(3)$, C7–B1–B2–C8 156.1(3), $\alpha = 29.4$, $\beta = 27.7$, Winkel zwischen der B₂C₄- und der B₂CuCl-Ebene = 89.3.

Ein alternatives Reaktionsprodukt kann hingegen bei der Reaktion von **109** mit [Pt(nbe)₃] beobachtet werden. Das ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum der orange-roten Reaktionslösung zeigt nach drei Stunden bei Raumtemperatur einen vollständigen Umsatz des Diborens und die Bildung einer neuen Spezies bei $\delta = 10.6$ ppm (Schema 60).



Schema 60: Darstellung des π -(1,2-Diborabutadien)platin(0)-Komplexes **114**.

Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum, Aufnahme in Hexan, Filtration und Kristallisation bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ über Nacht kann Verbindung **114** als pinker, kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 39% isoliert werden. Die Röntgenstrukturanalyse der Plättchen-förmigen Einkristalle bestätigt die Bildung eines neuartigen Diboren-Platinkomplexes (Abbildung 55).

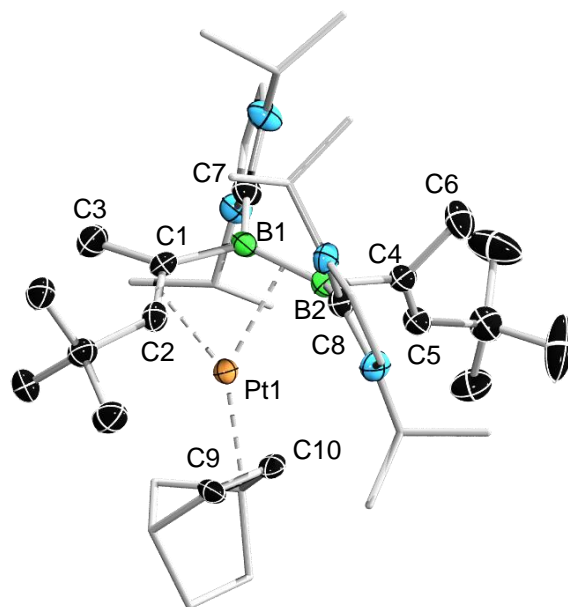


Abbildung 55: Molekülstruktur der Verbindung **114** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^{\circ}$]: B1–B2 1.637(5), B1–Pt1 2.248(4), B2–Pt1 2.343(4), C1–Pt1 2.227(3), C2–Pt1 2.236(3), Pt1–C9 2.116(3), Pt1–C10 2.076(3), B1–C1 1.572(5), B1–C7 1.602(5), B2–C4 1.621(5), B2–C8 1.630(5), C1–C2 1.418(5), C4–C5 1.348(5), C9–C10 1.479(5), C1–B1–B2 123.3(3), C2–C1–B1 122.0(3), $\sum(\angle\text{B1})$ 359.4(3), $\sum(\angle\text{B2})$ 356.1(3), $\alpha = 16.2$, $\beta = 72.0$.

Wie in der Festkörperstruktur ersichtlich, setzt das Divinyldiboren (**109**) zwei nbe-Liganden des $[\text{Pt}(\text{nbe})_3]$ frei und koordiniert über π -Wechselwirkungen sowohl über die B–B- (B1–Pt1 2.248(4), B2–Pt1 2.343(4) \AA) als auch über eine der beiden C–C-Doppelbindungen (C1–Pt1 2.227(3), C2–Pt1 2.236(3) \AA) an das Platinzentrum. Durch die Koordination kommt es zu einer Rotation des Vinyl-Restes um die B–C-Bindung in Richtung des Metallzentrums, wodurch eine *cis*- η^4 -Konfiguration eingenommen wird. Die Verbindung **114** ist das erste Beispiel für einen Komplex eines zweifach basenstabilisierten Diborens mit einem Übergangsmetall außerhalb der Gruppen 11 und 12. Die B1–B2- (1.637(5) \AA) und die C1–C2-Bindungen (1.418(5) \AA) sind

im Vergleich zum Divinyldiboren **109** deutlich verlängert (B1–B2 1.601(2), C1–C2 1.354(2) Å), während der Bindungsabstand zwischen B1 und C1 (1.572(5) Å) kürzer ist als in **109** (1.600(2) Å), was auf ein gewisses Maß an π -Delokalisierung innerhalb der Platin-gebundenen B2–B1–C1–C2-Einheit hindeutet. Verglichen zum Platin-stabilisierten, NHC-freien Diboren **40** sind die B–Pt-Bindungen in **109** erwartungsgemäß deutlich verlängert (**40**: 2.069(9), 2.072(9) Å, **109**: 2.248(4), 2.343(4) Å).

Um nähere Informationen über die Bindungssituation in **114** zu erhalten, wurden quantenchemische Rechnungen von *Dr. Felipe Fantuzzi* auf dem B3LYP/TZV2P// ω B97XD/cc-pVDZ,aug-cc-pVDZ-PP{Pt}-Niveau durchgeführt (Abbildung 56).

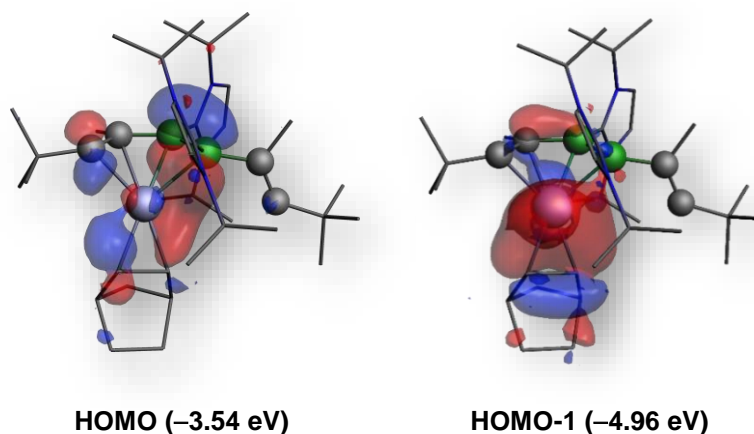


Abbildung 56: Darstellung des HOMO und HOMO-1 vom (1,2-Diborabutadien)platin(0)-Komplex **114**, berechnet auf dem B3LYP/TZV2P// ω B97XD/cc-pVDZ,aug-cc-pVDZ-PP{Pt}-Niveau.

Wie die DFT-Rechnungen zeigen, besitzt das HOMO des (1,2-Diborabutadien)platin(0)-Komplexes **114** π -Symmetrie und ist hauptsächlich auf der B–B-Doppelbindungseinheit lokalisiert. Zusätzlich doniert das HOMO in ein freies d-Orbital des Platinzentrums, wobei der Beitrag der C–C-Doppelbindung nur gering ausfällt. Die Knotenebene der Orbitale liegt dabei auf der B1–C1-Bindung. Das HOMO–1 besteht hauptsächlich aus dem π -Orbital des nbe-Liganden, welches ebenfalls in das Platinzentrum doniert, sowie aus einem π -bindenden Anteil, welcher auf der C1–B1-Bindung lokalisiert ist. Weitere Untersuchungen zur Beschaffenheit der Pt–C₂B₂-Bindungssituation wurden anhand der Energie-Zerlegungs-Analyse, in Kombination mit den natürlichen Orbitalen der chemischen Valenz-Theorie (EDA-NOCV), durchgeführt (Abbildung 57).^[250, 251]

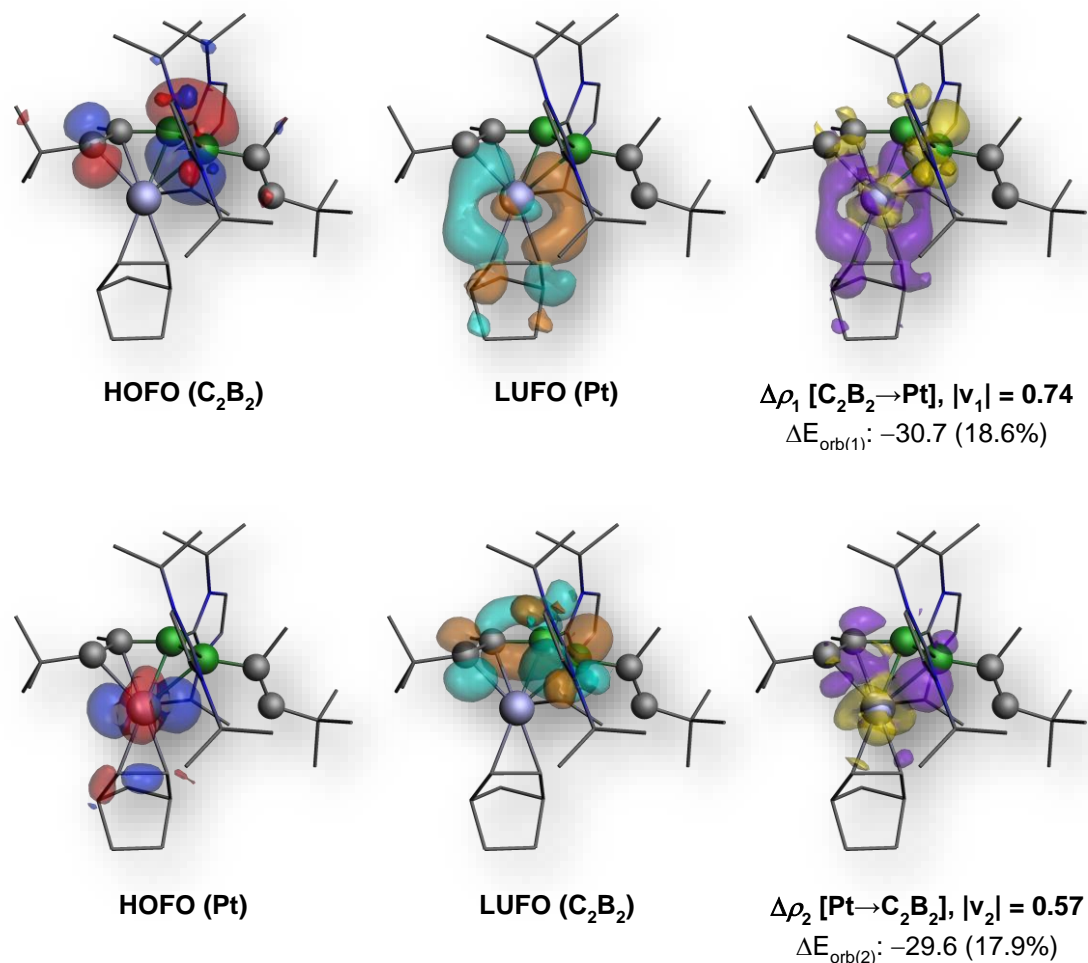


Abbildung 57: Darstellung der Deformations-Dichten ($\Delta\rho_k$) und die jeweiligen Orbital-Wechselwirkungen des π -donierenden C₂B₂-Fragments zum Platinzentrum (oben) und die π -Rückbindung des Platinzentrums in das C₂B₂-Fragment (unten), berechnet auf dem B3LYP/TZV2P// ω B97XD(cc-pVDZ,aug-cc-pVDZ-PP-PP{Pt})-Niveau. Die $|v_k|$ -Werte entsprechen den Eigenwerten der dazugehörigen Eigenfunktionen (Ψ_{-k} , Ψ) in der NOCV-Darstellung, während es sich bei $\Delta E_{\text{orb}(k)}$ [kcal mol⁻¹] um den prozentualen Anteil der jeweiligen Orbital-Wechselwirkung k zu der gesamten Orbital-Wechselwirkungsenergie ΔE_{orb} handelt. Die Elektronendichte fließt von gelb zu violett.

Die Ergebnisse der EDA-NOCV-Analyse lassen darauf schließen, dass die Bindungsverhältnisse in **114** hauptsächlich auf elektrostatischen Wechselwirkungen (59.2%) beruhen, sowie auf nicht zu vernachlässigbaren Orbital-Wechselwirkungen aus einer Kombination zu gleichen Anteilen aus dem π -symmetrischen, höchsten besetzten Fragment-Orbital (HOFO) der B–B-Doppelbindung und dem niedrigsten, unbesetzten Fragment-Orbital

(LUFO) des Platinzentrums. Dabei doniert das HOFO der B–B-Doppelbindungseinheit in das LUFO des Platins ($\Delta E_{\text{int}} = -104.1 \text{ kcal mol}^{-1}$), während das d_{z^2} -symmetrische HOFO des Platinzentrums wiederum in das π^* -LUFO der C_2B_2 -Einheit, mit einer starken B1–C1-Bindungskomponente, doniert. Die erhaltenen Resultate können zusätzlich durch die berechneten Mayer-Bindungsordnungen (MBO) von **114** und der Metall-freien, optimierten *cis*-Struktur des Divinyldiborens **109** (*cis*-**109**) untermauert werden (Tabelle 2).

Tabelle 2: MBOs und berechnete Bindungslängen von *cis*-**109** (B3LYP/TZV2P// ω B97XD/cc-pVDZ) und **114** (B3LYP/TZV2P// ω B97XD/cc-pVDZ,aug-cc-pVDZ-PP{Pt}).

Bindung	<i>cis</i> - 109		114	
	ber. Bindungslänge [Å]	MBO	ber. Bindungslänge [Å]	MBO
B1–B2	1.587	1.50	1.633	1.13
C1–B1	1.597	0.87	1.568	0.89
C1–C2	1.353	1.75	1.404	1.28
Pt1–C2	—	—	2.243	0.51
Pt1–C1	—	—	2.240	0.45
Pt1–B1	—	—	2.255	0.57
Pt1–B2	—	—	2.367	0.56

Durch die π -Orbital-Wechselwirkungen in **114** verringern sich die MBOs der B–B- und C–C-Bindungen (B1–B2 1.50, C1–C2 1.75) im Vergleich zum Metall-freien *cis*-**109** deutlich (B1–B2 1.13, C1–C2 1.28), während sich die MBO der zentralen C1–B1-Bindung geringfügig (**114**: 0.87, *cis*-**109**: 0.89) erhöht. Diesem Trend folgen, entsprechend der ermittelten Mayer-Bindungsordnungen, sowohl die berechneten als auch die experimentell bestimmten Bindungslängen.

Das breite Signal bei $\delta = 10.6 \text{ ppm}$ im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist verglichen zum Vinyl-substituierten Diboren **109** ($\delta = 25.1 \text{ ppm}$) und dem entsprechenden Kupferkomplex **113** ($\delta = 19.5 \text{ ppm}$) deutlich hochfeldverschoben, was vermutlich auf die starke π -Rückbindung des Platin(0)-Zentrums zurückgeführt werden kann. Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt ungewöhnlich breite Signale, wobei die Resonanzen der vinylogenen Protonen nicht detektiert werden können. Bei einer VT-NMR-Messung der Probe von -90 bis $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ können mindestens vier unterschiedliche Konformere beobachtet werden, deren Vinyl-Protonen bei etwa 5 ppm

ersichtlich werden. Dies weist auf eine schnelle Isomerisierung zwischen den *cis/trans*- η^4 -C₂B₂-Pt- und η^2 -B₂-Pt-Konformeren hin, in denen beide Vinyl-Reste alternierend an das Platinzentrum gebunden sind. Analog zu den eingangs erwähnten Übergangsmetall-Dien-Komplexen scheint somit in **114** ein schneller Wechsel zwischen den Koordinationsmodi ebenfalls möglich. Oberhalb von 40 °C zersetzt sich der (1,2-Diborabutadien)platin(0)-Komplex **114** innerhalb weniger Minuten. Um die thermische Stabilität der Verbindung zu erhöhen, wurde versucht, den nbe-Liganden durch die stärker bindende Lewis-Base *i*Pr zu ersetzen. Bei der Umsetzung von **114** mit einem Überschuss *i*Pr konnte allerdings in den ¹¹B{¹H}- bzw. ¹H-NMR-Spektren lediglich die Freisetzung des Divinyldiborens **109** beobachtet werden.

Das UV/Vis Absorptionsspektrum von **114** in Benzol zeigt drei breite, sich überlagernde Absorptionsbanden bei etwa $\lambda_{\text{max}} = 340$ nm sowie bei $\lambda = 421$ und 529 nm (Abbildung 58).

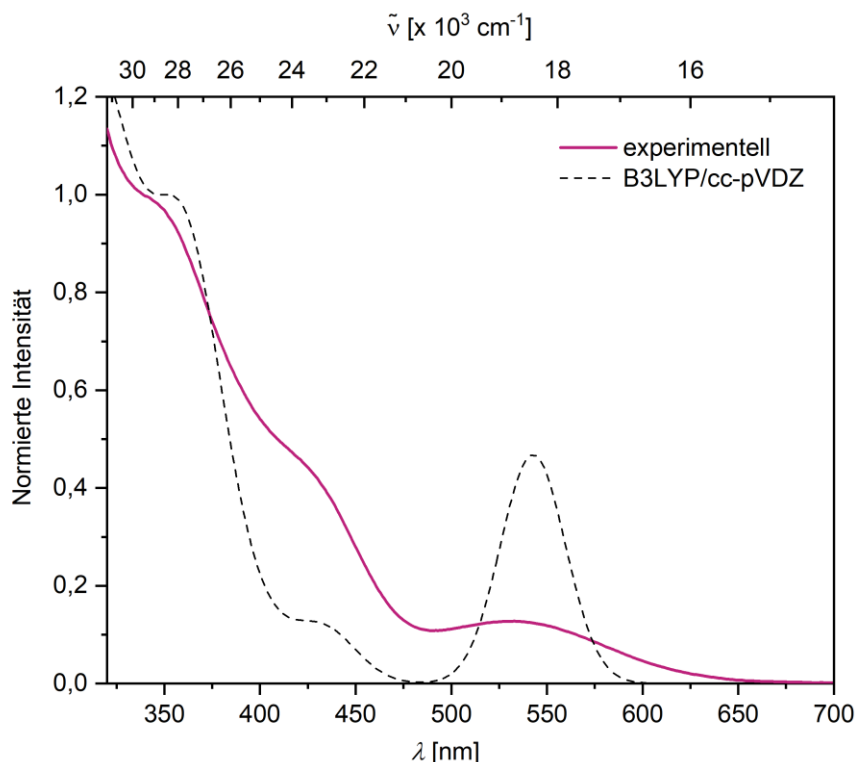
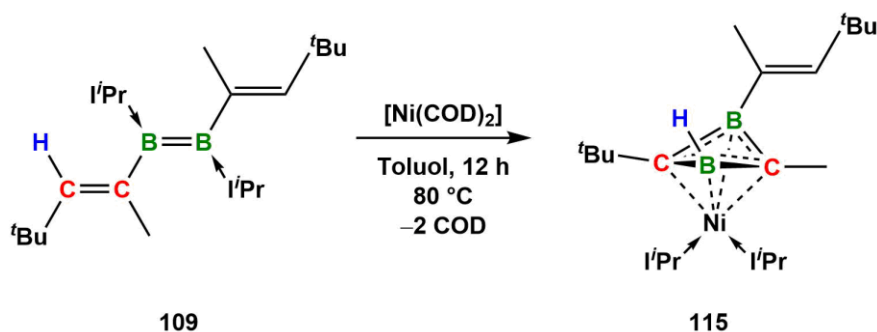


Abbildung 58: Experimentelles und berechnetes UV/Vis-Absorptionsspektrum des (1,2-Diborabutadien)Platin(0)-Komplexes **114**, aufgenommen in Benzol ($c = 3.71 \cdot 10^{-4}$ M), berechnet auf dem B3LYP/cc-pVDZ/aug-cc-pVDZ+ECP(Pt)-Niveau.

Die Überlagerung der verbreiterten Absorptionsbanden ist vermutlich ebenfalls auf die Fluktuation der verschiedenen Koordinationsmodi in Lösung zurückzuführen, wobei die

berechneten Absorptionsmaxima den experimentell ermittelten Daten entsprechen. Während der (1,2-Diborabutadien)platin(0)-Komplex **114** im Festkörper eine intensive Pink-Färbung aufweist, sind dessen Lösungen sowohl in aromatischen als auch in aliphatischen Solventien rot-orange gefärbt. Die unterschiedlichen Erscheinungsformen in Lösung und im Festkörper sprechen ebenfalls für eine schnelle Isomerisierung im gelösten Zustand.

Während bei der Umsetzung des Divinyldiborens **109** mit Übergangsmetallkomplexen der Gruppen 4–9 Zersetzung oder keine Reaktionen beobachtet werden können, ermöglicht der 16 VE-Komplex [Pt(nbe)₃] die Koordination des Platinzentrums sowohl an die C–C- als auch an die B–B-Doppelbindung. Die eingeschränkte Reaktivität von **109** gegenüber Übergangsmetallen könnte mit dem sterischen Anspruch der ^tBu-Gruppen der Vinyl-Einheiten begründet werden, welche die C–C-Doppelbindungseinheit räumlich abschirmen. Somit ergeben sich bei der Wahl geeigneter Metall-Komplexe als Reaktionspartner definierte Anforderungen an das Metallzentrum und dessen Liganden. Beispielsweise ist aufgrund der sterischen Voraussetzung die Koordination von möglichst wenigen Substituenten an das Metallatom von Vorteil. Weiterhin sollten die Liganden selbst einen geringen sterischen Anspruch einnehmen, eine gewisse Flexibilität aufweisen und leicht durch das Divinyldiboren **109** verdrängt werden können. Ein weiterer Metall-Komplex, der diesen Anforderungen folgt, ist das Bis(cycloocta-1,5-dien)nickel(0) ([Ni(COD)₂]). Da es sich hierbei um einen 18 VE-Komplex handelt, kann mit **109**, im Gegensatz zu [Pt(nbe)₃], bei RT keine Reaktion beobachtet werden. Erst nach Heizen der Reaktionsmischung auf 80 °C wird die vollständige Umsetzung des Diborens erreicht (Schema 61).



Schema 61: Nickel-vermittelte Umlagerung und Komplexierung des Divinyldiborens **109**.

Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der orangenen Reaktionslösung zeigt die selektive Umsetzung des Diborens zu einer neuen Spezies bei $\delta = 13.3$ ppm. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Produkt mit Hexan extrahiert und bei -30 °C kristallisiert. Die Verbindung **115** kann als kristalliner orange-farbiger Feststoff mit einer Ausbeute von 26% isoliert werden. Trotz der hohen Selektivität der Reaktion, kommt es bei der Isolierung der Verbindung zu hohen Ausbeuteverlusten. Obwohl die Mutterlauge nicht zu vernachlässigbare Mengen des Produktes aufwies, gelang die Isolierung weiterer analysenreinen Kristallisationsfraktionen nicht. Im ^1H -NMR-Spektrum kann der Verlust eines Vinyl-gebundenen Protons beobachtet werden, während eine breite Resonanz bei $\delta = 4.57$ ppm einer B–H-Bindung zugeordnet werden kann. Aufgrund gehinderter Rotation in Lösung kommt es zur Aufspaltung der Signale der NHC-Liganden in mehrere Signalsätze. Die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle kann die Umlagerung der Vinylgruppe und der B–B-Doppelbindungseinheit sowie die Bildung eines NiC_2B_2 -Komplexes strukturell nachweisen (Abbildung 59).

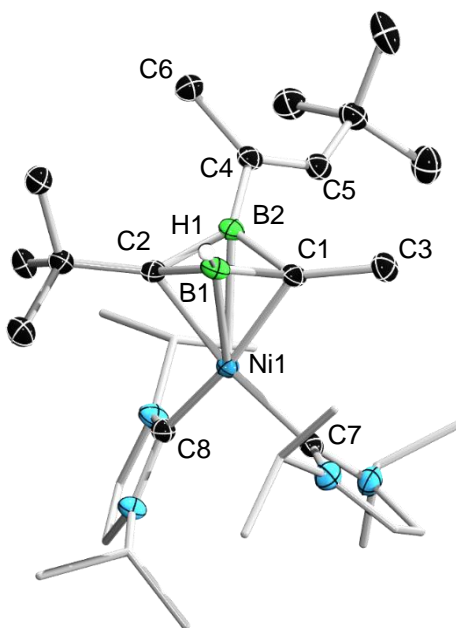


Abbildung 59: Molekülstruktur der Verbindung **115** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ausgewählte Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.890(2), B1–C1 1.5584(19), B1–C2 1.5506(19), B1–H1 1.106(17), B2–C1 1.530(2), B2–C2 1.5429(19), B1–Ni1 2.2491(15), B2–Ni1 2.2466(16), C1–Ni1 1.9710(12), C2–Ni1 2.0000(13), Ni1–C7 1.9111(14), Ni1–C8 1.9194(13), C4–C5 1.3396(19), B1–C1–B2 75.47(10), B1–C2–B2 75.33(10), C2–B1–C1 95.26(11).

Die Struktur von **115** im Festkörper zeigt die Koordination eines 1-Vinyl-1,3-diboret-Liganden über alle vier Atome an ein zweifach NHC-stabilisiertes Nickelzentrum. Der viergliedrige Heterocyclus nimmt dabei eine verzerrte Schmetterlingsstruktur mit einem B–B-Bindungsabstand von 1.890(2) Å an, deren Spitzen die beiden Kohlenstoffzentren bilden (B1–C1–B2 75.47(10)°, B1–C2–B2 75.33(10)°). Bei der Umlagerung des Diborens kommt es sowohl zu einer Migration des Vinyl-gebundenen Wasserstoffatoms von C2 zu B1 (B1–H1 1.106(17) Å), als auch der beiden stabilisierenden Lewis-Basen *i*Pr von den Boratomen an das Nickelzentrum, wodurch die beiden COD-Liganden des Metallatoms freigesetzt werden. Die gebildete B–H-Bindung ist zudem im IR-Spektrum von Verbindung **115** ersichtlich ($\nu(\text{B–H}) = 2396 \text{ cm}^{-1}$). Im Gegensatz zum Platinkomplex **114** führt die Zugabe eines Überschusses *i*Pr nicht zur Freisetzung des C₂B₂-Liganden.

Formal beinhaltet das viergliedrige Ringsystem zwei π -Elektronen, welche innerhalb der Diboret-Einheit delokalisiert sind. Dies wird zum einen in den Bindungslängen deutlich, da die B–C-Bindungen ähnliche Bindungsabstände aufweisen (1.530(2) bis 1.5584(19) Å) und im Vergleich zu herkömmlichen B–C-Einfachbindungen um etwa 0.05 Å verkürzt sind. Zum anderen liegen die Signale der C₂B₂-Einheit des ¹³C{¹H}-NMR-Spektrums im aromatischen Bereich bei $\delta = 132.3$ (B₂C'Bu) und $\delta = 112.0$ ppm (B₂CMe).

Die Struktur von **115** lässt zwei Sichtweisen für deren Beschreibung zu. In der bislang diskutierten Betrachtungsweise wird das Ni(0)-Fragment durch einen neutralen 1,3-Diboret-Liganden stabilisiert. Alternativ kann Verbindung **115** allerdings ebenfalls als ein 22-Elektronen *closo*-Cluster angesehen werden, wobei **115** dabei den bisher kleinsten, bekannten Nickel-Carboran-Cluster darstellen würde. Ein derartiges Modell würde aus einem Ni(II)-Zentrum und einem dianionischen C₂B₂-Liganden bestehen, wobei die entsprechenden Ni–C-, Ni–B-, B–B- und B–C-Bindungslängen im Bereich literaturbekannter Carboran-Cluster liegen.^[252-255] Um abschätzen zu können welche dieser beiden Modellvorstellungen wahrscheinlicher ist und wie die Bindungssituation innerhalb der Verbindung beschrieben werden kann, wurden in Kooperation mit *Dr. Felipe Fantuzzi* EDA-NOCV-Analysen von **115** angefertigt (Abbildung 60).

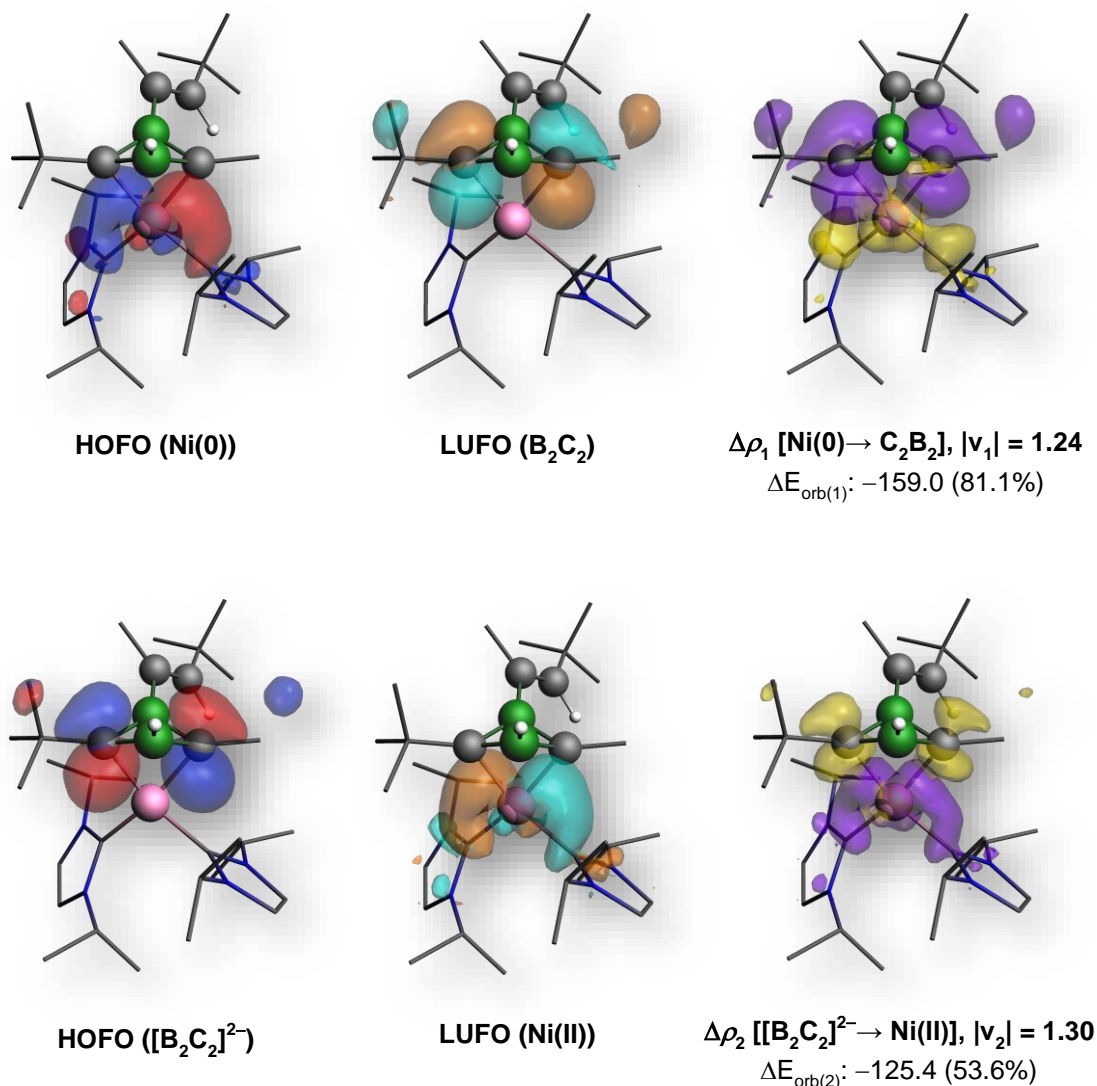


Abbildung 60: Darstellung der Deformations-Dichten ($\Delta\rho_k$) und der jeweiligen Orbital-Wechselwirkungen des donierenden Ni(0)-Fragments zur C₂B₂-Einheit (oben) und die Donation eines HOFOS des [C₂B₂]²⁻-Fragments in das LUFO des Ni(II)-Zentrums (unten), berechnet auf dem B3LYP/TZV2P{COSMO,Toluene}//M06L/6-31G*-Niveau. Die |v_k|-Werte entsprechen den Eigenwerten der dazugehörigen Eigenfunktionen (Ψ_{-k} , Ψ) in der NOCV-Darstellung, während $\Delta E_{\text{orb}(k)}$ der prozentuale Anteil der jeweiligen Orbital-Wechselwirkung k zu der gesamten Orbital-Wechselwirkungsenergie ΔE_{orb} ist. Die Elektronendichte fließt von gelb zu violett.

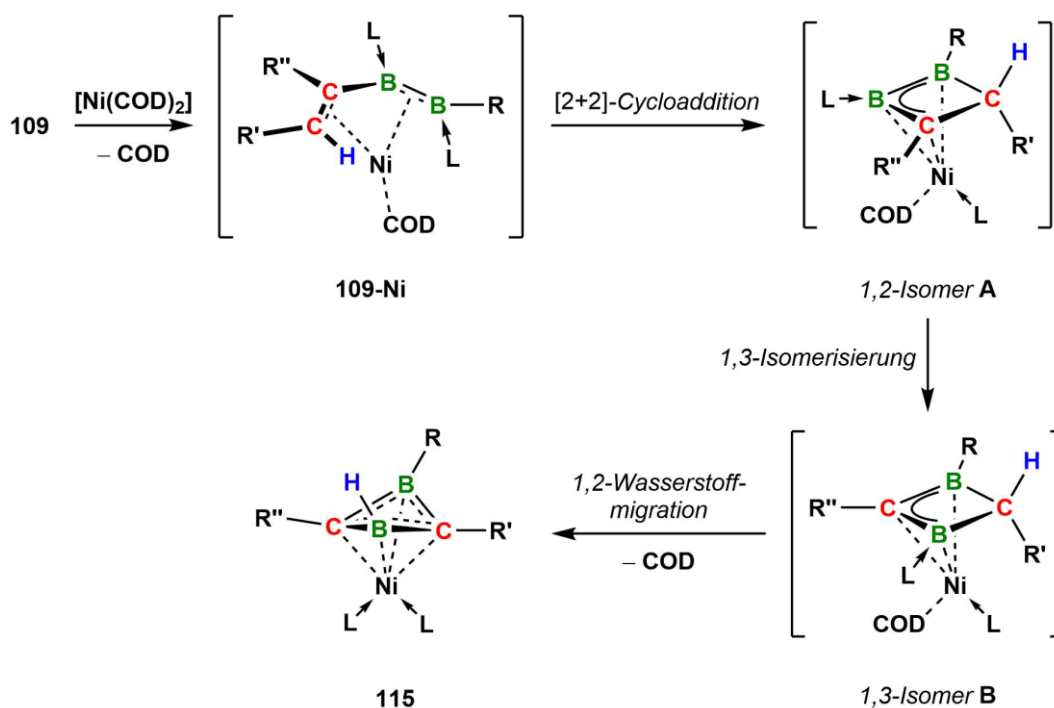
Diese können belegen, dass sich die Bindungen in **115** aus einem HOFO des Ni(0)-Fragments und dem LUFO eines neutralen Diboret-Liganden zusammensetzen. Dabei doniert das d_{z²}-symmetrische HOFO des Nickelzentrums in das π-LUFO des C₂B₂-Liganden, welches weitgehend an den beiden Kohlenstoffatomen des Diboret-Rings lokalisiert ist. Die

Bindungssituation spiegelt sich ebenfalls in den berechneten Mayer Bindungsordnungen (MBOs) wider, welche eine leicht erhöhte Bindungsordnung der C1–B2-Bindung (1.04) und eine geringe Bindungsordnung der B1–B2-Bindung (0.25) aufweisen, was gegen eine Wechselwirkung zwischen den beiden Boratomen und eine Delokalisierung von Elektronendichte über die C₂B₂-Einheit spricht (Tabelle 3). Eine Donation eines HOFOS des [C₂B₂]²⁻-Fragments in ein leeres Nickel(II)-zentriertes LUFO kann hingegen ausgeschlossen werden (Abbildung 60).

Tabelle 3: Experimentell ermittelte und berechnete Bindungslängen von **115**, sowie die dazugehörigen MBOs, berechnet auf dem B3LYP/TZV2P{COSMO, Solvent=Toluene}//M06L/6-31G*-Niveau.

Bindung	115		
	exp. Bindungslänge [Å]	ber. Bindungslänge [Å]	MBO
C1–B2	1.530(2)	1.540	1.04
C1–B1	1.5584(19)	1.536	1.00
C2–B2	1.5429(19)	1.549	0.95
C2–B1	1.5506(19)	1.527	0.98
B1–B2	1.890(2)	1.830	0.25
Ni1–C1	1.9710(12)	1.947	0.73
Ni1–C2	2.0000(13)	1.923	0.78
Ni1–B2	2.2466(16)	2.179	0.23
Ni1–B1	2.2491(15)	2.207	0.19

Trotz der Anzahl starker Bindungen, die während der Bildung von **115** gespalten (eine C–C- und eine B–B-Doppel-, eine C–H-Bindung sowie zwei B–C-Einfachbindungen) und geknüpft werden (drei B–C-, eine B–H-, zwei Ni–B- sowie vier Ni–C-Bindungen), handelt es sich um eine relativ selektive Reaktion. Ein möglicher Mechanismus des komplexen Reaktionsablaufs könnte auf einer Koordination des Nickelatoms an die C–C- und B–B-Doppelbindungen, analog zu **114**, beruhen (**109-Ni**). Im darauffolgenden Schritt kommt es zu einer Nickel-vermittelten [2+2]-Cycloaddition der beiden Doppelbindungssysteme und zur Migration eines ⁱPr-Liganden an das Metallzentrum (**A**, Schema 62).



Schema 62: Postulierter Mechanismus zur Bildung von **115**.

Die anschließende Umlagerung des Diborens in eine 1,3-Diboret-Einheit (**B**) ist der von *Braunschweig et al.* beobachteten photolytischen Insertion von 2-Butin in die B–B-Doppelbindung eines zweifach Phosphan-stabilisierten Dimesityldiborens sehr ähnlich, wobei das 1,3-Isomer verglichen zu dessen 1,2-Analogon energetisch deutlich stabiler ist ($\Delta G = -19.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, berechnet auf dem M06-D3{SMD,Toluene}/6-311++G**//M06L/6-31G*-Niveau).^[158] Durch den Transfer des zweiten *i*Pr-Liganden an das Nickelzentrum wird eine 1,2-Wasserstoffmigration von C2 an B1 induziert, woraufhin der Nickelkomplex **115** erhalten wird.

Während in den UV/Vis-Absorptionsspektren des Divinyldiborens **109** sowie dessen Kupfer- (**113**) und Platinkomplexe (**114**) mehrere Absorptionsbanden beobachtet werden können, weist das Absorptionsspektrum von **115**, übereinstimmend mit dessen oranger Farbe, lediglich ein Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 341 \text{ nm}$ auf. Das Cyclovoltammogramm von Verbindung **115** zeigt eine reversible Oxidationswelle bei $E_{1/2} = -0.80 \text{ V}$, was vermutlich auf das Nickel(0)-Zentrum zurückgeführt werden kann (Abbildung 61).

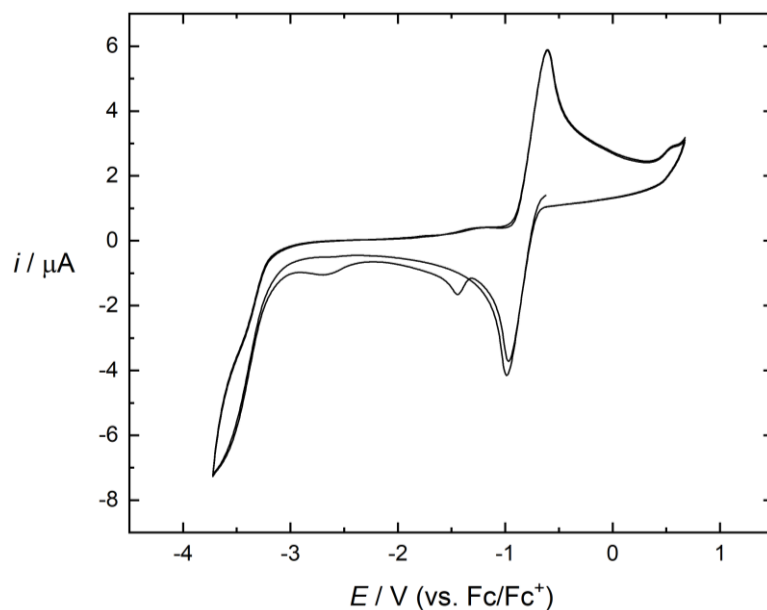
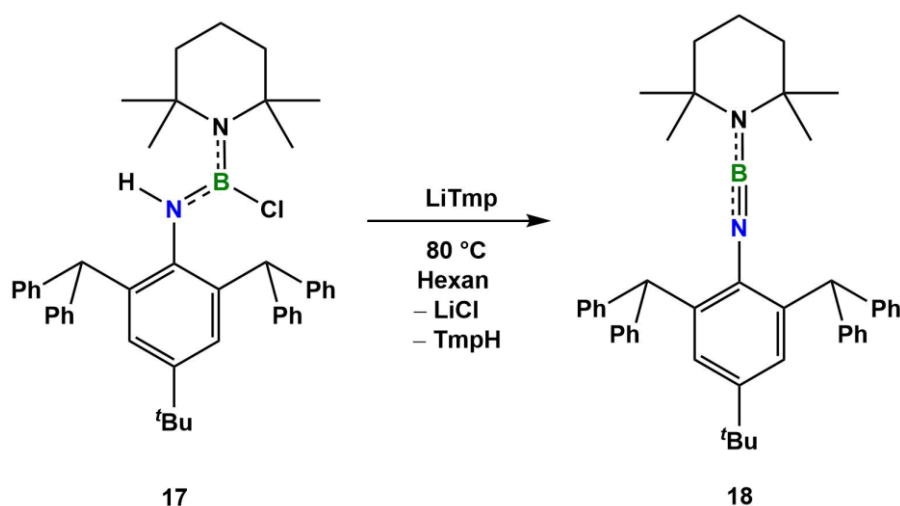


Abbildung 61: Cyclovoltammogramm von **115** in THF (0.1 M $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV/s, referenziert auf das Fc/Fc⁺-Redoxpaar; $E_{1/2} = -0.80$ V.

Die Umsetzung des Vinyl-substituierten Diborens **109** mit dem zweikernigen 16 VE-Nickelkomplex $[(\text{Ni}(\text{I}^i\text{Pr})_2)_2\text{COD}]$ führte nicht zur Substitution des COD-Liganden durch das Divinyldiboren, da nach mehrstündigem Heizen bei 80 °C keine Reaktion beobachtet werden konnte. Das Ausbleiben der Reaktion stützt die These, dass ein geringer sterischer Anspruch der Metallkomplexe, sowie flexible, leicht abspaltbare Liganden am Metallatom nötig sind, um eine Koordination mit Diborenen eingehen zu können.

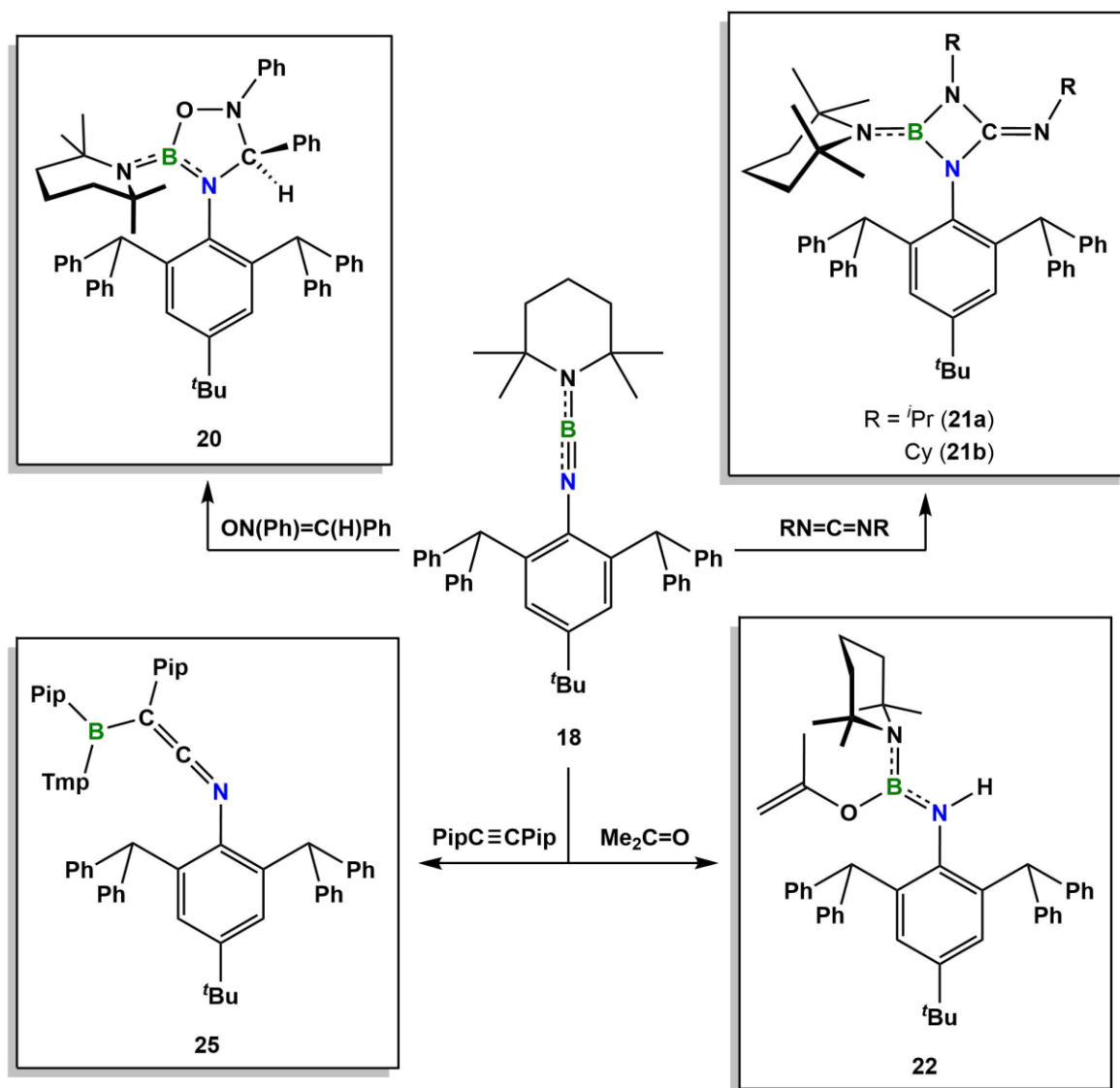
III Zusammenfassung

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der *Synthese und Reaktivität sterisch anspruchsvoller Iminoborane*. Dabei war es möglich, ausgehend von einem Terphenylamin geeignete Aminoborane (**14-16**) zu synthetisieren, welche anschließend mit starken, nicht-nukleophilen Basen umgesetzt wurden. Mittels formaler HCl-Eliminierung mit LiTmp gelang auf diese Weise die Darstellung des sterisch anspruchsvollen Iminoborans **18**, welches eine bemerkenswerte thermische Stabilität aufweist und auch unter katalytischen Bedingungen keine Selbstoligomerisierungen eingeht (Schema 63).



Schema 63: Synthese des Amino-Iminoborans **18**.

Trotz des π -donierenden Tmp-Substituenten besitzt das Borzentrum Lewis-acide Eigenschaften und zeigt ein klassisches Reaktionsverhalten gegenüber Lewis-Basen, wie beispielsweise die Adduktbildung mit *N*-heterocyclischen Carbenen (**19**). Der Terphenyl-Rest kann die Selbstoligomerisierung dabei zufriedenstellend verhindern, ohne klassische Reaktivitäten von Iminoboranen auszuschließen. Durch die Wahl geeigneter Reaktionspartner sind u. a. Cyclisierungsreaktionen mit Nitronen und Carbodiimiden möglich (**20**, **21a,b**). Die Umsetzung mit Aceton führte hingegen zu einer formalen Addition von 2-Propenol, der Enol-Form des Acetons, an die B–N-Dreifachbindung (**22**). Mechanistische Studien zu der Reaktion konnten eine intermediäre [2+2]-Cycloaddition ausschließen und den von *Paetzold et al.* postulierten sechsgliedrigen Übergangszustand bestätigen (Schema 64).

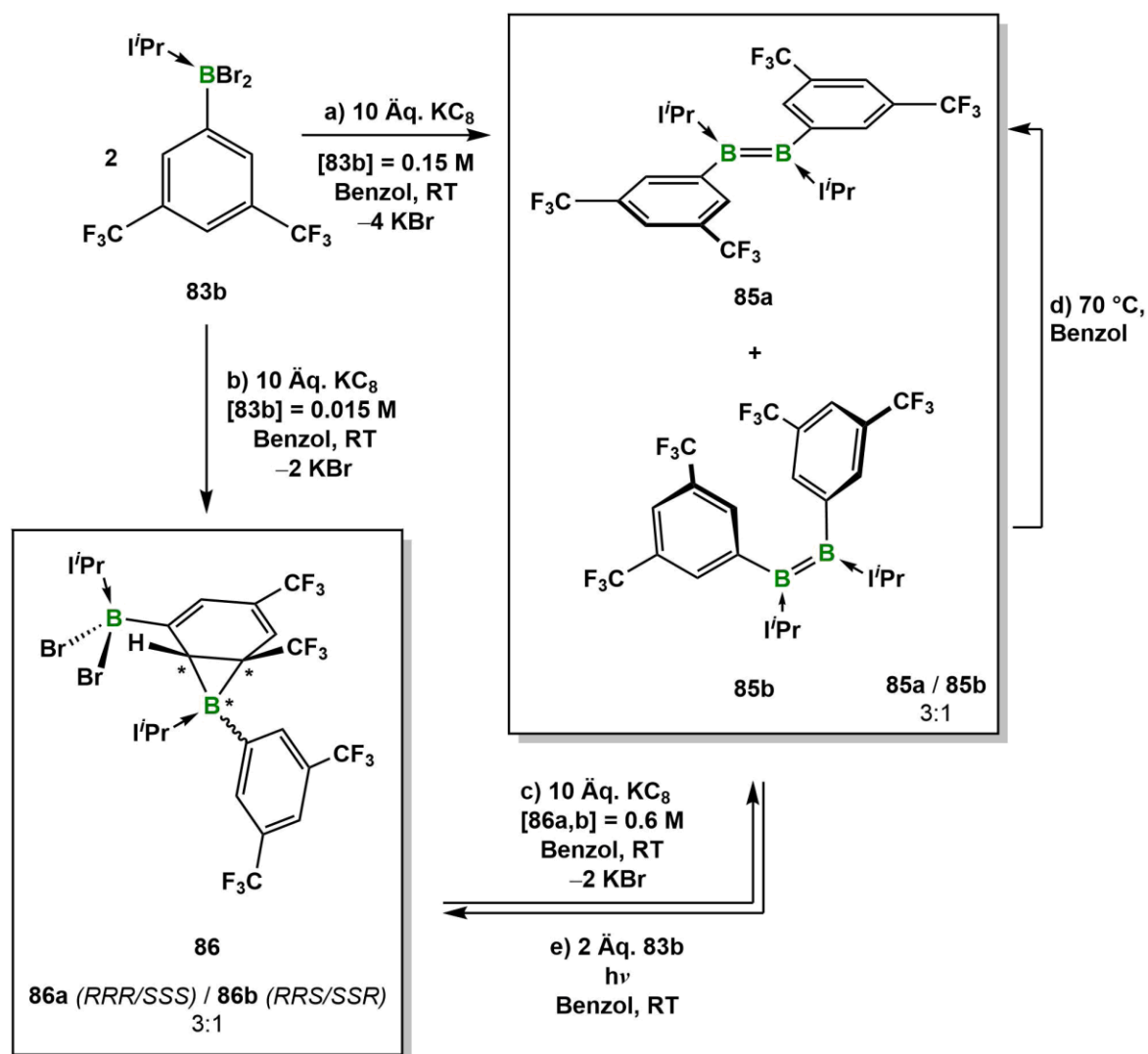


Schema 64: Übersicht über die Reaktivität des Amino-Iminoborans **18**.

Eine ungewöhnliche Reaktivität von Iminoboranen kann bei der Umsetzung von **18** mit Bis(piperidyl)acetylen beobachtet werden. Während [2+2]-Cycloadditionen mit Alkinen lediglich unter dem Einfluss von Übergangsmetallkatalysatoren, wie beispielsweise in der Rhodium-vermittelten Azaborinin-Synthese, beobachtet werden können, wird die B–N-Dreifachbindung des Amino-Iminoborans **18**, aufgrund des biscarbenoiden Charakters des eingesetzten Alkins, metallfrei und unter milden Bedingungen vollständig gespalten. Wie mechanistische Untersuchungen belegen, stellt das dabei gebildete Bora-Ketenimin **25** ein Umlagerungsprodukt intermediär auftretender 1,2-Azaborete dar.

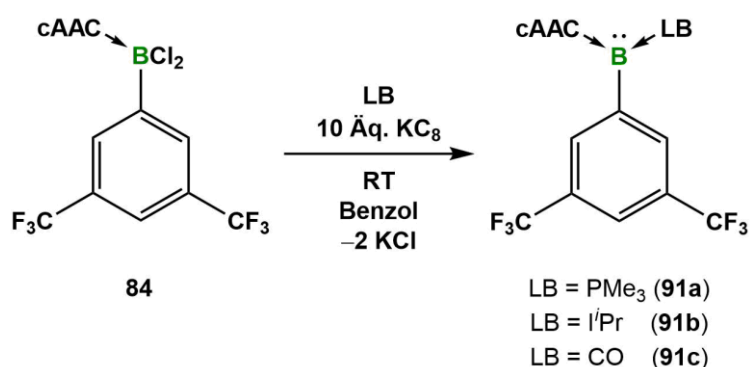
Der zweite Teil dieser Arbeit befasst sich mit der *Untersuchung von B–B-Doppelbindungen als Bestandteil konjugierter π -Systeme*.

Während *ortho*-substituierte Aryl-Reste in Diborenen eine nahezu senkrechte Anordnung zur Diboren-Ebene aufweisen und eine Konjugation der B–B-Doppelbindungseinheit mit den aromatischen Substituenten somit ausschließen, konnte im Rahmen dieser Arbeit durch das Einführen sterisch weniger anspruchsvoller Aryl-Reste die Darstellung planarer Diboren-Systeme erfolgen (**85a**, Schema 65).



Schema 65: Direkte und schrittweise Reduktion von **83b** zum Diboren **85** über das intermediäre Boriran-Boran **86**.

Die elektronenziehenden Substituenten haben dabei auf die Ausbildung der planaren Molekülgeometrie keinen Einfluss, wie die Synthese des ebenfalls planaren 1,2-Bis(3,5-dimethylphenyl)diborens **89** zeigt. Die Ausrichtung der Diboren-Substituenten wird somit primär durch sterische als elektronische Faktoren bestimmt. Wie quantenchemische Berechnungen zeigen, enthält das LUMO von **85a** einen großen Anteil des π^* -Systems der coplanaren Aryl-Liganden, während das HOMO hauptsächlich auf der B–B-Doppelbindung lokalisiert ist. Weiterhin war es möglich, ein zweites Reaktionsprodukt aus der Reduktion von **83b** mit KC_8 zu isolieren und dessen Bildung mechanistisch zu untersuchen. Dabei handelt es sich um das Boriran **86**, welches formal das Abfangprodukt eines Borylen-Fragments ($(\text{i}^{\text{Pr}}\text{Ar}^{\text{FB}}\cdot)$) durch den Aryl-Ring von **83b** darstellt. Versuche, das transiente Borylen durch die Zugabe von cAAC abzufangen, gelangen nicht, wobei die dabei erwarteten zweifach basenstabilisierten Borylene in separaten Reaktionen erfolgreich synthetisiert werden konnten (Schema 66).

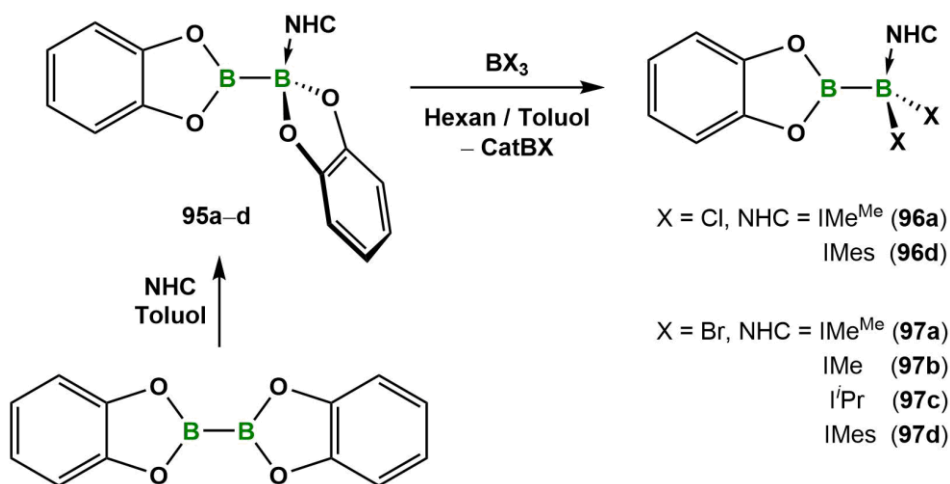


Schema 66: Synthese der zweifach basenstabilisierten Borylene **91a–c**.

Die weitere Reduktion eines diastereomeren Gemisches des Borirans **86** resultiert regioselektiv im Diboren **85a**, sowie dessen *cis*-Isomer **85b**, welches thermisch irreversibel zu **85a** umgewandelt werden kann. Mechanistische Studien zum Reduktionsschritt von **86** zu **85** können die hohe Regioselektivität und die starke energetische Triebkraft der Reaktion bestätigen. Durch die Zugabe von zwei Äquivalenten **83b** zum Diboren **85** lässt sich unter Photolyse erneut die Bildung des Borirans **86** beobachten, sodass ein teilweise reversibler Reaktionsprozess vorliegt. Mit dem intermediären Boriran **86** konnte somit, neben der Dimerisierung von Boryl-Radikalen und Borylen-Fragmenten, ein dritter möglicher

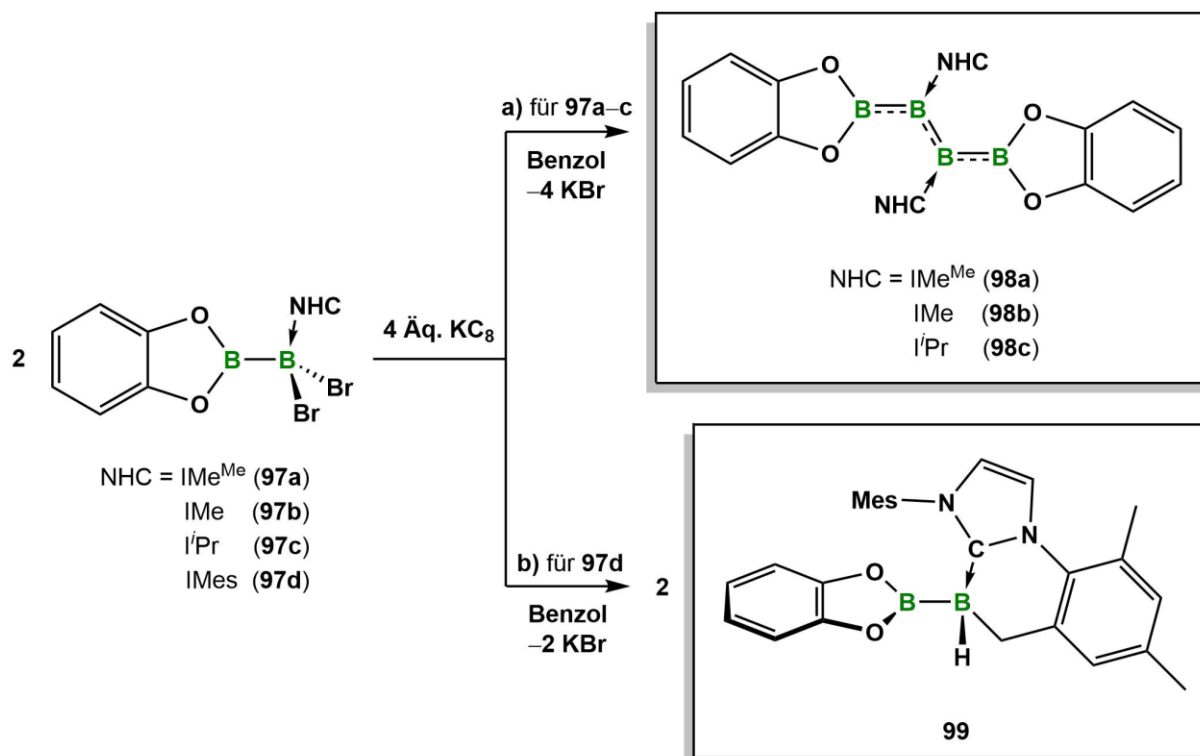
Reaktionspfad für die reduktive Kupplung von Aryl(dihalogen)boran-Addukten zu den entsprechenden Diborenen gefunden werden.

Neben sterisch wenig anspruchsvollen Substituenten können auch benachbarte, vakante p-Orbitale, wie im cAAC-stabilisierten Dihydrodiboren **93**, für die planare Konformation von Diborenen verantwortlich sein. Durch das Einführen von Boryl-Substituenten in Diborene konnte die Vielfalt der seltenen 4-Zentren-2 π -Elektronen-Systeme um weitere Beispiele gesteigert werden. Den Schlüsselschritt für die Darstellung geeigneter Vorstufen zur Diboren-Synthese stellt der, in Kooperation mit der Arbeitsgruppe um *Ingleston*, erarbeitete Austausch eines Catechol-Substituenten durch Halogenide mittels BX_3 dar (Schema 67).



Schema 67: Synthese der NHC-Addukte des Bis(catecholato)diborans (**95a-d**) sowie deren Halogenid-Austauschprodukte **96a,b** und **97a-d**.

Durch die Abwesenheit sterisch anspruchsvoller Reste am sp^2 -Boratom von **97a-c** kann die C-H-Aktivierung, im Vergleich zu Reduktionen anderer 1,1-Dihalogenidiboran(4)-Addukte, erfolgreich vermieden werden. Die Umsetzung der sp^2 - sp^3 Diborane **97a-c** mit vier Äquivalenten KC_8 führte zur Bildung von Bisboryl-substituierten Diborenen (**98a-c**, Schema 68a). Sowohl röntgenstrukturanalytische Daten als auch quantenchemische Berechnungen können die Konjugation von π -Elektronen entlang einer nur aus Boratomen bestehenden Kette zweifelsfrei belegen. Bemerkenswert ist dabei die unerwartete Stabilisierung des HOMO, was auf die π -Rückbindung der Diboren-Einheit in die stark σ -donierenden Boryl-Substituenten zurückzuführen ist.



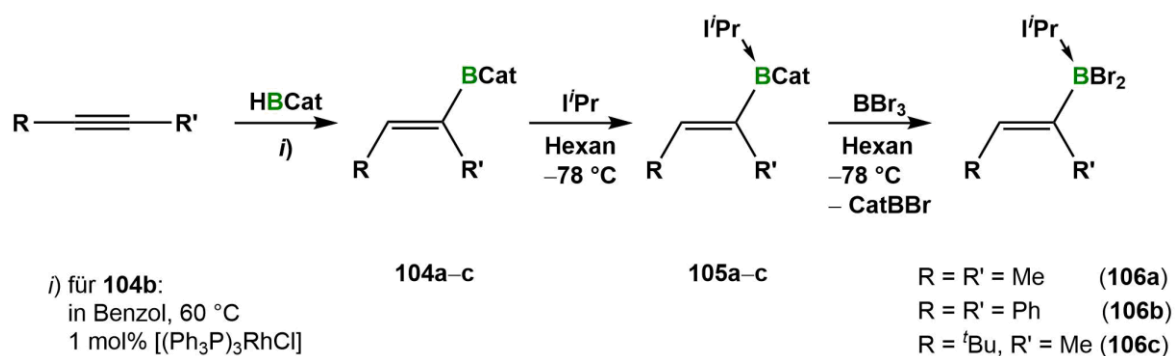
Schema 68: Darstellung der Diboryldiborene **98a–c** (a) und des C–H-Aktivierungsprodukts **99** (b).

Bei der Hydroborierung des *i*Pr-stabilisierten Diboryldiborens **98c** kann die B₄-Einheit nicht wie erwartet um ein weiteres Borzentrum verlängert und eine verzweigte Kette aus Boratomen dargestellt werden. In einer unselektiven Reaktion konnte lediglich die ungewöhnliche Bildung eines NHC-stabilisierten Trisborylborans (**101**) strukturell nachgewiesen werden.

Erwartungsgemäß führte die Reduktion des IMes-stabilisierten 1,1-Dibromcatecholdiborans(4) **97d** mit vier Äquivalenten KC₈ in Benzol zu einer C–H-Aktivierung der proximalen Methylgruppe des Mesityl-Restes und nicht zur reduktiven Kupplung zum entsprechenden Diboren (**99**, Schema 68b).

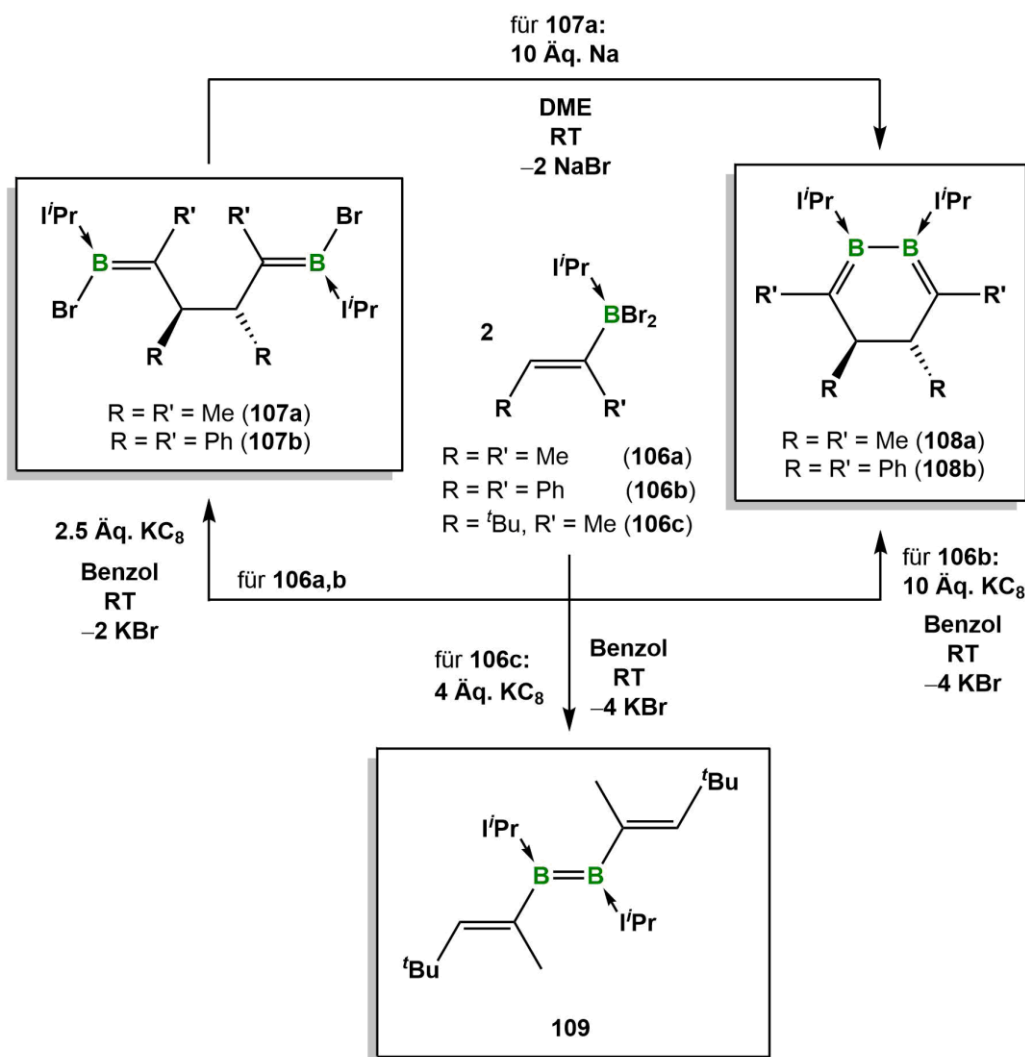
Nach der Darstellung der Diboryldiborene **98a–c**, den isoelektronischen Analoga des Butadien-Dikations, und der erfolgreichen Integration der B–B-Doppelbindungseinheit in eine lineare konjugierte Struktur, wurden im Hinblick auf die Erweiterung des π -Systems Bisvinyl-substituierte Diborene synthetisiert. Anknüpfend an die bisherigen Ergebnisse zur Darstellung planarer Diborensysteme, sowie an Vorarbeiten von *Dr. Stefan Ullrich*, wurden in α -Position substituierte Dihalogen(vinyl)boran-Addukte benötigt. Da Wasserstoffatome in α -Stellung der

Vinyl-Reste die Zersetzung von Diborenen bewirken, planare Strukturen allerdings einen geringen sterischen Anspruch der Substituenten voraussetzen, beschränkten sich die gewählten Substrate auf Vinyl-Einheiten mit Methyl- bzw. Phenyl-Resten in α -Position. Der Catechol/Halogenid-Austausch diente bei der Realisierung geeigneter Vorstufen erneut als Schlüsselschritt (Schema 69).



Schema 69: Darstellung der Dibrom(vinyl)boran-Addukte **106a–c** ausgehend von der Hydroborierung interner Alkine mit HBCat.

Die Reduktion der Addukte **106a,b** führte unter einer radikalischen C–C-Knüpfung zur Ausbildung cyclischer und acyclischer Reduktionsprodukte, den NHC-stabilisierten Bis(bromboranyliden)butanen **107a,b** und den 4,5-Dihydro-1,2-diborininen **108a,b**. Die Einführung einer sterisch anspruchsvolleren ^tBu-Gruppe am β -Kohlenstoffatom des Vinyl-Restes konnte den Kupplungsschritt zwischen den Kohlenstoffatomen verhindern und stattdessen die Bildung des angestrebten Divinyldiborens **109** begünstigen (Schema 70). Im Gegensatz zum isoelektronischen 1,3,5-Hexatrien weist das Bisvinyl-substituierte Diboren **109** keine planare Struktur auf, woraus eine Konjugation der π -Elektronen entlang aller sechs Atomzentren ausgeschlossen werden kann. Dies konnte zudem durch quantenchemische Rechnungen belegt werden, welche ein weitgehend lokalisiertes HOMO auf der B–B-Doppelbindung zeigen. Die Verdrehung der Vinyl-Einheiten aus der Diboren-Ebene kann erneut auf sterische Faktoren zurückgeführt werden, da eine optimierte, hypothetische Struktur mit α -gebundenen Wasserstoffatomen an den Vinyl-Substituenten (**109^H**) einen coplanaren C₂B₂C₂-Kern mit einem delokalisierten HOMO und verkürzten B–C-Bindungslängen aufweist.

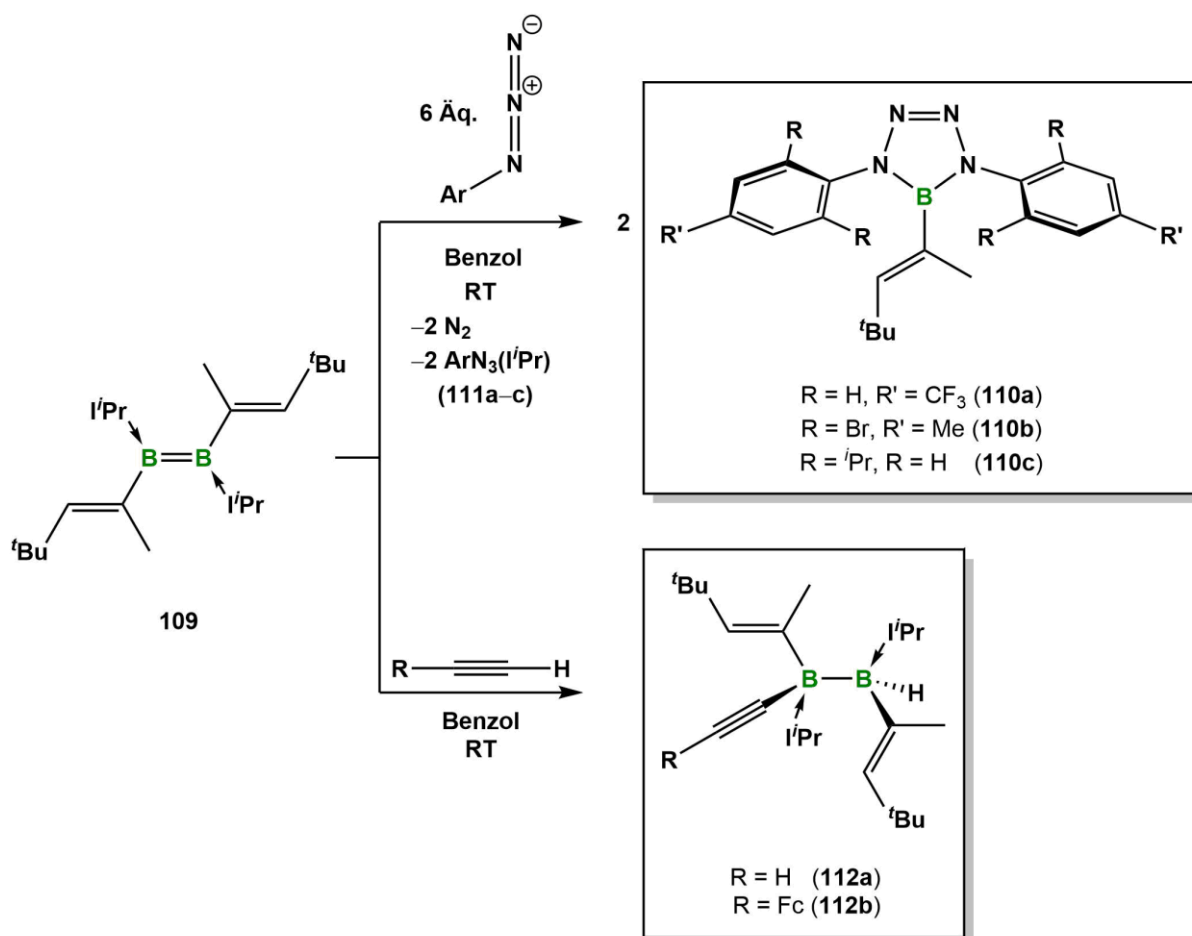


Schema 70: Reduktion der Dibrom(vinyl)boran-Addukte **106a–c**.

Trotz der hohen Sensitivität des Divinyldiborens **109** gegenüber polaren Lösungsmitteln und der damit verbundenen Unzulänglichkeit aussagekräftiger cyclovoltammetrischer Daten, konnte das Redoxpotential der Verbindung **109** durch die Umsetzung mit Oxidationsmitteln experimentell abgeschätzt werden, wobei die hohe Reduktionskraft des Divinyldiborens (**109**) durch die Bildung des entsprechenden Radikalkations $[\mathbf{109}]^+[\mathbf{BAR}^F_4]^-$ bzw. des Radikalionen-Paars $[\mathbf{109}]^+[\mathbf{MesBC}_4\mathbf{Ph}_4]^-$ bestätigt wurde.

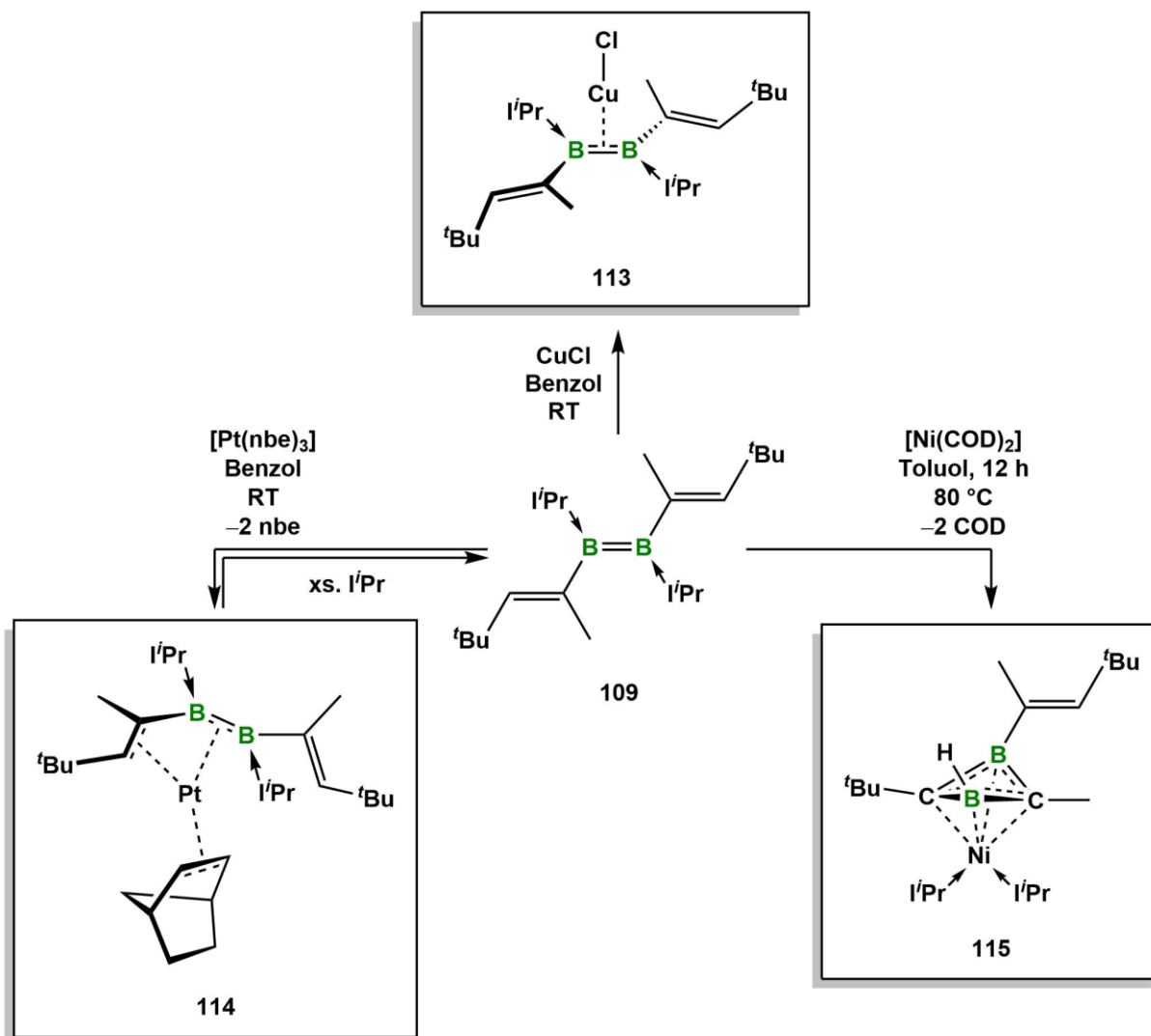
Im Divinyldiboren **109** ist es gelungen, die Verbindungsklasse der Alkene und der Diborene in einem Molekül zu vereinen. Anschließende Reaktivitätsstudien zu der Verbindung zeigten dabei mit der Aktivierung kleiner Moleküle, wie Aziden und terminalen Alkinen, die erhöhte

Reaktivität der B–B-Doppelbindungseinheit verglichen zur den isoelektronischen Alkenen (Schema 71).



Schema 71: Darstellung von Tetrazaborolen (**110a–c**) aus Aziden sowie die C–H-Aktivierung terminaler Alkine (**112a,b**) durch das Divinyldiboren **109**.

Während Übergangsmetall-Olefin-Komplexe häufig in der Literatur zu finden sind und in chemisch wichtigen Prozessen ihre Anwendung finden, beschränkt sich die Koordination von NHC-stabilisierten Diborenen an Übergangsmetallverbindungen auf die Vertreter der Gruppen 11 und 12. Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, diese Reaktivität ebenfalls auf Elemente der Gruppe 10 zu übertragen und Komplexe mit ungewöhnlichen Koordinationsmodi und Bindungssituationen zu erhalten (Schema 72).

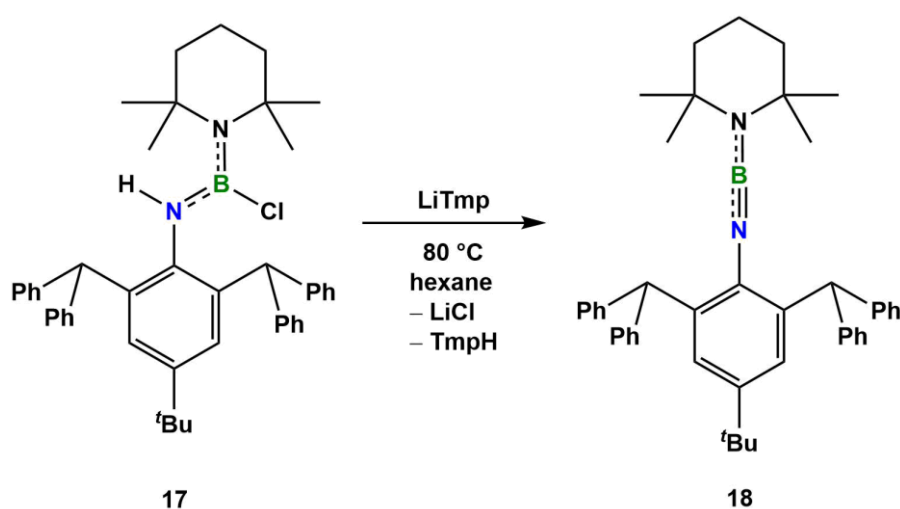


Schema 72: Reaktivität des Divinyldiborens **109** gegenüber Übergangsmetallkomplexen.

Während **109** mit CuCl einen herkömmlichen π -Diboren-Komplex ausbildet (**113**), koordiniert das Divinyldiborene **109** im Platinkomplex **114** sowohl mit der B–B- als auch mit einer C–C-Doppelbindungseinheit an das Pt(0)-Zentrum, wodurch ein *cis*- η^4 -Vinyldiborenkomplex gebildet wird. Durch die Koordination an das Metallatom ergibt sich eine planare C_2B_2 -Einheit, welche ein gewisses Maß an Delokalisierung von π -Elektronen aufweist. EDA-NOCV-Analysen zeigen eine π -Donation der B–B-Doppelbindung zum Platinzentrum und eine π -Rückbindung des Metallatoms in das leere π^* -Orbital des C_2B_2 -Liganden. Im Gegensatz dazu führt die Koordination des Divinyldiborens **109** an ein Nickel(0)-Fragment zu einer komplexen Umlagerungsreaktion und zur Ausbildung eines η^4 -1,3-Diboretkomplexes (**115**), dessen Bindungssituation ebenfalls mittels EDA-NOCV-Analysen aufgeklärt werden konnte.

IV Summary

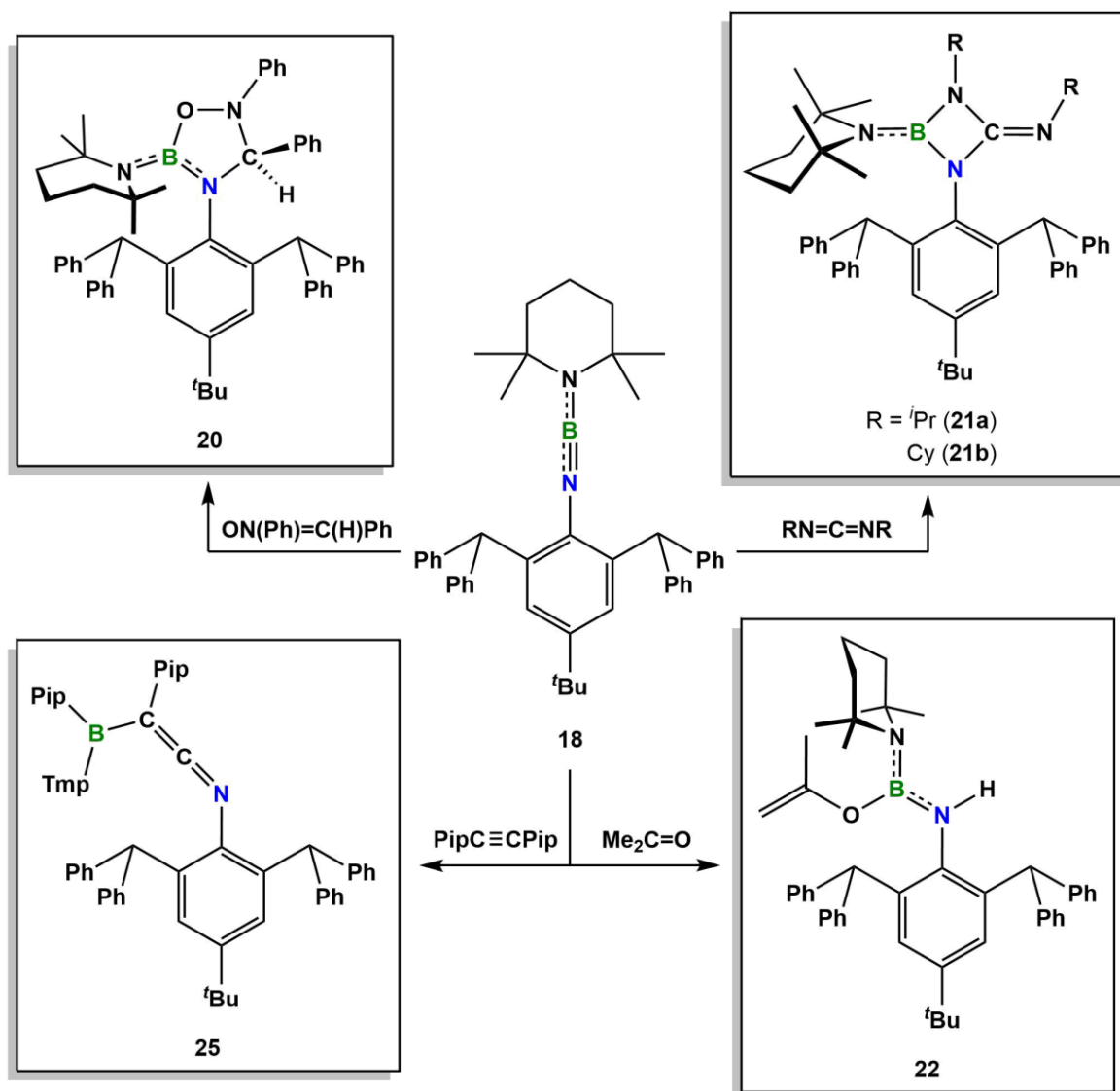
The first part of this work deals with the *Synthesis and Reactivity of Sterically Demanding Iminoboranes*. Starting with a terphenylamine, it was possible to synthesize aminoboranes (**14-16**), which were then reacted with strong, non-nucleophilic bases. Formal HCl elimination mit LiTmp thus enabled the preparation of the sterically demanding iminoborane **18**, which has remarkable thermal stability and does not undergo self-oligomerization even under catalytic conditions (Scheme 1).



Scheme 1: Synthesis of the amino-iminoborane **18**.

Despite the π -donating Tmp substituent, the boron center displays classical Lewis acidic behavior towards Lewis bases, such as adduct formation with *N*-heterocyclic carbenes (**19**).

The steric bulk of the terphenyl ligand, while satisfactorily preventing self-oligomerizations, does not preclude the typical reactivity of iminoboranes. For example, cyclization reactions with nitrones and carbodiimides can be enabled by the judicious choice of substrate (**20**, **21a,b**). However, the reaction with acetone led to the formal addition of 2-propenol, the enol form of acetone, across the B–N triple bond (**22**). Mechanistic studies of this reaction ruled out an intermediate [2+2] cycloaddition product and confirmed a six-membered transition state that was previously postulated by *Paetzold et al.* (Scheme 2).

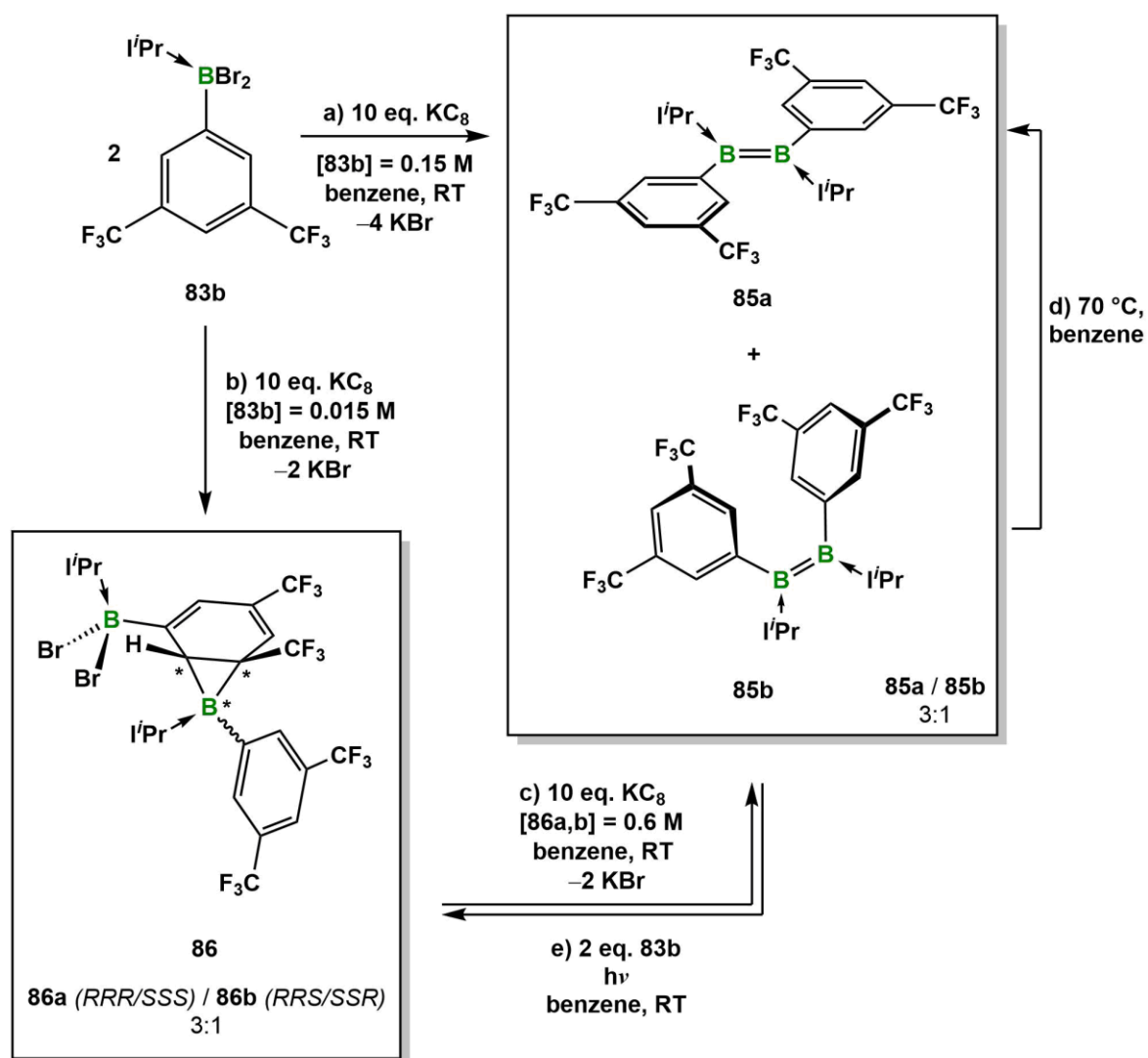


Scheme 2: Overview of the reactivity of the amino-iminoborane **18**.

An unusual reaction of iminoboranes can be observed by treating **18** with bis(piperidyl)acetylene. While [2+2] cycloadditions with alkynes can only be achieved under catalytic conditions, such as in the rhodium-mediated synthesis of azaborinines, a metal-free cleavage of the B–N triple bond of **18** can be observed under mild conditions, due to the biscarbenoid character of the alkyne. As mechanistic investigations show, the unexpected boron-substituted ketenimine **25** results from the rearrangement of intermediate 1,2-azaboretetes.

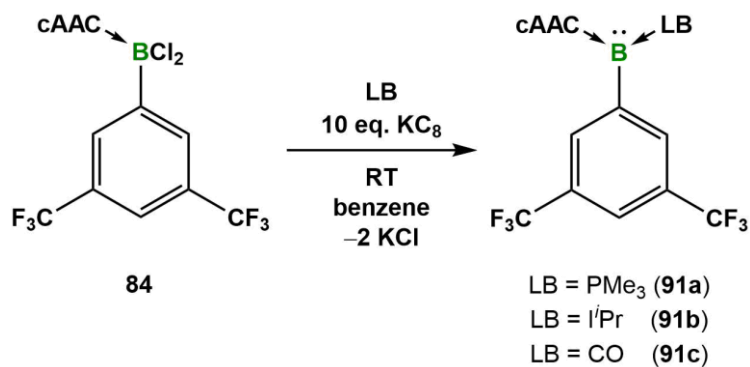
The second part of this thesis focuses on the *Integration of B–B Double Bonds in conjugated π -Systems*.

While *ortho*-substituted aryl groups tend to be oriented perpendicularly toward the diborene core, preventing conjugation of the B–B double bond with its aromatic substituents, within the scope of this work, planar diborene systems were successfully synthesized by the use of sterically less demanding aryl groups (Scheme 3).



Scheme 3: Direct and stepwise reduction of **83b** to diborene **85a,b** via borirane-borane intermediate **86a,b**.

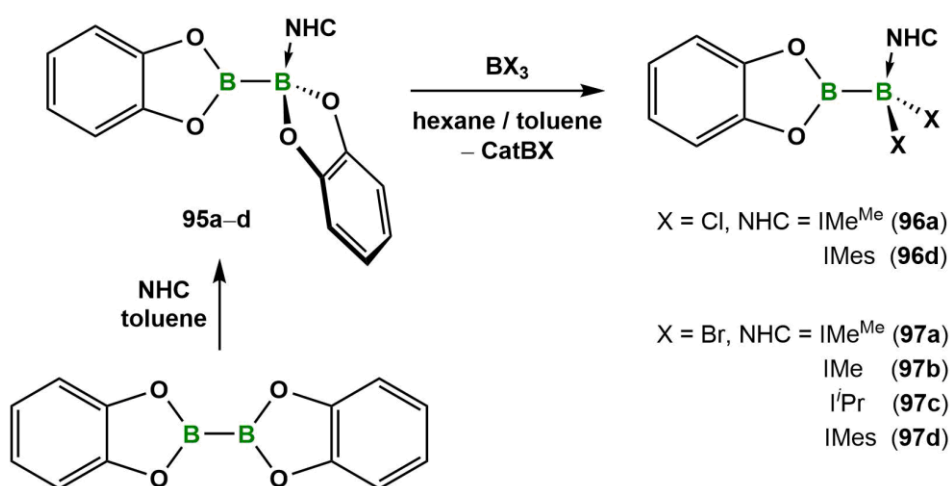
The electron-withdrawing nature of the substituents is likely not responsible for the formation of a planar geometry, which could be shown by the synthesis of the likewise planar 1,2-bis(3,5-dimethylphenyl)diborene **89**. In consequence, the coplanarity of the diborene unit and its substituents is governed more by steric than by electronic factors. As DFT calculations demonstrate, the LUMO has a large contribution of the π^* system of the arene moiety, whereas the HOMO is mainly located at the B–B double bond. Furthermore, it was possible to isolate a second product from the reduction of **83b** with KC_8 and to clarify its formation by mechanistic studies. Formally, the resulting borirane **86** arises from the trapping of a dicoordinate borylene fragment ($(\text{I}^i\text{Pr})\text{Ar}^{\text{F}}\text{B}:$) by the aryl ring of **83b**. All attempts to isolate the transient borylene by adding cAAC failed, whereas the expected base-stabilized borylenes were successfully synthesized in separate reactions (Scheme 4).



Scheme 4: Synthesis of the base-stabilized borylenes **91a–c**.

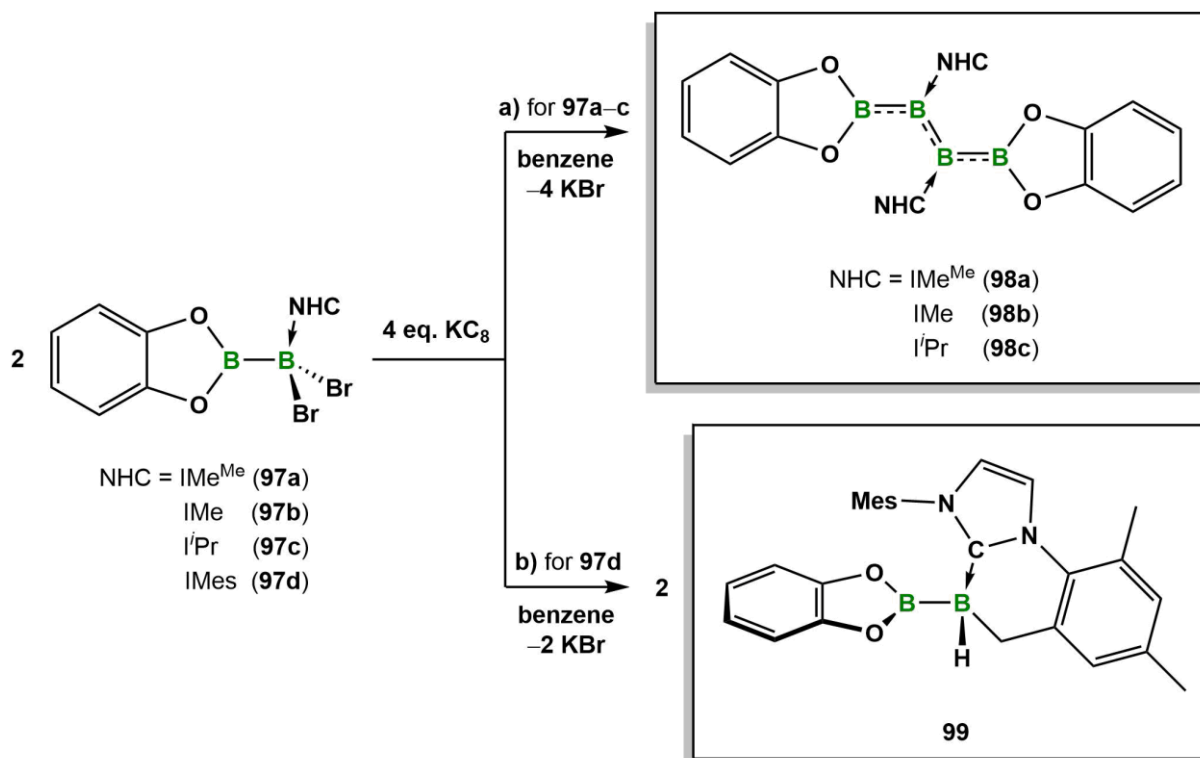
The further reduction of a diastereomeric mixture of borirane **86** is governed by its stereochemistry and results in the formation of diborene **85a** and its *cis* isomer **85b**, which can be converted irreversibly to **85a** under thermal conditions. Mechanistic investigations of this reduction step explain the observed regioselectivity and confirm a highly exergonic reaction pathway. The addition of two equivalents **83b** to diborene **85** under photolytic conditions led again to the formation of the borirane **86**, which suggests at least a partially reversible reaction process. The intermediate borirane-borane **86** enabled the determination of a third possible pathway for the reductive coupling of aryl(dihalo)borane adducts to the corresponding diborenes, in addition to the dimerization of boryl radicals and borylene fragments.

In addition to sterically unimposing substituents, the presence of empty p-orbitals adjacent to the diborene core can entail a planar conformation of diborenes, as was observed in the cAAC-stabilized dihydrodiborene **93**. Through the synthesis of boryl-substituted diborenes, the variety of these rare acyclic four-atom two- π -electron systems could be increased. The key reaction step for the preparation of suitable precursors is the exchange of a catechol substituent by halides using trihaloboranes, a process that was developed in cooperation with the group of *Ingleson* (Scheme 5).



Scheme 5: Synthesis of the NHC-stabilized bis(catecholato)diboranes (**95a-d**) and their double halide-exchange products **96a,b** and **97a-d**.

By avoiding the use of sterically demanding ligands bound to the sp^2 hybridized boron atom, the C–H activation pathway, observed during the reduction of other 1,1-dihalodiborane(4) adducts could be effectively circumvented. Thus, the reaction of the sp^2 – sp^3 diboranes **97a-c** with four equivalents of KC_8 led to the formation of bisboryl-substituted diborenes (Scheme 6a). Both X-ray structure analysis and DFT calculations indicate the conjugation of π -electrons over an all-boron chain. Remarkably, the HOMOs of **98a-c** are strongly stabilized compared to other diborenes, despite the strong σ -donating properties of the boryl substituents. This can be attributed to the π donation of the electron rich B–B double bond into the outer boron atoms, which outweighs the σ donation of the latter.



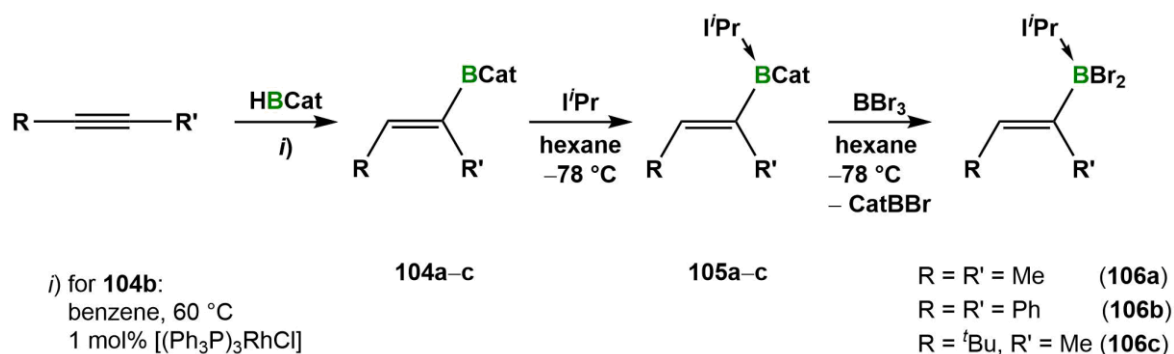
Scheme 6: Synthesis of the diboryldiborenes **98a–c** and the C–H activation product **99**.

The hydroboration of the IⁱPr-stabilized diboryldiborene **98c** does not extend the B₄ chain by an additional boron center as hoped. Instead, very unselective reactions were observed, from which the unusual formation of a trisborylborane (**101**) was indicated by X-ray structure analysis.

As expected, the reduction of the IMes-stabilized 1,1-dibromocatecholdiborane(4) **97d** with four equivalents of KC₈ in benzene led to C–H activation of one proximal methyl group of the IMes ligand and not to the reductive coupling of two sp²–sp³ diboranes (Scheme 6b).

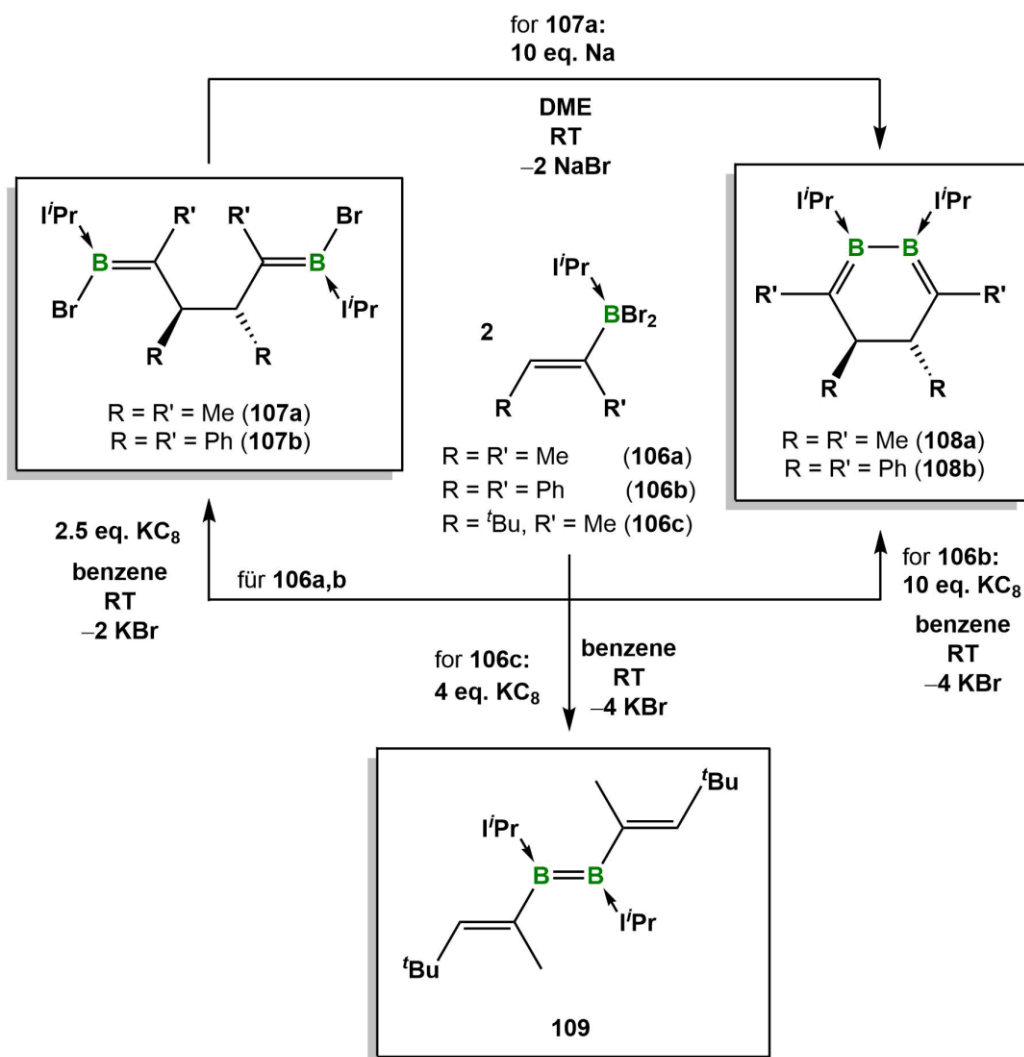
After the synthesis of diboryldiborenes **98a–c**, the isoelectronic analogues of the butadiene dication, and the successful integration of a B–B double bond into a linear conjugated system, bisvinyl-substituted diborenes were synthesized in order to extend the π system by two more atoms. Based on previous studies aimed at the construction of planar diborenes, as well as on preliminary work by *Dr. Stefan Ullrich*, α -substituted dihalo(vinyl)borane adducts were required. Convenient substrates were limited to vinyl units with methyl or phenyl residues in α -position, due to the discrepancy between chemical and steric requirements. While hydrogen

atoms at the α -position of the vinyl residues lead to decomposition of the corresponding diborenes, planar diborene structures presuppose a low steric demand around the boron atom. Again, the catechol/halide exchange reaction served as the key step for the realisation of such compounds (Scheme 7).



Scheme 7: Synthesis of the dibromo(vinyl)borane adducts (**106a-c**) starting with the hydroboration of internal alkynes.

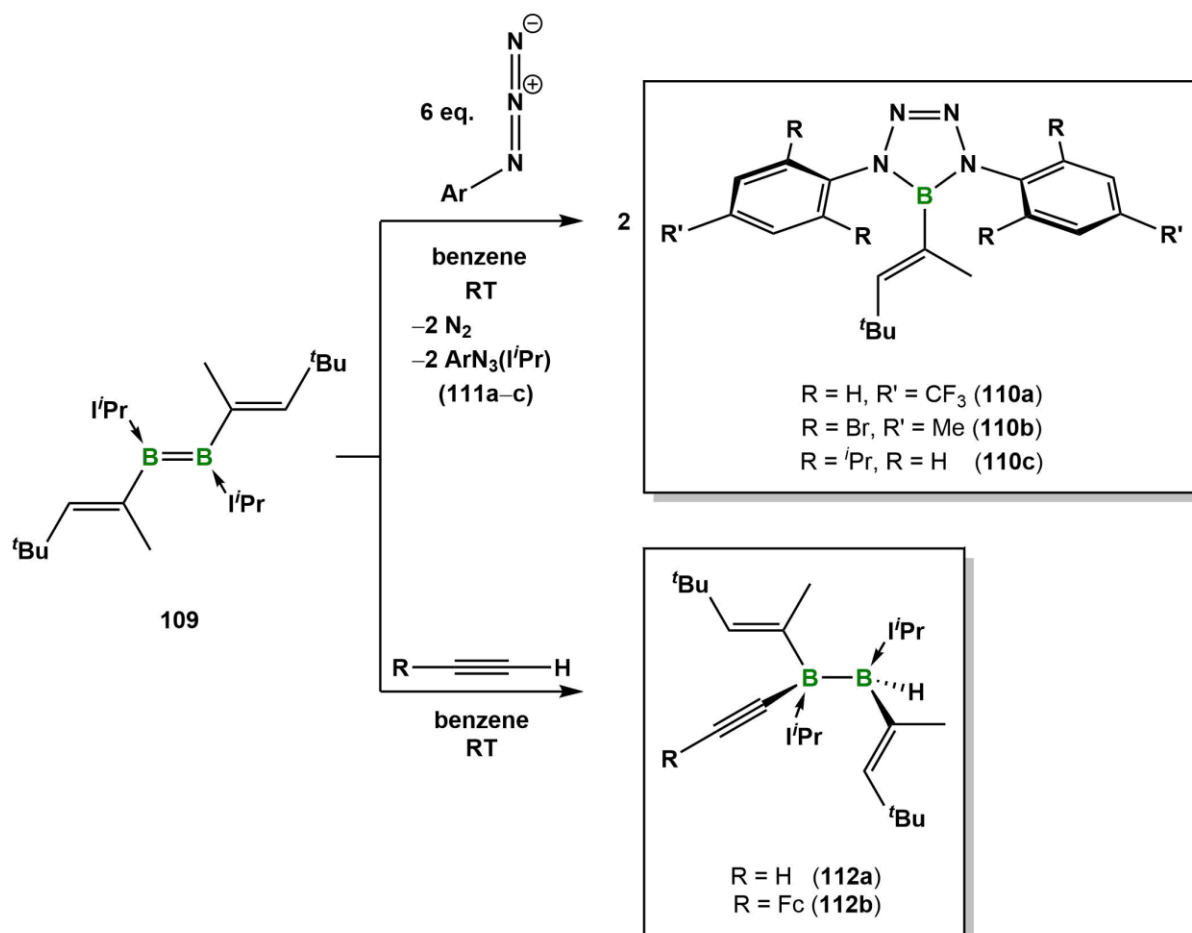
The reduction of the adducts **106a,b** led to the formation of cyclic and acyclic reaction products, namely the carbene-stabilized bis(bromoboranyliden)butanes **107a,b** and 4,5-dihydro-1,2-diborinines **108a,b**, via radical C–C coupling of two vinyl groups. The presence of a sterically more demanding ^tBu group at the β -carbon atom prevents the recombination of the carbon-centered radicals, favoring instead the B–B coupling to the desired divinyl diborene **109** (Scheme 8). In contrast to the isoelectronic 1,3,5-hexatriene, the bisvinyl-substituted diborene **109** does not show a planar structure, which precludes the conjugation of π electrons over all six atoms. This was also confirmed by DFT calculations, in which the HOMO is mainly localized at the B–B double bond. The lack of coplanarity between the vinyl groups and the mean plane of the diborene unit can again be ascribed to steric factors, as the calculations of an optimized structure of **109**, in which the methyl groups are replaced by protons (**109^H**), show a coplanar C₂B₂C₂ core with a delocalized HOMO and shortened B–C bond lengths relative to **109**, indicating an higher π conjugation than in the divinyl diborene **109**.



Scheme 8: Reduction of the dibromo(vinyl)borane adducts **106a–c**.

Despite the high sensitivity of the divinylidiborene **109** to polar solvents, thus preventing the acquisition of reasonable CV data, the redox potential of **109** could be estimated experimentally by using oxidizing agents. The high reducing power of the divinylidiborene **109** was confirmed by the formation of the corresponding radical anion $[\mathbf{109}]^+[\mathbf{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ and a radical-anion radical-cation pair $[\mathbf{109}]^+[\mathbf{MesBC}_4\mathbf{Ph}_4]^-$, respectively.

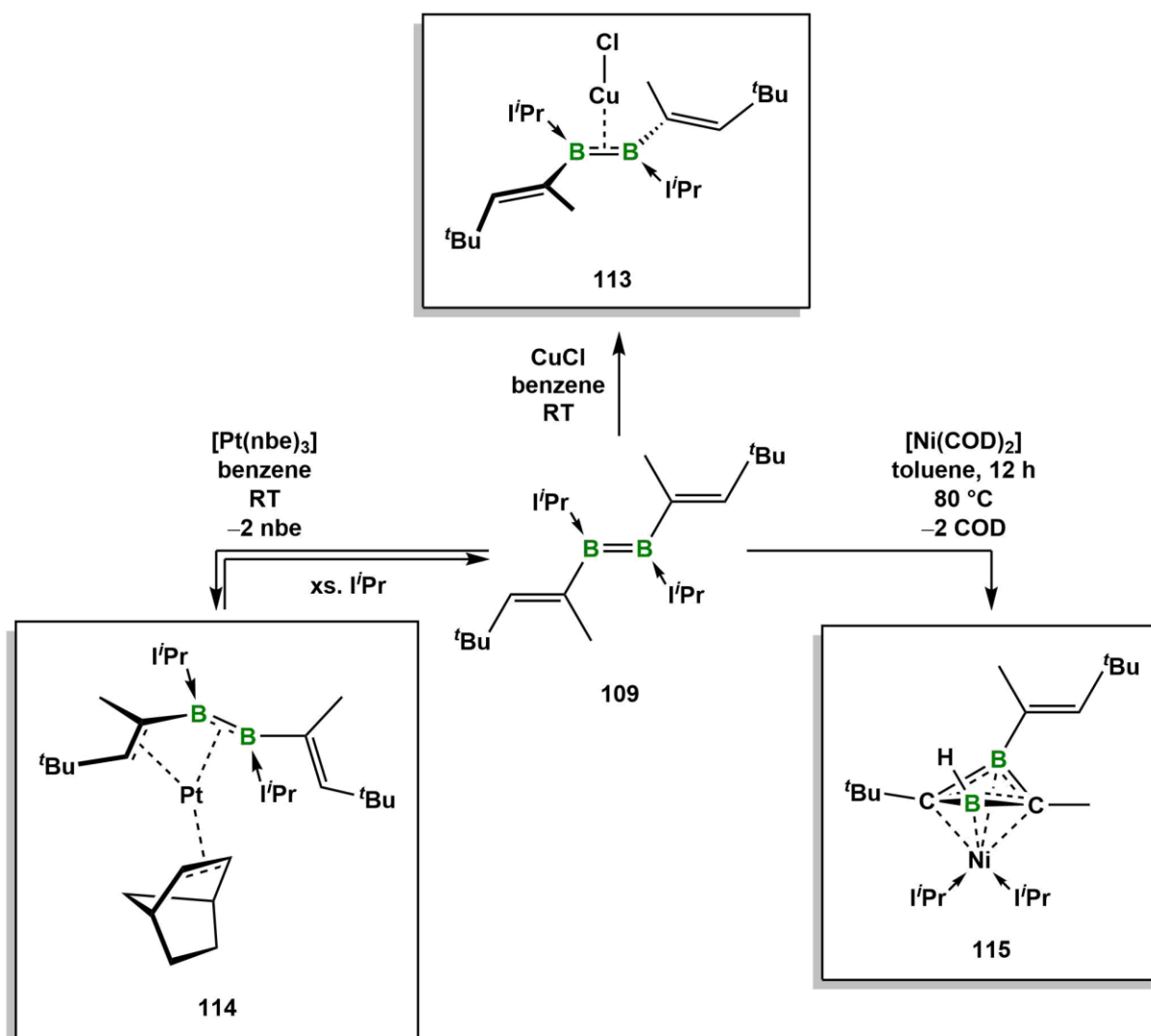
The bisvinyl-substituted diborene **109** combines both, alkene and diborene groups, in a single molecule. Subsequent reactivity studies on the compound demonstrated the greater reactivity of the B–B double bond compared to isoelectronic alkenes, through the activation of small molecules, such as azides and terminal alkynes, under mild conditions (Scheme 9).



Scheme 9: Formation of tetrazaboroles (**110a-c**) and the C–H activation of terminal alkynes (**112a,b**) by the divinyldiborene **109**.

While transition-metal olefin complexes are ubiquitous in organometallic chemistry and used in important chemical processes, the coordination of NHC-stabilized diborenes to transition-metal compounds is limited to elements of the group 11 and 12. Within the scope of this work, it was possible to transfer this reactivity to group 10 compounds, yielding new diborene complexes with unusual coordination modes and bonding situations. Similar to a number of other diborenes, **109** forms a conventional π -diborene complex with CuCl (**113**). In contrast, the addition of a Pt(0) compound induces the coordination of both the B–B and one of the C–C double bonds to the platinum center, forming a *cis*- η^4 -vinylidiborene complex (Scheme 10). The coordination of the two double bond systems to the metal atom results in a planar C_2B_2 unit, which shows some degree of π -delocalization. EDA-NOCV analysis indicated the presence of

π -donation from the B–B double bond to the platinum center and π -backdonation from the metal atom into the empty π^* orbital of the C_2B_2 ligand.



Scheme 10: Reactivity of the divinyldiborene **109** toward transition-metal complexes.

A different reaction pathway was observed after the coordination of the divinyldiborene **109** to a Ni(0) fragment, where a complicated rearrangement takes place, yielding a η^4 -1,3-diborete complex (**115**), the bonding situation of which was also clarified by EDA-NOCV analysis.

V Experimenteller Teil

1 Allgemeines

1.1 Arbeitstechniken

Aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der meisten Verbindungen wurden sämtliche Synthesen, wenn nicht anders angegeben, unter einer trockenen Argonatmosphäre (Argon 5.0) mit trockenen und entgasten Lösungsmitteln durchgeführt. Dabei wurden die gängigen Schlenk- und Kanülentechniken verwendet bzw. in Gloveboxen der Firmen *MBraun* und *Inert* gearbeitet.

Alle verwendeten **Lösungsmittel** wurden nach Standardverfahren unter Argonatmosphäre getrocknet (1,2-Dimethoxyethan, Benzol und Toluol über Natrium, Pentan und Hexan über NaK_{2.8}-Legierung, Aceton und Dichlormethan über Phosphorpentoxid, Diethylether und Tetrahydrofuran über Natrium/Benzophenon bzw. Kalium/Benzophenon, Methanol über Magnesium), anschließend destilliert, entgast und unter Argonatmosphäre über Molekularsieb (4 Å bzw. 3 Å für Methanol und Aceton) gelagert. Die **deutერიerten Lösungsmittel** d₆-Benzol und d₂-Dichlormethan wurden durch drei „Freeze-Pump-Thaw“-Zyklen entgast, über Molekularsieb getrocknet und unter Argon aufbewahrt.

1.2 Analytische Methoden

Die **NMR-spektroskopische Charakterisierung** wurden auf folgenden Geräten durchgeführt:

Bruker Avance 400: ¹H: 400.1 MHz, ¹¹B{¹H}: 128.4 MHz, ¹³C{¹H}: 100.6 MHz,
¹⁹F{¹H}: 367.5 MHz, ³¹P{¹H}: 162.0 MHz.

Bruker Avance 500: ¹H: 500.1 MHz, ¹¹B{¹H}: 160.5 MHz, ¹³C{¹H}: 125.8 MHz,
¹⁹F{¹H}: 470.6 MHz, ³¹P{¹H}: 202.5 MHz.

Die Proben temperatur der NMR-Experimente lag bei 297 K bzw. 206 K bei Tieftemperaturmessungen. Die Angaben der chemischen Verschiebung δ erfolgt in ppm und beziehen sich auf die externen Standards Tetramethylsilan für ¹H und ¹³C{¹H}-, [Et₂O·BF₃] für

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -, Cl_3CF für $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -, 85% H_3PO_4 für $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Messungen. Die ^1H -NMR und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signale konnten durch DEPT-135 und HSQC-Experimente eindeutig zugeordnet werden.

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

Die Aufnahme der **IR-Spektren** erfolgte an einem *Bruker Alpha*-Spektrometer mit Diamant-ATR-Probenkopf in der Region von 4000 bis 400 cm^{-1} mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} .

Die Messung der **UV/Vis-Absorptionsspektren** wurde an einem *JASCO-V660* UV/Vis-Spektrometer durchgeführt.

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

Die **Elementaranalysen** (C, H, N, S) wurden an einem *Vario MICRO Cube* Elementaranalysator der Firma Elementar Analysensysteme GmbH durchgeführt, bzw. für Verbindungen mit einem Halogengehalt über 25% und alle fluorhaltigen Verbindungen an einem *EuroEA3000* Elementaranalysator der Firma EuroVector.

Alle **cyclovoltammetrischen Messungen** erfolgten an einem *Gamry Instruments Reference 600* Potentiometer unter Argonatmosphäre. Der Aufbau der Zelle entsprach einer Standard-Dreielektroden-Anordnung aus einer Platin-Arbeits Elektrode, einer Platin-Gegenelektrode sowie einem Silberdraht, welcher durch eine Vycor-Membran getrennt wird und als Referenzelektrode dient. Als Leitsalz wurde Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat ($[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, 0.1 M) verwendet. Als interner Standard zur Referenzierung des gemessenen Potentials diente das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar (Fc/Fc+).

Die **Kristalldaten** wurden entweder mit einem *Bruker Apex II* Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und einem Mehrfachspiegelmonochromator, mit einem *Bruker D8-QUEST* Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor oder CMOS-Flächendetektor (Photon II) und Mehrfachspiegelmonochromator unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.073\text{ pm}$) oder mithilfe eines *XtaLAB Synergy* Diffraktometers mit Hybrid Pixel Array Detektor und Mehrfachspiegelmonochromator unter Verwendung von $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.54184\text{ pm}$) gesammelt. Die jeweiligen Molekülstrukturen im Festkörper wurden mittels intrinsischer

Phasenmethoden (*ShelXT*, *Olex 2*) gelöst, mit dem *ShelX-Software-Paket* verfeinert und mit Fourier-Techniken erweitert.^[256] 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. VI entnommen werden.

1.3 Ausgangsverbindungen

BBr₃ wurde käuflich erworben, zur Reinigung über Quecksilber gerührt und anschließend im statischen Vakuum umkondensiert.

Für die Darstellung von Kaliumgraphit (KC₈) wurde Graphit (20.36 g, 1.695 mol) und frisch geschnittenes Kalium (8.35 g, 214 mmol) unter Rühren über zwei Tage auf 180 °C erhitzt und anschließend durch ein Tee-Sieb filtriert.

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

Ar*NH₂ (Ar* = C₆H₂-2,6-(CHPh₂)₂-4-^tBu),^[81] LiTmp (Tmp = 2,2,6,6-tetramethylpiperidin),^[257] MesBCl₂,^[258] 1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden (iPr),^[259] CuTol^F,^[260] B₂Cat₂(IMe^{Me}),^[220] [ZrCp₂ClH]^[261]

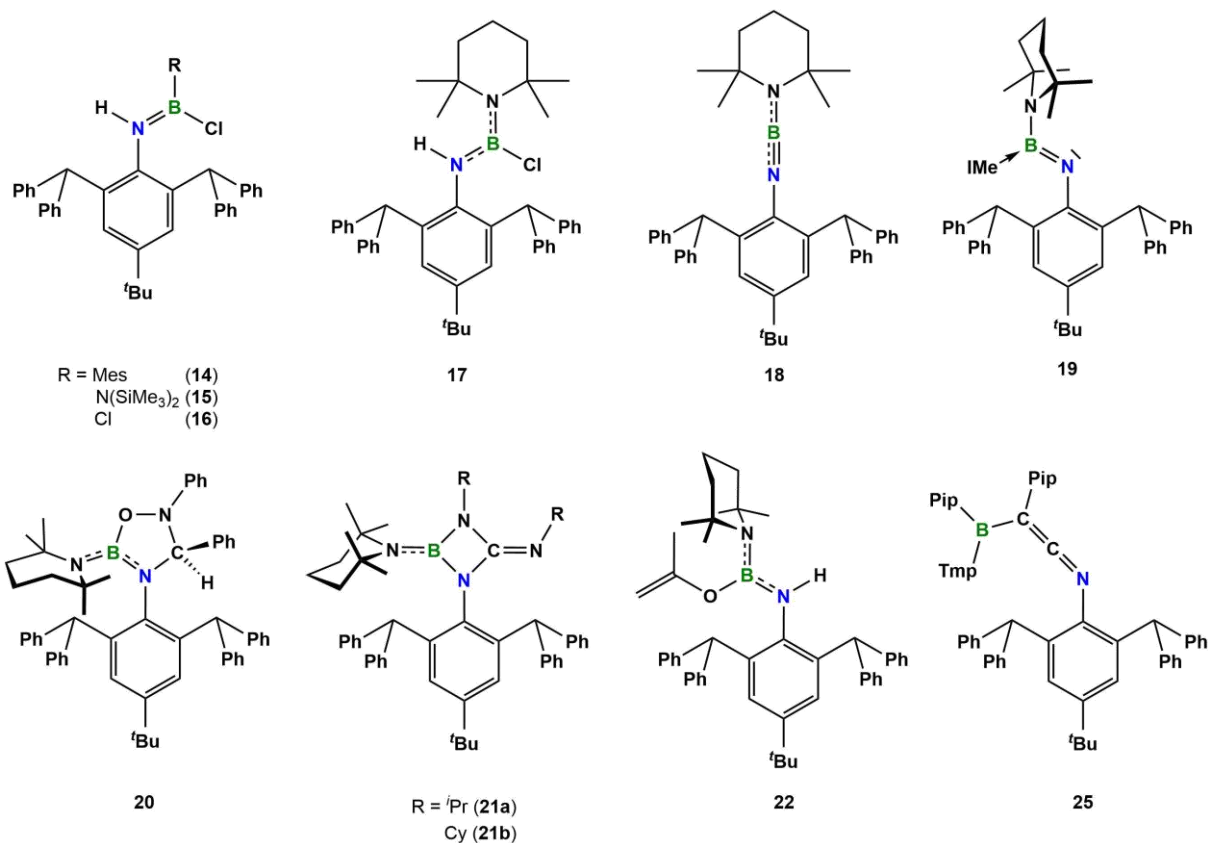
Folgende Verbindungen wurden aus Beständen des Arbeitskreises verwendet:

(SiMe₃)₂NBCl₂,^[262] PhN₃, MesN₃, DippN₃, *p*-CF₃PhN₃, 2,6-Br-4-Me-PhN₃,^[263, 264] Bis(piperidyl)acetylen,^[265] CuPh^F, Ph^FBBr₂,^[196] 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden (IMe), 1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden (IMes),^[266] cAAC,^[267] PMe₃, [C₇H₇][BAr^F₄],^[134] MesBC₄Ph₄,^[268] Ethinylferrocen, [Pt(nbe)₃]^[269]

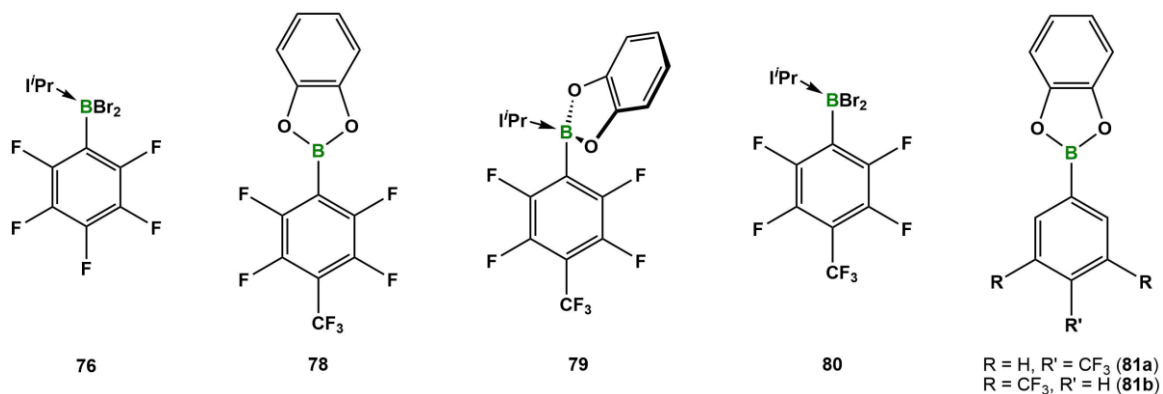
Alle übrigen Chemikalien wurden käuflich erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

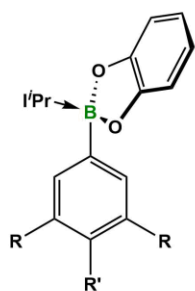
1.4 Übersicht aller nummerierten Verbindungen des experimentellen Teils

TEIL I: SYNTHESE UND REAKTIVITÄT STERISCH ANSPRUCHSVOLLER IMINOBORANE

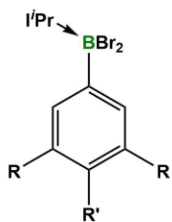


TEIL II: UNTERSUCHUNG VON B-B-DOPPELBINDUNGEN ALS BESTANDTEIL KONJUGIERTER π -SYSTEME

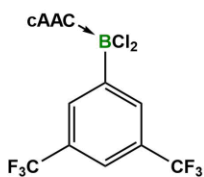




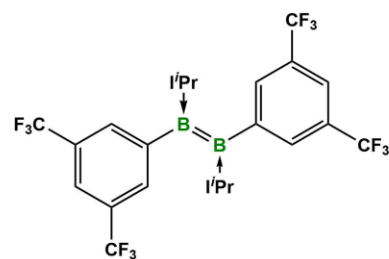
R = H, R' = CF₃ (82a)
R = CF₃, R' = H (82b)



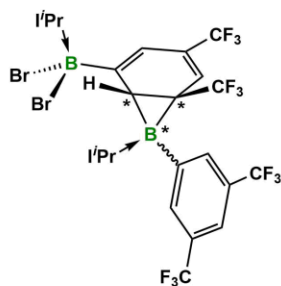
R = H, R' = CF₃ (83a)
R = CF₃, R' = H (83b)



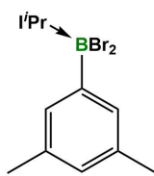
84



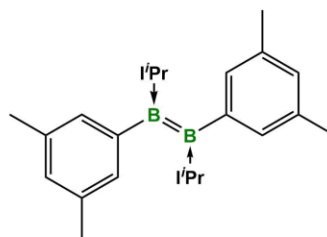
85



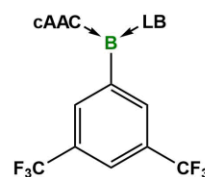
86



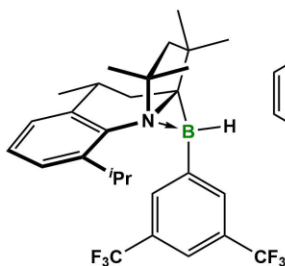
88



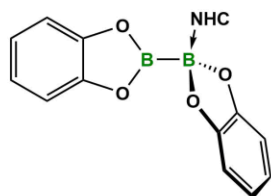
89



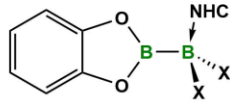
LB = PMe₃ (91a)
LB = *i*Pr (91b)
LB = CO (91c)



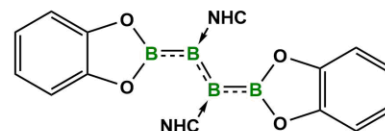
92



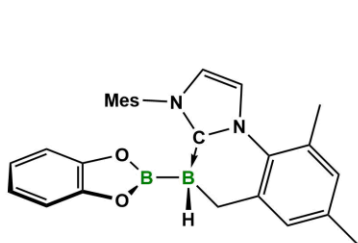
NHC = IMe^{Me} (95a)
IMe (95b)
*i*Pr (95c)
IMes (95d)



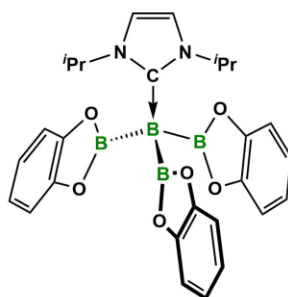
X = Cl, NHC = IMe^{Me} (96a)
IMes (96d)
X = Br, NHC = IMe^{Me} (97a)
IMe (97b)
*i*Pr (97c)
IMes (97d)



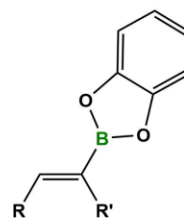
NHC = IMe^{Me} (98a)
IMe (98b)
*i*Pr (98c)



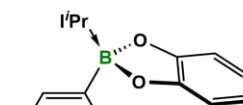
99



101



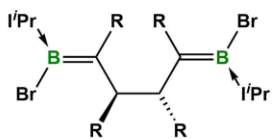
R = R' = Me (104a)
R = R' = Ph (104b)
R = ^tBu, R' = Me (104c)



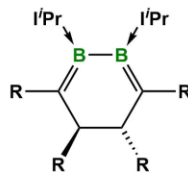
R = R' = Me (105a)
R = R' = Ph (105b)
R = ^tBu, R' = Me (105c)



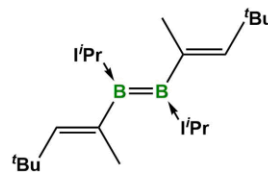
R = R' = Me (106a)
 R = R' = Ph (106b)
 R = ^tBu, R' = Me (106c)



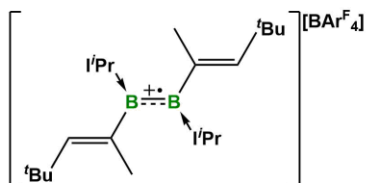
R = Me (107a)
 R = Ph (107b)



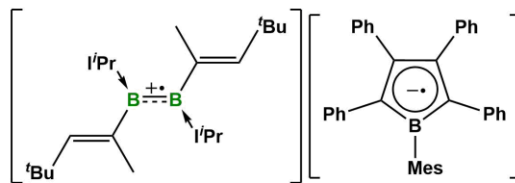
R = Me (108a)
 R = Ph (108b)



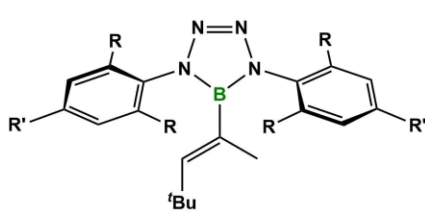
109



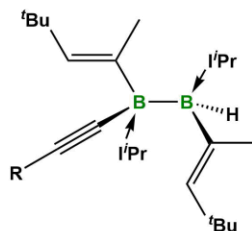
[109]⁺[BARF₄]⁻



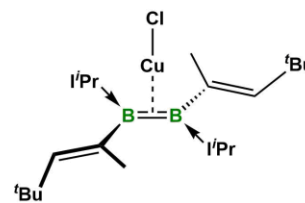
[109]⁺[MesBC₄Ph₄]⁻



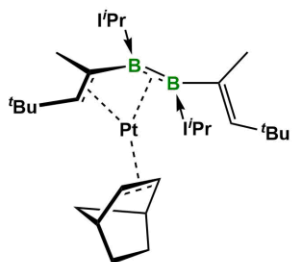
R = H, R' = CF₃ (110a)
 R = Br, R' = Me (110b)
 R = ⁱPr, R = H (110c)



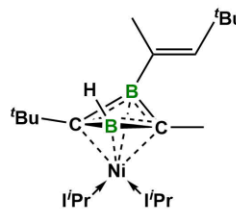
R = H (112a)
 R = Fc (112b)



113



114



115

2 Synthese und Charakterisierung

2.1 Synthese von Iminoboranen mit sterisch anspruchsvollen Liganden sowie die Folgereaktivität von $\text{Ar}^*\text{N}\equiv\text{B}(\text{Tmp})$ (**18**)

$\text{Ar}^*\text{N}(\text{H})\text{B}(\text{Cl})\text{Mes}$ (**14**)

Zu einer auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von 1.50 g (3.11 mmol) Ar^*NH_2 in Toluol (40 mL) wurden 1.95 mL (3.11 mmol, 1.6 M Lösung in Hexan) *n*Buli zugetropft und anschließend bei RT 4 h gerührt. Die orange Suspension wurde erneut auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und eine Lösung von MesBCl_2 (0.63 g, 3.11 mmol) in Toluol (20 mL) tropfenweise zugegeben. Nach Rühren über Nacht bei RT wurde die Reaktionsmischung über Celite filtriert und das Lösungsmittel im HV entfernt. Der Rückstand wurde in Hexan (15 mL) gelöst und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert. Das Aminoboran **14** kann als farbloser, kristalliner Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 1.22 g (1.89 mmol, 61%).

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.42$ (br, 4H, Ar-*H*), 7.24 (s, 2H, Ar-*H*), 7.14–6.97 (m, 16H, Ar-*H*), 6.63 (s, 2H, Ar-*H*), 6.44 (s, 2H, *CHPh*₂), 5.22 (s, 1H, *NH*), 2.44 (s, 6H, *o*-Ar-*CH*₃), 2.10 (s, 3H, *p*-Ar-*CH*₃), 1.01 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 40.1$ ppm.

$\text{Ar}^*\text{N}(\text{H})\text{B}(\text{Cl})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ (**15**)

1.00 g (2.08 mmol) Ar^*NH_2 wurden in Toluol (30 mL) gelöst und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend wurden 1.29 mL (2.08 mmol, 1.6 M Lösung in Hexan) *n*Buli zugetropft und bei RT 3 h gerührt. Die orange Suspension wurde erneut auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und $(\text{SiMe}_3)_2\text{NBCl}_2$ (0.50 mL, 2.08 mmol) tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei RT gerührt, filtriert und das Lösungsmittel im HV entfernt. Der Rückstand wurde in Hexan (15 mL) aufgenommen und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert, woraufhin $\text{Ar}^*\text{N}(\text{H})\text{B}(\text{Cl})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ (**15**) als farbloser, kristalliner Feststoff isoliert werden kann.

Ausbeute: 0.82 g (1.19 mmol, 57%).

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.41$ (br, 4H, Ar-*H*), 7.18–6.96 (m, 18H, Ar-*H*), 6.20 (s, 2H, *CHPh*₂), 4.24 (s, 1H, *NH*), 1.00 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.15 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, C₆D₆): $\delta = 31.2$ ppm.

Ar*N(H)BCl₂ (16)

Zu einer auf -78 °C gekühlten Lösung von 3.15 g (6.5 mmol) Ar*NH₂ in Toluol (100 mL) wurden 4.08 mL (6.5 mmol, 1.6 M Lösung in Hexan) *n*Buli zugetropft und anschließend bei RT 4 h gerührt. Die orange Suspension wurde erneut auf -78 °C gekühlt und eine Lösung von BCl₃ in Hexan (7.18 mL einer 1.0 M Lösung in Hexan, 7.2 mmol) tropfenweise zugegeben. Nach Rühren über Nacht bei RT wurde die Reaktionsmischung filtriert und das Lösungsmittel im HV entfernt. Nach Waschen der Rückstände mit Hexan, konnte Ar*N(H)BCl₂ als leicht gelbliches Rohprodukt (3.17 g) isoliert werden. Trotz mehrerer Umkristallisationen blieb das Ar*N(H)BCl₂ mit geringen Mengen Bor-haltiger Verbindungen verunreinigt, weshalb das Rohprodukt für die weitere Umsetzung eingesetzt wurde (*siehe unten*).

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.21$ (br, 4H, Ar-*H*), 7.14–7.05 (m, 14H, Ar-*H*), 7.11 (s, 4H, Ar-*H*), 5.72 (s, 2H, CHPh₂), 5.01 (s, 1H, NH), 1.00 (s, 9H, C(CH₃)₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): $\delta = 149.8, 143.2, 141.9, 134.7, 130.2, 129.7, 128.8, 126.9, 126.2$ (Ar-C), 53.4 (CHPh₂), 34.7 (C(CH₃)₃), 31.1 (CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): $\delta = 33.0$ ppm.

Elementaranalyse [%]: berechnet für C₃₆H₃₄BCl₂N: C 76.89, H 6.09, N 2.49; gefunden: C 77.22, H 6.23, N 2.46%. *Anmerkung: Diese Analyse wurde an handverlesenen Einkristallen durchgeführt, um die Reinheit der Verbindung sicherzustellen.*

Ar*N(H)BCl(Tmp) (17)

Ar*N(H)BCl₂ (**16**, 1.33 g, 2.37 mmol) und LiTmp (350 mg, 2.37 mmol) wurden in einem Kolben vorgelegt und Hexan (40 mL) und Toluol (20 mL) zugegeben. Nach Rühren der Mischung für 2 h wurde die Suspension filtriert und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Es wurden 10 mL Hexan zu dem Rückstand hinzugefügt und auf -78 °C gekühlt. Der ausfallende Feststoff wurde abgetrennt und getrocknet. Ar*N(H)BCl(Tmp) kann als farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 1.2 g (1.53 mmol, 65%).

¹H-NMR (500.1 MHz, 296 K, C₆D₆): $\delta = 7.44$ (m, 4H, Ar-*H*), 7.22–7.18 (m, 4H, Ar-*H*), 7.15–7.14 (m, 5H, Ar-*H*), 7.12–7.05 (m, 7H, Ar-*H*), 7.03–6.98 (m, 2H, Ar-*H*), 6.24 (s, 2H,

*CHPh*₂), 4.14 (s, 1H, NH), 1.48–1.45 (m, 2H, CH₂), 1.39–1.36 (m, 4H, CH₂), 1.21 (s, 12H, CH₃), 1.02 (s, 9H, C(CH₃)₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 148.5, 145.4, 144.0, 141.4, 137.9 (Ar-C_q), 130.6, 129.7, 128.6, 126.5 (Ar-C), 53.2 (CHPh₂), 53.1 (C(CH₃)₂), 36.8 (CH₂), 34.6 (C(CH₃)₃), 32.1 (C(CH₃)₂), 31.2 (CH₃), 15.6 (CH₂-CH₂-CH₂) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (128.4 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 30.4 ppm (br s, FWHM = 583.8 Hz).

Elementaranalyse [%]: berechnet für C₄₅H₅₂BClN₂: C 80.01, H 7.86, N 4.20; gefunden: C 79.86, H 7.84, N 3.92%.

Ar*N≡B(Tmp) (18)

Ar*N(H)BCl(Tmp) (**17**, 0.82 g, 1.23 mmol) und LiTmp (0.24 g, 1.60 mmol) wurden in einem Kolben vorgelegt und mit Hexan (25 mL) versetzt. Die Suspension wurde auf 80 °C in einem geschlossenen Kolben für 2 h erhitzt, wobei sich die Suspension orange verfärbte. Die Mischung wurde filtriert, die Lösung unter vermindertem Druck eingengt und bei –30 °C über Nacht gelagert. Nach Kristallisation konnte Ar*N≡B(Tmp) (**18**) als farbloser Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 0.44 g (699 μmol, 57%).

¹H-NMR (500.1 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 7.26–7.25 (m, 8 H, Ar-H), 7.14 (m, 2 H, Ar-H), 7.13 (m, 4 H, Ar-H), 7.12–7.11 (m, 4 H, Ar-H), 7.05–7.02 (m, 4 H, Ar-H), 6.33 (s, 2 H, CHPh₂), 1.33–1.28 (m, 2 H, CH₂), 1.13 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.07–1.05 (m, 4 H, CH₂), 0.93 (s, 12 H, CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 145.5, 143.2, 138.7, 137.3 (Ar-C_q), 130.3, 128.4, 126.2, 125.7 (Ar-C), 53.8 (CHPh₂), 51.7 (C(CH₃)₂), 38.2 (CH₂), 34.6 (C_q, C(CH₃)₃), 31.7 (C(CH₃)₂), 31.6 (CH₃), 17.7 (CH₂-CH₂-CH₂) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 12.1 ppm.

IR (toluene): ν = 2036 (B≡N), 1998 (B≡N) cm⁻¹.

Elementaranalyse: berechnet für C₄₅H₅₁BN₂: C 85.69, H 8.15, N 4.44; gefunden: C 85.25, H 8.16, N 4.37%.

Ar*N=B(IMe)Tmp (19)

Zu einer Lösung von Ar*N≡B(Tmp) (**18**, 0.16 g, 260 μmol) in Hexan (25 mL) wurde eine Lösung von IMe (25.0 mg, 260 μmol) in 1 mL Toluol zugetropft. Die hellgelbe Suspension wurde 1.5 h gerührt und das Lösungsmittel anschließend im HV entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan gewaschen und getrocknet. Verbindung **19** kann als hellgelber Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 0.15 g (201 μmol, 77%).

¹H-NMR (500.1 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 7.40 (m, 4 H, Ar-H), 7.24 (m, 4 H, Ar-H), 7.18–7.15 (m, 6 H, Ar-H), 7.08–6.96 (m, 8 H, Ar-H), 6.34 (s, 2 H, CHPh₂), 5.07 (s, 2 H, CH=CH), 2.83 (s, 6 H, NCH₃), 1.81–1.76 (m, 2 H, CH₂), 1.49–1.47 (m, 4 H, CH₂), 1.39 (s, 12 H, CH₃), 1.21 (s, 9H, C(CH₃)₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 149.4, 149.1, 147.1, 133.7, (Ar-C_q), 130.5, 130.1 (Ar-C), 127.6 (Ar-C_q), 126.9, 125.5, 125.2 (Ar-C), 120.0 (CH=CH), 53.6 (C(CH₃)₂), 51.6 (CHPh₂), 42.6 (CH₂), 35.7 (NCH₃), 34.6 (C_q, C(CH₃)₃), 32.4 (C(CH₃)₂), 32.0 (CH₃), 19.0 (CH₂-CH₂-CH₂) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 17.3 ppm.

IR (toluene): ν = 1509 (B≡N) cm⁻¹.

Elementaranalyse: berechnet für C₅₀H₆₀BN₄: C 82.51, H 8.31, N 7.70; gefunden: C 81.90, H 8.60, N 7.64 %.

[3+2]-Cycloadditionsprodukt (20) aus 18 und N,α-Diphenylnitron

Ar*N≡B(Tmp) (**18**, 30.0 mg, 47.6 μmol) und N,α-Diphenylnitron (9.40 mg, 47.6 μmol) wurden vorgelegt und 1 mL Hexan zugegeben. Die Reaktionslösung wurde eine Stunde bei RT gerührt, von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert und über Nacht bei -30 °C gelagert. Das Reaktionsprodukt konnte als farbloser kristalliner Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 31.5 mg (37.6 μmol, 79%).

¹H-NMR (500.1 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 7.49–7.46 (m, 2H, Ar-H), 7.43–7.40 (m, 4H, Ar-H), 7.35–7.32 (m, 2H, Ar-H), 7.20–7.17 (m, 3H, Ar-H), 7.15–7.10 (m, 4H, Ar-H), 7.09–7.07 (m, 2H, Ar-H), 7.05–7.00 (m, 2H, Ar-H), 6.98–6.93 (m, 2H, Ar-H), 6.86–6.83 (m, 3H, Ar-H), 6.75–6.70 (m, 4H, Ar-H), 6.68–6.64 (m, 2H, Ar-H), 6.54 (s, 1H, CHPh₂), 6.43–6.41 (m, 2H,

Ar-*H*), 5.95 (s, 1H, *CHPh*₂), 5.51 (s, 1H, *NCH(Ph)N*), 1.70–1.60 (m, 4H, *CH*₂), 1.58 (s, 6H, *CH*₃), 1.46 (s, 6H, *CH*₃), 1.35–1.31 (m, 2H, *CH*₂), 1.07 (s, 9H, *C(CH*₃)₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 149.1, 148.3, 146.9, 146.1, 145.7, 144.9, 142.7, 142.0, 140.7, 139.0 (Ar-*C*_q), 131.2, 130.7, 130.6, 129.5, 128.6, 128.5, 126.7, 126.6, 126.4, 125.5, 121.5, 116.7 (Ar-*C*), 86.5 (*NCH(Ph)N*), 54.1 (*C(CH*₃)₂), 52.9 (*CHPh*₂), 51.4 (*CHPh*₂), 38.2 (*CH*₂-*CH*₂-*CH*₂), 34.6 (*C*_q, *C(CH*₃)₃), 33.8 (*C(CH*₃)₂), 31.5 (*C(CH*₃)₂), 31.1 (*C(CH*₃)), 16.7 (*CH*₂-*CH*₂-*CH*₂) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (128.4 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 28.2 ppm.

Elementaranalyse: berechnet für C₅₈H₆₂BN₃O: C 84.14, H 7.55, N 5.08; gefunden: C 83.90, H 8.01, N 4.74 %.

[2+2]-Cycloadditionsprodukt (21a) aus 18 und Diisopropylcarbodiimid

Zu einer Lösung von Ar**N≡B(Tmp)* (**18**, 30.0 mg, 47.6 μmol) in Hexan (0.5 mL) wurde eine Lösung von Diisopropylcarbodiimid (6.0 mg, 47.6 μmol) in 1 mL Hexan zugetropft. Nach einstündigem Rühren bei RT wurde von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert. Die Reaktionslösung wurde drei Tage bei –30 °C gelagert, woraufhin farblose Kristalle isoliert werden konnten.

Ausbeute: 21.3 mg (28.1 μmol, 59%).

¹¹B{¹H}-NMR (128.4 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 31.9 ppm (br).

[2+2]-Cycloadditionsprodukt (21b) aus 18 und Dicyclohexylcarbodiimid

Zu einer Lösung von Ar**N≡B(Tmp)* (**18**, 30.0 mg, 47.6 μmol) in Hexan (0.5 mL) wurde eine Lösung von Dicyclohexylcarbodiimid (12.2 mg, 59.1 μmol) in 1 mL Hexan zugetropft. Nach einstündigem Rühren bei RT wurde von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert. Die Reaktionslösung wurde drei Tage bei –30 °C gelagert, woraufhin farblose Kristalle isoliert werden konnten.

Ausbeute: 31.5 mg (37.6 μmol, 79%).

¹H-NMR (500.1 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 7.65–7.63 (m, 4H, Ar-*H*), 7.46–7.45 (m, 4H, Ar-*H*), 7.36 (s, 2 H, Ar-*H*), 7.22–7.18 (m, 8H, Ar-*H*), 7.09–7.06 (m, 4H, Ar-*H*), 6.52 (s, 2H, *CHPh*₂), 3.80–3.64 (m, 1H, *NCH*_{Cy}), 3.56–3.51 (m, 1H, *NCH*_{Cy}), 2.15–2.13 (m, 2H, *CH*₂), 2.02–1.95

(m, 4H, CH₂), 2.84–1.78 (m, 4H, CH₂), 1.64–1.58 (m, 2H, CH₂), 1.52–1.45 (m, 2H, CH₂), 1.42–1.36 (m, 2H, CH₂), 1.31–1.42 (m, 4H, CH₂), 1.20–1.14 (m, 2H, CH₂), 1.07 (s, 12H, CH₃), 1.02 (s, 9H, C(CH₃)₃), 0.97–0.94 (m, 4H, CH₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 152.6 (C_q, N(N)C=N), 147.3, 144.3, 141.8 (Ar-C_q), 130.9, 130.5, 128.6, 127.6, 126.3, 126.1 (Ar-C), 57.3 (NC_{Cy}H), 55.2 (NC_{Cy}H), 53.0 (C(CH₃)₂), 51.8 (CHPh₂), 39.1, 35.7 (CH₂), 34.5 (C_q, C(CH₃)₃), 33.7 (CH₂), 32.7 (C(CH₃)₂), 31.2 (C(CH₃)), 27.2 (CH₂), 26.4, 26.2, 26.1, 17.0 (CH₂) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (128.4 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 32.1 ppm (br).

LIFDI-MS [C₅₈H₇₃BN₄]: m/z (berechnet) = 836.5923 gmol⁻¹; m/z (gefunden): 836.5908 gmol⁻¹.

(Ar*NH)B(Tmp)(OC=CH₂Me) (22)

Eine Suspension von Ar*N≡B(Tmp) (**18**, 67.0 mg, 106 μmol) in 1 mL Hexan wurde mit 0.04 mL (544 μmol, 5.1 Äquivalente) Aceton versetzt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht auf 70 °C erhitzt und anschließend filtriert. Durch langsames Verdampfen der Hexan-Lösung bei –30 °C konnten farblose Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: 31.5 mg (56.2 μmol, 53%).

¹H NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.26 (br, 7H, Ar-H), 7.18 (s, 3H, Ar-H), 7.15 (s, 3H, Ar-H), 7.11–7.08 (m, 2H, Ar-H), 7.07 (s, 2H, Ar-H), 7.06–7.00 (m, 5H, Ar-H), 6.22 (s, 2H, CH(Ph)₂), 4.36 (s, 1H, (CH₂)CO), 4.11 (s, 1H, (CH₂)CO), 3.49 (s, 1H, N-H), 1.52 (s, 3H, (CH₃)CO), 1.49–1.46 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 1.47–1.43 (m, 4H, CH₂CH₂CH₂), 1.19 (s, 12H, C(CH₃)₂), 1.05 (s, 9H, C(CH₃)₃) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 157.3 (CO), 147.1, 145.1, 143.6, 140.7, 138.7 (Ar-C_q), 130.2, 130.0, 128.7, 126.8, 126.5, 126.0 (Ar-C), 90.3 (CH₂)CO), 53.2 (CH(Ph)₂), 52.7 (C(CH₃)₂), 38.8 (CH₂CH₂CH₂), 34.6 (C(CH₃)₃), 32.5 (C(CH₃)₂), 31.3 (C(CH₃)₃) 22.1 ((CH₃)CO), 16.3 (CH₂CH₂CH₂).

¹¹B NMR (128.4 MHz, C₆D₆): δ = 24.8 (br s, FWHM = 597.9 Hz).

IR (solid state): ν = 3414 (N-H), 1648 (C=C) cm⁻¹.

Elementaranalyse: berechnet für C₄₈H₅₇BN₂O: C 83.70, H 8.34, N 4.07 %; gefunden: C 82.93, H 8.35, N 4.17 %.

LIFDI-MS [$C_{43}H_{68}B_2N_2O$]: m/z (berechnet) = 688.4558 $g\text{mol}^{-1}$; m/z (gefunden): 688.4553 $g\text{mol}^{-1}$.

Reaktion von $Ar^*N\equiv B(Tmp)$ mit 1,2-Bis(piperidyl)acetylen; Darstellung von **25**

Eine Hexan-Lösung (0.5 mL) von 1,2-Bis(piperidyl)acetylen (20.0 mg, 104 μmol) wurde zu einer Lösung von $Ar^*N\equiv B(Tmp)$ (65.6 mg, 104 μmol) in Hexan (0.5 mL) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h auf 60 °C erwärmt, wobei sich die Lösung orange verfärbte. Nach Lagerung bei -30 °C über Nacht kann Verbindung **25** als oranger, kristalliner Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 73.0 mg (88.7 μmol , 85%).

1H -NMR (500.1 MHz, 296 K, C_6D_6): δ = 7.33–7.30 (m, 10H, Ar-H), 7.17–7.11 (m, 8H, Ar-H), 7.05–7.02 (m, 4 H, Ar-H), 6.88 (s, 2H, $CHPh_2$), 3.19 (m, 4H, CH_2), 3.00–2.98 (m, 1H, CH_2), 2.57 (m, 4H, CH_2), 2.02–1.91 (m, 1H, CH_2), 1.62–1.58 (m, 1H, CH_2), 1.53 (s, 6H, CH_3), 1.50 (m, 1H, CH_2), 1.45–1.34 (m, 10H, CH_2), 1.23 (s, 6H, CH_3), 1.13–1.09 (m, 3H, CH_2), 1.02 (s, 9H, $C(CH_3)_3$), 0.93 (s, 1H, CH_2) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, 296 K, C_6D_6): δ = 192.6 (C_q , $C=C=N$), 147.8, 145.3, 137.3, 136.7 (Ar- C_q), 130.3, 128.6, 127.4, 126.5 (Ar-C), 55.6 ($CH_2-CH_2-CH_2$), 55.4 (CH_2), 52.2 ($C(CH_3)_2$), 51.5 ($CHPh_2$), 49.3, 49.0, 41.6 (CH_2), 34.6 (C_q , $C(CH_3)_3$), 33.9 ($C(CH_3)_2$), 31.7 ($C=CBN$), 31.1 ($C(CH_3)$), 29.2 ($C(CH_3)_2$), 27.9, 27.3, 26.7, 25.9, 25.7, 24.2, (CH_2), 19.4 ($CH_2-CH_2-CH_2$) ppm.

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160.5 MHz, 296 K, C_6D_6): δ = 34.2 ppm.

Elementaranalyse: berechnet für $C_{57}H_{71}BN_4$: C 83.18, H 8.70, N 6.81; gefunden: C 83.02, H 8.80, N 6.86%.

2.2 Darstellung und Reaktivität planarer Diboren-Systeme

2.2.1 Diboren-Systeme mit elektronenarmen Substituenten

2.2.1.1 Darstellung fluorierter Vorstufen für die Diborensynthese

Ph^FBBr₂(ⁱPr) (76)

Zu einer Suspension aus Ph^FBBr₂ (**75**, 2.07 g, 6.13 mmol) in Hexan (15 mL) wurde bei –78 °C eine Lösung aus ⁱPr (0.93 g, 6.13 mmol) in Hexan tropfenweise zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde auf RT erwärmt und für eine weitere Stunde gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert, mit Hexan gewaschen (2 x 15 mL) und im HV getrocknet.

Ausbeute: 2.79 g (5.69 mmol, 93%).

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 6.06 (s, 2H, CH=CH), 5.67–5.59 (sept, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 0.83 (d, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 12H, CH(CH₃)₂) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, C₆D₆): δ = –11.7 ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (367.5 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = –132.0 (m, 2F, *o*-F), –157.1 (t, ³J_{F,F} = 21.0 Hz, 1F, *p*-F), –163.0 (m, 2F, *m*-F) ppm.

Tol^FBCat (78)

Catecholchlorboran (1.00 g, 3.56 mmol) und CuTol^F (**77**, 0.55 g, 3.56 mmol) wurden in Toluol (20 mL) suspendiert und unter Lichtausschluss eine Stunde gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Toluol gewaschen (2 x 10 mL) und die Toluol-Lösung unter vermindertem Druck eingeeengt. Nach Lagerung bei –30 °C über Nacht kann das Produkt als farbloser, nadelförmiger, kristalliner Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 0.57 g (1.71 mmol, 48%).

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.07–7.03 (m, 2H, CatH), 6.82–6.77 (m, 2H, CatH) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (128.4 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 29.4 ppm.

Tol^FBCat(ⁱPr) (79)

Zu einer Lösung von **78** (0.90 g, 2.68 mmol) in Hexan (20 ml) wurde bei –30 °C eine Lösung von ⁱPr (0.41 g, 2.68 mmol) in Hexan (5 mL) langsam zugetropft. Der Reaktionsansatz wurde

auf RT erwärmt und weitere 15 min. gerührt. Die Suspension wurde anschließend filtriert und der Feststoff mit Hexan gewaschen (2 x 15 mL). Nach anschließendem Trocknen des Feststoffs im HV kann Verbindung **79** als farbloses Pulver isoliert werden.

Ausbeute: 1.04g (2.11 mmol, 79%).

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.19–7.02 (m, 2H, CatH), 6.99–6.87 (m, 2H, CatH), 6.13 (s, 2H, CH=CH), 5.65–5.58 (sept, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 0.97 (d, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, 12H, CH(CH₃)₂) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 7.5 ppm.

Tol^FBBr₂(ⁱPr) (80)

Eine Suspension aus Tol^FBCat(ⁱPr) (**79**, 1.04 g, 2.11 mmol) in Hexan (20 mL) wurde auf –78 °C gekühlt und BBr₃ (0.54 g, 2.11 mmol) tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 15 min. in der Kälte gerührt, anschließend auf RT erwärmt und für eine weitere Stunde gerührt. Die Suspension wurde zentrifugiert und der zurückbleibende Feststoff mit Hexan gewaschen (2 x 15 mL). Nach Extraktion mit Toluol (3 x 20 mL) wurde die Lösung eingeeengt und über Nacht bei –30 °C gelagert. Nach Kristallisation kann Verbindung **80** als farbloser, kristalliner Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 0.36 g (0.67 mmol, 32%).

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 6.03 (s, 2H, CH=CH), 5.55–5.47 (sept, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 0.79 (d, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, 12H, CH(CH₃)₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 148.1 (m, *o*-Ar-CF), 144.3 (m, *m*-Ar-CF), 120.7 (q, ¹J_{C,F} = 273 Hz, CF₃), 117.4 (CH=CH), 108.0 (Ar-CCF₃), 51.0 (NCH(CH₃)₂), 22.5 (CH(CH₃)₂) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = –12.2 ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (367.5 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = –56.0 (m, 3F, CF₃), –130.2 (m, 2F, *o*-F), –141.8 (m, 2F, *m*-F) ppm.

Elementaranalyse: berechnet für C₁₆H₁₆BBBr₂N₂F₇: C 35.59, H 2.99, N 5.19; gefunden: C 36.51, H 2.90, N 5.51%.

(*p*-CF₃)PhBCat (81a)

In einem Rundkolben wurde (*p*-CF₃)PhBr (2.0 mL, 3.21 g, 14.0 mmol) in Et₂O (25 mL) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Daraufhin wurde *n*Buli (8.93 mL, 14.0 mmol, 1.6 M in Hexan) langsam zugetropft und der Ansatz für weitere 15 min. bei -78 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit BH₃(SMe₂) (1.35 mL, 14.0 mmol) versetzt, weitere 45 min. in der Kälte gerührt und auf RT erwärmt. Nach der Zugabe von Trimethylchlorsilan (1.78 mL, 14.0 mmol) wurden für weitere 30 min. gerührt, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Zu dem Ansatz wurde eine Lösung von Catechol (1.54 g, 14.0 mmol) in Et₂O (40 mL) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde gerührt bis keine H₂-Entwicklung mehr zu beobachten war und das Lösungsmittel anschließend im HV entfernt. Der Rückstand wurde mit Toluol (4 x 25 mL) extrahiert und eingengt. Nach Lagerung bei -30 °C über Nacht kann das Produkt als farbloser, kristalliner Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 1.18 g (4.47 mmol, 32%).

¹H-NMR (400.1 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 7.86 (d, ³J_{H,H} = 8.3 Hz, 2H, *o*-Ar-*H*), 7.33 (d, ³J_{H,H} = 8.3 Hz, 2H, *m*-Ar-*H*), 7.08–7.05 (m, 2H, Cat*H*), 6.84–6.81 (m, 2H, Cat*H*), ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (128.4 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 32.1 (s) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (367.5 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = -62.8 (s) ppm.

(*m*-CF₃)₂PhBCat (81b)

In einem Rundkolben wurde (*m*-CF₃)₂PhBr (5.0 mL, 8.50 g, 29.0 mmol) in Et₂O (80 mL) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Daraufhin wurde *n*Buli (18.1 mL, 29.0 mmol, 1.6 M in Hexan) langsam zugetropft und für weitere 15 min. bei -78 °C gerührt. Der Ansatz wurde mit BH₃(SMe₂) (2.75 mL, 29.0 mmol) versetzt, weitere 45 min. in der Kälte gerührt und auf RT erwärmt. Nach der Zugabe von Trimethylchlorsilan (3.69 mL, 29.0 mmol) wurden für weitere 30 min. gerührt, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Zu dem Ansatz wurde eine Lösung von Catechol (3.19 g, 29.0 mmol) in Et₂O (40 mL) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde gerührt bis keine H₂-Entwicklung mehr zu beobachten war und das Lösungsmittel anschließend im HV entfernt. Der Rückstand wurde mit Toluol (4 x 25 mL) extrahiert und eingengt. Nach Lagerung bei -30 °C über Nacht kann das Produkt als farbloser, kristalliner Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 8.39 g (25.3 mmol, 87%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 8.19$ (m, 2H, Ar-*H*), 7.80 (m, 1H, Ar-*H*), 7.09–7.04 (m, 2H, Cat*H*), 6.89–6.84 (m, 2H, Cat*H*), ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (128.4 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 31.4$ (s) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (367.5 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = -62.8$ (s) ppm.

(*p*-CF₃)PhBCat(I^{*i*}Pr) (82a)

In einem Zentrifugenschlenk wurde (*p*-CF₃)PhBCat (**81a**, 1.00 g, 3.79 mmol) in Hexan (15 mL) suspendiert und auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Eine Lösung von I^{*i*}Pr (0.57 g, 3.79 mmol) in Hexan wurde langsam zugetropft und der Ansatz für eine Stunde bei RT gerührt. Die orange Suspension wurde zentrifugiert, der Feststoff mit Hexan gewaschen (2 x 15 mL) und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.23 g (2.95 mmol, 78%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 7.58$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 2H, *o*-Ar-*H*), 7.54 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, 2H, *m*-Ar-*H*), 7.09–7.01 (m, 2H, Cat*H*), 6.94–6.83 (m, 2H, Cat*H*), 6.04 (s, 2H, CH=CH), 5.51–5.43 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 0.83 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, 12H, CH(CH₃)₂) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (160.5 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 9.4$ (s) ppm.

(*m*-CF₃)₂PhBCat(I^{*i*}Pr) (82b)

In einem Zentrifugenschlenk wurde (*m*-CF₃)₂PhBCat (**81b**, 2.96 g, 8.91 mmol) in Hexan (20 mL) suspendiert und auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Eine Lösung von I^{*i*}Pr (1.36 g, 8.91 mmol) in Hexan wurde zugetropft und der Ansatz für eine Stunde bei RT gerührt. Die rosafarbene Suspension wurde zentrifugiert, der Feststoff mit Hexan gewaschen (2 x 15 mL) und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.99 g (8.24 mmol, 93%).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 8.18$ (s, 2H, Ar-*H*), 7.83 (s, 1H, Ar-*H*), 7.05–7.03 (m, 2H, Cat*H*), 6.86–6.85 (m, 2H, Cat*H*), 5.95 (s, 2H, CH=CH), 5.53–5.45 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 0.80 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, 12H, CH(CH₃)₂) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 153.6$ (Ar-C-O), 131.8 (Ar-C), 130.9 (q, $^2J_{\text{C,F}} = 32$ Hz, Ar- C_q), 124.9 (q, $^1J_{\text{C,F}} = 273$ Hz, CF_3), 120.9 (sept, $^3J_{\text{C,F}} = 3.8$ Hz, Ar-C), 119.6 (Cat-CH), 116.8 (CH=CH), 109.9 (Cat-CH), 50.3 (NCH(CH $_3$) $_2$), 22.9 (CH(CH $_3$) $_2$) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 8.7$ (s) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (367.5 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = -62.2$ (s) ppm.

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{BN}_2\text{O}_2\text{F}_6$: C 57.05, H 4.79, N 5.79; gefunden: C 56.59, H 4.70, N 5.87%.

(*p*-CF $_3$)PhBBr $_2$ (*i*Pr) (83a)

In einem Zentrifugenschlenk wurde (*p*-CF $_3$)PhBCat(*i*Pr) (**82a**, 2.30 g, 5.53 mmol) in Hexan (30 mL) suspendiert und auf -78 °C gekühlt. Der Ansatz wurde tropfenweise mit BBr $_3$ (1.38 g, 5.53 mmol) versetzt, wobei sich die Suspension gelb verfärbte. Nach einer Stunde Rühren bei RT wurde die Suspension zentrifugiert, der Feststoff mit Hexan gewaschen (2 x 15 mL) und mit Toluol (2 x 15 mL) extrahiert. Nach Einengen der Toluol-Lösung und Lagerung bei -30 °C über Nacht, kann **83a** als farbloser, kristalliner Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 1.99 g (4.26 mmol, 77%).

^1H -NMR (500.1 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 8.10$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 2H, *o*-Ar-H), 7.46 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 2H, *m*-Ar-H), 6.03 (s, 2H, CH=CH), 5.27–5.19 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, 2H, CH(CH $_3$) $_2$), 0.76 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, 12H, CH(CH $_3$) $_2$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 134.3$ (Ar-C), 129.1 (q, $^2J_{\text{C,F}} = 31$ Hz, Ar- C_q), 125.4 (q, $^1J_{\text{C,F}} = 271$ Hz, CF_3), 124.4 (q, $^3J_{\text{C,F}} = 3.8$ Hz, Ar-C), 117.6 (CH=CH), 50.8 (NCH(CH $_3$) $_2$), 22.5 (CH(CH $_3$) $_2$) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = -4.8$ (s) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (470.6 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = -62.0$ (s) ppm.

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{BN}_2\text{F}_3\text{Br}_2$: C 41.07, H 4.31, N 5.99; gefunden: C 41.47, H 4.30, N 5.61 %.

(*m*-CF $_3$) $_2$ PhBBr $_2$ (*i*Pr) (83b)

In einem Zentrifugenschlenk wurde *m*-(CF $_3$) $_2$ PhBCat(*i*Pr) (**82b**, 1.24 g, 2.55 mmol) in Hexan (20 mL) suspendiert und auf -78 °C gekühlt. Der Ansatz wurde tropfenweise mit BBr $_3$ (0.64 g, 2.25 mmol) versetzt, wobei sich die Suspension orange verfärbte. Nach einer Stunde Rühren

bei RT wurde die Suspension zentrifugiert, der Feststoff mit Hexan gewaschen (2 x 15 mL) und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.22 g (2.28 mmol, 89%).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 8.76$ (s, 2H, Ar-*H*), 7.75 (s, 1H, Ar-*H*), 5.97 (s, 2H, CH=CH), 5.08–5.00 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 0.73 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, 12H, CH(CH₃)₂) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 134.1$ (Ar-*C*), 131.0 (q, $^2J_{\text{C,F}} = 33$ Hz, Ar-*C_q*), 124.6 (q, $^1J_{\text{C,F}} = 273$ Hz, CF₃), 120.9 (sept, $^3J_{\text{C,F}} = 3.8$ Hz, Ar-*C*), 117.8 (CH=CH), 50.9 (NCH(CH₃)₂), 22.3 (CH(CH₃)₂) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (160.5 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = -5.6$ (s) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (470.6 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = -62.4$ (s) ppm.

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{BN}_2\text{F}_6\text{Br}_2$: C 38.10, H 3.57, N 5.23; gefunden: C 38.88, H 3.45, N 5.82%.

(*m*-CF₃)₂PhBCl₂(cAAC) (84)

(*m*-CF₃)₂PhBCat(cAAC) (82c):

In einem Zentrifugenschlenk wurde (*m*-CF₃)₂PhBCat (**81b**, 0.64 g, 1.93 mmol) in Hexan (10 mL) suspendiert und auf -50 °C gekühlt. Eine Lösung von cAAC (0.55 g, 1.93 mmol) in Hexan (10 mL) wurde zugetropft und der Ansatz für eine Stunde bei RT gerührt. Die gelbe Suspension wurde zentrifugiert, der Feststoff mit Hexan gewaschen (2 x 10 mL) und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.08 g (1.75 mmol, 91%).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 7.87$ (s, 2H, Ar-*H*), 7.65 (s, 1H, Ar-*H*), 7.18–7.15 (m, 1H, Ar-*H*), 6.94–6.92 (m, 2H, Ar-*H*), 6.78–6.75 (m, 2H, Cat*H*), 6.69–6.65 (m, 2H, Cat*H*), 2.62–2.54 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 1.33 (s, 6H, NC(CH₃)₂), 1.26 (s, 2H, CH₂), 1.04 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 0.98 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 0.81 (s, 6H, C(CH₃)₂) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 152.9$ (Ar-*C_q-O*), 145.1 (Ar-*C_q-N*), 133.7 (Ar-*C_q*), 132.5, 130.6 (Ar-*C*), 130.0 (q, $^2J_{\text{C,F}} = 32$ Hz, Ar-*C_q*), 125.7 (Ar-*C*), 124.9 (q, $^1J_{\text{C,F}} = 273$ Hz, CF₃), 120.5 (sept, $^3J_{\text{C,F}} = 4.0$ Hz, Ar-*C*), 119.1 (Cat-CH), 109.8 (Cat-CH), 80.6 (NC(CH₃)₂),

53.5 ($C(CH_3)_2$), 52.1 (CH_2), 29.4 ($CH(CH_3)_2$), 28.6 ($NC(CH_3)_2$), 28.3 ($C(CH_3)_2$), 26.1 ($CH(CH_3)_2$), 24.4 ($CH(CH_3)_2$) ppm.

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160.5 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 8.3$ (s) ppm.

$^{19}F\{^1H\}$ -NMR (470.6 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = -62.1$ (s) ppm.

Elementaranalyse: berechnet für $C_{34}H_{38}BNO_2F_6$: C 66.14, H 6.20, N 2.27; gefunden: C 66.45, H 6.30, N 2.38%.

$(m-CF_3)_2PhBCl_2(cAAC)$ (**84**):

In einem Zentrifugenschlenk wurde $(m-CF_3)_2PhBCat(cAAC)$ (**82c**, 1.05 g, 1.70 mmol) in Hexan (15 mL) suspendiert und auf -78 °C gekühlt. Der Ansatz wurde tropfenweise mit einer BCl_3 -Lösung in Hexan (1 M, 1.70 mL, 1.70 mmol) versetzt. Nach einer Stunde Rühren bei RT wurde die Suspension zentrifugiert, der Feststoff mit Hexan gewaschen (2 x 15 mL) und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde mit Toluol extrahiert, im Vakuum eingeeengt und über Nacht bei -30 °C kristallisiert.

Ausbeute: 0.40 g (0.69mmol, 41%).

1H -NMR (500.1 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 8.61$ (s, 2H, Ar-H), 7.77 (s, 1H, Ar-H), 7.12–7.09 (m, 1H, Ar-H), 7.00–6.99 (m, 2H, Ar-H), 2.85–2.77 (sept, $^3J_{H,H} = 6.5$ Hz, 2H, $CH(CH_3)_2$), 1.64 (d, $^3J_{H,H} = 6.5$ Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$), 1.23 (s, 2H, CH_2), 1.12 (d, $^3J_{H,H} = 6.5$ Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$), 0.96 (s, 6H, $NC(CH_3)_2$), 0.76 (s, 6H, $C(CH_3)_2$) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 145.1$ (Ar- C_q -N), 134.0 (Ar-C), 133.4 (Ar- C_q), 130.2 (q, $^2J_{C,F} = 32$ Hz, Ar- C_q), 130.1 (Ar-C), 125.5 (Ar-C), 124.8 (q, $^1J_{C,F} = 273$ Hz, CF_3), 120.6 (sept, $^3J_{C,F} = 4.0$ Hz, Ar-C), 79.8 ($NC(CH_3)_2$), 53.7 ($C(CH_3)_2$), 51.5 (CH_2), 30.8 ($NC(CH_3)_2$), 29.6 ($CH(CH_3)_2$), 28.5 ($C(CH_3)_2$), 27.0 ($CH(CH_3)_2$), 24.8 ($CH(CH_3)_2$) ppm.

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160.5 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 1.5$ (s) ppm.

$^{19}F\{^1H\}$ -NMR (470.6 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = -62.3$ (s) ppm.

Elementaranalyse: berechnet für $[C_{28}H_{34}BCl_2N_2F_6 + 0.5 C_6H_6]$: C 59.83, H 6.48, N 2.25; gefunden: C 60.09, H 6.36, N 2.54%.

2.2.1.2 Synthese von elektronenarmen Diboren-Systemen

(*m*-CF₃)₂Ph(*i*Pr)B=B(*i*Pr)(*m*-CF₃)₂Ph (85a)

In einem Rundkolben wurde (*m*-CF₃)₂PhBBr₂(*i*Pr) (**83b**, 1.25 g, 2.33 mmol) und KC₈ (3.17 g, 23.3 mmol) vorgelegt und Benzol (15 mL) zugegeben, wobei sich die Suspension tiefviolett verfärbte. Der Ansatz wurde 4.5 h bei RT gerührt, anschließend filtriert und der Filtrerrückstand mit Benzol (3 x 15 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum entfernt. Das Produkt kann als tiefvioletter Feststoff isoliert werden. Zur Aufreinigung kann die Verbindung aus einer gesättigten Benzol-Lösung umkristallisiert werden.

Ausbeute: 0.47 g (0.62 mmol, 53%).

¹H-NMR (500.1 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 7.29 (s, 2H, Ar-*H*), 6.91 (s, 4H, Ar-*H*), 6.39 (s, 4H, CH=CH), 5.18–5.10 (sept, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 4H, CH(CH₃)₂), 0.94 (d, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 0.91 (d, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 12H, CH(CH₃)₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 130.2 (Ar-*C*), 129.8 (q, ²J_{C,F} = 31 Hz, Ar-*C*_q), 125.5 (q, ¹J_{C,F} = 272 Hz, CF₃), 116.2 (CH=CH), 112.3 (sept, ³J_{C,F} = 3.9 Hz, Ar-*C*), 50.3 (CH(CH₃)₂), 23.2 (CH(CH₃)₂), 21.9 (CH(CH₃)₂) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 26.1 (s) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (470.6 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = -62.9 (s) ppm.

UV/Vis (Benzol): λ_{max} = 576 nm.

Elementaranalyse: berechnet für C₃₄H₃₈B₂N₄F₁₂: C 54.28, H 5.09, N 7.45; gefunden: C 54.57, H 5.35, N 7.46%.

(*i*Pr)B(2,3-{B(*m*-CF₃)₂Ph(*i*Pr)}(*m*-CF₃)₂Ph)Br₂) (86a/86b)

Das Boriran-Boran **86** kann durch die fraktionierende Kristallisation aus der Synthese von **85** als farbloses Isomerengemisch zweier Diastereomere (**86a/86b**) im Verhältnis 3:1 erhalten werden.

Ausbeute: 73 mg (80 μmol, 7%).

Die gezielte Darstellung von (*i*Pr)B[(2,3-{B(*m*-CF₃)₂Ph(*i*Pr)}(*m*-CF₃)₂Ph)Br₂] (**86a/86b**) erfolgte nach folgender Vorschrift:

In einem Rundkolben wurde (*m*-CF₃)₂PhBBr₂(*i*Pr) (**83b**, 0.20 g, 0.37 mmol) und KC₈ (0.50 g, 3.73 mmol) vorgelegt und Benzol (25 mL) zugegeben. Der Ansatz wurde 4 h bei RT gerührt, anschließend filtriert und der Filtrerrückstand mit Benzol (3 x 15 mL) gewaschen. Die Reaktionslösung wurde eingeeengt und **86** nach langsamem Eindampfen von Hexan als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten. *Anmerkung: Die Konzentration der Reaktionslösung ist für die Kontrolle der Selektivität der Reaktion elementar. Unter konzentrierten Bedingungen (0.15 M) wird das Diboren 85 als Hauptprodukt erhalten, während in stark verdünnten Reaktionsmischungen (0.015 M) das Boriran-Boran 86 als Hauptprodukt vorliegt.*

Ausbeute: 71 mg (78 μmol, 42%).

86a (Hauptisomer):

¹H-NMR (500.1 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 8.90 (s, 2H, Ar-*H*), 7.77 (s, 1H, Ar-*H*), 7.04 (s, 1H, CCHCCF₃), 6.85 (d, ¹J_{H,H} = 1.2 Hz, 1H, CF₃C=CHCCF₃), 6.06 (d, ³J_{H,H} = 2.1 Hz, 1H, CH=CH), 6.05 (s, 2H, CH=CH), 6.00 (d, ³J_{H,H} = 2.1 Hz, 1H, CH=CH), 5.96 (sept, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 5.57 (sept, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 5.47 (sept, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 2.99 (s, 1H, BCCHB), 1.51 (d, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.14 (d, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.08 (d, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.03–1.00 (m, 12H, CH(CH₃)₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 136.5 (Ar-C), 130.7 (q, ²J_{C,F} = 31.8 Hz, Ar-C_q), 127.9 (q, ¹J_{C,F} = 270 Hz, HCCCF₃), 126.9 (q, ¹J_{C,F} = 269 Hz, C=CCCF₃), 125.7 (m, C=CCCF₃), 125.1 (q, ¹J_{C,F} = 273 Hz, CF₃), 122.5 (q, ²J_{C,F} = 29 Hz, HCCCF₃), 119.6 (sept, ³J_{C,F} = 3.8 Hz, Ar-C), 119.3 (m, C=CCCF₃), 117.5 (CH=CH), 117.2 (CH=CH), 116.8 (CH=CH), 51.1 (CH(CH₃)₂), 50.4 (CH(CH₃)₂), 49.3 (CH(CH₃)₂), 24.4 (CH(CH₃)₂), 23.7 (CH(CH₃)₂), 23.6 (CH(CH₃)₂), 22.5 (CH(CH₃)₂), ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = -3.1 (br), -27.8 (s) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (470.6 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = -58.0 (s, 3F, CCF₃), -62.2 (s, 6F, Ar-CF₃), -65.6 (s, 3H, C=CCCF₃) ppm.

86b (Nebenisomer):

¹H-NMR (500.1 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 8.34 (s, 2H, Ar-*H*), 7.70 (s, 1H, Ar-*H*), 7.13 (s, 1H, CHC=CF₃), 7.00 (sept, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 6.12 (d, ³J_{H,H} = 2.1 Hz, 1H, CH=CH), 6.03 (s, 2H, CH=CH), 5.97 (2, ³J_{H,H} = 2.1 Hz, 1H, CH=CH), 5.78 (sept, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, 2H,

$CH(CH_3)_2$), 5.28 (sept, $^3J_{H,H} = 6.7$ Hz, 1H, $CH(CH_3)_2$), 5.01 (s, 1H, $CCHCCF_3$), 3.26 (s, 1H, $BCCHB$), 1.47 (d, $^3J_{H,H} = 6.6$ Hz, 3H, $CH(CH_3)_2$), 1.39 (d, $^3J_{H,H} = 6.7$ Hz, 3H, $CH(CH_3)_2$), 1.03–1.00 (m, 9H, $CH(CH_3)_2$), 0.90 (d, $^3J_{H,H} = 6.6$ Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$), 0.51 (d, $^3J_{H,H} = 6.6$ Hz, 3H, $CH(CH_3)_2$) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 137.7$ (Ar-C), 129.9 (q, $^2J_{C,F} = 32$ Hz, Ar-C_q), 126.9 (q, $^1J_{C,F} = 270$ Hz, $HCCCF_3$), 125.3 (m, $C=CCCF_3$), 125.2 (q, $^1J_{C,F} = 271$ Hz, Ar-CF₃), 125.1 (q, $^1J_{C,F} = 271$ Hz, $C=CCCF_3$), 123.5 (q, $^2J_{C,F} = 29$ Hz, $HCCCF_3$), 118.9 (sept, $^3J_{C,F} = 3.8$ Hz, Ar-C), 117.3 (CH=CH), 116.7 (CH=CH), 114.0 (m, $C=CCCF_3$), 51.5 ($CH(CH_3)_2$), 50.7 ($CH(CH_3)_2$), 50.3 ($CH(CH_3)_2$), 24.1 ($CH(CH_3)_2$), 23.9 ($CH(CH_3)_2$), 23.5 ($CH(CH_3)_2$), 22.9 ($CH(CH_3)_2$), 22.8 ($CH(CH_3)_2$), 22.1 ($CH(CH_3)_2$) ppm.

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160.5 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = -3.1$ (br), -26.4 (s) ppm.

$^{19}F\{^1H\}$ -NMR (470.6 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = -62.1$ (s, 6F, Ar-CF₃), -62.6 (s, 3H, $C=CC-CF_3$), -66.6 (s, 3F, $CC-CF_3$) ppm.

Elementaranalyse: berechnet für $C_{34}H_{38}B_2N_4F_{12}Br_2$: C 44.77, H 4.20, N 6.14; gefunden: C 45.71, H 4.48, N 6.32 %.

Bestrahlung eines 1:2-Gemisches aus **85a** und **83b**:

In einem *J.-Young*-NMR-Rohr wurden **85a** (4.40 mg, 5.85 μ mol) und **83b** (6.27 mg, 11.7 μ mol) in C_6D_6 (0.5 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wurde drei Tage bei RT bestrahlt und mittels 1H - und $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt, wobei die Bildung von **86a/86b** beobachtet werden konnte.

Reduktion von **86a/86b**:

KC_8 (38.5 mg, 0.29 mmol) und **86a/86b** (3:1-Gemisch, 26.0 mg, 29.0 μ mol) wurden in einem *J.-Young*-NMR-Rohr mit C_6D_6 (0.5 mL) vermengt. Nach einer Stunde bei RT verfärbte sich die Reaktionsmischung violett, woraufhin der Reaktionsfortschritt über 1H - und $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt wurde. Nach 36 h konnte eine vollständige Umsetzung festgestellt werden, wobei das Boriran-Boran **86** quantitativ in die Diboren-Isomere **85a** und **85b** umgewandelt wurde. Die NMR-spektroskopischen Signale von **85a** entsprechen dabei den oben dargestellten Daten, die Resonanzen von **86b** sind im Folgenden aufgeführt.

¹H-NMR (400.1 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 7.96 (s, 2H, Ar-*H*), 7.61 (s, 4H, Ar-*H*), 6.07 (s, 4H, CH=CH), 5.07–4.91 (sept, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, 4H, CH(CH₃)₂), 0.73 (d, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 0.52 (d, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, CH(CH₃)₂) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (128.4 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 26.1 (s) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (367.5 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = –62.6 (s) ppm.

[(*m*-CF₃)₂Ph(*i*Pr)B=B(*i*Pr)(*m*-CF₃)₂Ph]CuCl] (87)

Zu 50 mg (66.5 μ mol) *m*-(CF₃)₂Ph(*i*Pr)B=B(*i*Pr)*m*-(CF₃)₂Ph und CuCl (13.2 mg, 13.3 μ mol) wurden 2 mL Benzol gegeben. Nach einer Stunde Rühren bei RT verfärbte sich die Lösung gelb, wobei ein schwarzer Feststoff ausfiel. Es wurde von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert und der Reaktionsansatz durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei RT eingengt, wobei sich wenige Kristalle abschieden. Die Verbindung lässt sich als leuchtend gelber, kristalliner Feststoff isolieren.

Ausbeute: 3.4 mg (0.62 mmol, 53%).

¹¹B{¹H}-NMR (128.4 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 20.3 (s) ppm.

(*m*-Me)₂PhBBr₂(*i*Pr) (88)

Die Darstellung von (*m*-Me)₂PhBBr₂(*i*Pr) (**88**) erfolgte analog zu (*m*-CF₃)₂PhBBr₂(*i*Pr) (**83b**) aus dem entsprechenden Boronsäureester und dessen *i*Pr-Addukt. Die jeweiligen Stoffmengen der eingesetzten Edukte sowie die dazugehörigen NMR-spektroskopischen Daten sind im Folgenden dargestellt.

(*m*-Me)₂PhBCat:

Tabelle 4: Ansatzgröße und Ausbeute bei der Synthese von (*m*-Me)₂PhBCat.

(<i>m</i>-Me)₂PhBBr	<i>n</i>Buli	BH₃(SMe)₂	TMSCl	HBCat	Ausbeute
m = 2.04 g n = 11.0 mmol	V = 8.93 mL n = 11.0 mmol	m = 1.04 g n = 11.0 mmol	m = 1.20 g n = 11.0 mmol	m = 1.20 g n = 11.0 mmol	1.12 g 4.95 mmol 45%

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 7.85$ (m, 2H, Ar-*H*), 7.14–7.04 (m, 2H, Cat*H*), 6.93 (m, 1H, Ar-*H*), 6.87–6.79 (m, 2H, Cat*H*), 2.13 (s, 6H, CH_3) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 33.0$ (s) ppm.

$(m\text{-Me})_2\text{PhBCat}(\text{I}^i\text{Pr})$:

Tabelle 5: Ansatzgröße und Ausbeute bei der Synthese von $(m\text{-Me})_2\text{PhBCat}(\text{I}^i\text{Pr})$.

$(m\text{-Me})_2\text{PhBCat}$	I^iPr	Ausbeute
m = 1.12 g n = 4.99 mmol	m = 0.76 g n = 4.99 mmol	1.68 g 4.49 mmol 90%

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 7.34$ (s, 2H, Ar-*H*), 7.16–7.07 (m, 2H, Cat*H*), 6.92 (s, 1H, Ar-*H*), 7.05–6.85 (m, 2H, Cat*H*), 6.06 (s, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 5.71–5.59 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.25 (s, 6H, CH_3), 0.80 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 9.9$ (s) ppm.

$(m\text{-Me})_2\text{PhBBr}_2(\text{I}^i\text{Pr})$ (**88**):

Tabelle 6: Ansatzgröße und Ausbeute bei der Synthese von $(m\text{-Me})_2\text{PhBBr}_2(\text{I}^i\text{Pr})$.

$(m\text{-Me})_2\text{PhBCat}(\text{I}^i\text{Pr})$	BBr_3	Ausbeute
m = 1.63 g n = 4.33 mmol	m = 1.09 g n = 4.33 mmol	1.48 g 3.46 mmol 80%

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 7.37$ (s, 2H, Ar-*H*), 7.11 (s, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 6.86 (s, 1H, Ar-*H*), 5.56–5.37 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.29 (s, 6H, CH_3), 1.79 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = -3.3$ (s) ppm.

$(m\text{-Me})_2\text{Ph}(\text{I}^i\text{Pr})\text{B}=\text{B}(\text{I}^i\text{Pr})(m\text{-Me})_2\text{Ph}$ (**89**)

In einem Rundkolben wurde $(m\text{-Me})_2\text{PhBBr}_2(\text{I}^i\text{Pr})$ (**88**, 1.25 g, 2.02 mmol) und KC_8 (3.95 g, 30.0 mmol) vorgelegt und Benzol (30 mL) zugegeben, wobei sich die Suspension tiefrot verfärbte. Der Ansatz wurde 12 h bei RT gerührt, anschließend filtriert und der Filtrückstand

mit Benzol (3 x 15 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum entfernt. Das Produkt kann als tiefroter Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 0.42 g (0.78 mmol, 54%).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 26.4$ (s) ppm.

(*m*-CF₃)₂PhB(cAAC)(PMe₃) (91a)

Zu (*m*-CF₃)₂PhBCl₂(cAAC) (**84**, 0.10 g, 0.17 mmol) und KC₈ (0.23 g, 1.72 mmol) wurde eine Lösung von PMe₃ (1.10 mL, 0.86 mmol, 0.78 M in Benzol) gegeben und der Ansatz für 2 h gerührt. Die tiefrot gefärbte Suspension wurde filtriert und das Lösungsmittel im HV entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan (2 mL) aufgenommen, nochmals filtriert und über Nacht bei -30 °C gelagert. Das Produkt kann als tiefroter, kristalliner Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 89.6 mg (0.15 mmol, 78%).

^1H -NMR (500.1 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 7.58$ (s, 1H, Ar-*H*), 7.22 (s, 2H, Ar-*H*), 7.18–7.17 (m, 1H, Ar-*H*), 6.92 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, 2H, Ar-*H*), 3.26–3.18 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 1.92 (s, 2H, CH₂), 1.49 (s, 6H, NC(CH₃)₂), 1.23 (s, 6H, C(CH₃)₂), 1.18 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 0.95 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 0.47 (d, $^2J_{\text{P,H}} = 10$ Hz, 9H, P(CH₃)₃) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 149.1$ (Ar-*C_q*-N), 144.0 (Ar-*C_q*), 136.4 (Ar-C), 129.1 (q, $^2J_{\text{C,F}} = 32$ Hz, Ar-*C_q*), 127.1 (Ar-C), 125.0 (q, $^1J_{\text{C,F}} = 272$ Hz, CF₃), 124.6 (Ar-C), 118.2 (sept, $^3J_{\text{C,F}} = 3.7$ Hz, Ar-C), 63.3 (NC(CH₃)₂), 60.6 (CH₂), 44.1 (C(CH₃)₂), 35.0 (NC(CH₃)₂), 29.2 (C(CH₃)₂), 27.9 (CH(CH₃)₂), 26.4 (CH(CH₃)₂), 24.3 (CH(CH₃)₂), 17.1 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 44.6$ Hz, P(CH₃)₃) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 4.0$ (d, $^1J_{\text{B,P}} = 116$ Hz) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = -26.6$ (m) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (470.6 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = -61.8$ (s) ppm.

UV/Vis (Benzol): $\lambda = 467$ nm, $\lambda_{\text{max}} = 330$ nm.

Elementaranalyse: berechnet für C₃₁H₄₃BNPF₆: C 63.60 H 7.40, N 2.39; gefunden: C 63.59, H 7.16, N 2.47%.

(*m*-CF₃)₂PhB(cAAC)(*i*Pr) (91b)

Zu (*m*-CF₃)₂PhBCl₂(cAAC) (**84**, 0.10 g, 0.17 mmol) und KC₈ (0.23 g, 1.72 mmol) wurde eine Lösung von *i*Pr (41.0 mg, 0.27 mmol) in Benzol (4 mL) gegeben und der Ansatz für 2 h gerührt. Die tiefrot gefärbte Suspension wurde filtriert und das Lösungsmittel im HV entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan (4 mL) aufgenommen, nochmals filtriert und über Nacht bei –30 °C gelagert. Das Produkt kann als tiefroter, kristalliner Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 90.1 mg (0.14 mmol, 79%).

¹H-NMR (500.1 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 7.38–7.35 (m, 1H, Ar-*H*), 7.30 (s, 1H, Ar-*H*), 7.14 (s, 2H, Ar-*H*), 6.69 (m, 2H, Ar-*H*), 6.10 (s, 2H, CH=CH), 5.27–5.19 (sept, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 3.82–3.74 (sept, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 1.99 (s, 2H, CH₂), 1.34 (d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.33 (s, 6H, NC(CH₃)₂), 1.25 (s, 6H, C(CH₃)₂), 1.19 (d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 0.96 (d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 0.72 (d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 150.6 (Ar-C_q-N), 143.5 (Ar-C_q), 134.5 (Ar-C), 130.2 (q, ²J_{C,F} = 31 Hz, Ar-C_q), 127.5 (Ar-C), 125.3 (q, ¹J_{C,F} = 273 Hz, CF₃), 124.5 (Ar-C), 116.2 (CH=CH), 114.5 (sept, ³J_{C,F} = 4.1 Hz, Ar-C), 63.1 (NC(CH₃)₂), 60.2 (CH₂), 50.4 (C(CH₃)₂), 44.7 (C(CH₃)₂), 35.2 (C(CH₃)₂), 28.4 (NC(CH₃)₂), 28.3 (CH(CH₃)₂), 26.0 (CH(CH₃)₂), 24.7 (CH(CH₃)₂), 23.6 (CH(CH₃)₂), 21.8 (CH(CH₃)₂) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 6.9 (s) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (470.6 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = –61.6 (s) ppm.

UV/Vis (Benzol): λ_{max} = 482 nm.

Elementaranalyse: berechnet für C₃₇H₅₀BN₃F₆: C 67.17 H 7.62, N 6.35; gefunden: C 67.51, H 7.52, N 6.24%.

(*m*-CF₃)₂PhB(cAAC)(CO) (91c)

In einem Schlenk-Rohr wurden (*m*-CF₃)₂PhBCl₂(cAAC) (**84**, 47.5 mg, 71.0 μmol) und KC₈ (96.0 mg, 710 μmol) vorgelegt, auf –78 °C gekühlt und vorsichtig mit vorgekühltem Toluol (1.5 mL) überschichtet. Der Ansatz wurde mit flüssigem Stickstoff eingefroren und die Atmosphäre gegen CO ausgetauscht. Die Reaktionslösung wurde langsam auf –20 °C erwärmt und nach dem Auftauen des Lösungsmittels für 2 h unter heftigem Rühren gerührt. Nach langsamen Erwärmen auf RT wurden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der

Rückstand mit Hexan (3 mL) aufgenommen und von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert. Nach Lagerung des Filtrats bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ kann das Produkt als oranger, kristalliner Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 25.6 mg (47.6 μmol , 67%).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 8.14$ (s, 2H, Ar-H), 7.73 (s, 1H, Ar-H), 7.26–7.23 (m, 1H, Ar-H), 7.09 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 2H, Ar-H), 2.94–2.86 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.56 (s, 2H, CH_2), 1.41 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.15 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.09 (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 0.98 (s, 6H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 208.3$ (CCN), 149.1 (Ar- C_q -N), 137.7 (Ar-C), 134.6 (Ar- C_q), 131.0 (Ar-C), 130.6 (q, $^2J_{\text{C,F}} = 32$ Hz, Ar- C_q), 126.3 (Ar-C), 124.6 (q, $^1J_{\text{C,F}} = 273$ Hz, CF_3), 120.3 (sept, $^3J_{\text{C,F}} = 3.9$ Hz, Ar-C), 69.2 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 54.9 (CH_2), 48.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 31.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 29.5 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 28.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (160.5 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = -11.6$ (s) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (470.6 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = -62.5$ (s) ppm.

UV/Vis (Benzol): $\lambda_{\text{max}} = 392$ nm.

IR (solid state): $\nu = 1952$ ($\text{C}\equiv\text{O}$) cm^{-1} .

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{BNOF}_6$: C 64.82 H 6.38, N 2.61; gefunden: C 64.54, H 6.05, N 2.89%.

Reduktion von **83b** in Anwesenheit von cAAC:

Eine Lösung von cAAC (26.6 mg, 93 μmol) in Benzol (1 mL) wurde zu einer Mischung aus **83b** (50.0 mg, 93 μmol) und KC_8 (50.4 g, 0.37 mmol) gegeben. Die tiefviolette Reaktionslösung wurde 12 h gerührt und anschließend filtriert. Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR-NMR}$ -Spektrum zeigte zwei Resonanzen bei $\delta = 26.1$ ppm, welches dem Diboren **85** zuzuordnen ist, und bei $\delta = 12.6$ ppm. Das Signal im Hochfeld-Bereich des Spektrums entspricht nicht dem erwarteten basenstabilisierten Borylen **91b** ($\delta = 6.9$ ppm) und konnte nicht weiter identifiziert werden.

C–H-Aktivierungsprodukt (92) bei der Reduktion von (*m*-CF₃)₂PhBCl₂(cAAC) (84)

In einem Stickstoff-gekühlten Rundkolben wurde (*m*-CF₃)₂PhBCl₂(cAAC) (**84**, 0.10 g, 0.17 mmol) und KC₈ (0.23 g, 1.72 mmol) langsam mit Toluol (15 mL) überschichtet und die Atmosphäre gegen Stickstoff ausgetauscht. Nach langsamem Auftauen der Reaktionsmischung wurde der Ansatz für 4 h gerührt. Die Suspension wurde filtriert und das Lösungsmittel im HV entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan (2 mL) aufgenommen, nochmals filtriert und über Nacht bei –30 °C gelagert. Das Produkt kann als farbloser, kristalliner Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 73.7 mg (1.4 μmol, 84%).

¹H-NMR (500.1 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 7.69 (s, 1H, Ar-*H*), 7.31 (s, 2H, Ar-*H*), 7.13–7.09 (m, 2H, Ar-*H*), 6.96–6.94 (m, 1H, Ar-*H*), 3.02–2.94 (sept, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 2.84 (br s, 1H, BH), 2.83–2.78 (m, 1H, CH(CH₃)(CH₂)CNB), 2.14 (d, ²J_{H,H} = 13.4 Hz, 1H, CH₂), 1.76 (dd, ²J_{H,H} = 14.2 Hz, ³J_{H,H} = 3.9 Hz, 1H, CH(CH₃)(CH₂)CNB), 1.48 (dd, ²J_{H,H} = 12.4 Hz, ³J_{H,H} = 12.4 Hz, 1H, CH(CH₃)(CH₂)CNB), 1.35 (s, 3H, NC(CH₃)₂), 1.28 (d, ²J_{H,H} = 13.4 Hz, 1H, CH₂), 1.19 (d, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 3H, CH(CH₃)(CH₂)CNB), 1.13 (s, 3H, NC(CH₃)₂), 1.11 (s, 3H, C(CH₃)₂), 1.00 (d, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 0.73 (s, 3H, C(CH₃)₂), 0.04 (d, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 3H, CH(CH₃)₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 146.4 (Ar-C_q-N), 141.5 (Ar-C_q), 135.9 (Ar-C), 135.7 (Ar-C_q), 129.7 (q, ²J_{C,F} = 32 Hz, Ar-C_q), 127.6 (Ar-C), 126.9 (Ar-C), 124.8 (q, ¹J_{C,F} = 273 Hz, CF₃), 123.5 (Ar-C), 119.8 (sept, ³J_{C,F} = 3.9 Hz, Ar-C), 71.5 (NC(CH₃)₂), 54.6 (CH₂), 40.5 (C(CH₃)₂), 32.2 (CH(CH₃)(CH₂)CNB), 30.8 (CH(CH₃)(CH₂)CNB), 29.7 (NC(CH₃)₂), 28.3 (NC(CH₃)₂), 27.5 (CH(CH₃)₂), 26.7 (CH(CH₃)₂), 26.4 (C(CH₃)₂), 26.1 (C(CH₃)₂), 24.0 (CH(CH₃)₂) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = –9.2 (br s) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (470.6 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = –62.5 (s) ppm.

Elementaranalyse: berechnet für C₂₈H₃₄BNF₆: C 66.02 H 6.73, N 2.75; gefunden: C 66.80, H 6.90, N 3.12%.

2.2.2 Bisboryl-substituierte Diborene

2.2.2.1 Darstellung unsymmetrischer sp^2 – sp^3 -Diborane

B₂Cat₂(IMe) (95b)

Zu einer Suspension von B₂Cat₂ (1.09 g, 4.58 mmol) in 20 mL Toluol wurde eine Toluol-Lösung von IMe (0.44 g, 4.58 mmol) langsam zugetropft. Der Reaktionsansatz wurde 12 h bei RT gerührt und der Feststoff abfiltriert. Der Filtrerrückstand wurde mit Pentan gewaschen (2 x 15 mL) und im Vakuum getrocknet. Verbindung **95b** kann als farbloser Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 1.40 g (4.19 mmol, 92%).

¹H-NMR (500.1 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 7.12–7.11 (m, 2H, CatH), 7.10–7.08 (m, 2H, CatH), 6.86–6.84 (m, 2H, CatH), 6.81–6.79 (m, 2H, CatH), 5.32 (s, 2H, CH=CH), 3.34 (s, 6H, CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 154.5 (Ar-C-O), 149.2 (Ar-C-O), 122.4 (Cat-CH), 121.0 (CH=CH), 119.0 (Cat-CH), 112.6 (Cat-CH), 109.9 (Cat-CH), 35.9 (N-CH₃) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 37.1 (br s), 6.8 (s) ppm.

LIFDI-MS [C₁₇H₁₆B₂N₂O₄]: m/z (berechnet) = 334.1291 gmol⁻¹; m/z (gefunden): 334.1288 gmol⁻¹.

B₂Cat₂(*i*Pr) (95c)

Eine Toluol-Lösung von *i*Pr (1.56 g, 0.01 mol) wurde langsam zu einer Suspension von B₂Cat₂ (2.43 g, 0.01 mmol) in 30 mL Toluol zugetropft. Der Reaktionsansatz wurde 12 h bei RT gerührt und der Feststoff abfiltriert. Der Filtrerrückstand wurde mit Hexan gewaschen (2 x 15 mL) und im Vakuum getrocknet. Verbindung **95c** kann als farbloser Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 3.20 g (8.20 mmol, 82%).

¹H-NMR (500.1 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 7.11–7.10 (m, 2H, CatH), 7.08–7.07 (m, 2H, CatH), 6.87–6.86 (m, 2H, CatH), 6.81–6.79 (m, 2H, CatH), 6.05 (s, 2H, CH=CH), 5.76 (sept, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 0.96 (d, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, 12H, CH(CH₃)₂) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 154.5$ (Ar-C-O), 149.3 (Ar-C-O), 122.3 (Cat-CH), 119.0 (Cat-CH), 116.3 (CH=CH), 112.5 (Cat-CH), 109.8 (Cat-CH), 50.0 (N-CH(CH₃)₂), 23.1 (CH(CH₃)₂) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 37.6$ (br s), 7.4 (s) ppm.

LIFDI-MS [$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_4$]: m/z (berechnet) = 390.1917 g mol^{-1} ; m/z (gefunden): 390.1913 g mol^{-1} .

B₂Cat₂(IMes) (95d)

B₂Cat₂ (1.23 g, 5.17 mmol) und IMes (1.58 g, 5.17 mmol) wurden vorgelegt und 30 mL Toluol zugegeben. Die Suspension wurde 12 h bei RT gerührt und der Feststoff anschließend abfiltriert. Der Filtrerrückstand wurde mit Pentan gewaschen (2 x 15 mL) und im Vakuum getrocknet. Das Produkt lässt sich als crème-farbener Feststoff isolieren.

Ausbeute: 2.42 g (4.45 mmol, 86%).

^1H -NMR (500.1 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 7.02$ (s, 2H, CH=CH), 6.97–6.95 (m, 2H, CatH), 6.89–6.87 (m, 2H, CatH), 6.64 (s, 4H, Ar-H), 6.26–6.24 (m, 2H, CatH), 6.18–6.16 (m, 2H, CatH), 2.11 (s, *o*-Ar-CH₃), 2.05 (s, *p*-Ar-CH₃) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 152.9$ (Ar-C-O), 148.5 (Ar-C-O), 140.0 (*p*-Ar-C_q), 135.0 (N-Ar-C_q), 132.9 (*o*-Ar-C_q), 129.0 (Ar-C), 122.7 (CH=CH), 121.4 (Cat-CH), 117.4 (Cat-CH), 111.8 (Cat-CH), 108.7 (Cat-CH), 21.1 (*p*-Ar-CH₃), 17.6 (*o*-Ar-CH₃) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 35.2$ (br s), 5.9 (s) ppm.

LIFDI-MS [$\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_4$]: m/z (berechnet) = 542.2543 g mol^{-1} ; m/z (gefunden): 542.2533 g mol^{-1} .

CatBBCl₂(IMe^{Me}) (96a)

B₂Cat₂(IMe^{Me}) (**95a**, 1.42 g, 5.73 mmol) wurde in einem Toluol/Hexan-Gemisch (5 mL / 20 mL) suspendiert. Der Ansatz wurde auf –55 °C gekühlt und mit tropfenweise mit einer BCl₃-Lösung (3.96 mL, 3.96 mmol, 1.0 M in Hexan) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 15 min. bei –55 °C gerührt und anschließend auf RT erwärmt. Nach 2 h Rühren wurde die Suspension filtriert und der Feststoff mit Hexan (20 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum kann das Produkt als farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 1.23 g (3.75 mmol, 95%).

¹H-NMR (400.1 MHz, 296 K, CD₂Cl₂): δ = 7.29–7.26 (m, 2H, CatH), 7.10–7.07 (m, 2H, CatH), 3.73 (s, 6H, (CH₃)C=C(CH₃)), 2.16 (s, 6H, N-CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 149.0 (Ar-C-O), 126.5 (CH₃)C=C(CH₃), 122.8 (Cat-CH), 112.9 (Cat-CH), 34.3 (CH₃)C=C(CH₃), 9.28 (N-CH₃) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (128.4 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 36.4 (br s), –6.2 (s) ppm.

Elementaranalyse: berechnet für C₁₃H₁₆B₂N₂O₂Cl₂: C 48.07, H 4.97, N 8.62; gefunden: C 48.23, H 4.82, N 8.51%.

CatBBCl₂(IMes) (96d)

B₂Cat₂(IMes) (**95d**, 1.38 g, 3.45 mmol) wurde in einem Toluol/Hexan-Gemisch (5 mL / 20 mL) suspendiert. Der Ansatz wurde auf –50 °C gekühlt und mit tropfenweise mit einer BCl₃-Lösung (3.45 mL, 3.45 mmol, 1.0 M in Hexan) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde bei –70 °C gerührt und anschließend auf RT erwärmt. Nach 2 h Rühren wurde die Suspension filtriert und der Feststoff mit Pentan (15 mL) und Benzol (3 x 15 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum kann das Produkt als farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 1.30 g (2.57 mmol, 75%).

¹H-NMR (400.1 MHz, 296 K, CD₂Cl₂): δ = 7.10 (s, 2H, CH=CH), 7.01–6.99 (m, 2H, CatH), 6.94–6.92 (m, 2H, CatH), 6.79 (s, 4H, Ar-H), 2.19 (s, 12H, *o*-Ar-CH₃), 2.09 (s, 6H, *p*-Ar-CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, 296 K, CD₂Cl₂): δ = 149.2 (Ar-C-O), 141.0 (*p*-Ar-C_q), 136.1 (N-Ar-C_q), 133.3 (*o*-Ar-C_q), 129.5 (Ar-C), 124.2 (CH=CH), 122.2 (Cat-CH), 112.2 (Cat-CH), 21.3 (*p*-Ar-CH₃), 18.5 (*o*-Ar-CH₃) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (128.4 MHz, 296 K, CD₂Cl₂): δ = 36.3 (br s), –6.3 (s) ppm.

Elementaranalyse: berechnet für C₂₇H₂₈B₂N₂O₂Cl₂: C 64.21, H 5.59, N 5.55; gefunden: C 64.02, H 5.59, N 5.73%.

CatBBBr₂(IMe^{Me}) (97a)

B₂Cat₂(IMe^{Me}) (**95a**, 0.60 g, 1.66 mmol) wurde in einem Toluol/Hexan-Gemisch (5 mL / 20 mL) suspendiert. Der Ansatz wurde auf –30 °C gekühlt und mit tropfenweise mit

BBr_3 (0.42 g, 1.66 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und anschließend auf RT erwärmt. Nach 2 h Rühren wurde die Suspension filtriert und der Feststoff mit Hexan (15 mL) und Toluol (5 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum kann das Produkt als farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 0.56 g (1.36 mmol, 82%).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 7.29\text{--}7.27$ (m, 2H, CatH), 7.10–7.08 (m, 2H, CatH), 3.75 (s, 6H, $(\text{CH}_3)\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)$), 2.18 (s, 6H, N- CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 149.1$ (Ar-C-O), 126.7 $(\text{CH}_3)\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)$, 122.7 (Cat-CH), 112.8 (Cat-CH), 34.7 $(\text{CH}_3)\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)$, 9.21 (N- CH_3) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (160.5 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 36.3$ (br s), -13.7 (s) ppm.

LIFDI-MS [$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}$]: m/z (berechnet) für [$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}_2 - \text{Br}$] = 333.0576 g mol^{-1} ; m/z (gefunden): 390.1913 g mol^{-1} (Molekül-Peak konnte aufgrund der Messmethode nicht gefunden werden).

CatBBBr₂(IMe) (97b)

$\text{B}_2\text{Cat}_2(\text{IMe})$ (**95b**, 1.91 g, 5.73 mmol) wurde in einem Toluol/Hexan-Gemisch (5 mL / 20 mL) suspendiert. Der Ansatz wurde auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und mit tropfenweise mit BBr_3 (1.44 g, 5.73 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und anschließend auf RT erwärmt. Nach 2 h Rühren wurde die Suspension filtriert und der Feststoff mit Hexan (15 mL) und Toluol (5 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum kann das Produkt als farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 2.19 g (5.68 mmol, 99 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 7.30\text{--}7.28$ (m, 2H, CatH), 7.09–7.07 (m, 2H, CatH), 6.95 (s, 2H, CH=CH), 3.94 (s, 6H, N- CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 148.7$ (Ar-C-O), 122.9 (CH=CH), 122.6 (Cat-CH), 112.8 (Cat-CH), 38.5 (N- CH_3) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (160.5 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 36.5$ (br s), -14.7 (s) ppm.

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}_2$: C 34.26, H 3.14, N 7.26; gefunden: C 34.07, H 3.36, N 7.28%.

LIFDI-MS [C₁₁H₁₂B₂N₂O₂Br]: m/z (berechnet) für [C₁₁H₁₂B₂N₄O₂Br₂ – Br] = 305.0263 g mol⁻¹; m/z (gefunden): 305.0261 g mol⁻¹ (Molekül-Peak konnte aufgrund der Messmethode nicht gefunden werden).

CatBBBr₂(*i*Pr) (97c)

B₂Cat₂(*i*Pr) (**95c**, 1.91 g, 5.73 mmol) wurde in einem Toluol/Hexan-Gemisch (5 mL/ 20 mL) suspendiert. Der Ansatz wurde auf –30 °C gekühlt und mit tropfenweise mit BBr₃ (1.41 g, 5.64 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde bei –30 °C gerührt und anschließend auf RT erwärmt. Nach 2 h Rühren wurde die Suspension filtriert und der Feststoff mit Hexan (15 mL) und Toluol (5 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum kann das Produkt als farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 2.19 g (5.68 mmol, 99%).

¹H-NMR (500.1 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 7.31–7.29 (m, 2H, CatH), 7.13 (s, 2H, CH=CH), 7.09–7.07 (m, 2H, CatH), 5.42–5.34 (sept, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 1.47 (d, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 12H, CH(CH₃)₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 148.8 (Ar-C-O), 122.5 (Cat-CH), 118.0 (CH=CH), 112.8 (Cat-CH), 51.5 (N-CH(CH₃)₂), 23.3 (CH(CH₃)₂) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 36.0 (br s), –14.0 (s) ppm.

LIFDI-MS [C₁₅H₂₀B₂N₂O₂Br]: m/z (berechnet) für [C₁₅H₂₀B₂N₄O₂Br₂ – Br] = 361.0889 g mol⁻¹; m/z (gefunden): 361.0888 g mol⁻¹ (Molekül-Peak konnte aufgrund der Messmethode nicht gefunden werden).

CatBBBr₂(IMes) (97d)

B₂Cat₂(IMes) (2.40 g, 4.42 mmol) wurde in einem Toluol/Hexan-Gemisch (10 mL / 20 mL) suspendiert. Der Ansatz wurde auf –50 °C gekühlt und mit tropfenweise mit BBr₃ (1.11 g, 4.42 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde bei –50 °C gerührt und anschließend auf RT erwärmt. Nach 2 h Rühren wurde die Suspension filtriert und der Feststoff mit Hexan (15 mL) und Benzol (15 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum kann das Produkt als farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 2.58 g (4.34 mmol, 98%).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 7.12$ (s, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.02–6.99 (m, 2H, CatH), 6.96–6.93 (m, 2H, CatH), 6.79 (s, 4H, Ar-H), 2.22 (s, 12H, $o\text{-Ar-CH}_3$), 2.08 (s, 6H, $p\text{-Ar-CH}_3$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 149.2$ (Ar-C-O), 141.0 ($p\text{-Ar-C}_q$), 136.0 (N-Ar-C_q), 133.2 ($o\text{-Ar-C}_q$), 129.5 (Ar-C), 124.3 ($\text{CH}=\text{CH}$), 122.0 (Cat-CH), 112.0 (Cat-CH), 21.1 ($p\text{-Ar-CH}_3$), 18.9 ($o\text{-Ar-CH}_3$) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (160.5 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 35.3$ (br s), -14.7 (s) ppm.

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}_2$: C 54.60, H 4.75, N 4.72; gefunden: C 53.79, H 4.75, N 4.62%.

LIFDI-MS [$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}$]: m/z (berechnet) für [$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Br}_2 - \text{Br}$] = 513.1515 g mol^{-1} ; m/z (gefunden): 513.1524 g mol^{-1} (Molekül-Peak konnte aufgrund der Messmethode nicht gefunden werden).

2.2.2.2 Synthese von Bisboryl-substituierten Diborenen

$\text{Cat}_2\text{B}_4(\text{IMe}^{\text{Me}})_2$ (98a)

In einem Rundkolben wurden $\text{CatBBBr}_2(\text{IMe}^{\text{Me}})$ (**97a**, 1.00 g, 2.42 mmol) und KC_8 (1.31 g, 9.67 mmol) vorgelegt. Nach der Zugabe von 40 mL Benzol wurde die Suspension für 3 h gerührt und anschließend filtriert. Der Filtrationsrückstand wurde mit Benzol gewaschen (20 mL) und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel entfernt. Das Produkt kann als orangener Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 0.16 g (0.19 mmol, 26%).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (128.4 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 43.5$ (br s), 27.1 (s) ppm. (Das NMR-Spektrum des isolierten Feststoffs zeigte die Bildung des gewünschten Produkts, allerdings konnten aufgrund der schnellen Zersetzung der Verbindung keine adäquaten spektroskopischen Daten erhalten werden. Dennoch ist es gelungen Einkristalle der Verbindung zu erhalten, die röntgenstrukturanalytisch untersucht werden und die Bildung des Produkts bestätigen konnten.)

Cat₂B₄(IMe)₂ (98b)

In einem Rundkolben wurden CatBBBr₂(IMe) (**97b**, 0.80 g, 2.07 mmol) und KC₈ (1.12 g, 8.30 mmol) vorgelegt. Nach der Zugabe von 50 mL Benzol wurde die Suspension für 3 h gerührt und anschließend filtriert. Der Filtrationsrückstand wurde mit Benzol gewaschen (20 mL) und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel entfernt. Das Produkt kann als leuchtend gelber Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 0.24 g (0.54 mmol, 52%).

¹H-NMR (500.1 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 7.08–7.06 (m, 4H, CatH), 6.84–6.82 (m, 4H, CatH), 6.25 (s, 4H, CH=CH), 3.54 (s, 12H, N-CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 151.0 (Ar-C-O), 120.8 (Cat-CH), 118.9 (CH=CH), 111.2 (Cat-CH), 36.5 (N-CH₃) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 41.9 (br s), 27.5 (s) ppm.

UV/Vis (Benzol): λ_{\max} = 605 nm.

LIFDI-MS [C₂₂H₂₄B₄N₄O₄]: m/z (berechnet) = 452.2164 gmol⁻¹; m/z (gefunden): 452.2174 gmol⁻¹.

Cat₂B₄(*i*Pr)₂ (98c)

In einem Rundkolben wurden CatBBBr₂(*i*Pr) (**97c**, 1.13 g, 2.55 mmol) und KC₈ (1.38 g, 10.2 mmol) vorgelegt. Nach der Zugabe von 40 mL Benzol wurde die Suspension für 2 h gerührt und anschließend filtriert. Der Filtrationsrückstand wurde mit Benzol gewaschen (20 mL) und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel entfernt. Das Produkt kann als leuchtend gelber Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 0.55 g (0.98 mmol, 76%).

¹H-NMR (500.1 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 7.03–7.01 (m, 4H, CatH), 6.69–6.81 (m, 4H, CatH), 6.60 (s, 4H, CH=CH), 5.69–5.63 (sept, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 4H, CH(CH₃)₂), 1.20 (d, ³J_{H,H} = 6.2 Hz, 24H, CH(CH₃)₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 151.1 (Ar-C-O), 120.7 (Cat-CH), 114.4 (CH=CH), 111.1 (Cat-CH), 49.4 (NCH(CH₃)₂), 22.4 (CH(CH₃)₂) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 42.1 (br s), 27.2 (s) ppm.

LIFDI-MS [C₃₀H₄₀B₄N₄O₄]: m/z (berechnet) für = 564.3416 gmol⁻¹; m/z (gefunden): 564.3416 gmol⁻¹.

C–H-Aktivierungspreodukt (99) bei der Reduktion von CatBBBr₂(IMes) (97d)

In einem Rundkolben wurden CatBBBr₂(IMes) (**97d**, 0.50 g, 0.84 mmol) und KC₈ (0.45 g, 3.37 mmol) vorgelegt. Nach der Zugabe von 20 mL Benzol wurde die Suspension für 4 h gerührt und anschließend filtriert. Der Filtrationsrückstand wurde mit Benzol gewaschen (20 mL) und das dunkelorange-farbige Filtrat im Vakuum eingengt. Durch Zugabe von 10 mL Hexan wurde das Produkt ausgefällt, abfiltriert und mit Hexan (10 mL) gewaschen. Nach Trocknen des Feststoffs im Vakuum kann Verbindung **99** als farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 0.17 g (0.39 mmol, 46%).

¹H-NMR (500.1 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 7.14 (s, 1H, Ar-H), (s, 2H, Ar-H), 6.97–6.95 (m, 2H, CatH), 6.76 (s, 1H, Ar-H), 6.74 (s, 1H, Ar-H), 6.70–6.69 (m, 2H, CatH), 6.54 (d, ²J_{H,H} = 7.8 Hz, 2H, CH=CH), 5.98 (s, 1H, Ar-H), 2.61–2.59 (m, 1H, B-CH₂), 2.47–2.43 (m, 1H, B-CH₂), 2.17 (s, 3H, *o*-Ar-CH₃), 2.04 (d, ²J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, *o*-Ar-CH₃), 2.00 (s, 3H, *p*-Ar-CH₃), 1.97 (s, 3H, *p*-Ar-CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 149.9 (Ar-C-O), 143.1 (NNC-B), 139.4, 136.7, 135.9, 135.4, 134.2, 133.3 (Ar-C_q), 129.4, 129.3 (Ar-C), 129.2 (CH-CH), 126.3 (Ar-C_q), 121.2 (Cat-CH), 119.5 (Ar-CH), 118.3 (Ar-CH), 111.6 (Cat-CH), 20.99 (B-CH₂), 20.83 (*p*-Ar-CH₃), 20.57 (*p*-Ar-CH₃), 17.84 (*o*-Ar-CH₃), 17.69 (Ar-*o*-CH₃).

¹¹B{¹H}-NMR (128.4 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 42.1 (br s), –33.0 (d, ¹J = 73 Hz, BH) ppm.

LIFDI-MS [C₂₇H₂₇B₂N₂O₂]: m/z (berechnet) für [C₂₇H₂₈B₂N₄O₂ – H] = 433.2253 gmol⁻¹; m/z (gefunden): 433.2264 gmol⁻¹ (Molekül-Peak konnte aufgrund der Messmethode nicht gefunden werden).

(CatB)₃B(I'Pr) (101)

Eine Lösung von HBCat (28.5 mg, 0.24 mmol) in Benzol (2 mL) wurde zu Cat₂B₄(I'Pr) (**98c**, 0.15 g, 0.27 mmol) gegeben und 2 h gerührt. Die Lösung verfärbte sich im Laufe der Reaktion orange, wobei sich ein dunkles Öl absetzte. Der Ansatz wurde filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Eine weitere Aufarbeitung des öligen Rückstands gelang nicht, weshalb die Zielverbindung nicht analyserein erhalten werden konnte.

¹¹B{¹H}-NMR (128.4 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 45.5 (br s), –37.0 ppm.

2.2.3 Synthese und Reaktivität von Diborenen mit vinylogenen Substituenten

2.2.3.1 Darstellung von Vinyl-substituierten Dibromboran-Addukten

(Me)HC=C(Me)BCat (104a)

In einem Schlenk-Rohr mit *J.-Young*-Ventil wurden HBCat (3.38 g, 28.0 mmol, 3.00 mL) und 2-Butin (1.59 g, 29.3 mmol, 2.30 mL) vermischt und der Kolben verschlossen. Die Reaktionsmischung wird 4 h auf 75 °C erhitzt und anschließend bei 70 °C im HV umkondensiert. Das Produkt kann als farblose Flüssigkeit isoliert werden.

Ausbeute: 4.23 g (24.3 mmol, 87%).

¹H-NMR (500.1 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 7.06–7.02 (m, 2H, CatH), 6.89 (dq, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.5 Hz, 1H, HC=C), 6.81–6.77 (m, 2H, CatH), 1.84 (m, 3H, CH₃), 1.55 (dq, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.2 Hz, 3H, CH₃) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 31.9 (s) ppm.

(Ph)HC=C(Ph)BCat(*i*Pr) (104b)

Zu einer Lösung von Diphenylacetylen (1.67 g, 9.55 mmol) und [(Ph₃P)₃RhCl] (87.8 mg, 95.5 μ mol, 1 mol%) in Benzol (20 mL) wurde HBCat (1.13 g, 9.55 mmol) zugegeben und der Ansatz für 4 h auf 60 °C erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurden unlösliche Bestandteile abfiltriert und die Lösung ohne weitere Aufarbeitung umgesetzt.

¹¹B{¹H}-NMR (128.4 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 32.7 (s) ppm.

(*t*Bu)HC=C(Me)BCat (104c)

Die Versuchsdurchführung wurde in Anlehnung an eine bereits bekannte Synthesemethode durchgeführt.^[234] In einem Rundkolben wurden HBCat (2.00 g, 16.7 mmol, 1.78 mL) und 4,4-Dimethyl-2-Pentin (1.60 g, 16.7 mmol, 2.23 mL) vermischt und der Kolben verschlossen. Die Reaktionsmischung wird 4 h auf 75 °C erhitzt und anschließend bei 90 °C im HV umkondensiert. Das Produkt kann als farblose Flüssigkeit isoliert werden.

Ausbeute: 2.27 g (10.0 mmol, 63%).

¹H-NMR (500.1 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 7.07–7.03 (m, 2H, CatH), 6.89 (s, 1H, HC=C), 6.82–6.78 (m, 2H, CatH), 1.99 (s, 3H, C=CCH₃), 1.10 (s, 9H, C(CH₃)₃) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 32.6$ (s) ppm.

(Me)HC=C(Me)BCat(*i*Pr) (105a)

Zu einer Lösung von (Me)HC=C(Me)BCat (**104a**, 1.66 g, 9.55 mmol) in Hexan (20 mL) wurde bei 0 °C eine Lösung von *i*Pr (1.45 g, 9.55 mmol) in Hexan (5 mL) zugetropft. Die entstehende hellgelbe Suspension wurde auf RT erwärmt und eine Stunde gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert, mit Hexan gewaschen (3 x 15 mL) und im Vakuum getrocknet. Das Produkt kann als hellgelber Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 2.75 g (8.43 mmol, 88%).

^1H -NMR (500.1 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 7.04$ – 7.01 (m, 2H, CatH), 6.87–6.83 (m, 2H, CatH), 6.08 (s, 2H, CH=CH), 5.61–5.53 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 5.26 (dq, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$ Hz, 1H, HC=C), 2.06 (m, 3H, CH₃), 1.76 (dq, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.0$ Hz, 3H, CH₃), 0.95 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, 12H, CH(CH₃)₂) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 154.9$ (Ar-C-O), 124.6 (HC=C), 118.6 (Cat-CH), 116.1 (CH=CH), 109.2 (Cat-CH), 49.9 (NCH(CH₃)₂), 23.1 (CH(CH₃)₂), 14.2 (CH₃), 14.1 (CH₃) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 9.9$ (s) ppm.

Elementaranalyse: berechnet für C₁₉H₂₇BN₂O₂: C 69.95, H 8.34, N 8.59; gefunden: C 69.98, H 8.34, N 8.16%.

(Ph)HC=C(Ph)BCat(*i*Pr) (105b)

Zu der filtrierten Reaktionslösung von **104b** wurde eine Lösung von *i*Pr (1.45 g, 9.55 mmol) in Hexan (25 mL) tropfenweise zugegeben. Die entstehende gelbe Suspension wurde weitere 40 min. gerührt, der Feststoff abfiltriert und mit Hexan (3 x 20 mL) gewaschen. Nach Trocknen im HV kann das Produkt als hellgelber Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 3.34 g (8.43 mmol, 78%).

^1H -NMR (500.1 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 7.42$ (s, 1H, HC=C), 7.21–7.17 (m, 3H, Ph-H), 7.10–7.08 (m, 2H, Ph-H), 7.10–7.08 (m, 2H, CatH), 7.00–6.95 (m, 4H, Ph-H), 6.88–6.86 (m, 2H, CatH), 6.88–6.86 (m, 1H, Ph-H), 5.98 (s, 2H, CH=CH), 5.55–5.47 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 0.85 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 12H, CH(CH₃)₂) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 154.2$ (Ar-C-O), 146.2 (Ph- C_q), 139.6 (Ph- C_q), 131.0 (HC=C), 129.9, 128.6, 126.2, 125.2 (Ph-C), 119.0 (Cat-CH), 116.1 (CH=CH), 109.7 (Cat-CH), 501.0 (NCH(CH $_3$) $_2$), 23.1 (CH(CH $_3$) $_2$) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 9.1$ (s) ppm.

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{BN}_2\text{O}_2$: C 77.34, H 6.94, N 6.22; gefunden: C 77.58, H 7.06, N 5.79 %.

(^tBu)HC=C(Me)BCat(ⁱPr) (105c)

Eine Lösung von ⁱPr (1.60 g, 10.0 mmol) in Hexan (5 mL) wurde bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ in eine Lösung von (^tBu)HC=C(Me)BCat (**104c**, 2.27 g, 10.0 mmol) in Hexan (30 mL) getropft. Die entstehende gelbe Suspension wurde auf RT erwärmt und eine Stunde gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert, mit Hexan gewaschen (2 x 15 mL) und im Vakuum getrocknet. Das Produkt kann als farbloser Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 2.96 g (8.04 mmol, 80%).

^1H -NMR (500.1 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 7.04$ – 7.01 (m, 2H, CatH), 6.87–6.83 (m, 2H, CatH), 6.05 (s, 2H, CH=CH), 5.62–5.54 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, 2H, CH(CH $_3$) $_2$), 5.06 (s, 1H, HC=C), 2.17 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$ Hz, 3H, C=CCH $_3$), 1.22 (s, 9H, C=CC(CH $_3$) $_3$), 0.97 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, 12H, CH(CH $_3$) $_2$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 154.9$ (Ar-C-O), 141.1 (HC=C), 118.6 (Cat-CH), 116.1 (CH=CH), 109.2 (Cat-CH), 49.8 (NCH(CH $_3$) $_2$), 33.6 (C(CH $_3$) $_3$), 31.7 (C(CH $_3$) $_3$), 23.0 (CH(CH $_3$) $_2$), 15.1 (C=CCH $_3$) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 10.1$ (s) ppm.

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{BN}_2\text{O}_2$: C 71.74, H 9.03, N 7.61; gefunden: C 71.80, H 9.01, N 7.59%.

(Me)HC=C(Me)BBr $_2$ (ⁱPr) (106a)

Zu einer Suspension von (Me)HC=C(Me)BCat(ⁱPr) (**105a**, 2.65 g, 8.12 mmol) in Hexan (40 mL) wurde bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ langsam BBr_3 (2.04 g, 8.12 mmol) zugetropft. Der Ansatz wurde 15 min. in der Kälte gerührt, langsam auf RT erwärmt und für eine weitere Stunde gerührt. Die Hexan-Lösung wurde vom orangefarbenen Feststoff abdekantiert und der Feststoff trocken gezogen. Der Rückstand wurde mit Toluol (2 x 15 mL) extrahiert. Nach Einengen der Toluol-

Lösung wurde das Produkt über Nacht bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisiert und daraufhin als farbloser Feststoff isoliert.

Ausbeute: 2.40 g (6.35 mmol, 78%).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 6.53$ (dq, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.2$ Hz, 1H, HC=C), 6.14 (s, 2H, CH=CH), 5.93–5.85 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 2.08 (m, 3H, CH₃), 1.24 (s, 9H, CCH₃), 1.74 (dq, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.04$ Hz, 3H, CH₃), 0.97 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 12H, CH(CH₃)₂) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 129.2$ (HC=C), 117.4 (CH=CH), 50.4 (NCH(CH₃)₂), 22.9 (CH(CH₃)₂), 17.8 (CH₃), 14.9 (CH₃) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (160.5 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = -3.2$ (s) ppm.

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{BN}_2\text{Br}_2$: C 41.31, H 6.13, N 7.41; gefunden: C 41.46, H 6.07, N 7.23%.

(Ph)HC=C(Ph)BBr₂(*i*Pr) (106b)

Zu einer Suspension von (Ph)HC=C(Ph)BCat(*i*Pr) (**105b**, 2.7 g, 5.99 mmol) in Hexan (40 mL) wurde bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam BBr_3 (1.50 g, 5.99 mmol) zugetropft. Der Ansatz wurde 20 min. in der Kälte gerührt, langsam auf RT erwärmt und für eine weitere Stunde gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abzentrifugiert, mit Hexan gewaschen (2 x 20 mL) und getrocknet. Der Rückstand wurde mit Toluol (4 x 20 mL) extrahiert. Nach Einengen der Toluol-Lösung wurde das Produkt über Nacht bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisiert und daraufhin als farbloser Feststoff isoliert.

Ausbeute: 1.50 g (2.99 mmol, 50%).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 7.42$ (s, 1H, HC=C), 7.35–7.33 (m, 2H, Ph-H), 7.15–7.09 (m, 4H, Ph-H), 7.06–7.03 (m, 1H, Ph-H), 6.97–6.94 (m, 2H, Ph-H), 6.88–6.85 (m, 1H, Ph-H), 6.21 (s, 2H, CH=CH), 6.18–6.10 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 0.96 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 12H, CH(CH₃)₂) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 144.3$ (Ph- C_q), 139.3 (Ph- C_q), 134.5 (HC=C), 130.1, 129.9, 128.3, 128.2, 126.6, 126.2 (Ph-C), 117.6 (CH=CH), 51.1 (NCH(CH₃)₂), 23.0 (CH(CH₃)₂) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (160.5 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = -4.2$ (s) ppm.

Elementaranalyse: berechnet für $C_{23}H_{27}BN_2Br_2$: C 55.02, H 5.42, N 5.58; gefunden: C 55.16, H 5.46, N 5.51%.

(^tBu)HC=C(Me)BBr₂(^tPr) (106c)

Zu einer Suspension von (^tBu)HC=C(Me)BCat(^tPr) (**105c**, 2.83 g, 7.68 mmol) in Hexan (40 mL) wurde bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ langsam BBr_3 (1.92 g, 7.68 mmol) zugetropft. Der Ansatz wurde eine Stunde in der Kälte gerührt, langsam auf RT erwärmt und für eine weitere Stunde gerührt. Die Hexan-Lösung wurde vom orangefarbenen Feststoff abdekantiert und der Feststoff trocken gezogen. Der Rückstand wurde mit Toluol (2 x 15 mL). Nach Einengen der Toluol-Lösung wurde das Produkt über Nacht bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert und daraufhin als farbloser Feststoff isoliert.

Ausbeute: 2.08 g (4.95 mmol, 64%).

¹H-NMR (500.1 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 6.53$ (q, $^4J_{H,H} = 1.2$ Hz, 1H, HC=C), 6.15 (s, 2H, CH=CH), 6.01–5.93 (sept, $^3J_{H,H} = 6.7$ Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 2.17 (d, $^4J_{H,H} = 1.3$ Hz, 3H, C=CCH₃), 1.24 (s, 9H, C=CC(CH₃)₃), 1.00 (d, $^3J_{H,H} = 6.7$ Hz, 12H, CH(CH₃)₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 144.3$ (HC=C), 117.4 (CH=CH), 50.3 (NCH(CH₃)₂), 33.7 (C(CH₃)₃), 30.9 (C(CH₃)₃), 22.9 (CH(CH₃)₂), 18.9 (C=CCH₃) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = -2.7$ (s) ppm.

Elementaranalyse: berechnet für $C_{16}H_{29}BN_2Br_2$: C 45.75, H 6.96, N 6.67; gefunden: C 45.66, H 6.89, N 6.10%.

2.2.3.2 Synthese von Diborenen mit vinylogenen Substituenten

(^tPr)BrB=C(Me)CH(Me)CH(Me)C(Me)=BBr(^tPr) (107a)

In einem Rundkolben wurden (Me)HC=C(Me)BBr₂(^tPr) (**106a**, 1.00 g, 2.65 mmol) und KC_8 (0.90 g, 6.66 mmol) vorgelegt und Benzol (20 mL) zugegeben. Die Suspension wurde 6 h bei RT gerührt und anschließend filtriert. Der Filterkuchen wurde mit Benzol (2 x 5 mL) gewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt kann als hellroter Feststoff isoliert werden. Aus einer konzentrierten Benzol-Lösung konnten zwar Einkristalle

für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden, allerdings gelang auch nach mehreren Kristallisationsversuchen die Isolation einer analysenreinen Substanz nicht.

Ausbeute: 0.38 g (6.35 mmol, 39%).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, 296 K, C_6H_6): $\delta = 12.5$ (s) ppm.

$(i\text{Pr})\text{BrB}=\text{C}(\text{Ph})\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}(\text{Ph})\text{C}(\text{Ph})=\text{BBr}(i\text{Pr})$ (107b)

Eine Suspension aus $(\text{Ph})\text{HC}=\text{C}(\text{Ph})\text{BBr}_2(i\text{Pr})$ (**106b**, 50.0 mg, 99.6 μmol) und KC_8 (40.4 mg, 299 μmol) in Benzol (2 mL) wurde 6 h bei RT gerührt und anschließend filtriert. Durch langsames Abdampfen der roten Reaktionslösung konnten Einkristalle erhalten werden, die röntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnten. Eine selektive Umsetzung und die Isolierung eines analysenreinen Feststoffs gelangen nicht.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.6 MHz, 296 K, C_6H_6): $\delta = 18.4$ (br s) ppm.

$(i\text{Pr})\text{B}=\text{C}(\text{Me})\text{CH}(\text{Me})_2$ (108a)

Natrium-Sand (38.4 mg, 1.68 mmol) und $(i\text{Pr})\text{BrB}=\text{C}(\text{Me})\text{CH}(\text{Me})\text{CH}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{BBr}(i\text{Pr})$ (**107a**, 100 mg, 0.17 mmol) wurden vorgelegt und DME (2 mL) zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde 6 h bei RT gerührt, wobei sich die Reaktionsmischung tiefpink verfärbte. Unlösliche Bestandteile wurden abfiltriert und das Lösungsmittel im HV entfernt. Auch nach Aufarbeitung des Rohprodukts konnte kein analysenreiner Feststoff erhalten werden.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, 296 K, C_6H_6): $\delta = 19.8$ (s), -16.8 (s) ppm.

$(i\text{Pr})\text{B}=\text{C}(\text{Ph})\text{CH}(\text{Ph})_2$ (108b)

Eine Suspension aus $(\text{Ph})\text{HC}=\text{C}(\text{Ph})\text{BBr}_2(i\text{Pr})$ (**106b**, 50.0 mg, 99.6 μmol) und KC_8 (135 mg, 996 μmol) in Benzol (2 mL) wurde 6 h bei RT gerührt und anschließend filtriert. Durch langsames Abdampfen der dunkelorange Reaktionslösung konnten Einkristalle erhalten werden, die röntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnten. Eine selektive Umsetzung und die Isolierung eines analysenreinen Feststoffs gelangen nicht.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.6 MHz, 296 K, C_6H_6): $\delta = 27.5$ (br s) ppm.

(^tBu)HC=C(Me)(ⁱPr)B=B(ⁱPr)(Me)C=CH(^tBu) (109)

In einem Rundkolben wurden (^tBu)HC=C(Me)BBR₂(ⁱPr) (**106c**, 1.34 g, 3.19 mmol) und KC₈ (1.72 g, 12.7 mmol) vorgelegt und Benzol (35 mL) zugegeben. Der Ansatz wurde 5 h bei RT gerührt, anschließend filtriert und der Filterkuchen mit Benzol (3 x 5 mL) gewaschen. Die Lösung wurde eingeeengt und anschließend lyophilisiert. Das Produkt kann als braun-roter Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 0.60 g (1.15 mmol, 72%).

¹H-NMR (500.1 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 6.43 (s, 4H, CH=CH), 5.82–5.74 (sept, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, 4H, CH(CH₃)₂), 4.80 (q, ⁴J_{H,H} = 1.2 Hz, 2H, HC=C), 1.89 (d, ⁴J_{H,H} = 1.3 Hz, 6H, C=CCH₃), 1.33 (s, 18H, C=CC(CH₃)₃), 1.00 (t, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, 24H, CH(CH₃)₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 132.4 (HC=C), 114.0 (CH=CH), 49.2 (NCH(CH₃)₂), 33.8 (C(CH₃)₃), 32.7 (C(CH₃)₃), 23.7, 22.4 (CH(CH₃)₂), 22.0 (C=CCH₃) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 25.1 (s) ppm.

UV/Vis (Benzol): λ_{max} = 453 nm, λ = 573 nm.

IR (solid state): ν = 2937–2858 (C=CH), 1626–1541 (C=C) cm⁻¹.

Elementaranalyse: berechnet für C₃₂H₅₈B₂N₄: C 73.85, H 11.23, N 10.77; gefunden: C 72.90, H 11.19, N 10.75%.

[(^tBu)HC=C(Me)(ⁱPr)B=B(ⁱPr)(Me)C=CH(^tBu)]⁺[BAr^F₄]⁻ ([109]⁺[BAr^F₄]⁻)

Zu einer Lösung von **109** (10.0 mg, 19.2 μmol) in *o*-Difluorbenzol (0.5 mL) wurde [C₇H₇][BAr^F₄] (18.3 mg, 19.2 μmol) gegeben, wobei sich die Reaktionslösung rot-violett verfärbte. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im HV, wurde der ölige Rückstand mit Hexan gewaschen (3 x 1 mL), getrocknet und in Et₂O gelöst, woraufhin er mittels ESR-Spektroskopie untersucht wurde. Die Isolierung eines analysenreinen Feststoffs gelang nicht.

[(^tBu)HC=C(Me)(ⁱPr)B=B(ⁱPr)(Me)C=CH(^tBu)][MesBC₄Ph₄] ([109]⁺[MesBC₄Ph₄]⁻)

Zu **109** (10.0 mg, 19.2 μmol) in *o*-Difluorbenzol wurde eine Lösung von MesBC₄Ph₄ (9.35 mg, 19.2 μmol) in *o*-Difluorbenzol (0.5 mL) gegeben, wobei sich die Reaktionslösung rot verfärbte. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im HV, wurde der ölige Rückstand mit Hexan

gewaschen (3 x 1 mL), getrocknet und in *o*-Difluorbenzol gelöst, woraufhin er mittels ESR-Spektroskopie untersucht wurde. Die Isolierung eines analysenreinen Feststoffs gelang nicht.

2.2.3.3 Reaktivität der Vinyl-substituierten Diborene

Darstellung der Tetrazaborole 110a–c aus 109

Generelle Methode: In einem NMR-Rohr wurde eine Lösung des jeweiligen Azids (0.23 mmol) in Benzol (0.5 mL) zu **109** (20 mg, 38.4 μ mol) gegeben und der Reaktionsverlauf mittels $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im HV wurde der Rückstand in Hexan aufgenommen, filtriert und die Lösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Eine Isolierung analysenreiner Feststoffe gelang in allen Umsetzungen nicht. Die erhaltenen spektroskopischen Daten und die jeweiligen Einwaagemengen des Azids sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Ansatzgrößen und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen der Umsetzungen von **109** mit Aziden.

Azid	m (Azid)	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]
(<i>p</i> -CF ₃)PhN ₃	43.0 mg (0.23 mmol)	$\delta = 25.8$ (s) (110a)
2,6-Br-4-Me-PhN ₃	66.9 mg (0.23 mmol)	$\delta = 24.9$ (s) (110b)
2,6-DippN ₃	46.8 mg (0.23 mmol)	$\delta = 23.3$ (s) (110c), -19.1 (d, $J_{\text{B,H}} = 84$ Hz)

C–H-Aktivierungsprodukt (112a) bei der Reduktion von 109 mit Acetylen

(^tBu)HC=C(Me)(^tPr)B=B(^tPr)(Me)C=CH(^tBu) (**109**, 20.0 mg, 38.4 μ mol) wurde in einem in einem *J.-Young*-NMR-Rohr in Benzol (0.5 mL) gelöst. Nach Einfrieren der Reaktionsmischung wurde die Atmosphäre gegen Acetylen ausgetauscht und langsam aufgetaut, wobei ein Farbumschlag zu gelb beobachtet werden konnte. Das Lösungsmittel wurde daraufhin im HV entfernt und der Rückstand in Hexan (1 mL) gelöst. Die Kristallisationsversuche schlugen fehl, weshalb kein analysenreiner Feststoff isoliert werden konnte.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, 296 K, C₆H₆): $\delta = -19.1$ (s) ppm.

C–H-Aktivierungsprodukt (112b) bei der Reduktion von 109 mit Ethinylferrocen

Eine Lösung von Ethinylferrocen (8.07 mg, 38.4 μmol) in Benzol (0.5 mL) wurde zum vorgelegten (^tBu)HC=C(Me)(ⁱPr)B=B(ⁱPr)(Me)C=CH(^tBu) (20.0 mg, 38.4 μmol) gegeben. Nach einigen färbte sich die Reaktionslösung orange, woraufhin das Lösungsmittel im HV entfernt wurde. Der Rückstand wurde mit Hexan extrahiert, von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert und die Hexan-Lösung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Nach Kristallisation kann das Produkt als gelber Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 15.3 mg (20.9 μmol , 54 %).

¹H-NMR (500.1 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 6.40 (s, 2H, CH=CH), 6.36 (s, 2H, CH=CH), 6.39–6.31 (sept, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 6.24 (s, 1H, HC=C), 5.99 (br, 2H, CH(CH₃)₂), 5.39 (m, 1H, HC=C), 4.42–4.41 (m, 1H, CpH), 4.32–4.31 (m, 1H, CpH), 4.25 (s, 5H, CpH), 4.01 (m, 2H, CpH), 2.45 (br, 1H, BH), 1.94 (d, ⁴J_{H,H} = 1.2 Hz, 3H, C=CCH₃), 1.74 (d, ⁴J_{H,H} = 1.2 Hz, 3H, C=CCH₃), 1.44 (s, 9H, C=CC(CH₃)₃), 1.42 (d, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.30 (d, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.28 (d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.17 (s, 9H, C=CC(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 139.2 (HC=C), 133.3 (HC=C), 115.5 (CH=CH), 114.7 (CH=CH), 94.2 (CpC≡C), 74.7 (C_{Cp}C≡C), 70.7 (C_{Cp}), 70.6 (C_{Cp}), 69.7 (C_{Cp}), 67.2 (C_{Cp}), 67.1 (C_{Cp}), 48.6 (NCH(CH₃)₂), 48.1 (NCH(CH₃)₂), 33.6 (C(CH₃)₃), 33.4 (C(CH₃)₃), 32.8 (C(CH₃)₃), 32.5 (C(CH₃)₃), 24.7 (CH(CH₃)₂), 24.5 (CH(CH₃)₂), 24.4 (CH(CH₃)₂), 24.2 (C=CCH₃), 20.2 (C=CCH₃).

¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = -18.6 (s) ppm.

IR (solid state): ν = 2940–2860 (C=CH), 2133 (B-H) cm^{-1} .

Elementaranalyse: berechnet für C₄₄H₆₈B₂FeN₄: C 72.34, H 9.38, N 7.67; gefunden: C 72.37, H 9.60, N 7.75 %.

[{(^tBu)HC=C(Me)(ⁱPr)B=B(ⁱPr)(Me)C=CH(^tBu)}CuCl] (113)

(^tBu)HC=C(Me)(ⁱPr)B=B(ⁱPr)(Me)C=CH(^tBu) (20.0 mg, 38.4 μmol) und CuCl (3.8 mg, 38.4 μmol) wurden vorgelegt und Benzol (2 mL) zugegeben. Der Ansatz wurde 30 min. gerührt, wobei sich die Lösung orange färbte und ein schwarzer Feststoff ausfiel. Es wurden alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels konnte das Produkt kristallisiert und als leuchtend gelber Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 14.3 mg (23.1 μmol , 60%).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 6.36$ (s, 4H, $\text{CH}=\text{CH}$), 6.08–6.00 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.53–5.45 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.29 (q, $^4J_{\text{H,H}} = 1.1$ Hz, 2H, $\text{HC}=\text{C}$), 1.86 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 1.1$ Hz, 6H, $\text{C}=\text{CCH}_3$), 1.63 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.21 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.17 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.16 (s, 18H, $\text{C}=\text{CC}(\text{CH}_3)_3$), 1.08 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 134.9$ ($\text{HC}=\text{C}$), 115.8, 114.7 ($\text{CH}=\text{CH}$), 50.8, 48.6 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 33.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 24.3, 24.0, 23.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.4 ($\text{C}=\text{CCH}_3$), 21.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (160.5 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 19.5$ (s) ppm.

UV/Vis (Toluol): $\lambda_{\text{max}} = 305$ nm, $\lambda = 345$ nm, $\lambda = 417$ nm.

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{58}\text{B}_2\text{N}_4\text{ClCu}$: C 62.05, H 9.44, N 9.04; gefunden: C 62.12, H 9.26, N 8.33%.

$\{(\text{tBu})\text{HC}=\text{C}(\text{Me})(\text{iPr})\text{B}=\text{B}(\text{iPr})(\text{Me})\text{C}=\text{CH}(\text{tBu})\}\text{Pt}(\text{nbe})\}$ (114)

$(\text{tBu})\text{HC}=\text{C}(\text{Me})(\text{iPr})\text{B}=\text{B}(\text{iPr})(\text{Me})\text{C}=\text{CH}(\text{tBu})$ (100 mg, 192 μmol) und $[\text{Pt}(\text{nbe})_3]$ (90.6 mg, 192 μmol) wurden vorgelegt und Benzol (2 mL) zugegeben. Der Ansatz wurde 3 h gerührt, wobei sich die Lösung orange-rot verfärbte. Unlösliche Bestandteile wurden abfiltriert und das Lösungsmittel im HV entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan extrahiert und die Hexan-Lösung über Nacht bei -30 °C gelagert, woraufhin das Produkt als pink-roter kristalliner Feststoff isoliert werden konnte.

Ausbeute: 60.0 mg (74.1 μmol , 39%).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 6.24$ (s, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 6.20 (s, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 6.05 (br s, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.23 (br s, 1H, nbe- HCCH), 3.17 (Br s, 1H, nbe- HCCH), 2.74–2.62 (m, 1H, nbe- H), 2.40–2.28 (m, 1H, nbe- H), 2.19–2.11 (m, 1H, nbe- H), 1.90 (s, 2H, $\text{HC}=\text{C}$), 1.82 (br s, 6H, $\text{C}=\text{CCH}_3$), 1.42 (br s, 18H, $\text{C}=\text{CC}(\text{CH}_3)_3$), 1.20–1.17 (m, 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.13 (br s, 3H, nbe- H), 0.73–0.71 (m, 1H, nbe- H). *Anmerkung: Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ -Spektrum bei RT ist für die Zuordnung der Signale zu breit, was vermutlich auf die Fluktuation zwischen mehreren Koordinationsmodi zurückgeführt werden kann. Bei niedrigen Temperaturen (< -40 °C) zeigt das $^1\text{H-NMR}$ mindestens vier bestimmte Konformere, während sich bei höheren Temperaturen*

(> -40 °C) Verbindung **114** innerhalb weniger Minuten zersetzt, was eine Untersuchung der entsprechenden $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren verhindert.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 10.6$ (br, s) ppm.

UV/Vis (Toluol): $\lambda_{\text{max}} = 340$ nm, $\lambda = 421$ nm, $\lambda = 529$ nm.

IR (solid state): $\nu = 2938\text{--}2856$ (C=CH), $1635\text{--}1518$ (C=C) cm^{-1} .

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{39}\text{H}_{68}\text{B}_2\text{N}_4\text{Pt}$: C 57.85, H 8.47, N 6.92; gefunden: C 57.85, H 8.68, N 6.88%.

[(^tBu)HC=C(Me){BC(Me)B(H)C(^tBu)}]Ni(ⁱPr)₂ (115)

(^tBu)HC=C(Me)(ⁱPr)B=B(ⁱPr)(Me)C=CH(^tBu) (**109**, 100 mg, 192 μmol) und $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ (52.8 mg, 192 μmol) wurden vorgelegt und Toluol (3 mL) zugegeben. Der Ansatz wurde über Nacht auf 80 °C erhitzt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wurde getrocknet und mit Hexan extrahiert. Durch langsames Eindampfen des Hexan-Extraktes konnte das Produkt kristallisiert und als oranger Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 28.7 mg (49.6 μmol , 26%).

^1H -NMR (500.1 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 6.47$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz, 1H, CH=CH), 6.40 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz, 1H, CH=CH), 6.30 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz, 1H, CH=CH), 6.29 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz, 1H, CH=CH), 5.93 (q, $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$ Hz, 1H, HC=C), 5.50–5.41 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 5.11–5.03 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 5.01–4.93 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 4.57 (br s, 1H, BH), 2.20 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz, 3H, C=CCH₃), 1.94 (s, 3H, BC(CH₃)B), 1.61 (s, 9H, (BC(CCH₃)₃)B), 1.42 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.40 (s, 9H, C=CC(CH₃)₃), 1.33 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.22 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.21 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.16 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.00 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 0.64 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 0.47 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 3H, CH(CH₃)₂) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 195.4$ ($\text{C}_{\text{Carbene}}$), 195.1 ($\text{C}_{\text{Carbene}}$), 143.0 (HC=C), 132.3 (BC(CCH₃)₃B), 116.8, 116.7, 115.2, 115.0 (CH=CH), 112.0 (BC(CH₃)B), 51.0, 50.9, 50.8, 50.2 (NCH(CH₃)₂), 35.8 (BC(CCH₃)₃B), 35.4 (BC(CCH₃)₃B), 33.9 (C=CC(CH₃)₃), 31.9 (C=CC(CH₃)₃), 24.3, 24.1, 23.5, 23.1, 23.1, 22.7, 22.7, 22.7 (CH(CH₃)₂), 18.7 (BC(CH₃)B), 18.6 (C=CCH₃) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 13.3$ (br s) ppm.

UV/Vis (Benzol): $\lambda_{\text{max}} = 341$ nm.

IR (solid state): $\nu = 2960\text{--}2838$ (C=CH), 2396 (B-H), 1655–1546 (C=C) cm^{-1} .

Elementaranalyse: berechnet für $[\text{C}_{32}\text{H}_{58}\text{B}_2\text{N}_4\text{Ni} + 0.5 \text{C}_6\text{H}_{12}]$: C 67.67, H 10.38, N 9.02;
gefunden: C 67.35, H 10.63, N 9.12%

VI Anhang

1 Abbildungen weiterer CV-Daten und UV/Vis-Spektren

Im Folgenden sind die im Fließtext nicht abgebildeten Cyclovoltammogramme und UV/Vis-Absorptionsspektren dargestellt.

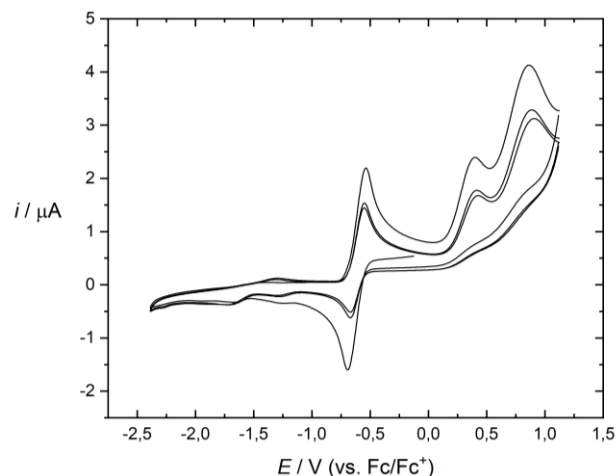


Abbildung 62: Cyclovoltammogramm von **85a** in THF (0.1 M $[nBu_4N][PF_6]$) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV/s, referenziert auf das Fc/Fc^+ -Redoxpaar; $E_{PC} = -1.73, -1.30$ V, $E_{PA} = 0.43, 0.91$ V, $E_{1/2} = -0.61$ V.

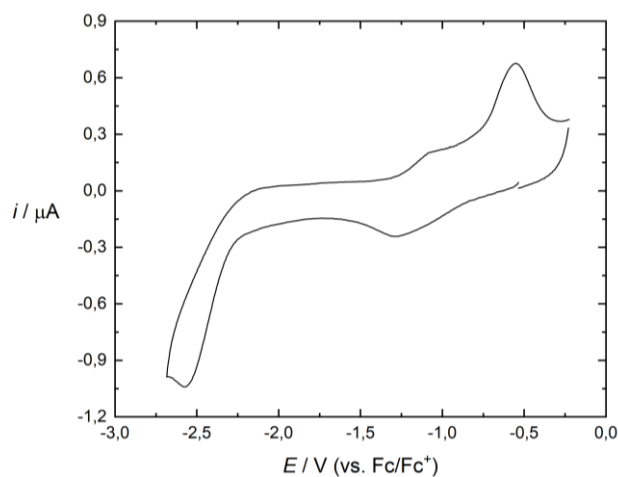


Abbildung 63: Cyclovoltammogramm von **86a/86b** in THF (0.1 M $[nBu_4N][PF_6]$) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV/s, referenziert auf das Fc/Fc^+ -Redoxpaar; $E_{PC} = -2.57$ V, $E_{PA} = -0.55$ V.

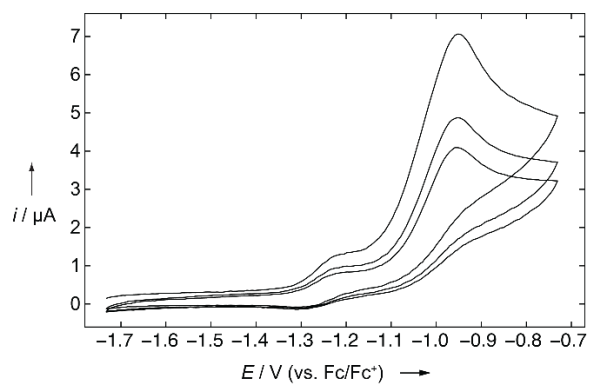


Abbildung 64: Cyclovoltammogramm von **98b** in THF (0.1 M $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV/s, referenziert auf das Fc/Fc⁺-Redoxpaar; $E_{\text{PA}} = -0.95$ V.

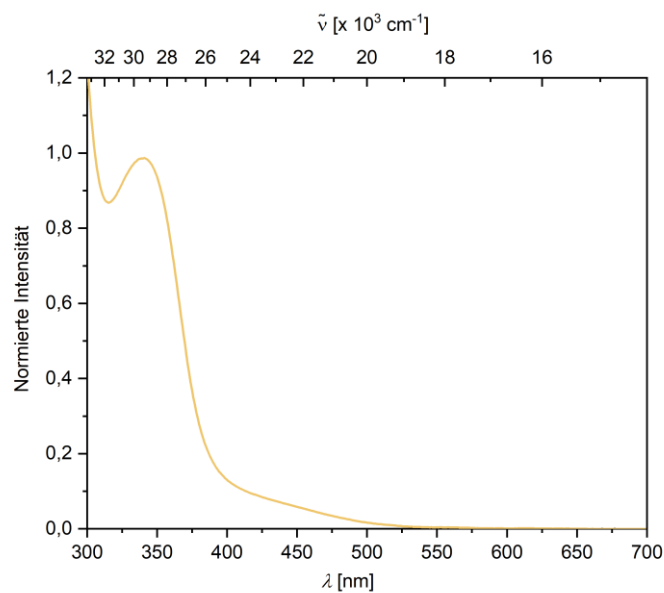


Abbildung 65: UV/Vis-Absorptionsspektrum des Nickelkomplexes **115**, aufgenommen in Benzol ($c = 4.08 \cdot 10^{-4}$ M); $\lambda_{\text{max}} = 341$ nm.

2 Anhang zur Kristallstrukturanalyse

Verbindung	17	18	19
CCDC-Nummer	1830169	1830171	1830913
Empirische Formel	C ₄₅ H ₅₂ BClN ₂	C ₄₅ H ₅₁ BN ₂	C ₅₀ H ₅₉ BN ₄
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	667.14	630.68	726.82
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	C2/c	P2 ₁ /c	P $\bar{1}$
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	26.740(10)	12.303(5)	13.134(5)
<i>b</i> [Å]	9.4128(11)	12.532(3)	16.944(3)
<i>c</i> [Å]	30.763(12)	24.192(17)	19.889(5)
α [°]	90	90	79.28(3)
β [°]	100.73(3)	100.95(4)	81.864(15)
γ [°]	90	90	73.209(15)
Volumen [Å ³]	7608(4)	3662(3)	4146(2)
<i>Z</i>	8	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.165	1.144	1.165
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.134	0.065	0.067
<i>F</i> (000)	2864	1360	1568
Beugungsbereich	2.236 bis 26.022°	2.342 bis 26.371°	2.228 bis 26.020°
Gesammelte Reflexe	36743	27542	37771
Unabhängige Reflexe	7492	7476	16157
Minimale/maximale Transmission	0.6937/0.7454	0.5992/0.7454	0.6131/0.7453
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	7492 / 453 / 0	7476 / 440 / 0	16157 / 1009 / 0
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.010	0.994	0.980
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0666, wR ² = 0.1223	R ₁ = 0.0647, wR ² = 0.1169	R ₁ = 0.0735, wR ² = 0.1467
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1392, wR ² = 0.1474	R ₁ = 0.1478, wR ² = 0.1431	R ₁ = 0.1821, wR ² = 0.1909
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.770 / -0.385	0.239 / -0.285	0.390 / -0.334

Verbindung	20	21b	22
CCDC-Nummer	-	-	1830168
Empirische Formel	C ₆₄ H ₇₆ BN ₃ O	C ₆₄ H ₈₇ BN ₄	C ₄₈ H ₅₇ BN ₂ O
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	914.08	923.18	688.76
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> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	10.390(2)	13.583(8)	12.799(2)
<i>b</i> [Å]	12.696(3)	29.094(15)	13.808(2)
<i>c</i> [Å]	20.741(8)	14.260(8)	13.844(2)
α [°]	90.939(13)	90	64.938(4)
β [°]	95.151(14)	103.107(11)	70.414(4)
γ [°]	94.14(4)	90	66.334(4)
Volumen [Å ³]	2717.2(13)	5488(5)	1989.2(6)
<i>Z</i>	2	4	2
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.117	1.117	1.150
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.065	0.064	0.067
<i>F</i> (000)	988	2016	744
Beugungsbereich	2.517 bis 26.022°	1.400 bis 26.022°	1.657 bis 26.372°
Gesammelte Reflexe	36457	42398	53613
Unabhängige Reflexe	10628	10815	8139
Minimale/maximale Transmission	0.6449/0.7461	0.6049/0.7457	0.6833/0.7454
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	10628/ 825 / 1082	10815 / 687 / 134	8139 / 476 / 0
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.030	1.022	1.045
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0592, wR ² = 0.1375	R ₁ = 0.0521, wR ² = 0.1211	R ₁ = 0.0541, wR ² = 0.1236
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0990, wR ² = 0.1583	R ₁ = 0.0769, wR ² = 0.1363	R ₁ = 0.0888, wR ² = 0.1395
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.524 / -0.338	0.339 / -0.319	0.421 / -0.370

Verbindung	25	80	82b
CCDC-Nummer	1830912	-	1985030
Empirische Formel	C ₅₇ H ₇₁ BN ₄	C ₁₆ H ₁₆ BBr ₂ F ₇ N ₂	C ₂₃ H ₂₃ BF ₆ N ₂ O ₂
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	822.98	539.94	484.24
Temperatur [K]	100(2)	108(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	triklin	orthorombisch	orthorombisch
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pbca</i>	<i>P2</i> ₁ <i>2</i> ₁ <i>2</i> ₁
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	10.344(8)	10.963(4)	8.4650(19)
<i>b</i> [Å]	15.310(9)	15.767(7)	11.3157(18)
<i>c</i> [Å]	15.375(10)	22.118(10)	23.879(5)
α [°]	96.097(14)	90	90
β [°]	93.50(2)	90	90
γ [°]	101.648(17)	90	90
Volumen [Å ³]	2363(3)	3823(3)	2287.3(8)
<i>Z</i>	2	8	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.157	1.876	1.406
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.066	4.311	0.122
<i>F</i> (000)	892	2112	1000
Beugungsbereich	2.026 bis 26.021°	2.443 bis 26.021°	1.992 bis 26.022°
Gesammelte Reflexe	125549	45034	55502
Unabhängige Reflexe	9301	3764	4501
Minimale/maximale Transmission	0.6800/0.7454	0.5394/0.7454	0.6948/0.7454
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	9301 / 597 / 36	3764 / 285 / 36	4501 / 396 / 378
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.010	0.991	1.038
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0458, wR ² = 0.0969	R ₁ = 0.0251, wR ² = 0.0540	R ₁ = 0.0318, wR ² = 0.0805
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0904, wR ² = 0.1135	R ₁ = 0.0391, wR ² = 0.0570	R ₁ = 0.0367, wR ² = 0.0822
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.213 / -0.258	0.363 / -0.606	0.480 / -0.207

Verbindung	82c	83a	83b
CCDC-Nummer	1985031	-	1985027
Empirische Formel	C ₃₄ H ₃₈ BF ₆ NO ₂	C ₁₆ H ₂₀ BBr ₂ F ₃ N ₂	C ₁₇ H ₁₉ BBr ₂ F ₆ N ₂
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	617.46	467.97	535.97
Temperatur [K]	100(2)	105(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	24.208(9)	19.181(6)	12.566(3)
<i>b</i> [Å]	16.720(8)	8.074(3)	8.2909(8)
<i>c</i> [Å]	20.187(7)	12.047(3)	20.179(4)
α [°]	90	90	90
β [°]	130.261(7)	97.156(11)	104.595(16)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	6235(4)	1851.2(11)	2034.5(7)
<i>Z</i>	8	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.316	1.679	1.750
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.105	4.407	4.043
<i>F</i> (000)	2592	928	1056
Beugungsbereich	2.078 bis 26.022°	2.140 bis 26.021°	2.086 bis 26.018°
Gesammelte Reflexe	44118	3576	27240
Unabhängige Reflexe	6056	3576	4007
Minimale/maximale Transmission	0.4895/0.7454	0.5593/0.7454	0.5831/0.7454
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	6056 / 433 / 30	3576 / 221 / 0	4007 / 312 / 138
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.026	1.076	0.793
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0611, wR ² = 0.1461	R ₁ = 0.0564, wR ² = 0.1299	R ₁ = 0.0226, wR ² = 0.0533
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0930, wR ² = 0.1666	R ₁ = 0.0867, wR ² = 0.1468	R ₁ = 0.0254, wR ² = 0.0550
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.335 / -0.296	0.914 / -1.116	0.748 / -0.537

Verbindung	84	85a	86a
CCDC-Nummer	1985029	1985025	1985028
Empirische Formel	C ₃₁ H ₃₇ BCl ₂ F ₆ N	C ₃₄ H ₃₈ B ₂ F ₁₂ N ₄	C ₄₆ H ₅₀ B ₂ Br ₂ F ₁₂ N ₄
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	619.32	752.30	1068.34
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	C2/c	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	15.8864(6)	8.849(3)	10.477(7)
<i>b</i> [Å]	9.1579(3)	10.927(4)	11.414(8)
<i>c</i> [Å]	42.8822(16)	10.940(4)	21.469(18)
α [°]	90	114.541(18)	75.850(15)
β [°]	99.7830(10)	102.48(3)	85.729(8)
γ [°]	90	97.48(3)	72.776(19)
Volumen [Å ³]	6148.0(4)	912.4(6)	2378(3)
<i>Z</i>	8	1	2
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.338	1.369	1.492
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.269	0.123	1.789
<i>F</i> (000)	2584	388	1084
Beugungsbereich	1.928 bis 26.021°	2.113 bis 25.996°	1.921 bis 26.021°
Gesammelte Reflexe	33964	20370	42829
Unabhängige Reflexe	6063	3569	9343
Minimale/maximale Transmission	0.6660/0.7454	0.6197/0.7453	0.6148/0.7454
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	6063 / 448 / 174	3569 / 396 / 329	9343 / 658 / 267
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.051	1.034	0.762
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0375, wR ² = 0.0899	R ₁ = 0.0795, wR ² = 0.1767	R ₁ = 0.0522, wR ² = 0.1177
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0699, wR ² = 0.0981	R ₁ = 0.1323, wR ² = 0.2092	R ₁ = 0.1036, wR ² = 0.1537
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.533 / -0.299	0.859 / -0.679	0.744 / -1.079

Verbindung	87	91a	91b
CCDC-Nummer	-	-	1985026
Empirische Formel	C ₄₀ H ₄₄ B ₂ ClCuF ₁₂ N ₄	C ₃₄ H ₄₆ BF ₆ NP	C ₃₇ H ₅₀ BF ₆ N ₃
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	929.40	624.50	661.61
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	14.528(10)	10.7052(9)	11.5551(19)
<i>b</i> [Å]	20.786(14)	11.3293(10)	12.353(3)
<i>c</i> [Å]	14.975(10)	14.4929(11)	13.320(3)
α [°]	90	72.110(2)	85.773(16)
β [°]	104.161(13)	78.156(2)	69.850(10)
γ [°]	90	88.019(2)	81.738(13)
Volumen [Å ³]	4385(5)	1636.4(2)	1765.8(7)
<i>Z</i>	4	2	2
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.408	1.267	1.244
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.644	0.142	0.094
<i>F</i> (000)	1904	662	704
Beugungsbereich	1.711 bis 26.021°	1.508 bis 26.018°	2.037 bis 26.022°
Gesammelte Reflexe	172571	32784	41312
Unabhängige Reflexe	17273	6427	6963
Minimale/maximale Transmission	0.6783/0.7454	0.5683/0.7454	0.7089/0.7454
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	17273 / 1233 / 466	6427 / 399 / 0	6963 / 436 / 0
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.050	1.023	1.028
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0352, wR ² = 0.0868	R ₁ = 0.0391, wR ² = 0.0938	R ₁ = 0.0393, wR ² = 0.0903
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0417, wR ² = 0.0909	R ₁ = 0.0531, wR ² = 0.1026	R ₁ = 0.0591, wR ² = 0.0983
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.874 / -0.383	0.359 / -0.348	0.236 / -0.226

Verbindung	91c	92	97a
CCDC-Nummer	-	-	1842101
Empirische Formel	C ₂₉ H ₃₄ BF ₆ NO	C ₂₈ H ₃₄ BF ₆ N	C ₁₃ H ₁₆ B ₂ Br ₂ N ₂ O ₂
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	537.38	509.37	413.72
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	9.238(3)	10.180(4)	7.462(2)
<i>b</i> [Å]	9.300(3)	16.395(5)	14.567(5)
<i>c</i> [Å]	18.817(4)	15.988(5)	14.612(12)
α [°]	84.271(8)	90	90
β [°]	89.434(12)	103.934(13)	94.18(3)
γ [°]	62.194(6)	90	90
Volumen [Å ³]	1421.7(8)	2589.9(15)	1584.2(15)
<i>Z</i>	2	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.255	1.306	1.735
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.102	0.105	5.120
<i>F</i> (000)	564	1072	816
Beugungsbereich	2.495 bis 26.022°	2.061 bis 26.019°	2.795 bis 26.019°
Gesammelte Reflexe	40872	28110	16626
Unabhängige Reflexe	5596	5099	3112
Minimale/maximale Transmission	0.6246/0.7454	0.6921/0.7454	0.4044/0.7454
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	5596 / 406 / 72	5099 / 390 / 66	3112 / 194 / 0
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.037	1.014	1.011
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0505, wR ² = 0.1198	R ₁ = 0.0501, wR ² = 0.1172	R ₁ = 0.0272, wR ² = 0.0577
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0701, wR ² = 0.1343	R ₁ = 0.0667, wR ² = 0.1283	R ₁ = 0.0404, wR ² = 0.0621
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.479 / -0.262	0.419 / -0.349	0.529 / -0.468

Verbindung	97b	97c	98a
CCDC-Nummer	1842100	1842099	1842097
Empirische Formel	C ₁₁ H ₁₂ B ₂ Br ₂ N ₂ O ₂	C ₁₅ H ₂₀ B ₂ Br ₂ N ₂ O ₂	C ₃₂ H ₃₈ B ₄ N ₄ O ₄
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	385.67	441.77	585.90
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	104(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>	<i>C</i> ₂ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	8.239(6)	27.303(9)	7.735(5)
<i>b</i> [Å]	18.552(7)	8.041(2)	8.732(6)
<i>c</i> [Å]	9.817(2)	21.775(14)	12.498(8)
α [°]	90	90	84.175(15)
β [°]	110.68(2)	131.75(2)	76.535(15)
γ [°]	90	90	74.37(3)
Volumen [Å ³]	1403.8(12)	3567(3)	789.9(9)
<i>Z</i>	4	8	1
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.825	1.645	1.232
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	5.770	4.554	0.079
<i>F</i> (000)	752	1760	310
Beugungsbereich	2.196 bis 26.022°	2.507 bis 26.017°	1.677 bis 26.019°
Gesammelte Reflexe	13004	23847	17465
Unabhängige Reflexe	2760	3486	3117
Minimale/maximale Transmission	0.5321/0.7454	0.5563/0.7454	0.5752/0.7457
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	2760 / 174 / 0	3486 / 212 / 0	3117 / 204 / 0
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.030	0.616	1.042
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0209, wR ² = 0.0429	R ₁ = 0.0251, wR ² = 0.0530	R ₁ = 0.0434, wR ² = 0.0989
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0285, wR ² = 0.0450	R ₁ = 0.0405, wR ² = 0.0653	R ₁ = 0.0649, wR ² = 0.1089
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.457 / -0.402	0.472 / -0.406	0.228 / -0.185

Verbindung	98b	98c	99
CCDC-Nummer	1842096	1842095	1842098
Empirische Formel	C ₂₂ H ₂₄ B ₄ N ₄ O ₄	C ₃₆ H ₄₆ B ₄ N ₄ O ₄	C ₂₇ H ₂₈ B ₂ N ₂ O ₂
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	451.69	642.01	434.13
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	12.491(9)	9.371(3)	8.478(3)
<i>b</i> [Å]	7.9747(16)	9.684(5)	11.208(4)
<i>c</i> [Å]	22.763(11)	10.598(7)	13.517(3)
α [°]	90	81.38(4)	108.48(3)
β [°]	90	78.599(16)	103.928(15)
γ [°]	90	83.369(18)	99.24(2)
Volumen [Å ³]	2267(2)	928.6(8)	1142.5(7)
<i>Z</i>	4	1	2
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.323	1.148	1.262
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.089	0.073	0.078
<i>F</i> (000)	944	342	460
Beugungsbereich	2.421 bis 25.681°	2.135 bis 26.018°	2.065 bis 26.020°
Gesammelte Reflexe	15526	17510	10031
Unabhängige Reflexe	2146	3650	4415
Minimale/maximale Transmission	0.5582/0.7456	0.6320/0.7454	0.6583/0.7454
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	2146 / 156 / 0	3650 / 221 / 0	4415 / 307 / 0
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	0.812	0.703	0.911
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0686, wR ² = 0.1437	R ₁ = 0.0449, wR ² = 0.1026	R ₁ = 0.0668, wR ² = 0.1302
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1225, wR ² = 0.1784	R ₁ = 0.0731, wR ² = 0.1262	R ₁ = 0.1627, wR ² = 0.1701
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.765 / -0.294	0.265 / -0.331	0.260 / -0.328

Verbindung	101	105a	105c
CCDC-Nummer	-	1975950	1975953
Empirische Formel	C ₃₃ H ₃₄ B ₄ N ₂ O ₆	C ₁₉ H ₂₇ BN ₂ O ₂	C ₂₂ H ₃₃ BN ₂ O ₂
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	597.86	326.23	368.31
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	C2/c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	19.241(6)	10.6699(5)	7.830(2)
<i>b</i> [Å]	20.149(4)	13.1268(5)	25.198(7)
<i>c</i> [Å]	16.843(5)	14.0194(5)	11.500(3)
α [°]	90	90	90
β [°]	105.439(14)	109.6050(10)	109.119(12)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	6294(3)	1849.75(13)	2143.8(11)
<i>Z</i>	8	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.262	1.171	1.141
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.084	0.075	0.072
<i>F</i> (000)	2512	704	800
Beugungsbereich	2.129 bis 26.021°	2.187 bis 26.020°	2.475 bis 26.021°
Gesammelte Reflexe	64798	28390	57097
Unabhängige Reflexe	6202	3635	4226
Minimale/maximale Transmission	0.6665/0.7455	0.5510/0.7454	0.6852/0.7454
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	6202 / 471 / 144	3635 / 262 / 126	4226 / 252 / 0
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.074	1.054	1.059
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0463, wR ² = 0.1135	R ₁ = 0.0435, wR ² = 0.1005	R ₁ = 0.0463, wR ² = 0.0995
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0607, wR ² = 0.1241	R ₁ = 0.0621, wR ² = 0.1117	R ₁ = 0.0679, wR ² = 0.1128
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.478 / -0.390	0.167 / -0.220	0.221 / -0.238

Verbindung	106a	106b	106c
CCDC-Nummer	1975949	1975958	1975955
Empirische Formel	C ₁₃ H ₂₃ BBr ₂ N ₂	C ₂₃ H ₂₇ BBr ₂ N ₂	C ₁₆ H ₂₉ BBr ₂ N ₂
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	417.02	658.31	420.04
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	8.104(2)	8.078(2)	8.2033(15)
<i>b</i> [Å]	9.183(2)	13.537(3)	11.738(3)
<i>c</i> [Å]	14.522(3)	15.050(5)	12.759(4)
α [°]	86.504(11)	95.204(6)	112.101(7)
β [°]	83.966(8)	93.874(12)	90.936(8)
γ [°]	89.923(13)	100.035(14)	103.546(9)
Volumen [Å ³]	1072.7(4)	1608.0(8)	1099.1(5)
<i>Z</i>	2	2	2
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.291	1.360	1.269
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.775	2.546	3.684
<i>F</i> (000)	422	676	428
Beugungsbereich	2.527 bis 26.021°	2.570 bis 26.022°	2.571 bis 26.020°
Gesammelte Reflexe	24646	36619	36558
Unabhängige Reflexe	4215	6324	4326
Minimale/maximale Transmission	0.5202/0.7454	0.5735/0.7454	0.2443/0.7454
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	4215 / 264 / 243	6324 / 365 / 0	4326 / 198 / 0
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.049	1.039	1.084
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0325, wR ² = 0.0671	R ₁ = 0.0371, wR ² = 0.0687	R ₁ = 0.0261, wR ² = 0.0609
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0392, wR ² = 0.0699	R ₁ = 0.0596, wR ² = 0.0765	R ₁ = 0.0303, wR ² = 0.0627
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.798 / -1.777	0.606 / -0.454	0.431 / -0.392

Verbindung	107a	107b	108b
CCDC-Nummer	1975960	1975956	1975957
Empirische Formel	C ₂₆ H ₄₆ B ₂ Br ₂ N ₄	C ₄₆ H ₅₄ B ₂ Br ₂ N ₄	C ₄₆ H ₅₄ B ₂ N ₄
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	752.32	922.48	684.55
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	CuKα 1.54184	MoKα 0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	11.157(2)	17.16238(19)	20.30(2)
<i>b</i> [Å]	13.168(2)	16.61203(16)	9.824(9)
<i>c</i> [Å]	15.357(3)	17.47283(19)	19.395(16)
α [°]	65.271(5)	90	90
β [°]	83.466(9)	108.3532(12)	102.117(17)
γ [°]	78.438(9)	90	90
Volumen [Å ³]	2006.6(7)	4728.14(8)	3782(6)
<i>Z</i>	2	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.245	1.296	1.202
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.050	2.460	0.069
<i>F</i> (000)	788	1920	1472
Beugungsbereich	2.295 bis 26.022°	3.148 bis 77.515°	2.052 bis 26.015°
Gesammelte Reflexe	46994	63700	16570
Unabhängige Reflexe	7891	9868	3708
Minimale/maximale Transmission	0.5907/0.7454	0.657/1.000	0.6553/0.7454
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	7891 / 427 / 0	9868 / 549 / 0	3708 / 239 / 0
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.058	1.098	0.994
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0224, wR ² = 0.0543	R ₁ = 0.0340, wR ² = 0.0912	R ₁ = 0.0596, wR ² = 0.1115
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0274, wR ² = 0.0563	R ₁ = 0.0371, wR ² = 0.0933	R ₁ = 0.1150, wR ² = 0.1321
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.397 / -0.304	1.109 / -0.639	0.240 / -0.236

Verbindung	109	110a	111b
CCDC-Nummer	1975959	-	-
Empirische Formel	C ₃₂ H ₅₈ B ₂ N ₄	C ₂₁ H ₂₁ BF ₆ N ₄	C ₁₆ H ₂₁ Br ₂ N ₅
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	520.44	454.23	443.20
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	CuKα 1.54184	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> - 1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	9.8218(4)	14.451(9)	7.559(5)
<i>b</i> [Å]	10.4000(4)	9.959(5)	26.744(14)
<i>c</i> [Å]	17.9798(7)	15.720(9)	8.876(4)
α [°]	73.905(3)	90	90
β [°]	74.759(4)	102.084(17)	94.378(9)
γ [°]	86.158(3)	90	90
Volumen [Å ³]	1702.49(12)	2212(2)	1789.3(18)
<i>Z</i>	2	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.105	1.364	1.645
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.433	0.117	4.537
<i>F</i> (000)	576	936	888
Beugungsbereich	4.425 bis 77.628°	2.437 bis 26.022°	1.523 bis 26.021°
Gesammelte Reflexe	26055	34074	40840
Unabhängige Reflexe	6983	4355	3513
Minimale/maximale Transmission	0.547/1.000	0.6051/0.7454	0.4168/0.7454
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	6983 / 359 / 0	4355 / 388 / 258	3513 / 213 / 0
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.079	1.048	1.084
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0636, wR ² = 0.1939	R ₁ = 0.0689, wR ² = 0.1706	R ₁ = 0.0527, wR ² = 0.1141
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0689, wR ² = 0.1995	R ₁ = 0.1078, wR ² = 0.1965	R ₁ = 0.0671, wR ² = 0.1209
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.452 / -0.277	1.032 / -0.530	2.354 / -1.209

Verbindung	112b	113	114
CCDC-Nummer	-	1975954	1975951
Empirische Formel	C ₄₄ H ₆₈ B ₂ FeN ₄	C ₃₂ H ₅₈ B ₂ ClCuN ₄	C ₃₉ H ₆₈ B ₂ N ₄ Pt
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	730.49	658.49	809.68
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	CuKα 1.54184
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	11.183(2)	17.880(8)	19.9012(4)
<i>b</i> [Å]	14.077(3)	16.411(7)	10.45664(13)
<i>c</i> [Å]	15.999(4)	29.564(14)	19.1527(3)
α [°]	73.040(11)	90	90
β [°]	74.517(6)	99.590(14)	98.0639
γ [°]	66.833(13)	90	90
Volumen [Å ³]	2181.4(9)	8554(7)	3946.26(11)
<i>Z</i>	2	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.112	1.114	1.363
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.379	0.603	6.865
<i>F</i> (000)	792	3092	1672
Beugungsbereich	2.220 bis 26.021°	1.246 bis 26.022°	2.242 bis 78.091°
Gesammelte Reflexe	40791	109873	26069
Unabhängige Reflexe	8586	16839	8244
Minimale/maximale Transmission	0.6780/0.7454	0.6169/0.7454	0.67452/0.69488
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	8586 / 479 / 0	16839/1051/1091	8244 / 431 / 0
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.042	1.034	1.069
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0403, wR ² = 0.0852	R ₁ = 0.0608, wR ² = 0.1533	R ₁ = 0.0358, wR ² = 0.0958
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0559, wR ² = 0.0928	R ₁ = 0.1020, wR ² = 0.1775	R ₁ = 0.0380, wR ² = 0.0981
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.896 / -0.391	1.008 / -1.239	2.606 / -1.788

Verbindung	115
CCDC-Nummer	1975952
Empirische Formel	C ₃₂ H ₅₈ B ₂ N ₄ Ni
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	622.24
Temperatur [K]	100(2)
Strahlung, λ [Å]	CuK α 1.54184
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P \bar{1}$
Abmessung der Einheitszelle	
a [Å]	9.50266(17)
b [Å]	11.01177(18)
c [Å]	19.1442(4)
α [°]	75.5221(16)
β [°]	84.1295(16)
γ [°]	78.4796(14)
Volumen [Å ³]	1897.68(6)
Z	2
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.089
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.921
$F(000)$	682
Beugungsbereich	2.3972 bis 77.5151°
Gesammelte Reflexe	27967
Unabhängige Reflexe	7867
Minimale/maximale Transmission	0.570/1.000
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Parameter / Einschränkungen	7867 / 399 / 0
Goodness-of-fit von F^2	1.085
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0379$, $wR^2 = 0.0968$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0406$, $wR^2 = 0.0968$
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.338 / -0.409

VII Literaturverzeichnis

- [1] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1919**, *41*, 1543–1559.
- [2] M. Dewar, V. P. Kubba, R. Pettit, *J. Chem. Soc.* **1958**, 3073–3076.
- [3] M. Dewar, P. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6329–6330.
- [4] M. J. Dewar, P. A. Marr, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3782–3782.
- [5] M. J. Bosdet, W. E. Piers, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 8–29.
- [6] A. Holleman, N. Wiberg, in *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102, Walter de Gruyter & Co, Berlin, **2007**.
- [7] R. T. Paine, C. K. Narula, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 73–91.
- [8] A. F. Wells, *Structural inorganic chemistry*, Oxford University Press, **2012**.
- [9] R. H. Pritchard, C. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1631–1635.
- [10] P. G. Campbell, A. J. Marwitz, S. Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6074–6092.
- [11] L. Thorne, R. Suenram, F. Lovas, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 167–171.
- [12] S. J. Blanksby, G. B. Ellison, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 255–263.
- [13] D. J. Grant, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 12955–12962.
- [14] M. Sugie, H. Takeo, C. Matsumura, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *64*, 573–575.
- [15] E. R. Lory, R. F. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1766–1770.
- [16] A. Stock, E. Pohland, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1926**, *59*, 2210–2215.
- [17] P. R. P. Barreto, A. F. A. Vilela, R. Gargano, *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, *103*, 659–684.
- [18] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, *31*, 123–170.
- [19] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 8, Walter de Gruyter, Berlin, **2011**.
- [20] E. D. Jemmis, B. Kiran, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2110–2116.
- [21] P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317–6318.
- [22] W. Lei, D. Portehault, D. Liu, S. Qin, Y. Chen, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1–7.
- [23] C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4574–4585.
- [24] M. Kawaguchi, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 615–625.
- [25] C. Baldock, J. Rafferty, A. Stuitje, D. Rice, *Biochem. Pharmacol.* **1998**, *55*, 1541–1549.
- [26] N. A. Meanwell, *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 2529–2591.
- [27] H.-B. Zhou, K. W. Nettles, J. B. Bruning, Y. Kim, A. Joachimiak, S. Sharma, K. E. Carlson, F. Stossi, B. S. Katzenellenbogen, G. L. Greene, *Chemistry & Biology* **2007**, *14*, 659–669.
- [28] W. Luo, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13006–13009.
- [29] J. S. Ishibashi, A. Dargelos, C. Darrigan, A. Chrostowska, S.-Y. Liu, *Organometallics* **2017**, *36*, 2494–2497.
- [30] G. Chen, L. N. Zakharov, M. E. Bowden, A. J. Karkamkar, S. M. Whittemore, E. B. Garner III, T. C. Mikulas, D. A. Dixon, T. Autrey, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *137*, 134–137.
- [31] A. N. Brown, L. N. Zakharov, T. Mikulas, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3340–3343.

- [32] J. S. Ishibashi, J. L. Marshall, A. Mazière, G. J. Lovinger, B. Li, L. N. Zakharov, A. Dargelos, A. Graciaa, A. Chrostowska, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15414–15421.
- [33] H. Braunschweig, K. Geetharani, J. O. C. Jiménez-Halla, M. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3500–3504.
- [34] G. Bélanger-Chabot, H. Braunschweig, D. K. Roy, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 4353–4368.
- [35] M. Schäfer, J. Schäfer, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, M. Krahfuß, M. W. Kuntze-Fechner, M. Wehner, C. Lambert, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 8603–8609.
- [36] H. Braunschweig, A. Damme, J. O. C. Jiménez-Halla, B. Pfaffinger, K. Radacki, J. Wolf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10034–10037.
- [37] A. K. Swarnakar, C. Hering-Junghans, K. Nagata, M. J. Ferguson, R. McDonald, N. Tokitoh, E. Rivard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10666–10669.
- [38] P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen, S. Würtenberg, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 3811–3827.
- [39] H.-U. Meier, P. Paetzold, E. Schröder, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1954–1964.
- [40] P. Paetzold, E. Eleftheriadis, R. Minkwitz, V. Wölfel, R. Gleiter, P. Bischof, G. Friedrich, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 61–66.
- [41] P. Paetzold, T. von Bunnigsen-Mackiewicz, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 298–305.
- [42] P. Paetzold, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1967**, *8*, 437–467.
- [43] H. Nöth, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1664–1684.
- [44] H. Nöth, S. Weber, *Z. Naturforsch. B* **1983**, *38*, 1460–1465.
- [45] M. Nutz, B. Borthakur, R. D. Dewhurst, A. Deißberger, T. Dellermann, M. Schäfer, I. Krummenacher, A. K. Phukan, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7975–7979.
- [46] J. Kiesgen, J. Münster, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1559–1563.
- [47] W. Reppe, W. Scjweclendiek, *J. Justus Liebigs Ann. Chem.* **1948**, *560*, 104–116.
- [48] S. Saito, Y. Yamamoto, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2901–2916.
- [49] P. Paetzold, C. V. Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schüfer, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1089–1102.
- [50] H. G. Viehe, R. Merenyi, J. Oth, P. Valange, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 888.
- [51] K.-H. van Bonn, T. von Bunnigsen-Mackiewicz, J. Kiesgen, C. von Plotho, P. Paetzold, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1988**, *43*, 61–68.
- [52] P. Paetzold, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **1994**, *93*, 39–50.
- [53] P. Paetzold, E. Schröder, G. Schmid, R. Boese, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3205–3216.
- [54] P. Paetzold, C. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 1069–1075.
- [55] K. Delpy, H.-U. Meier, P. Paetzold, C. von Plotho, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 1696–1701.
- [56] H. Nöth, S. Weber, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2144–2146.
- [57] A. Brandl, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3759–3770.
- [58] P. Paetzold, C. von Plotho, H. Schwan, H.-U. Meier, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 610–614.
- [59] H. Nöth, R. Staudigl, H. U. Wagner, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 706–716.
- [60] L. Winner, G. Bélanger-Chabot, M. A. Celik, M. Schäfer, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 9349–9351.

- [61] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, M. W. Kuntze-Fechner, M. Schäfer, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 5953–5956.
- [62] H. Braunschweig, W. C. Ewing, K. Geetharani, M. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1662–1665.
- [63] L. Winner, W. C. Ewing, K. Geetharani, T. Dellermann, B. Jouppi, T. Kupfer, M. Schäfer, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12275–12279.
- [64] P. Paetzold, C. von Plotho, E. Niecke, R. Rüger, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1678–1681.
- [65] D. Männig, C. K. Narula, H. Nöth, U. Wietelmann, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3748–3758.
- [66] B. Kröckert, K. H. van Bonn, P. Paetzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 866–868.
- [67] P. Paetzold, R. Truppat, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1531–1539.
- [68] H. Braunschweig, P. Paetzold, T. P. Spaniol, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1565–1569.
- [69] P. Paetzold, K. Delpy, R. P. Hughes, W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1724–1725.
- [70] H. Braunschweig, I. Manners, P. Paetzold, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 1453–1454.
- [71] F. Cotton, G. Wilkinson, in *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., Wiley, Weinheim, **1982**.
- [72] E. Bulak, G. E. Herberich, I. Manners, H. Mayer, P. Paetzold, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 964–965.
- [73] P. Paetzold, K. Delpy, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2552–2553.
- [74] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 169–172.
- [75] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, A. Schneider, F. Seeler, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10350–10351.
- [76] H. Braunschweig, F. Matz, K. Radacki, A. Schneider, *Organometallics* **2010**, *29*, 3457–3462.
- [77] H. Braunschweig, T. Kupfer, K. Radacki, A. Schneider, F. Seeler, K. Uttinger, H. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7974–7983.
- [78] J. Li, A. Stasch, C. Schenk, C. Jones, *Dalton Transactions* **2011**, *40*, 10448–10456.
- [79] J. Hicks, T. J. Hadlington, C. Schenk, J. Li, C. Jones, *Organometallics* **2012**, *32*, 323–329.
- [80] D. Dange, A. Davey, J. A. Abdalla, S. Aldridge, C. Jones, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 7128–7131.
- [81] T. J. Hadlington, J. Li, C. Jones, *Can. J. Chem.* **2013**, *92*, 427–433.
- [82] H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2132–2134.
- [83] P. B. Hitchcock, H. A. Jasim, M. F. Lappert, H. D. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 662–664.
- [84] R. Boese, M. Polk, D. Bläser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 245–247.
- [85] P. Schreyer, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 195–205.
- [86] G. Maier, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 491–505.
- [87] H. Kelch, *Dissertation*, Würzburg, **2017**.
- [88] I. Yavari, D. Tahmassebi, A. Zonouzi, D. Nori-Shargh, *J. Chem. Res.* **1997**, 476–477.
- [89] H. J. Bestmann, T. Röder, M. Bremer, D. Löw, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 199–202.
- [90] L. Deng, H.-S. Chan, Z. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13774–13775.
- [91] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische chemie*, 5. Aufl., John Wiley & Sons, **2011**.
- [92] C. J. Hawker, K. L. Wooley, *Science* **2005**, *309*, 1200–1205.
- [93] P. D. Hustad, *Science* **2009**, *325*, 704–707.

-
- [94] H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie: Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte*, 6. Aufl, Wiley-VCH, **2007**.
- [95] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen: Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*, 3. Aufl., Springer-Verlag, **2014**.
- [96] A. G. Cameron, *Space Science Reviews* **1973**, *15*, 121–146.
- [97] G. r. Bergeret, P. Gallezot, G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *VCH, Weinheim* **1997**, *2*, 439.
- [98] J. R. Jennings, *Catalytic Ammonia Synthesis: Fundamentals and Practice*, Springer Science & Business Media, **2013**.
- [99] V. I. Vedeneev, L. V. Gurvich, V. N. Kongrat'yev, L. Ye, *Bond energies, Ionization Potentials, and Electron Affinities*, St. Martin's Press, New York, **1966**.
- [100] G. DeMaria, J. Drowart, M. G. Inghram, *J. Chem. Phys.* **1959**, *31*, 1076–1081.
- [101] D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 261–262.
- [102] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343–1344.
- [103] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. J. Miles, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 480–482.
- [104] J. T. Snow, S. Murakami, S. Masamune, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4191–4194.
- [105] K. W. Klinkhammer, T. F. Fässler, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 124–126.
- [106] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587–4589.
- [107] A. H. Cowley, J. Lasch, N. Norman, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5506–5507.
- [108] N. Tokitoh, Y. Arai, R. Okazaki, S. Nagase, *Science* **1997**, *277*, 78–80.
- [109] N. Tokitoh, Y. Arai, T. Sasamori, R. Okazaki, S. Nagase, H. Uekusa, Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 433–434.
- [110] W. Rimarski, *Angew. Chem.* **1929**, *42*, 933–936.
- [111] T. Dellermann, *Dissertation*, Würzburg, **2017**.
- [112] A. Stock, A. Brandt, H. Fischer, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1925**, *58*, 643–657.
- [113] R. Brotherton, A. McCloskey, L. Petterson, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6242–6245.
- [114] R. Brotherton, A. McCloskey, J. Boone, H. Manasevit, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6245–6248.
- [115] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3574–3583.
- [116] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 903–904.
- [117] W. J. Grigsby, P. Power, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 368–375.
- [118] W. J. Grigsby, P. P. Power, *Chem. Commun.* **1996**, 2235–2236.
- [119] A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2715–2717.
- [120] H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999*, 1931–1937.
- [121] J. Dill, P. v. R. Schleyer, J. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3402–3409.
- [122] L. B. Knight Jr, K. Kerr, P. Miller, C. Arrington, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16842–16848.
-

-
- [123] D. Schleier, A. Humeniuk, E. Reusch, F. Holzmeier, D. Nunez-Reyes, C. Alcaraz, G. A. Garcia, J.-C. Loison, I. Fischer, R. Mitric, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 5921–5925.
- [124] 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.
- [125] Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12326–12337.
- [126] W. J. Grigsby, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7981–7988.
- [127] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9931–9934.
- [128] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422.
- [129] M. Zhou, N. Tsumori, Z. Li, K. Fan, L. Andrews, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12936–12937.
- [130] N. Holzmann, A. Stasch, C. Jones, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13517–13525.
- [131] M. P. Mitoraj, A. Michalak, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2168–2174.
- [132] J. Böhnke, H. Braunschweig, W. C. Ewing, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9082–9085.
- [133] H. Braunschweig, A. Damme, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kupfer, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6372–6376.
- [134] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5689–5693.
- [135] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, A. Vargas, *Nature Chemistry* **2013**, *5*, 115.
- [136] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, A. K. Phukan, F. Pinzner, S. Ullrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3241–3244.
- [137] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, C. Hörl, I. Krummenacher, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 359–362.
- [138] 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.
- [139] J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4469–4473.
- [140] M. Arrowsmith, J. D. Mattock, J. Böhnke, I. Krummenacher, A. Vargas, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 4669–4672.
- [141] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, T. Dellermann, K. Hammond, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17169–17172.
- [142] H. Braunschweig, I. Krummenacher, C. Lichtenberg, J. D. Mattock, M. Schäfer, U. Schmidt, C. Schneider, T. Steffenhagen, S. Ullrich, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 889–892.
- [143] W. Lu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5047–5050.
- [144] T. E. Stennett, J. D. Mattock, I. Vollert, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4098–4102.
- [145] W. Lu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 9961–9964.
- [146] M. Arrowsmith, H. Braunschweig, T. E. Stennett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 96–115.
-

- [147] 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.
- [148] H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, C. Schneider, S. Ullrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10271–10275.
- [149] D. Auerhammer, M. Arrowsmith, P. Bissinger, H. Braunschweig, T. Dellermann, T. Kupfer, C. Lenczyk, D. K. Roy, M. Schäfer, C. Schneider, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 266–273.
- [150] H. C. Brown, *Nobel Lecture 1979*, http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1979/brown-lecture.pdf.
- [151] R. Wilczynski, L. G. Sneddon, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3955–3962.
- [152] K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1179–1191.
- [153] D. Männig, H. Nöth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 878–879.
- [154] H. Braunschweig, C. Hörl, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10983–10985.
- [155] W. Lu, K. Xu, Y. Li, H. Hirao, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15691–15695.
- [156] T. Stennett, A. Jayaraman, T. Brueckner, L. Schneider, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2020**, DOI: 10.1039/C9SC05908C.
- [157] T. E. Stennett, R. Bertermann, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15896–15901.
- [158] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, C. Claes, W. C. Ewing, I. Krummenacher, K. Lubitz, C. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11271–11275.
- [159] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14287–14292.
- [160] J. F. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis*, University Science Books, Sausalito, **2010**.
- [161] P. Bissinger, A. Steffen, A. Vargas, R. D. Dewhurst, A. Damme, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4362–4366.
- [162] J. Chatt, L. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939–2947.
- [163] H. Schumann, S. Schutte, H.-J. Kroth, D. Lentz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6208–6211.
- [164] S.-C. Roşca, E. Caytan, V. Dorcet, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Organometallics* **2017**, *36*, 1269–1277.
- [165] E. Bukhaltsev, I. Goldberg, R. Cohen, A. Vigalok, *Organometallics* **2007**, *26*, 4015–4020.
- [166] C. Lichtenberg, J. Engel, T. P. Spaniol, U. Englert, G. Raabe, J. Okuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9805–9811.
- [167] S. R. Wang, M. Arrowsmith, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, M. Dömling, J. D. Mattock, C. Pranckevicius, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 10661–10664.
- [168] W. Lu, R. Kinjo, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 8842–8844.
- [169] W. Lu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1255–1258.
- [170] W. Lu, R. Kinjo, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 15656–15662.
- [171] H. Müller, *Zeitschrift für Ernährungswissenschaft* **1996**, *35*, 45–50.
- [172] J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4971–5004.
- [173] C. K. Chiang, C. Fincher Jr, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098.

-
- [174] C. R. Ronda, *Luminescence: From Theory to Applications*, John Wiley & Sons, **2007**.
- [175] C. Chiang, Y.-W. Park, A. Heeger, H. Shirakawa, E. Louis, A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Phys.* **1978**, *69*, 5098–5104.
- [176] S. Allard, M. Forster, B. Souharce, H. Thiem, U. Scherf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4070–4098.
- [177] L. Yuan, W. Lin, K. Zheng, L. He, W. Huang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 622–661.
- [178] Z. Guo, S. Park, J. Yoon, I. Shin, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 16–29.
- [179] K. Deuchert, S. Hünig, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 927–938.
- [180] S. Huenig, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 395–406.
- [181] A. Lorbach, M. Bolte, H. Li, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, F. Jäkle, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4584–4588.
- [182] N. Matsumi, K. Naka, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5112–5113.
- [183] N. Matsumi, M. Miyata, Y. Chujo, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4467–4469.
- [184] R. J.-P. Corriu, T. Deforth, W. E. Douglas, G. Guerrero, W. S. Siebert, *Chem. Commun.* **1998**, 963–964.
- [185] J. Doty, B. Babb, P. Grisdale, M. Glogowski, J. Williams, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *38*, 229–236.
- [186] M. Glogowski, J. Williams, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *218*, 137–146.
- [187] M. Lequan, R. M. Lequan, K. C. Ching, *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 997–999.
- [188] C. Branger, M. Lequan, R. M. Lequan, M. Barzoukas, A. Fort, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 555–558.
- [189] S. Yamaguchi, T. Shirasaka, S. Akiyama, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8816–8817.
- [190] Y. Shirota, M. Kinoshita, T. Noda, K. Okumoto, T. Ohara, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11021–11022.
- [191] L. Weber, D. Eickhoff, T. B. Marder, M. A. Fox, P. J. Low, A. D. Dwyer, D. J. Tozer, S. Schwedler, A. Brockhinke, H. G. Stammler, B. Neumann, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1369–1382.
- [192] L. Weber, V. Werner, M. A. Fox, T. B. Marder, S. Schwedler, A. Brockhinke, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Dalton Trans.* **2009**, 2823–2831.
- [193] T. E. Stennett, P. Bissinger, S. Griesbeck, S. Ullrich, I. Krummenacher, M. Auth, A. Sperlich, M. Stolte, K. Radacki, C. J. Yao, F. Würthner, A. Steffen, T. B. Marder, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 6449–6454.
- [194] H. Braunschweig, V. Dyakonov, B. Engels, Z. Falk, C. Hörl, J. H. Klein, T. Kramer, H. Kraus, I. Krummenacher, C. Lambert, C. Walter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12852–12855.
- [195] H. Braunschweig, A. Damme, J. O. C. Jimenez-Halla, C. Hörl, I. Krummenacher, T. Kupfer, L. Mailänder, K. Radacki, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20169–20177.
- [196] A. Sundararaman, F. Jäkle, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *681*, 134–142.
- [197] D. K. Roy, I. Krummenacher, T. E. Stennett, C. Lenczyk, T. Thiess, E. Welz, B. Engels, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 9015–9018.
- [198] P. A. Chase, G. C. Welch, T. Jurca, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8050–8053.
- [199] T. J. Herrington, A. J. W. Thom, A. J. P. White, A. E. Ashley, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9019–9022.
-

- [200] P. Bissinger, H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4704–4707.
- [201] J. C. Walton, M. M. Brahmi, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, Q. Chu, S.-H. Ueng, A. Solovyev, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2350–2358.
- [202] D. P. Curran, A. Boussonnière, S. J. Geib, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1602–1605.
- [203] S.-H. Ueng, A. Solovyev, X. Yuan, S. J. Geib, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, M. Newcomb, J. C. Walton, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11256–11262.
- [204] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, M. Nutz, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, Q. Ye, *Nature* **2015**, *522*, 327–330.
- [205] H. Braunschweig, I. Krummenacher, M.-A. Légaré, A. Matler, K. Radacki, Q. Ye, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1802–1805.
- [206] M.-A. Légaré, G. Bélanger-Chabot, R. D. Dewhurst, E. Welz, I. Krummenacher, B. Engels, H. Braunschweig, *Science* **2018**, *359*, 896–900.
- [207] M. Arrowsmith, D. Auerhammer, R. Bertermann, H. Braunschweig, G. Bringmann, M. A. Celik, R. D. Dewhurst, M. Finze, M. Grüne, M. Hailmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14464–14468.
- [208] G. A. Olah, J. S. Staral, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6290–6304.
- [209] M. Hildenbrand, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 371–372.
- [210] M. Pilz, J. Allwohn, M. Bühl, P. v. Ragué Schleyer, A. Berndt, in *Z. Naturforsch. B*, **46**, **1991**, p. 1085.
- [211] T. Agou, K. Nagata, N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10818–10821.
- [212] C. Cui, X. Li, C. Wang, J. Zhang, J. Cheng, X. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2245–2247.
- [213] S. Oghbaie, M. Gisselbrecht, J. Laksman, E. P. Månsson, A. Sankari, S. L. Sorensen, *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 114309.
- [214] Y. Gu, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*, 373–379.
- [215] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kupfer, K. Radacki, K. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19044–19047.
- [216] 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.
- [217] E. C. Neeve, S. J. Geier, I. A. I. Mkhaliid, S. A. Westcott, T. B. Marder, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9091–9161.
- [218] R. D. Dewhurst, E. C. Neeve, H. Braunschweig, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9594–9607.
- [219] 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.
- [220] S. Pietsch, U. Paul, I. A. Cade, M. J. Ingleson, U. Radius, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 9018–9021.
- [221] S. R. Wang, D. Prieschl, J. D. Mattock, M. Arrowsmith, C. Pranckevicius, T. E. Stennett, R. D. Dewhurst, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6347–6351.
- [222] H. Nöth, H. Pommerening, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 482–483.
- [223] H. Braunschweig, Q. Ye, A. Vargas, R. D. Dewhurst, K. Radacki, A. Damme, *Nature Chemistry* **2012**, *4*, 563–567.

- [224] G. Linti, D. Loderer, H. Nöth, K. Polborn, W. Rattay, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1909–1922.
- [225] C. J. Maier, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1666–1668.
- [226] T. Brückner, R. D. Dewhurst, T. Dellermann, M. Müller, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 7375–7378.
- [227] C. Hui, F. Pu, J. Xu, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 4023–4036.
- [228] P. Perlmutter, *Conjugate Addition Reactions in Organic Synthesis*, Elsevier, **2013**.
- [229] R. A. Foster, M. C. Willis, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 63–76.
- [230] J.-C. M. Monbaliu, K. G. R. Masschelein, C. V. Stevens, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4708–4739.
- [231] S. Ullrich, *Dissertation*, Würzburg, **2016**.
- [232] N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 866–867.
- [233] R. W. Hoffmann, K. Ditrich, S. Fröch, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, *1987*, 977–985.
- [234] C. F. Lane, G. W. Kabalka, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 981–990.
- [235] L. Wolff, K. R., *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1912**, *394*, 23–59.
- [236] R. Huisgen, *Proc. Chem. Soc.* **1961**, 357–396.
- [237] K. Alder, G. Stein, H. Finzenhagen, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1931**, *485*, 211–222.
- [238] P. K. Kadaba, *Curr. Med. Chem.* **2003**, *10*, 2081–2108.
- [239] F. Sebest, L. Casarrubios, H. S. Rzepa, A. J. P. White, S. Díez-González, *Green Chemistry* **2018**, *20*, 4023–4035.
- [240] M. G. Al Khuzai, A. Al Majidi, *Int. J. Pharm. Res.* **2019**, *11*.
- [241] W. A. Brett, P. Rademacher, R. Boese, *Acta Crystallographica Section C* **1990**, *46*, 689–691.
- [242] D. Prieschl, G. Bélanger-Chabot, X. Guo, M. Dietz, M. Müller, I. Krummenacher, Z. Lin, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 1065–1076.
- [243] A. A. Grishina, S. M. Polyakova, R. A. Kunetskiy, I. Císařová, I. M. Lyapkalo, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 96–100.
- [244] D. M. Khramov, C. W. Bielawski, *Chem. Commun.* **2005**, 4958–4960.
- [245] D. C. Blackley, *Synthetic Rubbers: Their Chemistry and Technology*, Springer Science & Business Media, **2012**.
- [246] J. Huang, Z. Liu, D. Cui, X. Liu, *Chem. Cat. Chem.* **2018**, *10*, 42–61.
- [247] A. Nakamura, K. Mashima, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4552–4563.
- [248] H.-J. Knölker, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 151–157.
- [249] G. Erker, G. Kehr, R. Frohlich, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *51*, 109–162.
- [250] L. Zhao, M. von Hopffgarten, D. M. Andrada, G. Frenking, *WIRE Comp. Mol. Sci.* **2018**, *8*, 1345.
- [251] L. Zhao, M. Hermann, W. E. Schwarz, G. Frenking, *Nature Reviews Chemistry* **2019**, *3*, 48–63.
- [252] D. Ellis, M. E. Lopez, R. McIntosh, G. M. Rosair, A. J. Welch, R. Quenardelle, *Chem. Commun.* **2005**, 1348–1350.
- [253] M. A. Laguna, D. Ellis, G. M. Rosair, A. J. Welch, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *347*, 161–167.
- [254] J. J. Briguglio, L. G. Sneddon, *Organometallics* **1986**, *5*, 327–336.
- [255] W. Weinmann, A. Wolf, H. Pritzkow, W. Siebert, B. A. Barnum, P. J. Carroll, L. G. Sneddon, *Organometallics* **1995**, *14*, 1911–1919.
- [256] G. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A* **2008**, *64*, 112–122.

- [257] S. L. Taylor, D. Y. Lee, J. Martin, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4156–4158.
- [258] W. Schacht, D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1331–1338.
- [259] T. Schaub, U. Radius, A. Brucks, M. P. Choules, M. T. Olsen, T. Rauchfuss, *Inorg. Synth.* **2010**, *35*, 78–91.
- [260] L. A. Körte, J. Schwabedissen, M. Soffner, S. Blomeyer, C. G. Reuter, Y. V. Vishnevskiy, B. Neumann, H. G. Stammler, N. W. Mitzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8578–8582.
- [261] Z. Gao, S. P. Fletcher, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 3601–3604.
- [262] B. L. Li, M. A. Goodman, R. H. Neilson, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1368–1371.
- [263] L. B. Pearce, M. Feingold, K. F. Cerny, J. P. Anselme, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1881–1883.
- [264] H. Braunschweig, F. Hupp, I. Krummenacher, L. Mailänder, F. Rauch, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 17844–17849.
- [265] A. R. Petrov, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11804–11808.
- [266] A. J. Arduengo III, H. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530–5534.
- [267] R. Jazzar, R. D. Dewhurst, J. B. Bourg, B. Donnadieu, Y. Canac, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2899–2902.
- [268] H. Braunschweig, V. Dyakonov, O. C. J. H. J, K. Kraft, I. Krummenacher, K. Radacki, A. Sperlich, J. Wahler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2977–2980.
- [269] R. J. Angelici, *Inorganic Syntheses: Reagents for Transition Metal Complex and Organometallic Syntheses*, 28, John Wiley & Sons, **2009**.