

Julius-Maximilians-Universität

Würzburg

LEWIS-BASEN STABILISIERTE,  
AROMATISCHE VERBINDUNGEN DES BORS

—  
DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT

Dissertation zur Erlangung des  
naturwissenschaftlichen Doktorgrades

Christian Saalfrank

Würzburg 2020





LEWIS-BASEN STABILISIERTE,  
AROMATISCHE VERBINDUNGEN DES BORS  
—  
DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT

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

vorgelegt von  
**Christian Saalfrank**  
aus Hof

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. Udo Radius

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig
2. Prüfer: Prof. Dr. Udo Radius
3. Prüfer: .....

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am: .....



*Meiner Familie*





*„Alles ist möglich, vorausgesetzt, dass es genügend unvernünftig ist.“*

Niels Bohr



Die Experimente der vorliegenden Arbeit wurden im Zeitraum von September 2015 bis November 2019 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians- Universität unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Holger Braunschweig durchgeführt.



Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

„*cAAC-Stabilized 9,10-diboraanthracenes – acenes with open-shell singlet biradical ground states*“

C. Saalfrank, F. Fantuzzi, T. Kupfer, B. Ritschel, K. Hammond, I. Krummenacher, R. Bertermann, R. Wirthensohn, M. Finze, P. Schmid, V. Engel, B. Engels, H. Braunschweig  
**2020**, Manuskript zur Publikation bei *Angewandte Chemie International Edition* eingereicht.



# Abkürzungsverzeichnis

18-Krone-6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan
Å	Angström $10^{-10}$ m
Abb.	Abbildung
Ad	Adamantyl
An	Anthracenyl
Ar	Aryl
ASE	Aromatische Stabilisierungsenergie
Bn	Benzyl
br	breit
bzw.	beziehungsweise
CAAC	cyclisches Alkyl(amino)carben
COD	Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadienyl
CV	Cyclovoltammetrie
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett
DBA	Diboraanthracen
DBB	Diborabenzol
DCM	Dichlormethan
dd	Dublett von Dublett
Dipp	<i>Diisopropylphenyl</i>
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMI	1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon
Dur	Duryl
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	<i>et alii</i> (lat. und andere)
Fc	Ferrocenyl
FLP	frustriertes Lewis-Paar
HOMO	highest occupied molecular orbital
<i>i</i>	<i>ipso</i>

IDep	<i>N,N'</i> -Bis(2,6-ethylphenyl)imidazol-2-yliden
IDip	<i>N,N'</i> -Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden
<i>i</i> -Pr	<i>Isopropyl</i>
IR	Infrarot
kJ	Kilojoule
L	Ligand
LB	Lewis-Base
LiTMP	Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
M	molar
m	Multipllett
<i>m</i>	<i>meta</i>
Me	Methyl
Mes	Mesityl
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NICS	nuclear independent chemical shift
NMR	nuclear magnetic resonance
Np	Neopentyl
<i>o</i>	<i>ortho</i>
PAK	polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff
<i>p</i>	<i>para</i>
Pen	Pentyl
Ph	Phenyl
pm	Picometer
ppm	Parts per million
<i>p</i> -Tol	<i>para</i> -Tolyl
R	Rest
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
SIMes	<i>N,N'</i> -Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden
SOMO	single occupied molecular orbital
t	Tripllett



<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
TEP	Tolman electronic parameter
THF/thf	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
Tol	Toluol
ÜM	Übergangsmetall
UV/Vis	ultraviolettes und sichtbares Licht
VACP/MAS	Variable amplitude cross polarization/magic angle spinning
V <sub>bur</sub>	<i>buried Volume</i>

# Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1	Das Benzol und das Konzept der Aromatizität .....	1
2	Heteroaromatische Verbindungen des Bors .....	7
3	Zweifach borsubstituierte Derivate des Benzols .....	14
4	Carbene und ihre synthetische Anwendung .....	18
5	Diborata- und Diboraanthracen .....	25
6	Diradikale des Bors .....	26
<b>II</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>28</b>
1	Basenstabilisierte 1,4-Diborabenzole .....	28
1.1	Eigenschaften des 1,4-( <sup>Me</sup> CAAC) <sub>2</sub> Diborabenzols ( <b>60</b> ) .....	28
1.2	Darstellung und Eigenschaften des ( <sup>Cy</sup> CAAC) <sub>2</sub> Diboracumulens ( <b>85</b> ) .....	29
1.3	Darstellung und Eigenschaften des 1,4-( <sup>Cy</sup> CAAC) <sub>2</sub> Diborabenzols ( <b>87</b> ) .....	31
1.4	Reduktion des 1,4-( <sup>Cy</sup> CAAC) <sub>2</sub> diborabenzols ( <b>87</b> ) .....	36
2	Basenstabilisierte Diboraanthracene .....	44
2.1	Synthese von 9,10-Br <sub>2</sub> ( <sup>Me</sup> CAAC) <sub>2</sub> DBA ( <b>92</b> ) und 9,10-Br <sub>2</sub> ( <sup>Cy</sup> CAAC) <sub>2</sub> DBA ( <b>93</b> ) .....	44
2.2	Synthese von 9,10-Br( <sup>Me</sup> CAAC) <sub>2</sub> DBA ( <b>98</b> ) und 9,10-Br( <sup>Cy</sup> CAAC) <sub>2</sub> DBA ( <b>99</b> ) .....	48
2.3	Synthese von 9,10-( <sup>Me</sup> CAAC) <sub>2</sub> DBA ( <b>103</b> ) und 9,10-( <sup>Cy</sup> CAAC) <sub>2</sub> DBA ( <b>104</b> ) .....	55
2.4	Umsetzung von 9,10-Br <sub>2</sub> ( <sup>Me</sup> CAAC) <sub>2</sub> DBA ( <b>92</b> ) mit Lithium.....	71
2.5	Bestrahlung von 9,10-( <sup>Me</sup> CAAC) <sub>2</sub> DBA ( <b>103</b> ) .....	75
2.6	Umsetzung von 9,10-( <sup>Me</sup> CAAC) <sub>2</sub> DBA ( <b>103</b> ) mit Schwefel.....	80
2.7	Umsetzung von 9,10-( <sup>Cy</sup> CAAC) <sub>2</sub> DBA ( <b>104</b> ) mit Kohlenmonoxid.....	84
2.8	Umsetzung von 9,10-( <sup>Cy</sup> CAAC) <sub>2</sub> DBA ( <b>104</b> ) mit [(MeCN) <sub>3</sub> Cr(CO) <sub>3</sub> ].....	90
2.9	Weitere Themengebiete .....	97
<b>III</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>98</b>
1	Darstellung und Eigenschaften des <sup>Cy</sup> CAAC-stabilisierten 1,4-Diborabenzols ( <b>87</b> ).....	98
2	Synthese und Umsetzungen CAAC-stabilsierter 9,10-Diboraanthracene .....	100

<b>IV</b>	<b>Summary</b> .....	<b>105</b>
1	Synthesis and properties of a CAAC-stabilized 1,4-diborabenzene ( <b>87</b> ).....	105
2	Synthesis and reactivity of CAAC stabilised 9,10-diboraanthracenes.....	107
<b>V</b>	<b>Experimenteller Teil</b> .....	<b>111</b>
1	Allgemeine Verfahren .....	111
1.1	Arbeitsmethoden.....	111
1.2	Analytik.....	111
1.3	Ausgangsverbindungen.....	113
1.4	Synthesen.....	113
<b>VI</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>124</b>
1	Verbindungsverzeichnis.....	124
2	Daten zur Kristallstrukturanalyse.....	127
3	Weitere Themengebiete .....	131
3.1	Versuche zur Darstellung eines Eisen(1)- bzw. Eisen(0)-Dimers .....	131
3.2	Versuche zur Darstellung von Gold-Bor-Verbindungen.....	133
3.3	Versuche zur Darstellung von Azaborinin-Übergangsmetallverbindungen.....	136
3.4	Reaktivitätsstudien am 1,4-( <sup>Me</sup> CAAC) <sub>2</sub> DBB ( <b>60</b> ) bzw. Li <sub>2</sub> [1,4-( <sup>Me</sup> CAAC) <sub>2</sub> DBB] ( <b>91</b> ) gegenüber Übergangsmetallverbindungen.....	141
3.5	Weitere Versuche an Diboraanthracenverbindungen.....	145
<b>VII</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>148</b>
<b>VIII</b>	<b>Danksagung</b> .....	<b>157</b>



# I Einleitung

## 1 Das Benzol und das Konzept der Aromatizität

Im Jahr 1825 wurde erstmals das „*Bi-carburet of hydrogen*“, durch Faraday beschrieben, als eine Verbindung mit öligem und mandelartigem Geruch. Nachfolgende Arbeiten auf diesem Gebiet identifizierten eine Vielzahl ähnlicher Verbindungen, die schließlich zu der Substanzklasse der Aromaten zusammengefasst wurden. Später stellte es sich heraus, dass es sich bei dem von Faraday beschriebenen Stoff um die Stammverbindung der Aromaten, dem Benzol handelte.<sup>[1, 2]</sup>

Von seiner Entdeckung bis zur endgültigen Strukturaufklärung sollten Jahrzehnte vergehen. Eine der wichtigsten Strukturbeschreibungen des Benzols lieferte Kekulé 1865. Er beschreibt es als „*chaîne fermée*“, einen sechsgliedrigen Ring in dem Doppel- und Einfachbindungen alternierend vorliegen. Nachdem Kekulé's Struktur des Benzols für das damalige Verständnis drei isolierte Doppelbindungen enthält und somit die experimentell befundene chemische Gleichwertigkeit der C–H-Einheiten nicht gegeben ist, wurden mehrere alternative Strukturen vorgeschlagen (Abb. 1).<sup>[3-5]</sup>

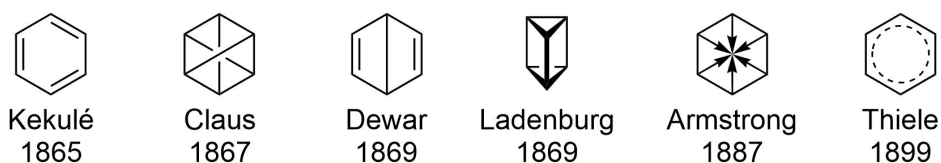


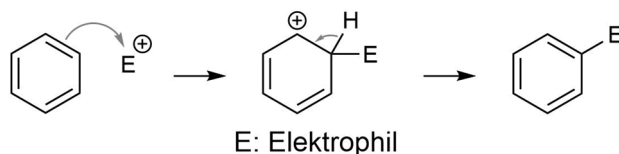
Abb. 1: Einige historische Strukturvorschläge des Benzols.<sup>[3, 5-9]</sup>

Claus schlug eine Struktur vor, in der die Kohlenstoffatome nicht nur mit den benachbarten Atomen verbunden sind, sondern auch durch den Raum mit einem zusätzlichen Kohlenstoffatom. Dewar versuchte das chemische Verhalten gegenüber Oxidationsmitteln in die Struktur einzubeziehen und beschrieb es mit lokalen Doppelbindungen. Ladenburg erklärte das äquivalente Reaktionsverhalten aller C–H-Einheiten durch eine prismatische Struktur. 1872 erweiterte Kekulé seine Hypothese, dass es sich im Benzol nicht um lokalisierte Doppelbindungen handle und brachte so Überlegungen zur Struktur und chemischem Verhalten in Einklang. Armstrong griff das sechsgliedrige Grundgerüst unter dem Aspekt auf, dass die restlichen Valenzen der Kohlenstoffatome, die nicht zum Aufbau des Sechsrings benötigt werden, sich gleichmäßig zu einem gedachten Mittelpunkt innerhalb des Moleküls arrangieren. Thiele beschrieb die elektronische Struktur ebenfalls als über den Ring delokalisiert.<sup>[4-9]</sup>

Eine erste röntgenkristallographische Analyse eines Einkristalls erfolgte 1929 auf Grund des Schmelzpunktes des Benzols (6 °C) am Hexamethylbenzol. Diese bestätigten die erweiterte Kekulé- bzw. Thiele-Hypothese, dass es sich bei dem Benzolmolekül um einen Sechsring mit gleich langen C—C-Abständen (~1.40 Å) handelt.<sup>[5-12]</sup>

Mit voranschreitender Forschung am Benzol und seinen Derivaten wurde offensichtlich, dass sich aromatische Verbindungen deutlich von aliphatischen und olefinischen Verbindungen unterscheiden. Die Charakteristika dieser Substanzklasse wurden in dem Konzept der Aromatizität zusammengefasst. Die Kriterien für Aromatizität erwachsen aus dem chemischen Verhalten, Strukturparametern, energetischen und magnetischen Eigenschaften.<sup>[13]</sup>

Das Kriterium des chemischen Verhaltens besagt, dass der vorherrschende Mechanismus an aromatischen Spezies die elektrophile aromatische Substitution ist (Schema 1).<sup>[13]</sup>



Schema 1: Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution.<sup>[14]</sup>

Im ersten Schritt der elektrophilen aromatischen Substitution erfolgt der Angriff an das Elektrophil und es bildet sich ein kationisches Intermediat. Anschließend wird ein Proton abgespalten und es erfolgt die Rearomatisierung. Allerdings sind an Arylverbindungen auch nukleophile Substitutionen möglich und es ist zum Beispiel bei polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen bekannt, dass sie Additionsreaktionen eingehen.<sup>[14-16]</sup>

Hückels Regel stellt Anforderungen an die Struktur eines aromatischen Moleküls: Ein monocyclisches, planares System einer Anzahl  $m$  trigonal koordinierter Atome, die  $(4n+2)$   $\pi$ -Elektronen umfassen, wird einen aromatischen Charakter an den Tag legen (Abb. 2).<sup>[17]</sup>

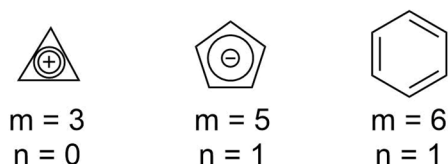


Abb. 2: Beispiele für aromatische Systeme nach Hückel (Cyclopropylkation, Cyclopentadienylanion, Benzol).<sup>[17]</sup>

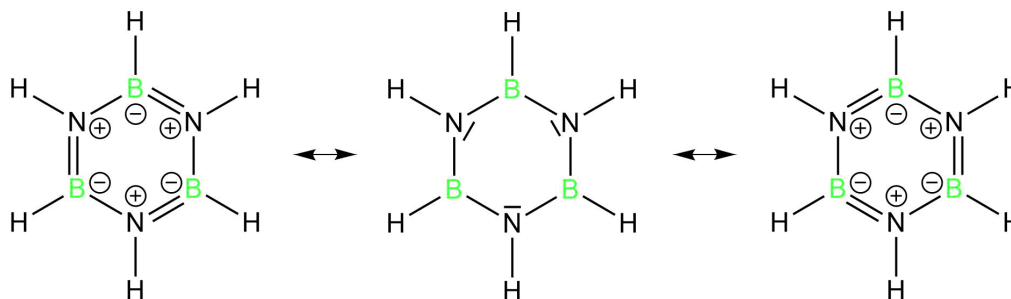
Weiterhin ergibt sich durch die Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen über das gesamte Ringsystem, dass die C—C-Bindungslängen im Bereich zwischen Einfach- bzw. Doppelbindungen (1.54 Å/1.35 Å) liegen.<sup>[14, 18]</sup>

Betrachtet man das Borazin (Schema 2), welches isoelektronisch zu Benzol ist, erfüllt es zwar die Hückel Regel und hat ähnliche physikalische Eigenschaften, aber man geht von einem geringen bis keinem aromatischen Charakter aus (Tabelle 1).<sup>[12]</sup>

Tabelle 1: Ausgewählte physikalische Eigenschaften des Benzols und Borazins.<sup>[12]</sup>

	<i>Benzol</i>	<i>Borazin</i>
<i>Bindungslänge</i> [pm]	C—C: 142	B—N: 144
<i>Siedepunkt</i> [°C]	80	52
<i>Schmelzpunkt</i> [°C]	6	−57
<i>Dichte</i> [g/ml]	0.81	0.81

Die Polarisierung der B—N-Bindung durch den Unterschied der Elektronegativität zwischen Bor (EN: 2.0) und Stickstoff (EN: 3.0) führt zu einer schlechteren Delokalisierung der Elektronendichte innerhalb des Moleküls (Schema 2).<sup>[19, 20]</sup>



Schema 2: Mesomere Grenzformeln des Borazins.<sup>[19, 20]</sup>

Noch deutlicher zeigt sich das unterschiedliche Ausmaß der Verteilung der Elektronendichte im Vergleich der Chrom-Halbsandwichkomplexe des Benzols bzw. Borazins (Abb. 3).<sup>[19, 21]</sup>

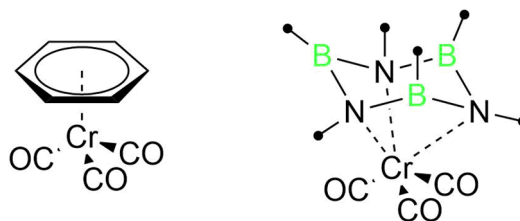


Abb. 3: Chrom-Halbsandwichkomplexe des Benzols und des Methylborazins.<sup>[19, 21]</sup>

Im Falle des Benzols bildet sich eine hexahapto-Koordination aus und die planare Struktur des Liganden bleibt erhalten (Cr—C: 2.23 Å). Im Gegensatz hierzu erfolgt die Koordination des Borazins an Chrom ausschließlich über die Stickstoffatome und der Ligand bildet eine sesselförmige Struktur aus (Cr—B: 2.31 Å; Cr—N: 2.22 Å).<sup>[19]</sup>

Zusätzlich sind am freiem Borazin, im Gegensatz zum Benzol, Additionsreaktionen möglich.<sup>[22]</sup>

Aromatische Systeme werden oft als besonders stabil beschrieben, beispielsweise beträgt die Hydrierungsenergie von Benzol  $-208$  kJ/mol. Bei der Hydrierung von drei Äquivalenten Cyclohexen werden aber  $360$  kJ/mol Energie frei. Die Differenz von etwa  $150$  kJ/mol wird als aromatische Stabilisierungsenergie (ASE) bezeichnet. Allerdings ist die Stabilisierungsenergie bei der Betrachtung der Reaktionsenthalpien stark von den gewählten Ausgangsverbindungen abhängig. Erfolgt die Beschreibung des ASE in einer isodesmotischen Gleichung, bei der die Bildung von Benzol aus je drei Äquivalenten Ethen und Ethan erfolgt, beträgt diese etwa  $270$  kJ/mol. Bessere Ergebnisse als die isodesmotische Betrachtung liefern homodesmotische Reaktionen. Geht man bei der Bildung von Benzol (und drei Ethenmolekülen) von drei Äquivalenten *trans*-Butadien aus, liegt der Wert der ASE bei circa  $90$  kJ/mol. Bei all diesen einfachen Berechnungen werden aber z. B. Energiebeiträge aus Ringspannungseffekten vernachlässigt. Es handelt sich somit bei der ASE um keine Observable.<sup>[13, 14, 23]</sup>

Betrachtet man  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aromatischer Verbindungen, fällt die Tieffeldverschiebung der entsprechenden Signale auf. Die Resonanz der Protonen des Benzols liegt bei  $\delta = 7.15$  ppm, das Signal der Ethenprotonen bei  $\delta = 5.25$  ppm. Der Unterschied in der chemischen Verschiebung zwischen aromatischen und olefinischen Protonen lässt sich durch das Auftreten eines Ringstroms erklären (Abb. 4).<sup>[13]</sup>

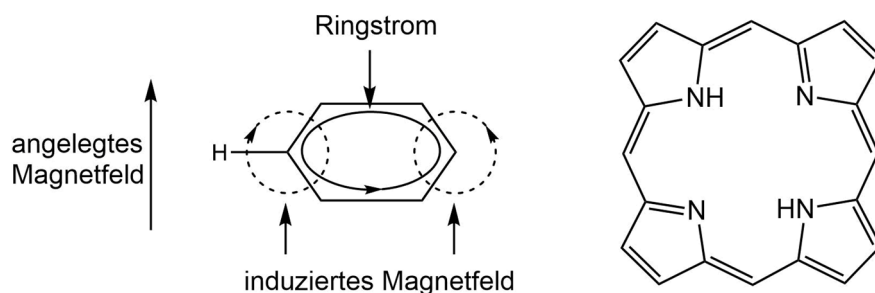


Abb. 4: Links, Ringstrommodell am Beispiel des Benzols; rechts, Porphyrin.<sup>[14, 24]</sup>

Wird an ein System von delokalisierten Elektronen ein äußeres Magnetfeld angelegt, bildet sich innerhalb des delokalisierten Systems, zum Beispiel innerhalb eines Benzolmoleküls, ein Ringstrom aus, der wiederum ein eigenes Magnetfeld induziert. Außerhalb des Rings ist das induzierte Feld dem angelegten Feld gleichgerichtet.<sup>[14]</sup>



Auf die Protonen außerhalb eines aromatischen Systems wirkt durch diesen Umstand ein stärkeres Magnetfeld und entsprechend eine stärkere Entschirmung. Innerhalb eines aromatischen Systems schlägt dieser Effekt ins Gegenteil um. Das induzierte Feld ist dem angelegten Magnetfeld entgegengesetzt ausgerichtet und die entsprechenden Protonen erfahren eine verstärkte Abschirmung. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Porphyrins verdeutlicht die Ent- bzw. Abschirmung durch die induzierten Ringströme. Die Protonen der *meso*-ständigen Kohlenstoffe und der Pyrrolringe zeigen stark entschirmte Signale bei  $\delta = 10.4$  und  $9.5$  ppm während die stickstoffgebundenen Protonen eine chemische Verschiebung von  $\delta = -4$  ppm zeigen.<sup>[14, 24-26]</sup>

Die NMR-spektroskopische Untersuchung der korrespondierenden Lithiumverbindung eines Aromaten erlaubt ebenfalls eine Quantifizierung der Aromatizität. Da das Lithiumkation in der Regel oberhalb des  $\pi$ -Systems koordiniert wird, erfährt es durch den induzierten Ringstrom eine Abschirmung. Diese wiederum kann durch die chemische Verschiebung in  $^7\text{Li}$ -NMR-Experimenten quantifiziert werden (Tabelle 2). Nachteil dieser Methode ist, dass der synthetische Zugang zu den gewünschten Lithiumspezies nicht immer möglich ist und dass das Lithiumkation  $2 \text{ \AA}$  oder mehr von dem koordinierten System entfernt ist, wodurch der Einfluss des Ringstroms eher klein ist.<sup>[27]</sup>

Tabelle 2: Chemische Verschiebung verschiedener Organolithiumverbindungen.<sup>[13, 27, 28]</sup>

	<i>MeLi</i>	<i>PhLi</i>	<i>BnLi</i>	<i>CpLi</i>	<i>Cp<sub>2</sub>Li</i>
$\delta(^7\text{Li})$ [ppm]	1.2	1	-0.1	-8.6	-13.1

Die Ent- bzw. Abschirmung eines Lithiumkations kann auch quantenchemisch berechnet werden. Die erhaltenen Werte, die „*Nucleus Independent Chemical Shifts*“ (NICSs) geben das Maß an Aromatizität an einem gewählten Ort wieder. Die NICS-Werte orientieren sich entsprechend der Befunde aus NMR-Messungen. Negative Werte entsprechen aromatischen Systemen während positive für antiaromatische Verbindungen stehen (Tabelle 3). Der Vorteil dieser theoretischen Betrachtung ist, dass ein *ghostatom* an beliebigen Stellen eines zu untersuchenden Moleküls eingeführt werden kann. Die Berechnung läuft unabhängig von Referenzen, Inkrementtabellen oder Kalibrierungen ab und stimmt im Allgemeinen gut mit anderen Aromatizitätskriterien überein. Die erhaltenen Werte sind nur wenig von der Ringgröße des Aromaten abhängig, womit es möglich ist, auch große aromatische Systeme quantitativ zu erfassen.<sup>[27, 29]</sup>

Tabelle 3: Ausgewählte NICS-Werte auf B3LYP/6-31+G\* Niveau.<sup>[29]</sup>

	<i>Cyclohexan</i>	<i>Benzol</i>	<i>Naphthalin</i>	<i>Anthracen</i>
<i>NICS</i>	-2.2	-9.7	-9.9	Innere Ringeinheit -13.3, äußere Ringeinheiten -8.2

Aus dem Vorhandensein eines delokalisierten  $\pi$ -Systems geht eine weitere magnetische Eigenschaft hervor. Aromatische Verbindungen zeigen eine Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität. Liegt die Molekülebene des Benzols in der XY-Ebene, ist diese in z-Richtung erhöht. Die direkte Messung der Anisotropie ist nur von einer kristallinen Probe möglich und technisch aufwendig. Die magnetische Suszeptibilität ist leichter zu messen, aber einen direkten Zusammenhang zwischen Suszeptibilität und Anisotropie herzustellen ist ebenfalls schwierig. In Flüssigkeiten ergibt sich die molare magnetischen Suszeptibilität  $\chi_M$  aus der Summe der Beiträge der einzelnen Raumrichtungen (Gl. 1).<sup>[30]</sup>

$$\chi_M = \frac{1}{3} (\chi_x + \chi_y + \chi_z) \quad \text{Gl. 1}$$

Da die Komponente senkrecht zu dem aromatischen System vergrößert ist, ergibt sich folglich eine Erhöhung des Gesamtbetrags von  $\chi_M$  (Gl. 2), im Vergleich zu dem berechneten Betrag  $\chi_{M'}$  des gleichen Systems ohne Delokalisierung.<sup>[30]</sup>

$$\Delta_\chi \gg 0, \text{ mit } \Delta_\chi = \chi_z - \frac{1}{2} (\chi_x + \chi_y) \quad \text{Gl. 2}$$

Diese Erhöhung  $\Lambda$ , von  $\chi_M$  kann als Maß des aromatischen Charakters betrachtet werden.<sup>[30]</sup>

$$\Lambda = \chi_M - \chi_{M'} \quad \text{Gl. 3}$$

Verbindungen mit aromatischen System zeigen für  $\Lambda$  Werte größer null, nicht- oder antiaromatische Verbindungen Werte von etwa null (Tabelle 4).<sup>[30]</sup>

Tabelle 4: Erhöhung  $\Lambda$  ausgewählter Verbindungen. Werte von  $\Lambda$ ,  $\chi_M$  und  $\chi_{M'}$  in  $-10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ .<sup>[30]</sup>

	$\chi_M$	$\chi_{M'}$	$\Lambda$
<i>Cyclohexen</i>	57.5	58.3	-0.8
<i>Benzol</i>	54.8	41.1	13.7
<i>Naphthalin</i>	91.9	61.4	30.5
<i>Anthracen</i>	130.3	81.7	48.6

## 2 Heteroaromatische Verbindungen des Bors

Betrachtet man die Kohlenstoffatome aromatischer Verbindungen, sind sie  $sp^2$ -hybridisiert, also trigonal koordiniert und besitzen ein unhybridisiertes p-Orbital. Dies führt zu der Überlegung, ob auch andere Atome mit ähnlichen Eigenschaften geeignet sind, delokalisierte  $\pi$ -Systeme aufzubauen. Denkbare Heteroatome sind u. a. B, N, O, S. Ersetzt man eine C–H-Einheit des Benzols beispielsweise durch ein Stickstoffatom, erhält man das Pyridinmolekül (Abb. 5).<sup>[14]</sup>

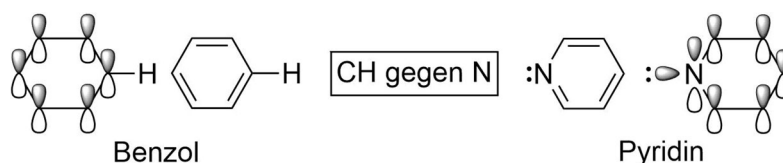


Abb. 5: Der Austausch einer C–H-Einheit des Benzols gegen eine Stickstoffeinheit.<sup>[14]</sup>

Das freie Elektronenpaar des Stickstoffs befindet sich außerhalb des Sechsrings und beteiligt sich nicht an dem  $\pi$ -System. Pyridin hat sechs delokalisierte  $\pi$ -Elektronen und die chemische Verschiebung der Protonen spricht mit  $\delta = 8.6, 7.7, 7.3$  ppm für den aromatischen Charakter der Verbindung. Es ist möglich, mehrere C–H-Einheiten gegen Stickstoffatome auszutauschen. Sechsgliedrige sauerstoffhaltige aromatische Verbindungen sind seltener. Sie treten in ionischer Form (Pyryliumion) oder zwitterionischer Form auf (Pyron) auf.<sup>[14, 31-35]</sup>

Nichtionische, aromatische Systeme der Gruppe 16 sind für Derivate des Cyclopentadienylanions bekannt. Die einfachsten Vertreter der fünfgliedrigen Heteroaromaten sind das Furan, Thiophen und Pyrrol (Abb. 6). Sie besitzen ebenfalls ein  $\pi$ -Elektronensextett, diesmal allerdings ist ein freies Elektronenpaar des Heteroatoms an dem aromatischen System beteiligt.<sup>[14]</sup>

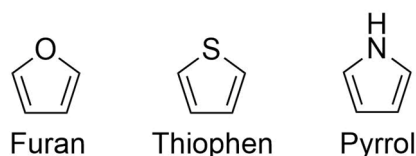


Abb. 6: Beispiele fünfgliedriger Heteroaromaten.<sup>[14]</sup>

Die Reaktivität der Heteroaromaten weicht von der des Benzols ab. Das Einbringen eines elektronegativeren Stickstoffatoms stabilisiert die Grenzorbitale des Pyridins im Vergleich zu Benzol. Dieser Umstand erschwert die elektrophile Substitution, erleichtert aber die Reaktion mit einem Nukleophil.<sup>[14]</sup>

Die Teilnahme des freien Elektronenpaares am  $\pi$ -System der fünfgliedrigen Heteroaromaten erhöht die Elektronendichte innerhalb des  $\pi$ -Systems und erleichtert die Umsetzung mit einem Elektrophil. Die Reaktivität nimmt von Pyrrol, über Furan zu Thiophen hin ab. Die mäßige Reaktivität des Thiophens ist dem schlechteren Überlapp des 3p-Orbitals des Schwefels mit den 2p-Orbitalen der Kohlenstoffatome geschuldet.<sup>[14]</sup>

Der Austausch einer C—H-Einheit des Cyclopentadiens gegen eine B—H-Einheit liefert die Substanzklasse der Borole. Diese sind nach Hückel mit vier delokalisierten  $\pi$ -Elektronen antiaromatisch.<sup>[36]</sup>

Aromatische Verbindungen des Bors werden anhand der Substituenten des Bors klassifiziert. Aus dem Borabenzol (**I**) leiten sich die anionischen Boratabenzole (**II**) mit kovalent gebundenem Rest und die basenstabilisierten Borabenzole (**III**) ab (Abb. 7).<sup>[37]</sup>

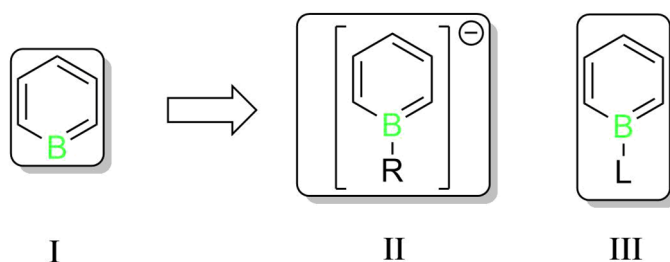


Abb. 7: Allgemeine Strukturen der Bora- bzw. Boratabenzole.<sup>[37]</sup>

Die Isolierung der Stammverbindung **I** ist bisher nicht gelungen. Theoretische Arbeiten von Raabe *et al.* erklären das hochreaktive Verhalten des ungestabilisierten Borabenzols (**I**) durch ein energetisch tief liegendes borzentriertes  $\sigma^*$ -Orbital (Abb. 8).<sup>[37, 38]</sup>

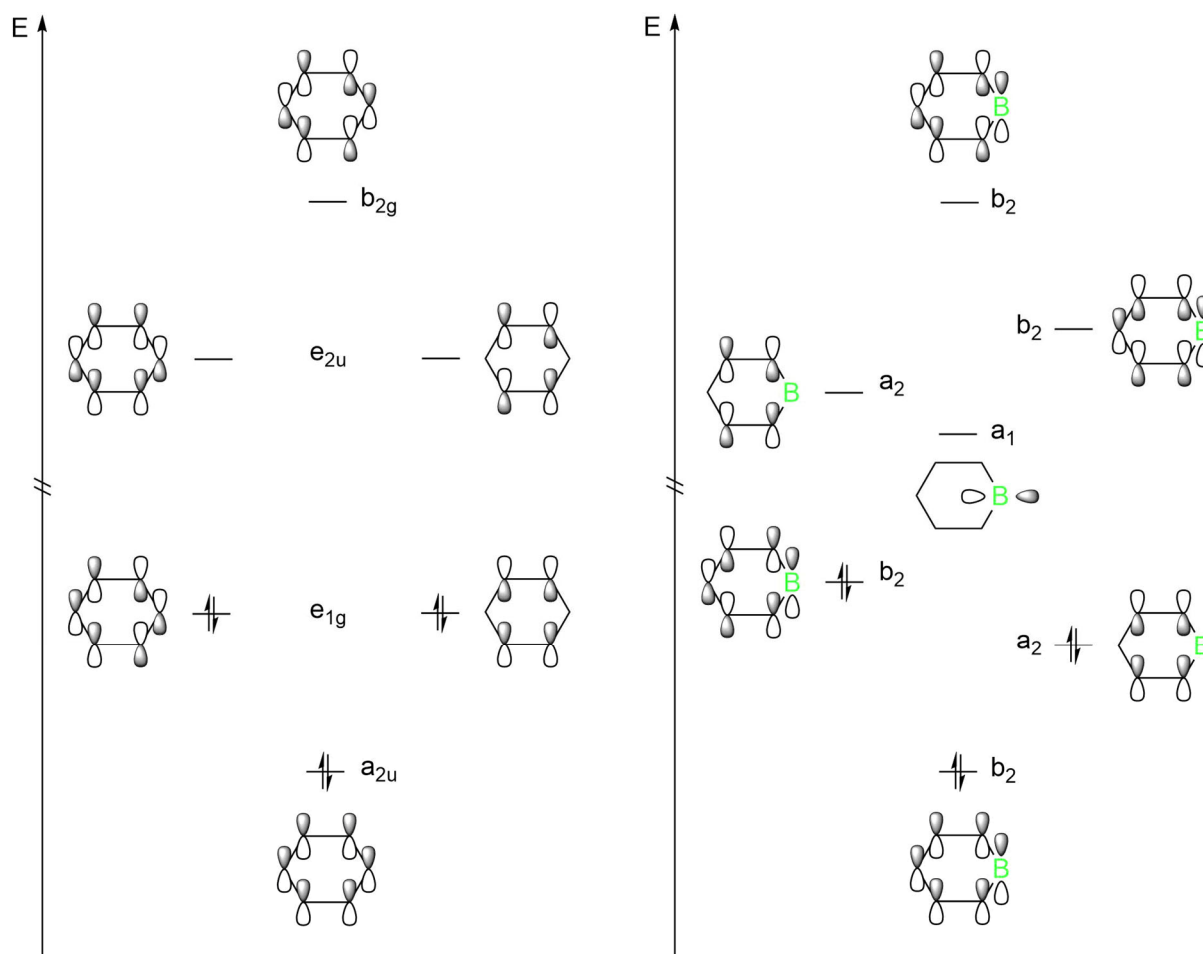
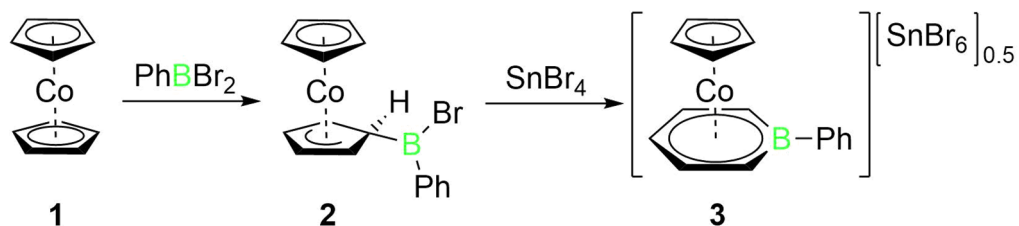


Abb. 8: MO-Diagramme des Benzols (links) und des Borabenzols (I) (rechts).<sup>[37, 38]</sup>

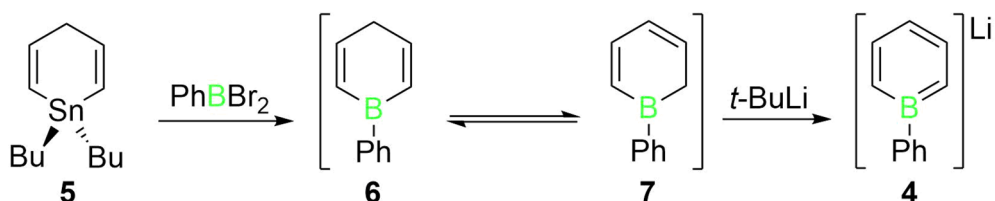
Die Stabilisierung des Boratabenzols erfolgt entweder durch anionische X-Typ Liganden (II) oder durch neutrale L-Typ Liganden (III). Einen Hinweis auf die Bildung des Borabenzols (I) lieferte bisher nur die Isolierung des  $N_2$ -Addukts in einer Stickstoffmatrix, nach einer Thermolysereaktion.<sup>[37, 39]</sup>

Die Forschung auf dem Gebiet der Borabenzole basiert auf Arbeiten von Herberich *et al.* aus dem Jahr 1970. Die Umsetzung von Cobaltocen **1** mit Dibrom(phenyl)boran lieferte das Cyclopentadienylboran **2**. Nach anschließender Halogenabstraktion inseriert das Boratom in den Cp-Ring und es bildet sich das metallkoordinierte Boratabenzol **3** (Schema 3).<sup>[40]</sup>



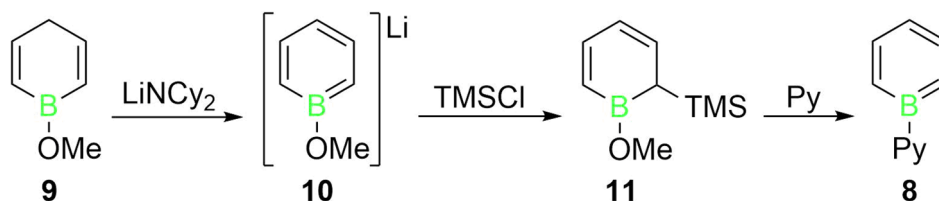
Schema 3: Darstellung des ersten Boratabenzols am Übergangsmetall **3**.<sup>[40]</sup>

Kurz danach gelang Ashe *et al.* die erste metallfreie Synthese eines Boratabenzols **4**. Ein Zinn-Bor-Austausch an **5** lieferte 1-Phenylboracyclohexadien (**6**), welches in einem zweiten Schritt mit *tert*-Butyllithium zum Phenylboratabenzol (**4**) deprotoniert wurde. Die Isomerisierung des Boracyclohexadiens **6** zu **7** kann sowohl thermisch als auch baseninduziert stattfinden (Schema 4).<sup>[41, 42]</sup>



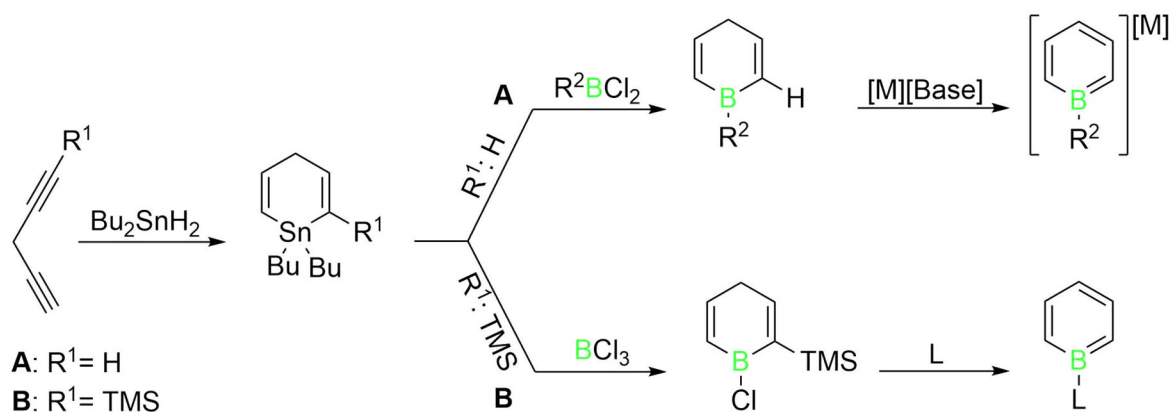
Schema 4: Darstellung des ersten metallfreien Boratabenzols **4**.<sup>[41, 42]</sup>

Im Jahr 1985 war es Schmid und Mitarbeitern möglich, das erste neutrale, basenstabilisierte Borabenzol **8** darzustellen. Methoxyboracyclohexadien (**9**) wird zur Bildung des Boratabenzols **10** deprotoniert und anschließend silyliert. **11** liefert in einer Eliminierungsreaktion in Anwesenheit einer Lewis-Base das Borabenzol **8** (Schema 5).<sup>[43]</sup>



Schema 5: Darstellung des ersten basenstabilisierten Borabenzols **8**.<sup>[43]</sup>

Die Boracyclohexadiene haben sich als Schlüsselspezies für die Synthesen von borhaltigen Aromaten bewiesen. Ihre Darstellung erfolgt in einer Ringschlussreaktion eines Pentadiins mit Dibutylstannan. In einer anschließenden Transmetallierungsreaktion wird das gewünschte Bortrihalogenid in den Cyclus eingebracht. Zur Darstellung von Boratabenzolen wird ein in  $\alpha$ -Position unsubstituiertes Boracyclohexadien deprotoniert (Schema 6, **A**). Im Falle von Borabenzolen wird TMS-substituiertes Pentadiin zur Darstellung des Boracyclohexadiens genutzt und die Aromatisierung erfolgt durch eine Halogensilaneliminierung in Gegenwart einer Lewis-Base (Schema 6, **B**).<sup>[37, 44]</sup>


 Schema 6: Allgemeine Syntheserouten **A** und **B** für Boratabenzole bzw. Borabenzole.<sup>[37, 44]</sup>

Die möglichen Reste für  $R^2$ , die Substituenten am Rückgrat  $R^3$ , Metallkationen  $M^+$  und Lewis-Basen zur Stabilisierung des Borzentrums  $LB$ , sind in Tabelle 5 wiedergegeben.<sup>[42-59]</sup>

 Tabelle 5: Substitutionsmuster an Borata- und Borabenzolen aus Schema 6 **A** und **B**.<sup>[42-59]</sup>

	<b>A</b>	<b>B</b>
$R^2$	Alkyl, Aryl, Amin	–
$M$	Li, Na, K	–
$R^3$	Alkyl, Silyl	Alkyl, Silyl
$L$	–	Heteroaromat, NHC, Phosphan, Phosphoran, Amin
$X$	–	Cl, OMe

Die Reaktivität dieser boraromatischen Verbindungen ist vorwiegend geprägt von Untersuchungen bezüglich der Umwandlung der Borata- in die Borabenzolspezies und des Austausch- und Aktivierungspotentials der exocyclischen  $B-R/B-L$ -Bindung. Darüber hinaus können sie als Diene in Cycloadditionsreaktionen genutzt werden.<sup>[37, 43, 60-62]</sup>

Die Umsetzung von Boratabenzolen mit Elektrophilen liefert nicht nur die Möglichkeit hauptgruppenelementsubstituierte Derivate darzustellen, sondern zusätzlich auch diese in einer Salzmetathese in die Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls einzubringen (Abb. 9).<sup>[44, 48, 50, 52, 53, 58, 59, 63-70]</sup>

21 44.956 <b>Sc</b> SCANDIUM	22 47.867 <b>Ti</b> TITAN	23 50.942 <b>V</b> VANADIUM	24 51.996 <b>Cr</b> CHROM	25 54.938 <b>Mn</b> MANGAN	26 55.845 <b>Fe</b> EISEN	27 58.933 <b>Co</b> KOBALT	28 58.693 <b>Ni</b> NICKEL	29 63.546 <b>Cu</b> KUPFER	30 65.38 <b>Zn</b> ZINK					
39 88.906 <b>Y</b> YTRIIUM	40 91.224 <b>Zr</b> ZIRKON	41 92.906 <b>Nb</b> NIÖB	42 95.95 <b>Mo</b> MOLYBDÄN	43 (98) <b>Tc</b> TECHNETIUM	44 101.07 <b>Ru</b> RUTHENIUM	45 102.91 <b>Rh</b> RHODIUM	46 106.42 <b>Pd</b> PALLADIUM	47 107.87 <b>Ag</b> SILBER	48 112.41 <b>Cd</b> KADMIUM					
57-71 <b>La-Lu</b> Lanthanoiden	72 178.49 <b>Hf</b> HAFNIUM	73 180.95 <b>Ta</b> TANTAL	74 183.84 <b>W</b> WOLFRAM	75 186.21 <b>Re</b> RHENIUM	76 190.23 <b>Os</b> OSMIUM	77 192.22 <b>Ir</b> IRIDIUM	78 195.08 <b>Pt</b> PLATIN	79 196.97 <b>Au</b> GOLD	80 200.59 <b>Hg</b> QUECKSILBER					
57 138.91 <b>La</b> LANTHAN	58 140.12 <b>Ce</b> CER	59 140.91 <b>Pr</b> PRASEODYM	60 144.24 <b>Nd</b> NEODYM	61 (145) <b>Pm</b> PROMETHIUM	62 150.36 <b>Sm</b> SAMARIUM	63 151.96 <b>Eu</b> EUROPIUM	64 157.25 <b>Gd</b> GADOLINIUM	65 158.93 <b>Tb</b> TERBIUM	66 162.50 <b>Dy</b> DYSPROSIUM	67 164.93 <b>Ho</b> HOLMIUM	68 167.26 <b>Er</b> ERBIUM	69 168.93 <b>Tm</b> THULIUM	70 173.05 <b>Yb</b> YTTERIUM	71 174.97 <b>Lu</b> LUTETIUM

Abb. 9: Grau unterlegt, Übergangsmetalle, die stabile Verbindungen mit Boratabenzolen bilden.<sup>[44, 48, 52, 53, 58, 59, 63-70]</sup>

Beispiele für Übergangsmetallverbindungen der neutralen Borabenzole sind erheblich weniger bekannt. Geeignete Vorstufen sind die Gruppe 6 Verbindungen der Form  $[(\text{MeCN})_3\text{M}(\text{CO})_3]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ). Diese bilden, analog zum Benzol, durch Austausch der Acetonitrilliganden stabile Halbsandwichkomplexe.<sup>[55]</sup>

Bei der Betrachtung der Bindungsverhältnisse innerhalb der Borabenzolkomplexe liegt der Vergleich mit dem isosteren Benzol bzw. dem isoelektronischen Cp-Liganden nahe (Abb. 10). Das Einbringen der elektropositiveren Borinheit hebt alle Molekülorbitale mit Borbeitilgung ( $a'$ ) energetisch an und die Symmetrierniedrigung hebt die Entartung der  $e_1$  bzw.  $e_2$  Zustände auf. Quantenchemische Berechnungen zeigen, dass die Absenkung der  $e_2$  ( $\pi_4, \pi_5$ ) Orbitale verglichen zum Cp-Liganden eine bessere Überlappung zu den Metall 3d-Orbitalen ermöglicht und die  $d_{\text{Metall}}-e_2$ -Wechselwirkung stärker bindenden Charakter hat. Die  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften des Borabenzols sind daher besser als die des Cp-Liganden. Darüber hinaus findet noch eine  $\pi$ -Donor-Wechselwirkung aus dem aromatischen System des Cp-Liganden, respektive des Borabenzols, zum Metallzentrum statt, während es sich im Falle des Benzols um einen reinen  $\pi$ -Akzeptor Liganden handelt.<sup>[63, 71, 72]</sup>



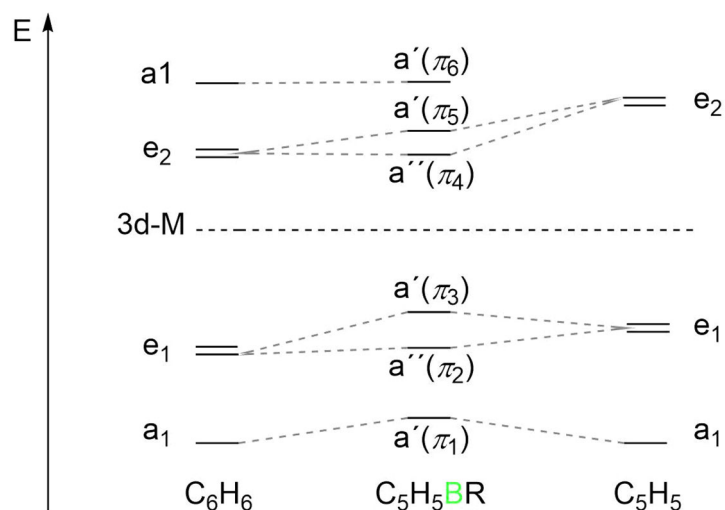
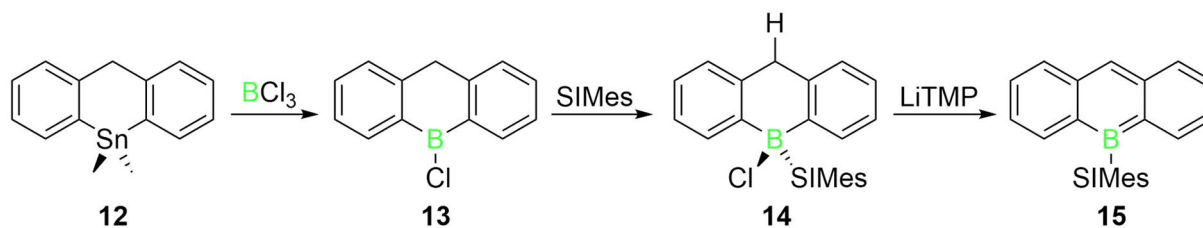


Abb. 10: Qualitative  $\pi$ -MO des  $C_5H_5BR$ , im Vergleich mit  $C_6H_6$  und  $C_5H_5$ .<sup>[63, 71, 72]</sup>

Die Komplexverbindungen der Borabenzole gehen unter anderem nukleophile Substitutionen am Boratom ein. Es können vorrangig Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffnukleophile zur Reaktion gebracht werden. Darüber hinaus kann das Kohlenstoffrückgrat elektrophile aromatische Substitutionen eingehen. Ähnlich wie bei dem Cp-Liganden können Friedel-Crafts Acylierungen und Aminierungen durchgeführt werden.<sup>[44]</sup>

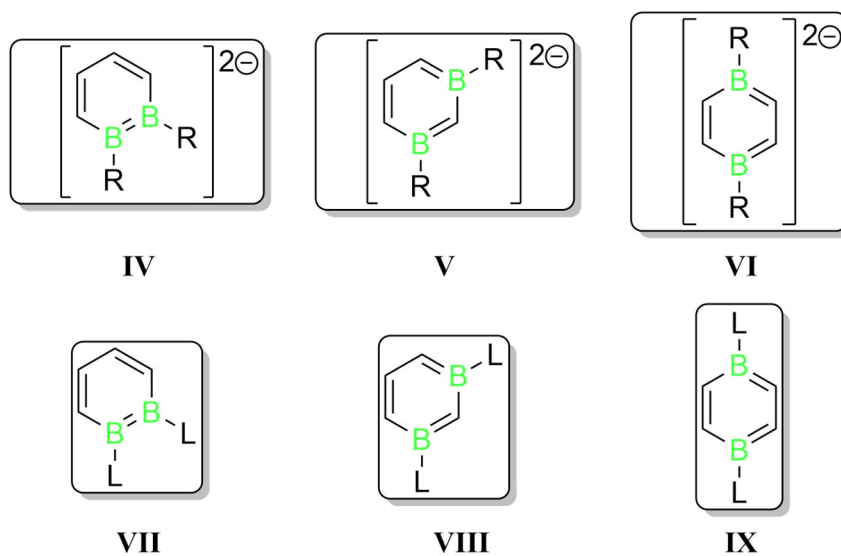
Es besteht ebenfalls die Möglichkeit, Boreinheiten in polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) zu integrieren. Die Darstellung eines basenstabilisierten Boranaphthalins ist seit Mitte der 1980er Jahre bekannt, während es erste massenspektroskopische Hinweise auf die Synthese eines 9-Boraanthracens bereits 1970 gab. Ein erstes nasschemisch handhabbares Beispiel folgte bereits ein Jahr später durch die Deprotonierung des 9-Phenyl-9,10-dihydro-9-borataanthracens.<sup>[43, 73, 74]</sup>

Neutrale basenstabilisierte Boraanthracene wurden von Piers und Mitarbeitern 2009 synthetisiert. Die Metathesereaktion des cyclischen Stannans **12** liefert den Bor-Heterocyclus **13**. Das Borzentrum wird nachfolgend mit einem NHC basenstabilisiert (**14**) und um das boraromatische System **15** zu erhalten, wird das borgebundene Halogen abstrahiert bzw. das Ringsystem deprotoniert (Schema 7). Die Darstellung ist auch mit einem Perfluorophenylsubstituenten in 10-Position möglich und in einer Reaktion mit Sauerstoff erfolgt die Koordination von Disauerstoff über die 9,10-Position. Der Gruppe um Piers ist es zusätzlich gelungen, diese Synthesestrategie auf Boranaphthacene und -pentacene auszuweiten.<sup>[75, 76]</sup>


 Schema 7: Darstellung des ersten basenstabilisierten Boraanthracens **15**.<sup>[75]</sup>

### 3 Zweifach borsubstituierte Derivate des Benzols

So weitreichend die Chemie der Bora(ta)benzole untersucht ist, so wenig ist über die des zweifach borsubstituierten Benzols bekannt. Es wird ebenfalls zwischen den anionischen Diboratabenzolen und den basenstabilisierten, neutralen Diborabenzolen unterschieden. Für die beiden Spezies sind je drei Isomere (Abb. 11 **IV–IX**) denkbar.<sup>[77-81]</sup>


 Abb. 11: Mögliche Isomere des Diborata- bzw. Diborabenzols.<sup>[77-81]</sup>

Die Isolierung von „freiem“ Diborabenzol ( $B_2C_4H_4$ ) war bisher noch nicht möglich. Arbeiten von Raabe *et al.* zeigen, dass die elektronischen Eigenschaften denen des Borabenzols ähnelt (Abb. 12). Es besitzt drei  $\pi$ -Elektronenpaare. Ein energetisch tiefliegendes, borzentriertes LUMO dominiert das chemische Verhalten und zeichnet sie als Lewis-Säuren aus. Diesen quantenchemischen Berechnungen kann zusätzlich entnommen werden, dass die Stabilität von 1,2-, über das 1,4- hin zum 1,3-Isomer zunimmt.<sup>[82]</sup>

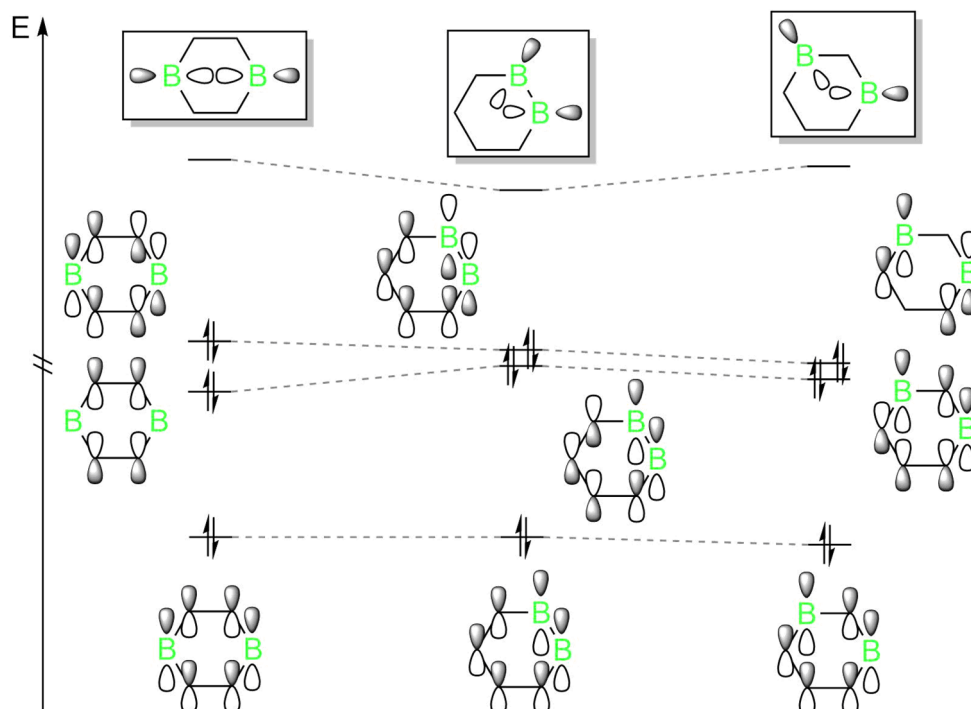
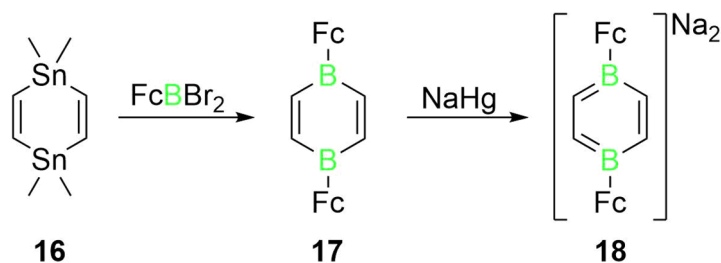


Abb. 12: MO-Diagramm des 1,4-(links), 1,2-(Mitte) und 1,3-Diborabenzols (rechts).<sup>[82]</sup>

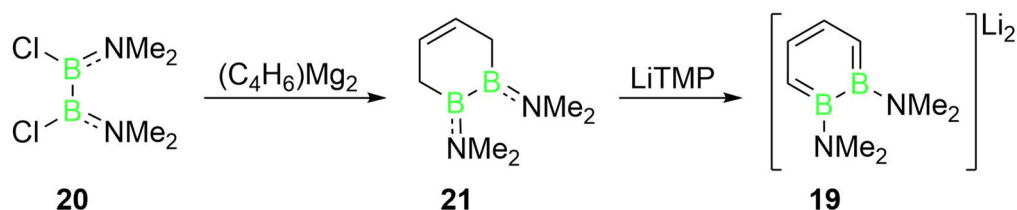
Auch im Falle der Diboratabenzole leistete die Gruppe um Herberich Pionierarbeit. Im ersten Schritt erfolgte 1978 die Darstellung eines 1,4-Distanna-2,5-cyclohexadiens **16**. Nachfolgend wurde die Idee der Transmetallierung erneut aufgegriffen und auf diese Weise das entsprechende 1,4-Diboracyclohexadien **17** dargestellt. Dies war bis *dato* nur durch Cokondensation in speziellen Öfen möglich. Die Umsetzung von **16** gelang ausschließlich mit den Dibromferrocenylboran. Das Diborahexadien **17** kann unter reduktiven Bedingungen zum Diboratabenzol **18** umgewandelt werden (Schema 8). Das Diboratabenzol **18** kann in einer Salzmetathese an Nickel koordiniert werden und bildet einen heteroleptischen Halbsandwichkomplex.<sup>[80, 83, 84]</sup>



Schema 8: Darstellung des 1,4-Diboratabenzols **18** nach Herberich *et al.*<sup>[80]</sup>

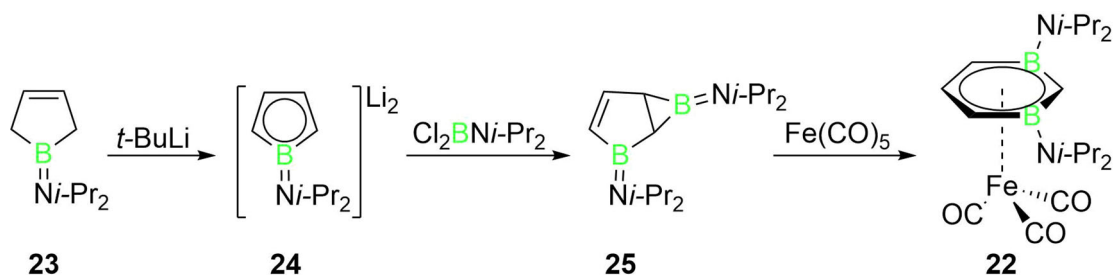
Im Jahr 1986 glückte die Darstellung des 1,2-Diboratabenzols **19**. Ausgangspunkt war das Diboran(4) **20**, das in einer doppelten Grignard-Reaktion zu einem 1,2-Diboracyclohexen **21** umgesetzt wurde. Die Aromatisierung erfolgte durch die Deprotonierung mit LiTMP (Schema 9).<sup>[79]</sup>

Die Reaktionen von **19** mit Übergangsmetallhalogeniden zu Sandwichkomplexen, ist für  $[\eta^6-(C_6Me_6)RuCl_2]_2$  erfolgreich und liefert für  $[\eta^4-(1,5-COD)RhCl]_2$  sogar eine Tripeldeckerstruktur.<sup>[79]</sup>



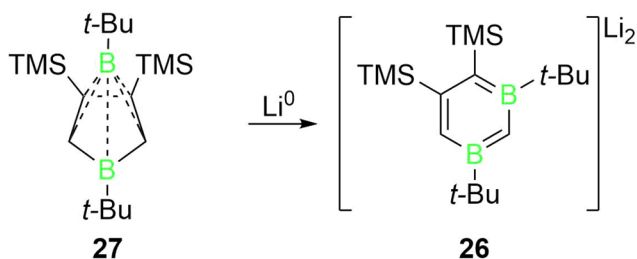
Schema 9: Darstellung des 1,2-Diboratabenzols **19** nach Herberich *et al.*<sup>[79]</sup>

Das erste 1,3-Diboratabenzol **22** wurde im selben Jahr in der Koordinationssphäre des Eisens dargestellt. Im ersten Schritt wird der Boracyclus **23** deprotoniert. Das Dianion **24** liefert in einer Umsetzung mit Dichloro(diisopropylamino)boran den Boriranbicyclus **25**. Die Koordination von **25** an das  $[Fe(CO)_3]$ -Fragment macht die symmetrieverbotene Umlagerung zum 1,3-Diboratabenzol **22** möglich (Schema 10).<sup>[77, 85, 86]</sup>



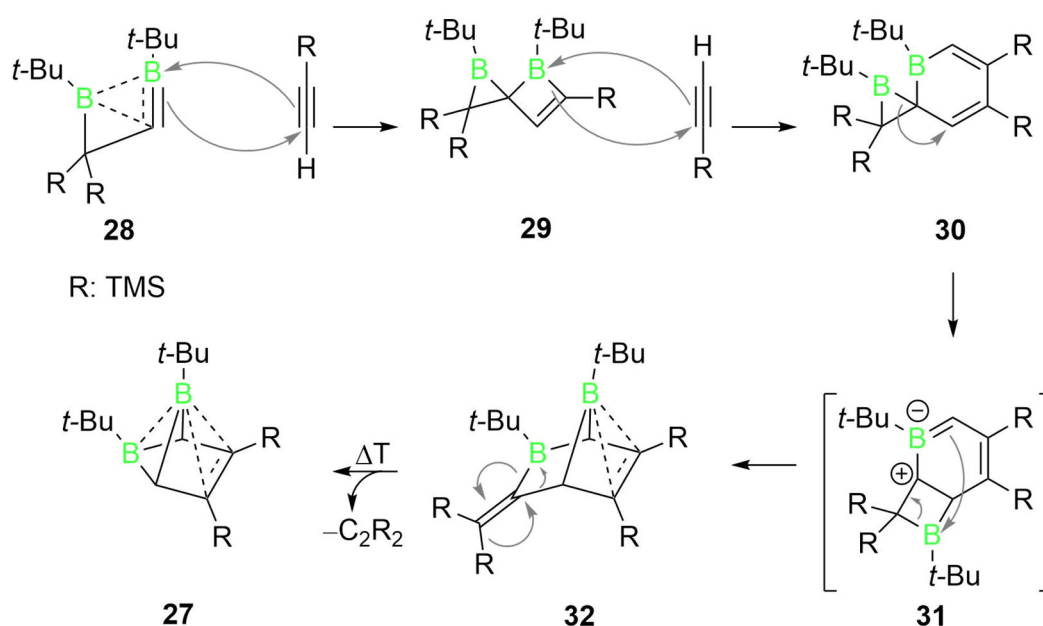
Schema 10: Darstellung des 1,3-Diboratabenzol-Eisenkomplexes **22**.<sup>[77, 85, 86]</sup>

Der synthetische Zugang zum übergangsmetallfreien 1,3-Diboratabenzol **26** gelang 1994 der Arbeitsgruppe um Berndt, durch eine andere Synthesestrategie. **26** wird bei der Reduktion eines Tetracarbahexaborans **27** in einer Ringinsertionsreaktion gebildet (Schema 11).<sup>[81]</sup>



Schema 11: Darstellung des 1,3-Diboratabenzols **26** nach Berndt.<sup>[81]</sup>

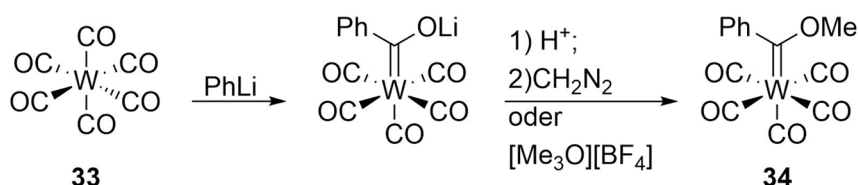
Das Carboran **27** selbst wird aus einer Reihe von Umlagerungen gebildet (Schema 12). Das Borandiylboriran **28** reagiert mit einem ersten Äquivalent TMS-Acetylen in einer Cycloaddition zu der [2,3]-Spiroverbindung **29**. Anschließend erfolgt eine zweite Cycloaddition mit TMS-Acetylen unter Ringexpansion zu **30**. Beide Spiroverbindungen **29** und **30** sind NMR-spektroskopisch nachgewiesen. In einer sigmatropen Umlagerung entsteht das kondensierte Ringsystem **31** und in einem intramolekularen elektrophilen Angriff auf das exocyclische Boratom wird der Bicyclus **32** ausgebildet. Die zwitterionische Spezies **31** ist ein postulierter Übergangszustand. Das Boririn **32** ist röntgenkristallographisch nachgewiesen worden. Unter thermischer Belastung (140 °C) erfolgt die Eliminierung von Bis-TMS-Acetylen und es bildet sich das Carboran **27**.<sup>[81]</sup>



Schema 12: Mechanismus zur Darstellung des Carborans **27**.<sup>[81]</sup>

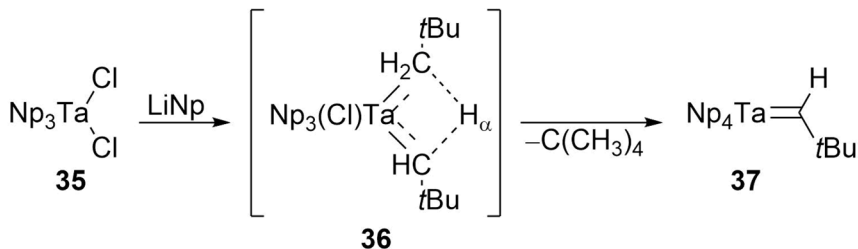
## 4 Carbene und ihre synthetische Anwendung

Carbene sind ungeladene Verbindungen in denen ein zweibindiges Kohlenstoffatom nur sechs Valenzelektronen besitzt. Zur Isolierung dieser hochreaktiven Verbindungen bedarf es elektronischer Stabilisierung und sterischer Abschirmung. Die Stabilisierung an einem Metallzentrum gelang Fischer *et al.* 1964. Die Reaktion von Wolframhexacarbonyl (**33**) mit Phenyllithium liefert, nach anschließender Methylierung der Carbonylfunktion, ein beständiges Carben **34** (Schema 13).<sup>[87]</sup>



Schema 13: Darstellung eines metallstabilisierten Carbens **34** nach Fischer.<sup>[87]</sup>

Schrock und Mitarbeiter erschlossen 1974 eine zweite Klasse von Carbenkomplexen durch die Umsetzung von  $[\text{Np}_3\text{TaCl}_2]$  (**35**) mit Neopentyllithium. In einer intramolekularen Deprotonierung von **36** in  $\alpha$ -Stellung zum Metall (Schema 14) wird das Carben **37** gebildet.<sup>[87]</sup>



Schema 14: Darstellung eines Schrock-Carbens **37**.<sup>[28]</sup>

Mit den Arbeiten von Fischer bzw. Schrock ließen sich die Carbene entsprechend ihrer Reaktivität in zwei Klassen unterteilen (Tabelle 6). Fischer-Carbene reagieren als Elektrophile und Schrock-Carbene als Nukleophile.<sup>[87]</sup>

Tabelle 6: Eigenschaften der Fischer- bzw. Schrock-Carbene. <sup>[87]</sup>

	<i>Fischer-Carben</i>	<i>Schrock-Carben</i>
<i>Wechselwirkung zum Metall</i>		
<i>Reaktivität Metall</i>	elektrophil	nukleophil
<i>Oxidationsstufe des Metalls</i>	mittlerer und später d-Block	früher d-Block
	niedrig	hoch

Die Wechselwirkung mit dem Metall kann bei Fischer-Carbene in Form von zwei dativen Bindungen beschrieben werden. Schrock-Carbene bilden mit den ungepaarten Elektronen des Metalls eine  $\sigma$ - und eine  $\pi$ -Bindung aus. <sup>[87]</sup>

Um die Reaktivität der Carbene vorherzusagen, müssen die elektronischen Zustände betrachtet werden. Die beiden ungepaarten Elektronen können sich im gleichen Orbital befinden (Singulett) oder liegen getrennt in zwei Orbitalen (Triplet) vor (Abb. 13). Ob ein elektronisches Singulett oder Triplet vorliegt, hängt von der Energiedifferenz der beteiligten Orbitale ab. Die Energiedifferenz wiederum hängt von einem Wechselspiel aus der Geometrie des Carbenfragments und den elektronischen Eigenschaften der Substituenten am Carbenkohlenstoff ab. <sup>[88]</sup>

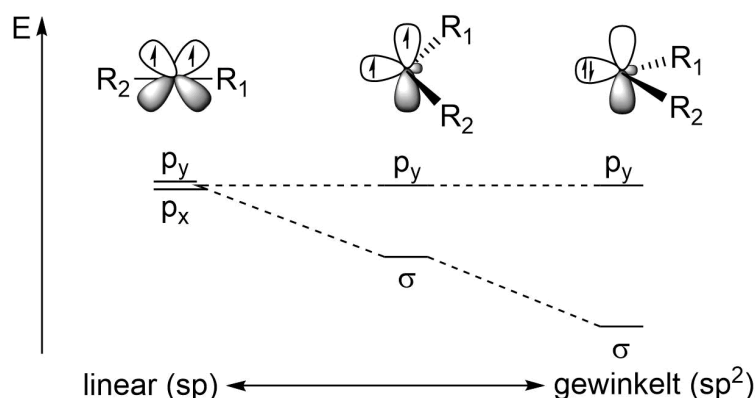


Abb. 13: Grenzorbitale in Abhängigkeit der Molekülgeometrie. <sup>[88]</sup>

Im Grenzfall eines linearen Carbens ist das Kohlenstoffatom  $sp$ -hybridisiert und die ungebundenen Elektronen befinden sich in zwei entarteten  $p$ -Orbitalen. Verringert sich der Bindungswinkel, nimmt das Kohlenstoffatom einen  $sp^2$ -hybridisierten Zustand an. Der vermehrte  $s$  Charakter des Hybridorbitals senkt es, im Vergleich zum unhybridisierten

p-Orbital, energetisch ab (Bent'sche Regel). Ist der Singulett-Triplett-Abstand größer ( $\Delta E_{S \rightarrow T} \geq 2 \text{ eV}$ ) als die Spinpaarungsenergie, kommt es zum Übergang vom Triplett in den energetisch günstigeren Singulettzustand. Ebenso beeinflusst die Art des Substituenten ( $R_1, R_2$ ) die Spinmultiplizität. Stark elektronenziehende Substituenten begünstigen Singulettzustände, da mit der Polarität der Bindung der p-Charakter der beteiligten Orbitale steigt, während elektropositive Substituenten Triplettzustände favorisieren. Zusätzlich stabilisieren Substituenten mit negativem induktiven Effekten das Carbenzentrum, indem sie die Elektronendichte am  $\sigma$ -Orbital verringern, während positive mesomere Effekte den Elektronenmangel des unbesetzten p-Orbitals ausgleichen. Positive induktive bzw. negative mesomere Effekte kehren die elektronischen Einflüsse um. Sterische Abschirmung sorgt für die kinetische Stabilisierung aller Carbene, wobei die sterische Überfrachtung ebenfalls genutzt werden kann, um eher lineare bzw. Triplett Carbene zu erzwingen.<sup>[28, 87-90]</sup>

Das Konzept, die Singulett-Spinmultiplizität durch das Substitutionsmuster und sterische Effekte zu erzwingen, wird mit der Darstellung der *N*-heterocyclischen Carbene (NHCs) hervorragend in die Tat umgesetzt. Das N—C—N-Strukturmotiv, eingebettet in einen Fünfring, wurde 1960 von Wanzlick etabliert (Abb. 14).<sup>[91]</sup>

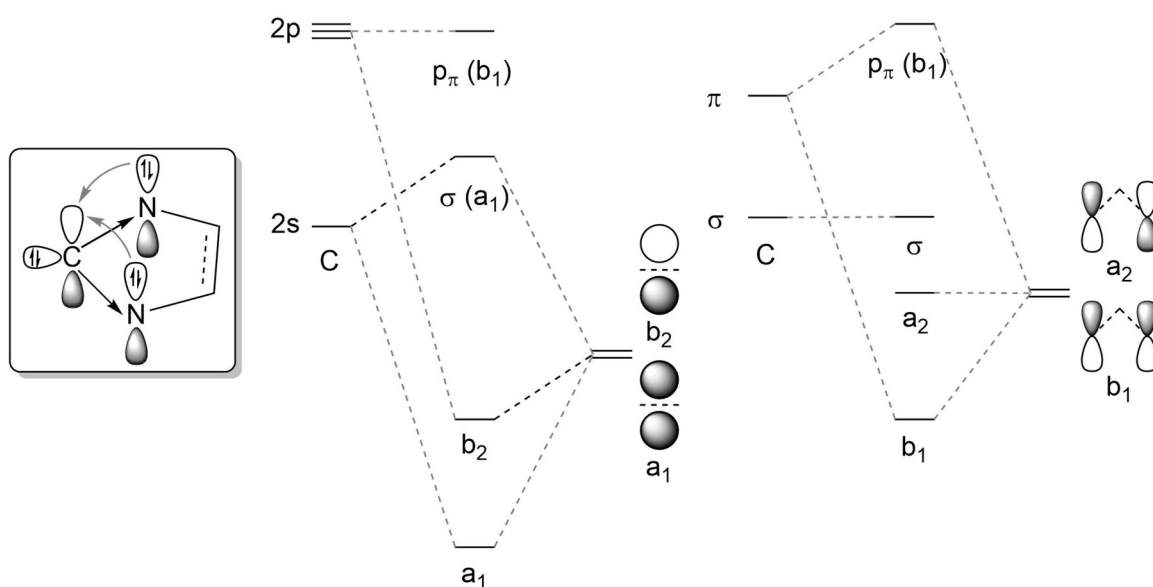
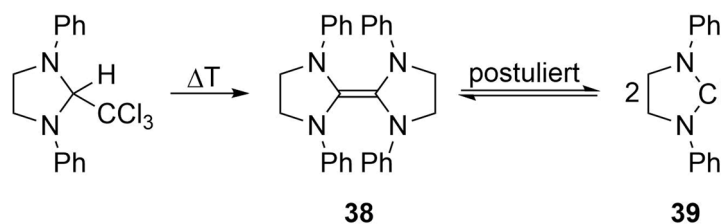


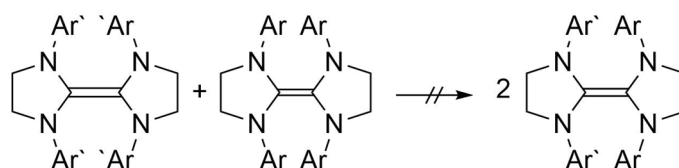
Abb. 14: Dewar-Chatt-Duncanson-Modell zu den Bindungsverhältnissen in NHCs (links), MO zur Auswirkung des -I-Effekts auf Carbene (Mitte), MO zur Auswirkung des +M-Effekts auf Carbene (rechts).<sup>[89]</sup>

Da er in seinen Arbeiten stets das Dimer **38** des freien Carbens **39** isolierte, postulierte Wanzlick, dass Carben **39** und Dimer **38** stets im Gleichgewicht zueinander vorliegen (Schema 15).<sup>[91]</sup>

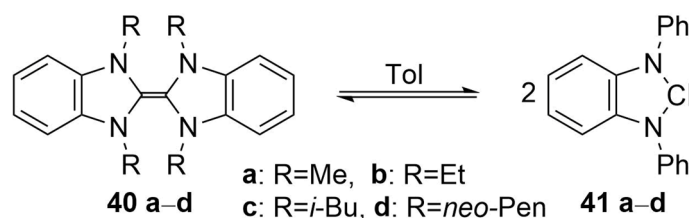



 Schema 15: Wanzlick-Gleichgewicht.<sup>[91]</sup>

Nachfolgende Arbeiten von Lemal widerlegten aber das angenommene Dissoziationsgleichgewicht. Er führte Kreuzkupplungsexperimente mit unterschiedlichen Arylresten an den vermeintlichen Carben-Dimeren durch. Das erwartete gemischte Produkt konnte nicht beobachtet werden, was das Postulat Wanzlicks widerlegt (Schema 16).<sup>[92]</sup>

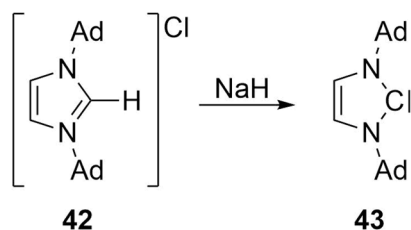

 Schema 16: Kreuzkupplungsversuche nach Lemal *et al.*<sup>[92]</sup>

Schließlich konnte im Jahr 2000 durch Herrmann *et al.* das Wanzlick Gleichgewicht als gültig bewiesen werden. Es gelang durch das Lösen von Dibenzotetraazafulvalenen **40 a–d** in Toluol die entsprechenden Carbene **41 a–d** NMR-spektroskopisch nachzuweisen (Schema 17). Zusätzlich konnte auch festgestellt werden, dass die Gleichgewichtslage abhängig vom sterischen Anspruch der Reste R ist.<sup>[93]</sup>


 Schema 17: Nachweis des Wanzlick Gleichgewichts durch die Verwendung von Dibenzotetraazafulvalenen **40 a–d**.<sup>[93]</sup>

Die Verbindungen **40 a** und **40 b** liegen in Lösung mehrheitlich als Dimer vor, während die sterisch anspruchsvollen Reste *Isobutyl* und *Neopentyl* die Gleichgewichtslage auf die Seite der Carbene **41 c** und **41 d** verschieben.<sup>[93]</sup>

Der Durchbruch in der Isolierung des ersten NHCs gelang Arduengo *et al.* 1991. Die Deprotonierung des Imidazoliumchlorids **42** lieferte das kristalline, unter Inertbedingungen lagerbare Carben **43** (Schema 18).<sup>[94]</sup>



Schema 18: Darstellung des ersten NHCs **43**.<sup>[94]</sup>

Seitdem wurden eine Vielzahl an verschiedenen Substitutionsmustern zur Stabilisierung cyclischer Carbene dargestellt. Die Carbene lassen sich nach ungesättigtem oder gesättigtem Rückgrat, sowie der Anzahl der Heteroatome unterteilen. Unausweichlich verändern sich mit dem Strukturmotiv auch die elektronischen Eigenschaften der Verbindungen. In Analogie zu den Phosphanen werden auch die elektronischen Eigenschaften der Carbene mit Tolmann-Parametern bewertet und die sterischen nach dem Konzept des verdeckten Volumens ( $\%$ , „*buried volume*“). Die synthetisch relevantesten Carbene sind, neben den ungesättigten und gesättigten NHCs, die cyclischen Alkyl(amino)carbene (CAACs), die vor allem durch Arbeiten der Gruppe um Bertrand etabliert wurden (Abb. 15).<sup>[95-97]</sup>

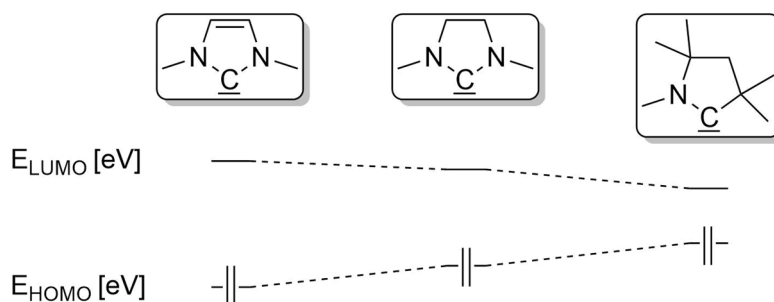


Abb. 15: Verschiedene Struktur motive der cyclischen Carbene, mit qualitativer Lage der Grenzorbitale.<sup>[96, 98]</sup>

Der Austausch eines Aminosubstituenten gegen eine Alkylgruppe macht die CAACs zu besseren  $\sigma$ -Donoren und  $\pi$ -Akzeptoren. Die eingebrachte Alkylgruppe wirkt, mit ihrem positiven induktiven Effekt, destabilisierend auf das  $\sigma$ -Orbital (HOMO) des Carbens, zusätzlich beteiligt sie sich nicht an der  $\pi$ -Elektronik des Carbens, wodurch das LUMO abgesenkt wird.<sup>[99]</sup>

Die elektronischen und sterischen Eigenschaften dieser Carbene erlauben es, Systeme mit ungewöhnlichen Oxidationsstufen zu isolieren. Beispiele seien niedervalente Verbindungen des Typs  $L_2\ddot{U}M$  bzw.  $L_2E$  oder Element-Element-Mehrfachbindungssysteme. Die Darstellung der Komplexe des Palladiums **44** und des Platins **45** erfolgen unter Ligandenaustausch mit zwei Äquivalenten des entsprechenden CAACs. Im Falle von Mangan **46**, Eisen **47**, Cobalt **48**, Nickel **49**, Kupfer **50**, Gold **51** und Zink **52** wird in einem ersten Schritt aus den entsprechenden Metallhalogenverbindungen ein Addukt mit den CAACs gebildet, welches anschließend mit geeigneten Reagenzien reduziert wird. Die Darstellung der Silicium- bzw. Germaniumverbindung **53**, **54** erfolgt ebenfalls reduktiv. Roesky *et al.* beschreiben beide Bindungssituationen als delokalisierte Singulettbiradikale (Abb. 16).<sup>[99-109]</sup>

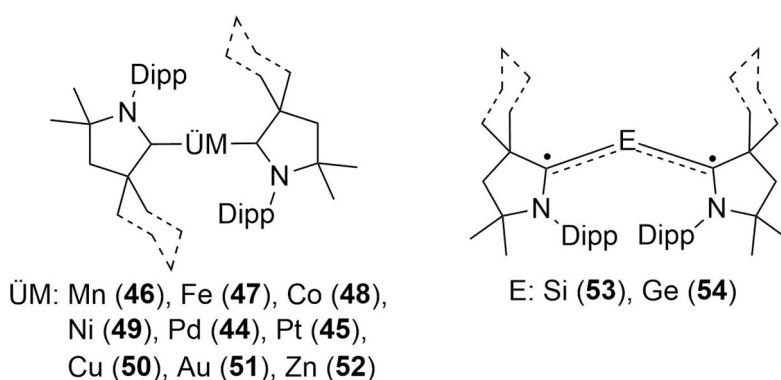
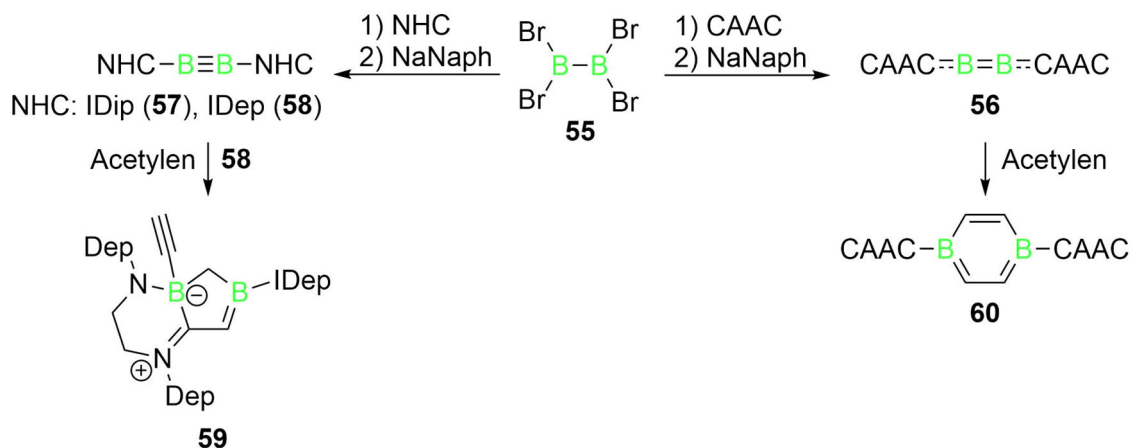


Abb. 16: Beispiele für  $(CAAC)_2\ddot{U}M$  (**44** bis **52**) bzw.  $(CAAC)_2E$  Systeme **53** und **54**.<sup>[100-109]</sup>

Element-Element-Mehrfachbindungen stabilisiert durch NHCs konnten unter anderem von Bor, Silicium, Zinn, Phosphor und Arsen realisiert werden. Die höheren Homologen der jeweiligen Gruppe zeigen eine *trans-bent* Struktur. Die Carbenverbindungen des Bors nehmen eine Sonderstellung ein, abhängig davon, ob NHCs oder CAACs verwendet werden, verändert sich die elektronische Struktur des erhaltenen Mehrfachbindungssystems erheblich. Zur Darstellung dieser Systeme erfolgt im ersten Schritt die Bildung des Lewis-Basen-Addukt an einen geeigneten Präkursor mit bestehender E–E-Bindung. Anschließend erfolgt die Reduktion zur Ausbildung der Mehrfachbindung. Im Falle der NHCs bildet sich eine lokalisierte Dreifachbindung aus und inzwischen wurde eine Vielzahl von diesen so genannten Diborinen dargestellt (Schema 19, links). Verwendet man die besseren  $\pi$ -Akzeptor-Liganden, die cyclischen Alkyl(amino)carbene, bildet sich nach der Reduktion von **55** ein cumulenartiges System (Schema 19, rechts). Die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der Carbene schlagen sich auch in den Strukturparametern der Verbindungen nieder. Das Diboracumulen **56** zeigt im Vergleich zum Diborin **57** verkürzte B–C<sub>CAAC</sub>-Bindungen (B–C<sub>CAAC</sub>: 1.458(2) pm, B–IDip: 1.487(3) pm) und eine geweitete B–B-Bindung (**56**: 1.489(2), **57**: 1.449(3) pm).

Die Umsetzung des IDep stabilisierten Diborins **58** mit Acetylen liefert, in einer C–H-Aktivierungsreaktion des Carbensubstituenten, den zwitterionischen Bicyclus **59**. Die Reaktion des Diboracumulens **56** mit Acetylen liefert selektiv das neutrale, basenstabilisierte 1,4-Diborabenzol **60**.<sup>[110-117]</sup>

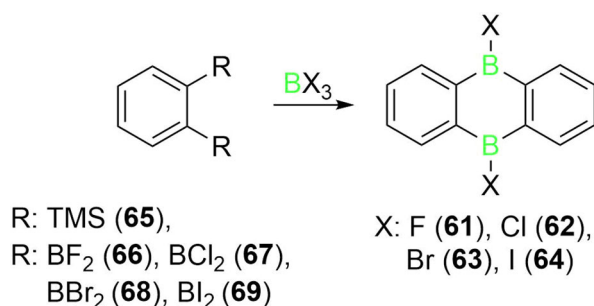


Schema 19: Darstellung von BB-Mehrfachbindungssystemen **56** und **57** und **58**, sowie die Produkte deren Reaktion mit Acetylen **59** und **60**.<sup>[114-117]</sup>

Das Diborabenzol **60**, synthetisiert von Braunschweig *et al.*, stellt zusätzlich das erste Beispiel für eine Cycloadditionsreaktion unpolarer homodinuklearer Mehrfachbindungen dar.<sup>[117]</sup>

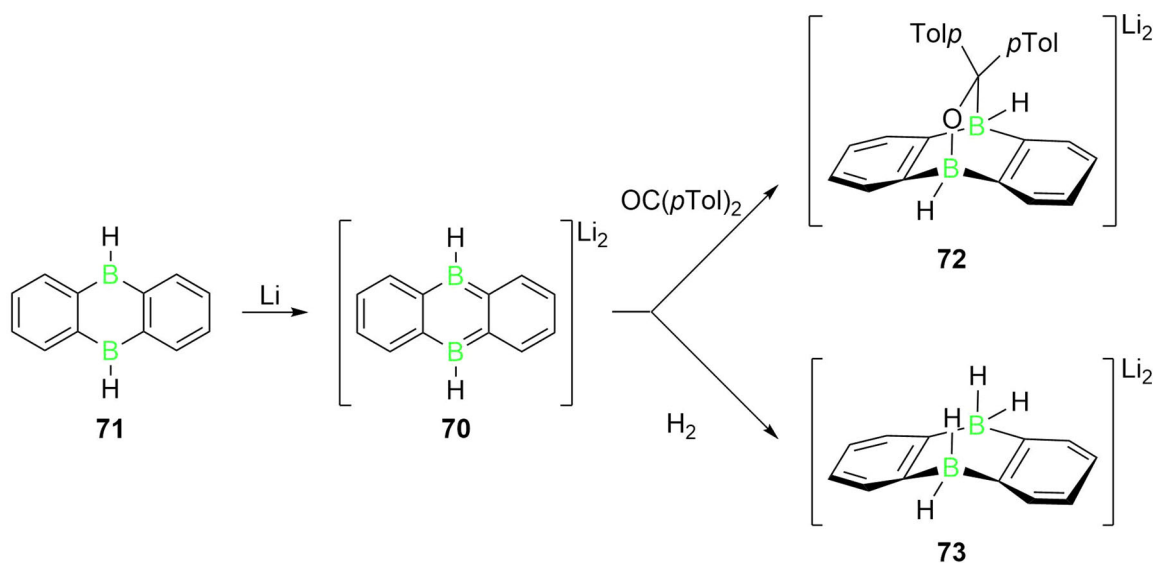
## 5 Diborata- und Diboraanthracen

Die Synthese des Grundgerüsts der Dihydrodiboraanthracene ist seit langem bekannt. Dihalogenidiboraanthracene **61**, **62**, **63** und **64** können in Thermolysereaktionen aus *o*-Bis(trimethylsilyl)benzol (**65**) oder *o*-Diborylbenzolen (**66**), **67**, **68** und **69** und Trihalogenboranen dargestellt werden (Schema 20). Die Halogene an den Borzentren bieten eine gute Möglichkeit zur anschließenden Funktionalisierung durch nukleophile Substitutionen. Weiterhin ist es möglich, sie in die Koordinationssphäre eines Metalls einzubringen.<sup>[118-121]</sup>



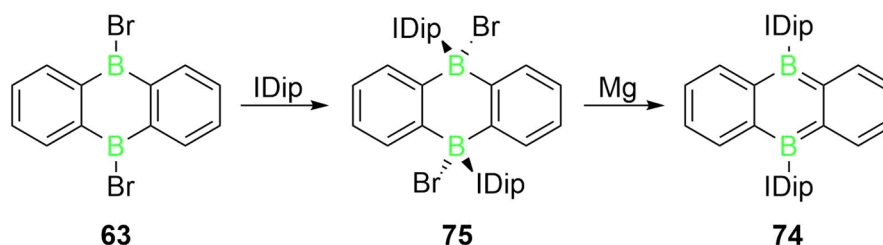
Schema 20: Darstellung der Dihydrodiboraanthracene (**61** bis **64**).<sup>[118, 119]</sup>

Das erste Beispiel eines Diborataanthracens **70** geht auf die Gruppe um Wagner zurück. Im Jahr 2010 erfolgte die Darstellung durch die Lithiierung ausgehend vom Dihydrodiboraanthracen **71** bzw. dessen Methylderivat. Diese reagieren formal in [4+2]-Cycloadditionen mit Mehrfachbindungssystemen zur Bildung bicyclischer Verbindungen wie **72** bzw. aktivieren E—E-Bindungen und es werden Verbindungen des Typs **73** erhalten (Schema 21).<sup>[122-124]</sup>



Schema 21: Exemplarische Synthese und Reaktivität des Dilithiodiborataanthracens **70**.<sup>[122-124]</sup>

Die Darstellung des ersten neutralen, Lewis-basenstabilisierten Diboraanthracens **74** gelang 2017 Harman und Mitarbeitern. An den Borzentren des Dibromodiboraanthracens **63** werden NHCs koordiniert und das Lewis-Säure-Base Paar **75** anschließend mit Magnesium reduziert (Schema 22). Das Diboraanthracen **74** ist in der Lage, Element–Element-Bindungen *via* Additionsreaktionen zu aktivieren.<sup>[125]</sup>



Schema 22: Darstellung des ersten neutralen Diboraanthracens **74**.<sup>[125]</sup>

## 6 Diradikale des Bors

Moleküle mit zwei ungepaarten Elektronen werden als Diradikale bezeichnet. Sie gelten als hochreaktiv, da die entsprechenden Orbitale nicht vollständig besetzt sind. Man spricht auch von offenschaligen („*open-shell*“) Verbindungen. Die Benennung dieser Verbindungen ist nicht eindeutig festgelegt. In der Literatur wird der Terminus „Bi- bzw. Diradikal“ gleichbedeutend verwendet, während IUPAC empfiehlt, zwei Radikale, die (nahezu) unabhängig voneinander vorliegen, als Biradikal zu bezeichnen. Biradikalische Spezies zeigen also, auf Grund einer großen räumlichen Trennung, eine (praktisch) vernachlässigbare Elektronenaustauschwechselwirkung ( $J$ ). Ist die, durch die ungepaarten Elektronen induzierte, Dipol-Dipol-Wechselwirkung groß genug, um zwei Spinzustände zu erzwingen, wird die Verbindung als Diradikal bezeichnet (Abb. 17).<sup>[126, 127]</sup>

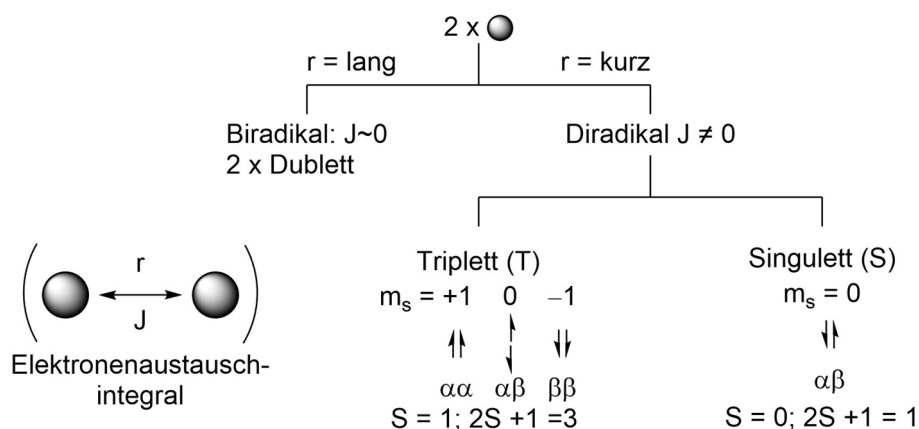


Abb. 17: Unterscheidung von Biradikalen und Diradikalen.<sup>[126]</sup>

Borzentrierte Diradikale sind ein verhältnismäßig junges Forschungsgebiet. Es war in der Vergangenheit möglich, Verbindungen darzustellen, die prinzipiell einen Triplettzustand begünstigen, aber dennoch Singulettspesies bildeten, indem die ungepaarten Elektronen unter Rekombination neue  $\sigma$ - oder  $\pi$ -Bindungen formen. Einen ersten ESR-spektroskopischen Nachweis der Existenz borzentrierter Diradikale lieferten Rajca *et al.* 1995, allerdings blieb die Struktur des Dianions **76** im Festkörper ungeklärt. Ein vollständig charakterisierter Vertreter dianionischer Triplett-diradikale **77** folgte erst 2017 mit den Arbeiten um Tan und Wang. Die Darstellung erfolgte durch die Reduktion von zwei über einen aromatischen Spacer verknüpfte Triarylboranen. Seit 2016 publizierte die Gruppe um Braunschweig eine Reihe von neutralen diradikalischen Spezies **78**, **79** und **80**. Die Umsetzung des Diborins **57** bzw. des Diboracumulens **56** mit  $R_2$ Chalkogenid-Verbindungen führt zur Bildung der diradikalischen Systeme **81** **82** und **83**. Hierbei liegen die beiden  $[B(ER)CAAC]$ -Fragmente um  $90^\circ$  gedreht zueinander vor (Abb. 18). Bei all diesen Verbindungen werden die stabilisierenden elektronischen Eigenschaften der CAAC-Liganden genutzt, um die ungewöhnliche elektronische Struktur zu erhalten. Das ungepaarte Elektron der Radikalspezies wird jeweils, durch die  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften des CAACs, über die B–CAAC-Einheit delokalisiert.<sup>[117, 128-131]</sup>

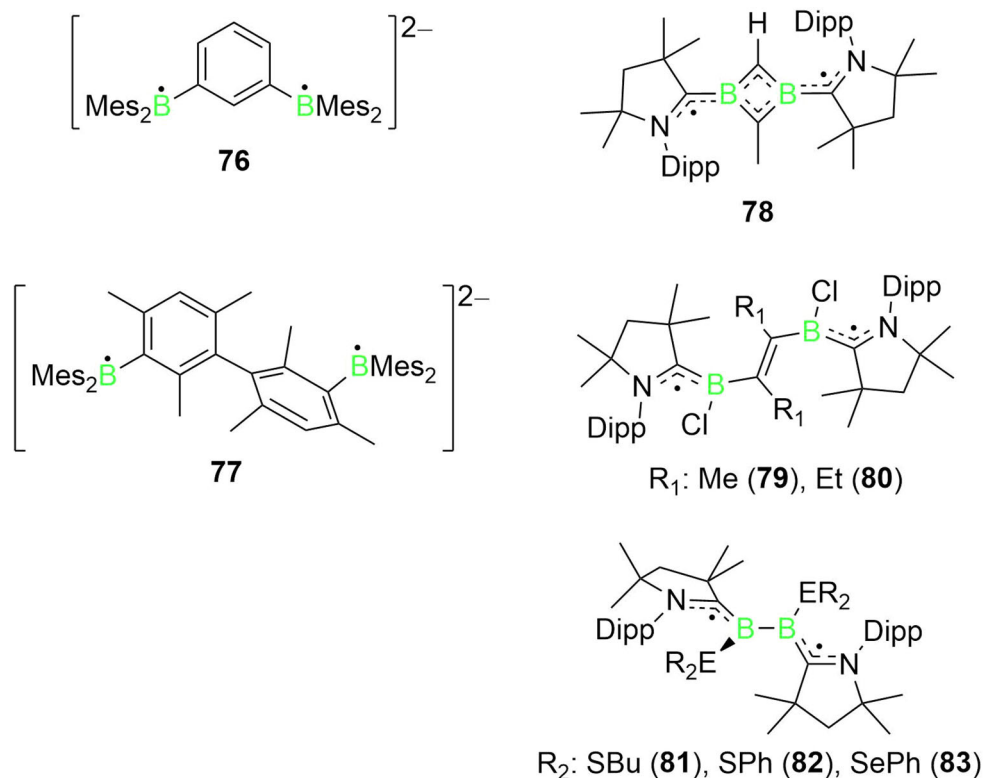


Abb. 18: Ausgewählte Beispiele für anionische (links) und neutrale (rechts), diradikalische Verbindungen des Bors **76** bis **83**.<sup>[117, 128-131]</sup>

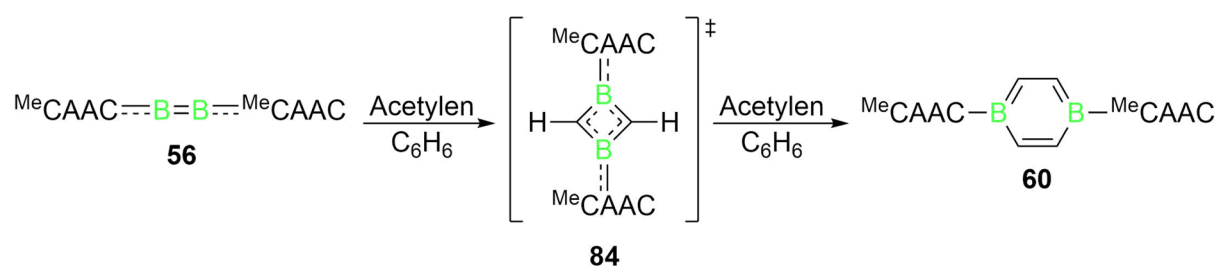
## II Ergebnisse und Diskussion

### 1 Basenstabilisierte 1,4-Diborabenzole

Borabenzole finden Anwendungen in der Polymerchemie, z. B. in der Katalyse der Polymerisierung. Als einfachster Strukturausschnitt in mit Heteroatomen versehenen Graphitschichten finden sie Verwendung in der Darstellung von Funktionsmaterialien, zum Beispiel in Lithiumionenbatterien. Ihre Nutzung als Bausteine für polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe ermöglicht den Zugang zu neuartigen leitenden Materialien oder Chromophoren. Die Spintronik, die die Verwendung von Spinzuständen an Stelle von Ladungen zur Informationsverarbeitung nutzt, greift ebenfalls auf Borabenzolbausteine zur Oberflächenfunktionalisierung zurück. Um herauszufinden, ob Diborabenzole ähnliche oder sogar größere Vorteile bieten müssen zunächst ihre Eigenschaften untersucht werden.<sup>[132-135]</sup>

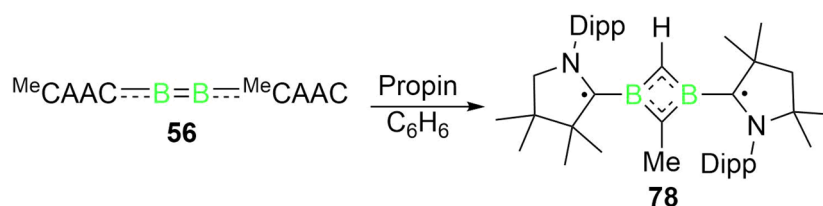
#### 1.1 Eigenschaften des 1,4-(<sup>Me</sup>CAAC)<sub>2</sub>-Diborabenzols (**60**)

Die Gruppe um Braunschweig zeigte, dass die Reaktion des Diboracumulens **56** mit Acetylen bei Raumtemperatur das Methyl-CAAC-stabilisierte 1,4-Diborabenzol (DBB) (**60**) liefert (Schema 23). Verbindung **60** zeigt eine NMR-Verschiebung von  $\delta(^{11}\text{B}) = 24.8$  ppm.<sup>[117]</sup>



Schema 23: Darstellung des <sup>Me</sup>CAAC- stabilisierten 1,4-Diborabenzols **60**.<sup>[117]</sup>

Eine analoge Reaktion des Cumulens **56** mit Propin führt zu der Bildung des diradikalischen Diborets **78** (Schema 24). Es wird davon ausgegangen, dass die Bildung des Diborabenzols **60** ebenfalls über einen viergliedrigen Übergangszustand **84** stattfindet.<sup>[117]</sup>



Schema 24: Reaktion von  $\text{B}_2(\text{MeCAAC})_2$  (**56**) mit Propin.<sup>[117]</sup>



Die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **60** zeigt, dass die zentrale B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>-Einheit planar ist und die Bindungswinkel (114.8(2) bis 122.8(2)°) nahezu 120° betragen. Die Pyrrolidinringe der CAACs liegen annähernd koplanar (7.0 bzw. 7.9° aus der [B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>]-Ebene gedreht) zum zentralen Sechsring vor. Die B–C<sub>CAAC</sub>-Abstände (1.554(3), 1.563(3) Å) von **60** sind im Vergleich zum Diboracumulens **56** (B–C<sub>CAAC</sub> 1.459(2), 1.458(2) Å) geweitet. Die Ergebnisse der quantenchemische Berechnungen der Grenzorbitale korrelieren gut mit den Grenzorbitalen des Benzols (Abb. 19).<sup>[38, 117]</sup>

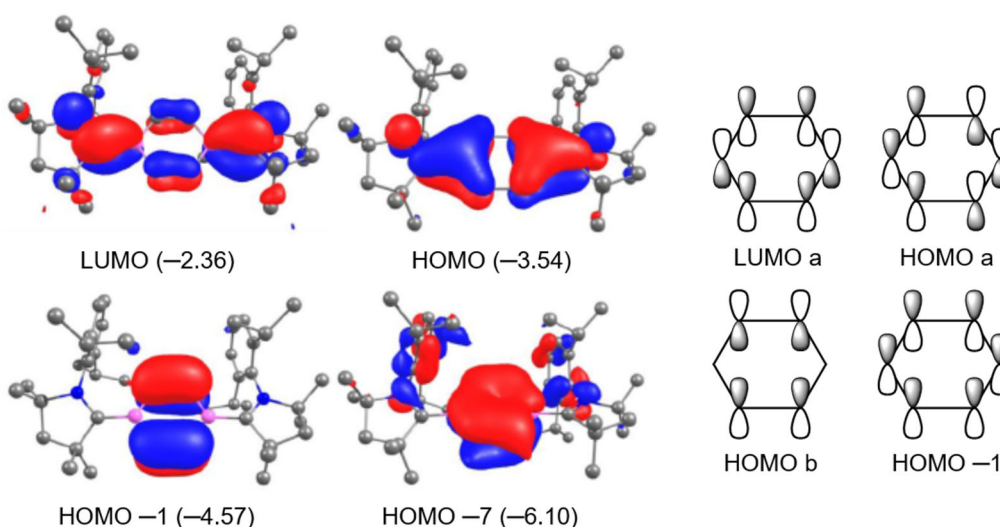
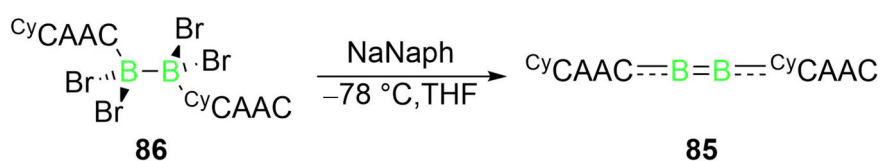


Abb. 19: Berechnete Grenzorbitale des <sup>Me</sup>CAAC stabilisierten 1,4-Diborabenzols (**60**) auf BP86/Def2-SVP Niveau (links) und des Benzols (rechts) [eV].<sup>[38, 117]</sup>

## 1.2 Darstellung und Eigenschaften des (<sup>Cy</sup>CAAC)<sub>2</sub>Diboracumulens (**85**)

Aus vorangegangenen Arbeiten ist die Bildung des Cyclohexyl-CAAC-stabilisierten Diboracumulens (**85**) durch die Reduktion von (<sup>Cy</sup>CAAC)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> (**86**) mit Natriumnaphtalinid bereits bekannt (Schema 25).



Schema 25: Darstellung des <sup>Cy</sup>CAAC-kordinierten Diboracumulens **85**.<sup>[136]</sup>

**85** zeigt eine  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebung von  $\delta = 82.4$  ppm. Diese Verschiebung liegt in einem vergleichbaren Bereich, wie die des  $^{\text{Me}}\text{CAAC}$ -stabilisierten Diboracumulens **56** ( $\delta(^{11}\text{B}) = 80.0$  ppm).

Darüber hinaus konnte **85** bereits durch Röntgenbeugung am Einkristall strukturell erfasst werden. Sowohl die B–B-Abstände, als auch die B–C<sub>CAAC</sub>-Abstände liegen im Vergleich der Diboracumulene **56** und **85** in guter Übereinstimmung. Ebenso liegen die [C<sub>CAAC</sub>B<sub>2</sub>C<sub>CAAC</sub>]-Einheiten der Verbindungen **56** und **85** praktisch linear vor (Tabelle 7).<sup>[115, 136]</sup>

Tabelle 7: Vergleich der Strukturparameter der beiden Diboracumulene **56** und **85**.<sup>[115, 136]</sup>

	B–B [Å]	B–CAAC [Å]	CAAC–B–B [°]
$(^{\text{Me}}\text{CAAC})_2\text{B}_2$ ( <b>56</b> )	1.489(2)	1.459(2)/1.458(2)	174.6(1)/174.3(1)
$(^{\text{Cy}}\text{CAAC})_2\text{B}_2$ ( <b>85</b> )	1.480(7)	1.463(7)/1.458(7)	176.5(4)/175.5(4)

Die cyclovoltammetrischen Messungen am Diboracumulen **85** liefern einen Einblick in das Redoxverhalten der Verbindung. Die Messung wurde in 1,2-Difluorbenzol durchgeführt mit [Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>] als Elektrolyt (Abb. 20). Es zeigen sich reversible Redoxereignisse bei  $E = -2.55$  V und 0.91 V (vs. Fc/Fc<sup>+</sup>) und irreversible Redoxprozesse finden bei  $E_{\text{pc}} = -1.83$  V,  $E_{\text{pa}} = -0.73, 0.50$  und 0.71 V (vs. Fc/Fc<sup>+</sup>) statt.

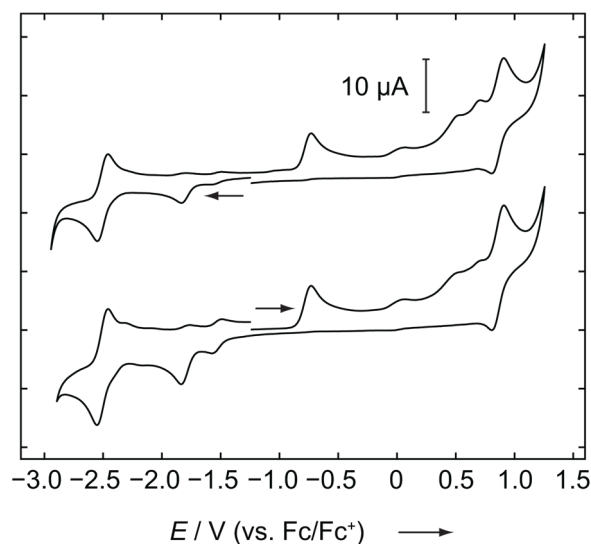
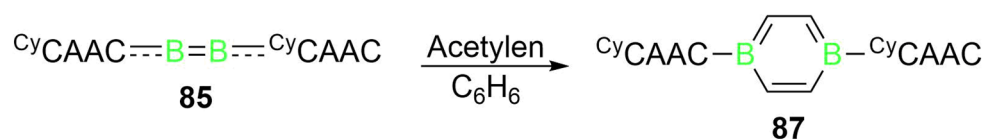


Abb. 20: Cyclovoltammogramm des  $^{\text{Cy}}\text{CAAC}$ -Cumulens **85** in 1,2-Difluorbenzol (0.1 M) [Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>] mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $250\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ; die Pfeile zeigen die Scanrichtung an;  $E_{\text{pc}} = -1.83$  V,  $E_{\text{pa}} = -0.73, 0.50, 0.71$  V (vs. Fc/Fc<sup>+</sup>).

### 1.3 Darstellung und Eigenschaften des 1,4-(<sup>Cy</sup>CAAC)<sub>2</sub>-Diborabenzols (**87**)

Die Darstellung des <sup>Cy</sup>CAAC stabilisierten 1,4-Diborabenzols (**87**) erfolgt in Anlehnung an den <sup>Me</sup>CAAC-stabilisierten Vertreter **60**. (<sup>Cy</sup>CAAC)<sub>2</sub>B<sub>2</sub> (**85**) wird unter einer Acetylenatmosphäre von etwa 1 bar in Benzol für fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt. Während der Reaktion tritt ein Farbumschlag von lila nach tiefblau auf. Nach der Aufarbeitung konnte **87** in Form eines dunkelblauen Feststoffs mit 74 % Ausbeute isoliert werden. (Schema 26).



Schema 26: Darstellung des <sup>Cy</sup>CAAC-stabilisierten 1,4-Diborabenzols **87**.

Das <sup>11</sup>B-NMR-Signal von **87** liegt bei  $\delta = 25.0$  ppm und damit im Gegensatz zu B<sub>2</sub>(<sup>Cy</sup>CAAC)<sub>2</sub> (**85**) hochfeldverschoben ( $\delta(^{11}\text{B}) = 82.4$  ppm) vor. Die chemische Verschiebung steht zum einen in guter Übereinstimmung mit der Verschiebung, die sich aus quantenchemischen Rechnungen, angefertigt von Benedikt Ritschel, ergibt. Hier liegt das <sup>11</sup>B-NMR-Signal  $\delta = 23.2$  ppm und die Rechnungen wurden auf B3LYP/Def2SVP Niveau durchgeführt. Zum anderen liegt sie in hervorragender Übereinstimmung mit der chemischen Verschiebung von **60** ( $\delta(^{11}\text{B}) = 24.8$  ppm).<sup>[117]</sup>

Ein vergleichbarer Hochfeldshift der <sup>11</sup>B-NMR Verschiebungen findet bei der Darstellung des ferrocenylsubstituierten Diboratabenzols **18** nach Herberich statt. Während das Diboracyclohexadien **17** ein Signal bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 40$  ppm zeigt, hat das Diboratabenzol **18** eine Resonanz bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 26$  ppm (Schema 8). Dem Boratabenzol Li[(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>B)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)] (**4**) ist eine ähnliche chemische Verschiebung von  $\delta(^{11}\text{B}) = 27$  ppm zu eigen. Die hochfeldverschobenen Signale der Diborabenzolverbindungen **60** und **87** sprechen für eine stärkere Verteilung der Elektronendichte über die jeweiligen Borzentren im Vergleich zu ihren Ausgangsmaterialien. Dieser Umstand spricht für die Ausbildung eines erheblich delokalisierten  $\pi$ -Systems innerhalb der Boracyclen. Die Signale der Protonen der [B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>]-Einheit liegen bei  $\delta(^1\text{H}) = 6.8$  ppm. Die Frequenz der Verschiebung ist merklich geringer als die Signale des Diboratabenzols **18** ( $\delta(^1\text{H}) = 7.29$  ppm) und liegt eher im Bereich elektronenarmer Boracyclohexadiene, wie C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>B-OMe (**9**) ( $\delta(^1\text{H}) = 5.59, 6.90$  ppm), C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>B-F ( $\delta(^1\text{H}) = 5.36, 6.58$  ppm) oder C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>B-NMe<sub>2</sub> ( $\delta(^1\text{H}) = 6.32, 6.85$  ppm). Dennoch sprechen die Protonenverschiebungen von **87** für das Vorhandensein eines Ringstroms und somit für die

erfolgreiche Synthese einer aromatischen Spezies, da sie im Vergleich zum 1,4-Diboracyclohexadien **17** deutlich ins tiefe Feld verschoben sind ( $\delta(^1\text{H}) = 5.38$  ppm). Die verhältnismäßig geringe Entschirmung der Protonen kann auf die CAAC-Liganden zurückgeführt werden. Diese sind starke  $\pi$ -Akzeptoren und verringern daher die Elektronendichte innerhalb des aromatischen Systems, wodurch der ausgebildete Ringstromeffekt, bzw. das induzierte Magnetfeld geringer ausfällt. Zusätzlich wurden in Zusammenarbeit mit Benedikt Ritschel die NICS-Werte der Verbindung **87** bestimmt. Der NICS(0)-Wert, berechnet auf B3LYP/Def2SVP Niveau, spricht mit  $-2.6483$  für die Ausbildung des aromatischen Ringstroms (vgl.  $\text{NICS}(0)_{\text{Benzol}}: -8.1723$ ) und liegt in einem vergleichbaren Bereich wie der NICS(0)-Wert von **60** ( $-2.86$ , B3LYP/def2-TZVPP//def2-SVP Niveau).<sup>[41, 80, 117, 136-139]</sup>

Einkristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, konnten aus der Diffusion von Hexan in eine mit **87** gesättigte Benzollösung erhalten werden. Die zentrale  $[\text{B}_2\text{C}_4]$ -Einheit von **87** zeigt im Festkörper eine planare Struktur. Die Bindungswinkel betragen zwischen  $114.4(2)$  und  $123.1(2)^\circ$  und liegen somit in einer leicht verzerrten  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Geometrie vor ( $120^\circ$ ) (Abb. 21). Die Ebenen des Diborabenzolrings und der Pyrrolidinringe der  $^{\text{Cy}}\text{CAAC}$ -Liganden weichen leicht von der Koplanarität ab, die Torsionswinkel betragen  $13.8(3)$  bzw.  $6.4(3)^\circ$ . Die Dipp- und Cyclohexylreste stehen gestaffelt zueinander. Die  $\text{B}-\text{C}_{\text{CAAC}}$ -Bindungen sind mit  $1.571(3)$  und  $1.565(3)$  Å im Vergleich zum  $(^{\text{Cy}}\text{CAAC})_2\text{B}_2$  (**85**) geweitet ( $1.463(7)/1.458(7)$  Å). Dies spricht für eine schlechtere  $\pi$ -Rückbindung der Boratome zu den CAACs. Diese stehen in guter Korrelation mit dem  $\text{B}-\text{C}_{\text{Carben}}$ -Abstand eines NHC-Borabenzoladdukts ( $1.570$  Å).<sup>[60]</sup>

Die  $\text{B}-\text{C}_1$ - und  $\text{C}_1-\text{C}_2$ -Abstände, innerhalb des Rings, weichen mit  $1.531(3)$  bzw.  $1.389(3)$  Å, von der optimierten Geometrie der hypothetischen unsubstituierten Diborabenzolspezies  $\text{B}_2\text{C}_4\text{H}_4$  ( $1.452/1.450$  Å) ab. Das Abweichen der Bindungslängen ist ebenfalls auf die elektronenziehenden Eigenschaften der CAAC-Liganden zurückzuführen. Vergleicht man die  $\text{C}-\text{C}$ -Abstände ( $1.389(3)/1.387(3)$  Å) von **87** mit den isolierten Doppelbindungen in einem Diboracyclohexadien (1,4-Difluoro-2,3,5,6-tetramethyl-1,4-diboracyclohexa-1,5-dien:  $\text{C}-\text{C}$ :  $1.33$  Å) sind diese im Falle von **87** etwas länger. Aber sie liegen etwa im Bereich der Mehrfachbindungen des Benzols ( $1.395$  Å) und somit ebenfalls zwischen  $\text{C}-\text{C}$ -Einfach- bzw. Doppelbindungen ( $1.541/1.337$  Å). Dies deutet auf ein delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem hin.<sup>[14, 60, 82, 136, 140]</sup>

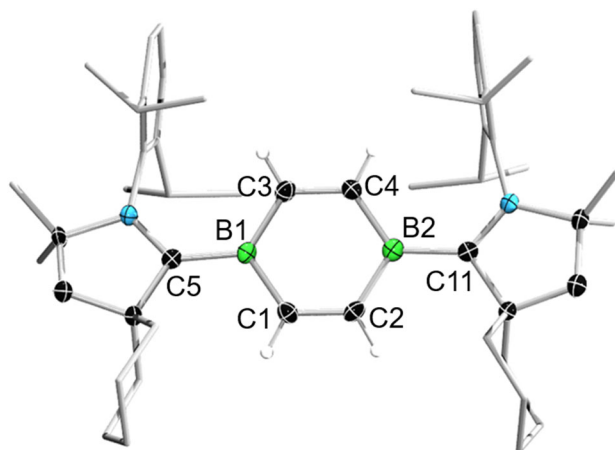


Abb. 21: Molekülstruktur von **87** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Cyclohexyl-, Methyl- und 2,6-Diisopropylphenylgruppen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -Winkel [°]: B1–C1 1.534(3), B1–C3 1.539(3), B1–C5 1.571(3), B2–C2 1.531(3), B2–C4 1.544(3), B2–C11 1.565(3), C1–C2 1.389(3), C3–C4 1.387(3); C1–B1–C3 114.4(2), C1–B1–C5 119.3(2), B1–C1–C2 122.8(2), C2–B2–C4 114.1(2), C2–B2–C11 120.3(2), B2–C4–C3 122.9(2), C4–C3–B1 122.6(2).

Die Bindungslängen und -winkel des <sup>Cy</sup>CAAC-stabilisierten Diborabenzols (**87**) und der <sup>Me</sup>CAAC-Spezies **60** unterscheiden sich kaum. In beiden Fällen sind die [B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>]-Einheiten planar, mit C–C-Abständen im Bereich zwischen Doppel- und Einfachbindung vor. Die B–C<sub>Carben</sub>-Bindungen liegen im Bereich literaturbekannter NHC-Addukte der Borabenzole. Die Borzentren sind trigonal planar koordiniert, mit einer Winkelsumme von etwa 360°, und die Bindungswinkel innerhalb der [B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>]-Einheit weichen leicht von den idealen Bindungswinkeln des Benzols (120°) ab. Lediglich die Flächenwinkel  $\theta$  zwischen CAAC und Diborabenzolring weichen stark voneinander ab (Tabelle 8). Dies ist vermutlich dem größeren sterischen Anspruch der Cyclohexylsubstituenten geschuldet.<sup>[14, 60, 117]</sup>

Tabelle 8: Vergleich der Strukturparameter <sup>Me</sup>CAAC-(**60**) und <sup>Cy</sup>CAAC-Diborabenzol (**87**).<sup>[117]</sup>

Verbindung	( <sup>Me</sup> CAAC) <sub>2</sub> DBB ( <b>60</b> )	( <sup>Cy</sup> CAAC) <sub>2</sub> DBB ( <b>87</b> )
B–C <sub>CAAC</sub> [Å]:	1.563(3)/1.554(3)	1.571(3)/1.565(3)
B–C [Å]:	1.540(3)/1.522(3)	1.534(3)/1.539(3)
$\sphericalangle$ (C–B–C) [°]:	115.1(2)/114.7(2)	114.4(2)/114.1(2)
C–C [Å]:	1.378(3)/1.372(3)	1.389(3)/1.387(3)
$\theta$ [°]:	7.0/7.9	13.8(3)/6.4(3)

Die infrarotspektroskopische Untersuchung der Verbindung **87** zeigt die C–H-Streckschwingung an Mehrfachbindungen zwischen  $\nu$ (=C–H): 2990 und 2860 cm<sup>-1</sup>. Die Banden der Gerüstschwingung des aromatischen Rings sind bei  $\nu$ (C=C): 1469 und 1438 cm<sup>-1</sup> gut erkenntlich.

Um Einsicht in die elektronische Struktur von **87** zu erhalten, wurden in Zusammenarbeit mit Benedikt Ritschel quantenchemische Rechnungen anhand der optimierten Struktur auf B3LYP/Def2SVP Niveau durchgeführt. Die Grenzorbitale zeigen große Ähnlichkeit zu denen des Benzols. Das  $\pi$ -symmetrische HOMO-Molekülorbital ist auf dem [C<sub>CAAC</sub>B1C1C3]- bzw. [C<sub>CAAC</sub>B2C2C4]-Fragment, getrennt von einer Knotenebene, zentriert. Das LUMO ist, wie von vorangegangenen Arbeiten vermutet, an den B–C<sub>CAAC</sub>-Bindungen lokalisiert. Zusätzlich befinden sich Anteile auf den C1C2 bzw C3C4-Bindungen. Die Grenzorbitale der beiden Diborabenzole **60** und **87** weichen im Wesentlichen nicht voneinander ab. Das HOMO–7 stellt ein über das gesamte [B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>]-Fragment delokalisiertes Orbital dar und gibt das aromatische  $\pi$ -System wieder (Abb. 22).<sup>[82, 117]</sup>

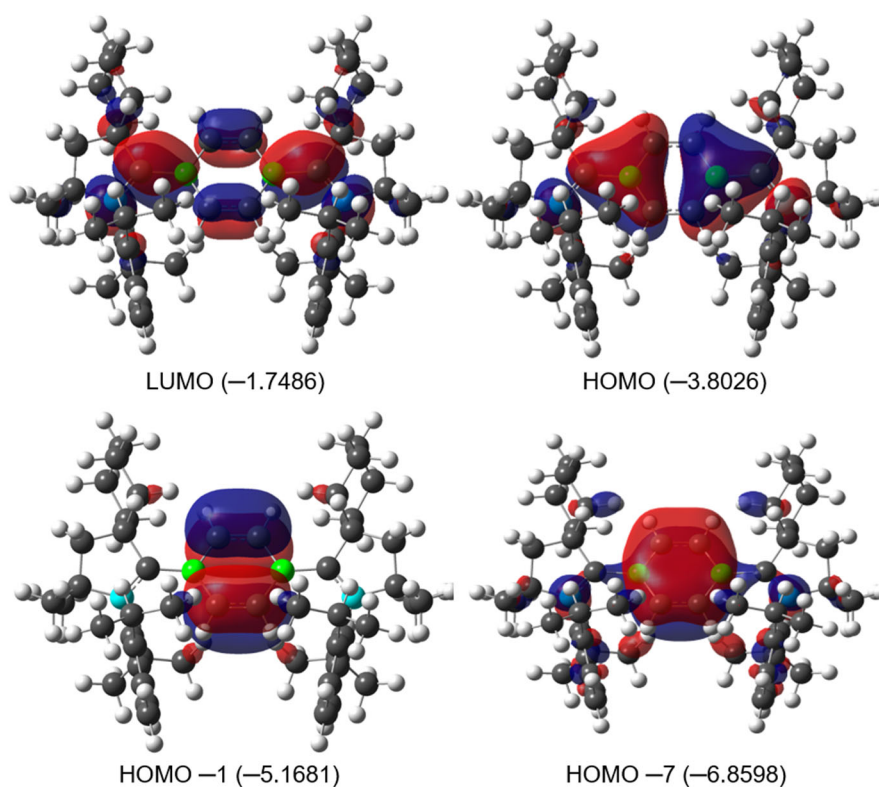


Abb. 22: Berechnete Grenzorbitale des <sup>Cy</sup>CAAC-Diborabenzols **87** auf B3LYP/Def2SVP Niveau [eV].

Die Verbindung **87** zeigt ein globales Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\max} = 638$  nm im UV/Vis-Spektrum, aufgenommen in Benzol (Abb. 23). Das (<sup>Me</sup>CAAC)<sub>2</sub>Diborabenzol (**60**) zeigt ein vergleichbares Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\max} = 633$  nm in einer UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen.<sup>[117]</sup>

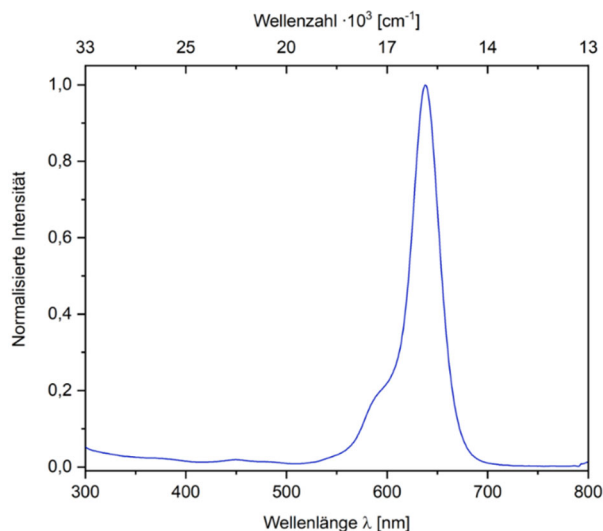


Abb. 23: UV/Vis-Spektrum der Verbindung **87** in Benzol.

Das Redoxverhalten des Diborabenzols wurde mit Hilfe einer cyclovoltammetrischen Messung in Zusammenarbeit mit Dr. Ivo Krummenacher analysiert, wobei  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  als Elektrolyt (0.1 M) und 1,2-Difluorbenzol als Lösungsmittel genutzt wurde. Die Verbindung **87** zeigt reversible Redoxereignisse bei  $E_{1/2} = -2.49$  und  $-0.89$  V (vs  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ), irreversible Ereignisse bei  $E_{\text{pa}} = -0.04$  V (vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) (Abb. 24). Das CV-Spektrum (0.1 M  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  in THF) des 1,4-( $^{\text{Me}}\text{CAAC}$ )<sub>2</sub>DBB (**60**) zeigt reversible Redoxereignisse bei  $E_{1/2} = -2.48$  und  $-0.81$  V. Die gesammelten cyclovoltammogrammmischen Daten zeigen, dass das Redoxverhalten der beiden basenstabilisierten Diborabenzole **60** und **87** nahezu identisch ist.<sup>[117]</sup>

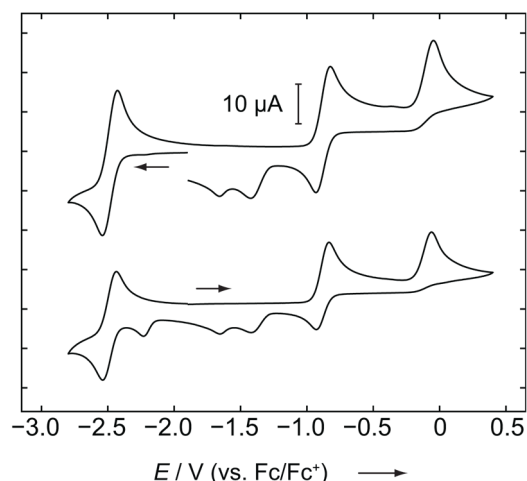
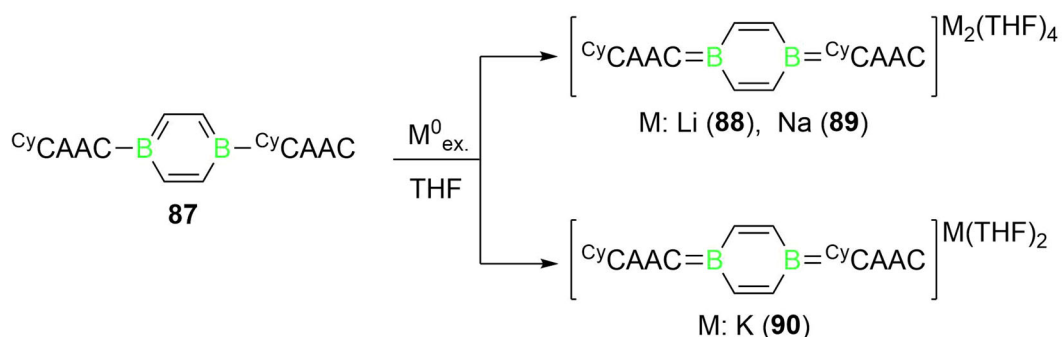


Abb. 24: Cyclovoltammogramm der Verbindung **87** in *o*-Difluorbenzol mit 0.1 M  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  als Elektrolyt, mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $250 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $E_{1/2} = -2.49$  V und  $-0.89$  V,  $E_{\text{pa}} = -0.04$  V (vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ).

Die stark im negativen Bereich liegende Reduktionswelle bei  $E_{1/2} = -2.49$  (vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) legt nahe, das Diborabenzol **87** mit Alkalimetallen (vgl. Redoxpotential Na in THF gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+ = -3.04$  V) umzusetzen.<sup>[141]</sup>

## 1.4 Reduktion des 1,4-(<sup>Cy</sup>CAAC)<sub>2</sub>diborabenzols (**87**)

Die Umsetzung von **87** mit jeweils einem Überschuss der Alkalimetalle Lithium, Natrium und Kalium erfolgt in THF und dauert fünf Tage bei Raumtemperatur (Schema 27). Nach der Aufarbeitung konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle durch die langsame Diffusion eines mit je **88**, **89** und **90** gesättigten Gemisches von Benzol und THF in Naphthalin erhalten werden. Die Verbindungen wurden als nahezu schwarze Feststoffe in mäßigen Ausbeuten erhalten (**88**: 63 % , **89**: 56 %). Für das Diborabenzol **60** ist die entsprechende Umsetzung mit Lithium, Natrium und Kalium zu den entsprechenden Dianionen ebenfalls bekannt.<sup>[142]</sup>



Schema 27: Synthese der Alkalimetallspezies **88**, **89** und **90**

### 1.4.1 Li<sub>2</sub>[1,4-(<sup>Cy</sup>CAAC)<sub>2</sub>Diborabenzol] (**88**)

Das Lithium-koodinierte Dianion **88** zeigt eine chemische Verschiebung von 13.3 ppm im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum und steht somit in guter Übereinstimmung mit dem Signal des Li<sub>2</sub>[1,4-(<sup>Me</sup>CAAC)<sub>2</sub>Diborabenzol]s (**91**) ( $\delta(^{11}\text{B}) = 13.6$  ppm). Ein <sup>1</sup>H-NMR-Experiment zeigt, dass ein Isomerengemisch im Verhältnis 2:3 erhalten wurde. Es handelt sich wahrscheinlich um die cis bzw trans-Stellung der Substituenten der CAAC-Liganden bezüglich rotationsgehemmter B—C<sub>CAAC</sub>-Bindungen (Abb. 25). Bisher war eine eindeutige Zuordnung der Signalsätze zu den jeweiligen Isomeren nicht möglich. Die Protonen der [B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>]-Einheiten zeigen ein Signale bei  $\delta(^1\text{H}) = 7.42$  und 5.44 ppm bzw.  $\delta(^1\text{H}) = 6.04$  ppm. Das <sup>Me</sup>CAAC-stabilisierte Lithiumsalz **91** zeigt die entsprechenden Signale bei  $\delta(^1\text{H}) = 6.89$  5.63 ppm bzw.  $\delta(^1\text{H}) = 6.62$ , 5.53 ppm.<sup>[143]</sup>



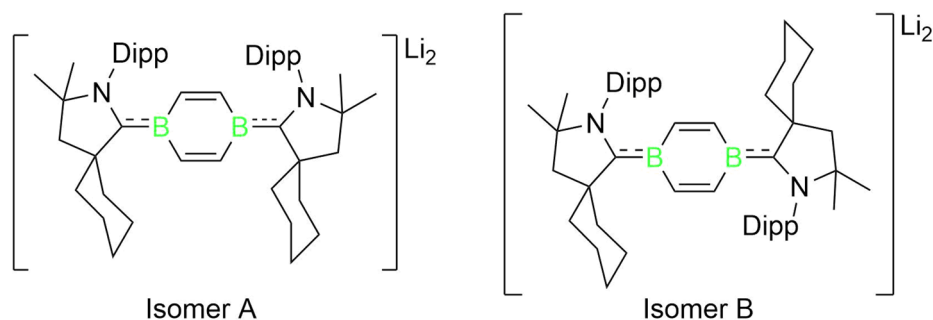


Abb. 25: Mögliche „cis-/trans-“Isomere A und B der Verbindung **88**.

Das Dilithiodiborabenzol **88** liegt als inverse Sandwichverbindung vor, bei der die Lithiumatome über und unter den Diborabenzolring koordiniert sind (Abb. 26). Die Diborabenzol-Einheit liegt planar vor. Bei der kleinsten asymmetrischen Einheit des untersuchten Einkristalls handelte es sich um das trans-Isomer. Der Abstand zwischen Lithium und berechnetem Ringmittelpunkt beträgt 1.703 Å bzw. der Abstand B1–Li1 hat einen Wert von 2.363 Å. Der Winkel zwischen B1-Z–Li1 beträgt 88.4° (Z: berechneter Zentroid). Die C<sub>CAAC</sub>–B1-Distanz beträgt 1.524(2) Å. Die B1–C1 und B1–C2'-Bindungen haben eine Länge von 1.562(2) und 1.571(2) Å und liegen im Bereich von Einfachbindungen. Die C1–C2-Bindung bemisst 1.397(2) Å. Dieser Wert entspricht nahezu einer aromatischen C–C-Bindung. Die Bindungswinkel innerhalb des Cyclohexen betragen C1-B1-C2' 110.4(1), B1-C1-C2 124.6(1), C1-C2-B1' 124.6(1)°. Der Bindungswinkel zum Carben (C3-B1-C1) beträgt 125.4(1)°. Das Boratom liegt mit einer umgebenden Winkelsumme von 359.8° trigonal planar koordiniert vor.<sup>[144]</sup>

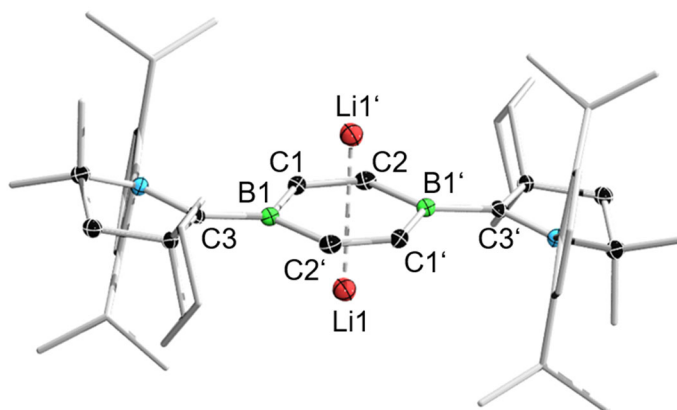


Abb. 26: Molekülstruktur von **88** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Tetrahydrofuranmoleküle, Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Cyclohexyl-, Methyl- und 2,6-Diisopropylphenylgruppen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -Winkel [°]: B1–C1 1.562(2), B1–C2' 1.571(2), B1–C3 1.524(2), C1–C2 1.397(2), Z–Li1 1.703, B1–Li1 2.363(3), B1–Li1' 2.299(3); C1-B1-C2' 110.4(1), B1-C1-C2 124.6(1), C1-C2-B1' 124.6(1), C3-B1-C1 125.4(1), B1-Z-Na1 88.4, B1-Z-Na1' 91.6.

Das UV/Vis-Spektrum der Verbindung **88**, aufgenommen in Benzol, zeigt das globale Maximum bei  $\lambda_{\max} = 499$  nm und zwei weitere Maxima bei  $\lambda_{\max} = 588$  und  $637$  nm (Abb. 27). Die Absorptionsmaxima des  $\text{Li}_2[(^{\text{Me}}\text{CAAC})_2\text{DBB}]$  (**91**) liegen bei  $\lambda_{\max} = 495$ ,  $582$  und  $630$  nm. Die Bande bei  $582$  nm entspricht dem globalen Maximum.<sup>[136]</sup>

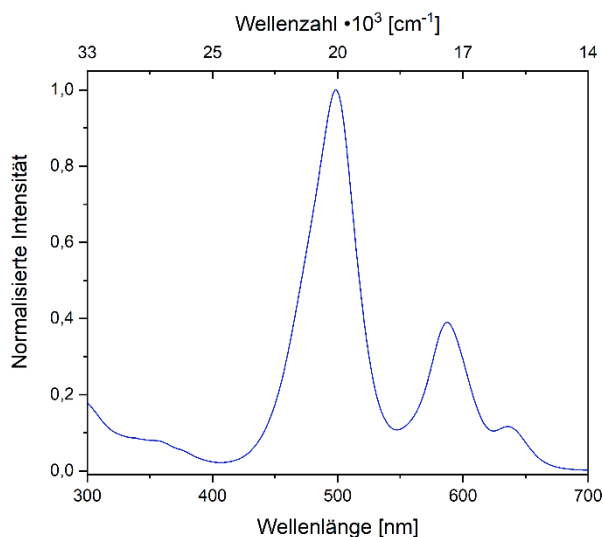


Abb. 27: UV/Vis-Spektrum der Verbindung **88** in Benzol.

#### 1.4.2 $\text{Na}_2[1,4-(^{\text{Cy}}\text{CAAC})_2\text{Diborabenzol}]$ (**89**)

Die Natriumverbindung **89** zeigt eine Resonanz bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 17.9$  ppm, während die Signale der zentralen Ringeinheit bei  $\delta(^1\text{H}) = 7.69$  ppm detektiert werden. Die Verbindung liegt ebenfalls als inverser Sandwichkomplex vor. Die beiden Natriumatome sind über- und unterhalb der  $[\text{B}_2\text{C}_4]$ -Einheit mit einem Abstand von  $Z\text{---Na}1$   $1.969$  Å koordiniert. Der  $\text{B}\text{---C}_{\text{CAAC}}$ -Abstand beträgt  $1.497(2)$  Å, die  $\text{B}1\text{---C}1$  bzw.  $\text{B}1\text{---C}2$ -Bindung ist  $1.577(2)$  bzw.  $1.567(2)$  Å lang. Der Abstand von  $\text{C}1\text{---C}2$  misst  $1.383(2)$  Å. Die Bindungswinkel innerhalb des Rings  $\text{C}1\text{---B}1\text{---C}2'$ ,  $\text{B}1\text{---C}1\text{---C}2$  und  $\text{C}1\text{---C}2\text{---B}1'$  betragen  $110.9(1)$ ,  $123.9(1)$  und  $125.1(1)^\circ$ . Der Winkel zu dem Carben ( $\text{C}3\text{---B}1\text{---C}1$ ) hat einen Wert von  $124.7(1)^\circ$ . Die leichte Verschiebung der Natriumatome hin zu den Borzentren ( $\text{B}1\text{---Z}\text{---Na}1$   $86.1^\circ$ ) ist vermutlich auf Packungseffekte im Festkörper zurückzuführen (Abb. 28).

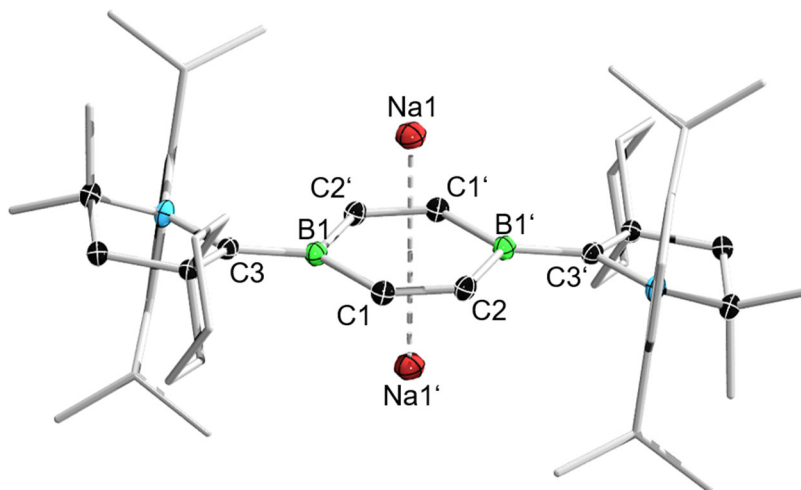


Abb. 28: Molekülstruktur von **89** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Tetrahydrofuranmoleküle, Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Cyclohexyl-, Methyl- und 2,6-Diisopropylphenylgruppen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -Winkel [°]: B1–C1 1.577(2), B1–C2' 1.567(2), B1–C3 1.497(2), C1–C2 1.383(2), Z–Na1 1.969, B1–Na1 2.667(2), B1–Na1' 2.842(2); C1–B1–C2' 110.9(1), B1–C1–C2 123.9(1), C1–C2–B1' 125.1(1), C3–B1–C1 124.7(1), B1–Z–Na1 86.1, B1–Z–Na1' 93.9.

Die beiden Alkalimetallverbindungen **88** und **89** zeigen deutlich kürzere B–C<sub>CAAC</sub> Abstände (**88**: 1.524(2); **89**: 1.497(2) Å) als das Diborabenzol **87** (1.571(3) Å). Die B–C-Bindungen der Ringeinheiten liegen zwischen 1.562(2) und 1.577(2) Å und demnach deutlich geweitet (**87**: 1.534(3) bis 1.539(3) Å) im Vergleich zur Ausgangsverbindung **87** vor. Die koordinierten Alkalimetalle liegen zwischen 2.299(9) bis 2.842(2) Å vom Borzentrum entfernt. Die C–C-Bindungen der reduzierten Spezies **88**, **89** (1.397(2)/1.383(2) Å) unterscheiden sich kaum von denen der Neutralverbindung **87** (1.389(3) Å). Die Bindungswinkel der [B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>]-Einheiten der Anionen **88** und **89** nähern sich nicht, wie im Falle des Diborabenzols **87**, den idealen 120° innerhalb des Benzolrings an, sondern haben Werte zwischen 110.4(1)° (**88**: C1–B1–C2') und 125.1(1)° (**89**: C1–C2–B1').<sup>[14, 117]</sup>

Die Verkürzung der B–C<sub>CAAC</sub>-Bindungen weisen auf eine Verschiebung der Elektronendichte durch stärkere  $\pi$ -Wechselwirkungen vom Ring zu den Carbenen hin. Sie liegen in einen ähnlichen Bereich, wie die B–C<sub>Carben</sub>-Bindungen von B–B-Mehrfachbindungssystemen, wie IDip<sub>2</sub>B<sub>2</sub> (**57**) oder IDep<sub>2</sub>B<sub>2</sub> (**58**) (1.484(3) bis 1.495(3) Å). Die C–C-Bindungen sind mit einer Länge von 1.397(2) bzw. 1.383(2) Å eher einer aromatischen C–C-Bindung ähnlich (1.40 Å), als einer isolierten Doppelbindung (1.34 Å).<sup>[14, 145, 146]</sup>

Das in den Werten der Bindungslängen alternierende Strukturmotiv der Lithium- bzw Natrium-spezies **88**, **89** weist eine konzeptionelle Ähnlichkeit zu Benzochinon auf. Dessen Struktur zeichnet sich ebenfalls durch die Alternanz der Bindungslängen aus. Die exocyclische C—O-Doppelbindung misst 1.223 Å, die C—C-Einfachbindung 1.473 Å und die Doppelbindung 1.334 Å.<sup>[147, 148]</sup>

Chinone sind eine Verbindungsklasse mit konjugierten Doppelbindungen und gehen formal aus der Oxidation eines Aromaten hervor. Ausgehend von den Strukturdaten von **88** und **89**, verliert das Diborabenzols **87** an aromatischen Charakter durch die zweifache Reduktion. Die Bindungslängen variieren stärker und die Bindungswinkel weisen auf eine Verzerrung des Sechsrings hin. Formal erfüllt es auch nicht mehr Hückels Regel, da es nun acht  $\pi$ -Elektronen besitzt.<sup>[17, 147, 148]</sup>

Quantenchemische Rechnungen, angefertigt von Benedikt Ritschel auf B3LYP/Def2SVP Niveau, liefern Einsicht in die elektronische Struktur von  $[\text{Na}\cdot(\text{THF})_2][1,4\text{-}(\text{CyCAAC})_2\text{DBB}]$ . Das HOMO liegt zentriert auf Die B—C<sub>CAAC</sub>- bzw. C—C-Bindungen vor und entspricht dem  $\pi$ -System der Verbindung. Das LUMO ist auf den CAAC-Liganden und den [CBC]-Fragmenten lokalisiert (Abb. 29). Die berechnete <sup>11</sup>B-NMR-Verschiebung ( $\delta(^{11}\text{B}) = 15.6$  ppm) korreliert gut mit der experimentellen ( $\delta(^{11}\text{B}) = 17.9$  ppm). Der positive NICS(0)-Wert (3.4306) deutet zwar auf einen antiaromatischen Charakter hin, allerdings nehmen die NICS-Werte für nichtaromatische  $\pi$ -Systeme ebenfalls positive Werte an (vgl.  $\text{NICS}(0)_p\text{-Chinon} = 7.4$ ).<sup>[27, 149]</sup>

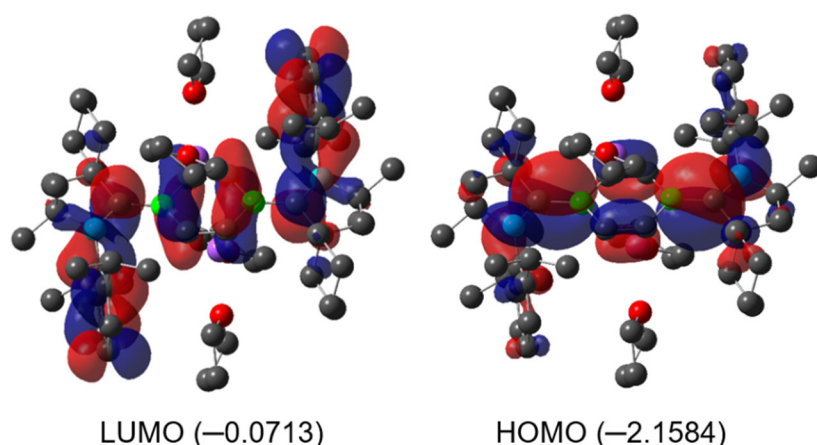


Abb. 29: Berechnete Grenzorbitale der Verbindung  $\text{Na}\cdot(\text{THF})_2[1,4\text{-}(\text{CyCAAC})_2\text{DBB}]$  [eV].

Die UV/Vis-spektroskopische Untersuchung der Verbindung **89** zeigt das globale Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\text{max}} = 525$  nm. Ein weiteres Absorptionsmaximum liegt bei  $\lambda_{\text{max}} = 627$  nm, mit einer Schulter bei 591 nm.

### 1.4.3 Reaktion des 1,4-(<sup>Cy</sup>CAAC)<sub>2</sub>Diborabenzols **87** mit Kalium

Trotz der Verwendung eines Überschusses an Kalium konnten bei der Umsetzung des Diborabenzols **87** nur Einkristalle der einfach kaliumkoordinierten Spezies **90** erhalten werden (Abb. 30). Es sei darauf verwiesen, dass die Qualität der gesammelten Daten nur zum Konnektivitätsbeweis geeignet sind. Aus Arbeiten am Diborabenzol **60** ist bekannt, dass die Umsetzung von **60** mit den entsprechenden Dianionen in einer Komproportionierungsreaktion, unter Bildung der Monoanionen, resultiert. Dieser Umstand lässt die Überlegung zu, dass es bei der Umsetzung von **87** mit Kalium zur Ausbildung eines Gleichgewichts zwischen Mono-**90** und Dianion kommt und daher die Struktur des Monoanions im Festkörper aufgenommen wurde. Es ist ebenfalls nicht ausgeschlossen, dass die Variation des CAAC-Liganden auf die Lage des Gleichgewichts Einfluss nimmt.<sup>[142]</sup>

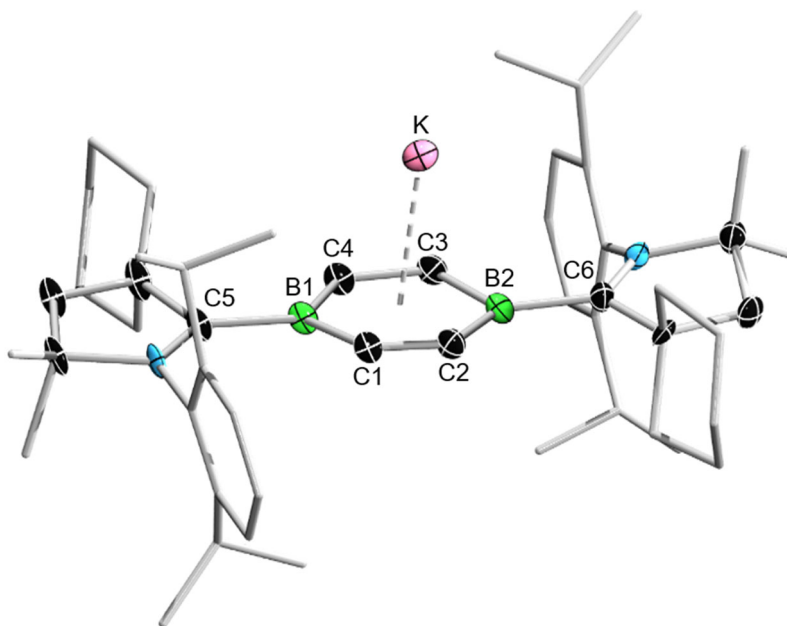


Abb. 30: Konnektivitätsbeweis des Monoanions **90**. Die Qualität der gesammelten Daten ist zu gering um Bindungslängen und Winkel zu diskutieren.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> des erhaltenen dunklen Feststoffs zeigt einen Signalsatz in einem unerwarteten Bereich (4 bis 10 ppm) (Abb. 31). Das Restprotonensignal des deuterierten Benzols, wird bei <sup>1</sup>H-NMR-Experimenten an diamagnetischen Verbindungen bei  $\delta(^1\text{H}) = 7.16$  ppm detektiert. Dieses Verhalten weist auf eine paramagnetische Probe, bzw. auf das Vorhandensein eines elektronisch offenschaligen Systems hin.

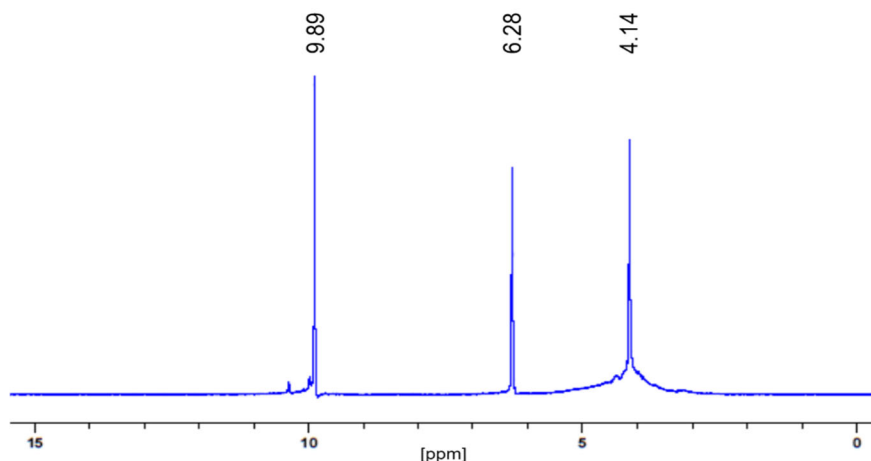


Abb. 31:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der paramagnetischen Verbindung **90** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Die massenspektrometrische Untersuchung des erhaltenen Feststoffs bestätigt sowohl das Vorhandensein des  $\text{K}[(^{\text{Cy}}\text{CAAC})_2\text{DBB}]\text{-H}$ -Salzes **90** ( $\text{K}[(^{\text{Cy}}\text{CAAC})_2\text{DBB}]\text{-H}$ :  $m/z = 765.57$ ), als auch die Bildung der Verbindung  $\text{K}_2[(^{\text{Cy}}\text{CAAC})_2\text{DBB}]$  ( $\text{K}_2[(^{\text{Cy}}\text{CAAC})_2\text{DBB}]\text{-H}$ :  $m/z = 803.54$ ) (Abb. 32). Entweder wird der  $^1\text{H}$ -NMR-Signalsatz der diamagnetischen Verbindung,  $\text{K}_2[(^{\text{Cy}}\text{CAAC})_2\text{DBB}]$ , durch das paramagnetische Verhalten des Kaliumsalzes **90** überlagert oder die Dikaliumverbindung ist nur in Spuren enthalten und kann auf Grund dessen nicht NMR-spektroskopisch detektiert werden. Trennungsversuche blieben auf Grund des praktisch gleichen Löslichkeitsverhaltens von Mono- und Dikaliumverbindungen erfolglos.<sup>[150]</sup>

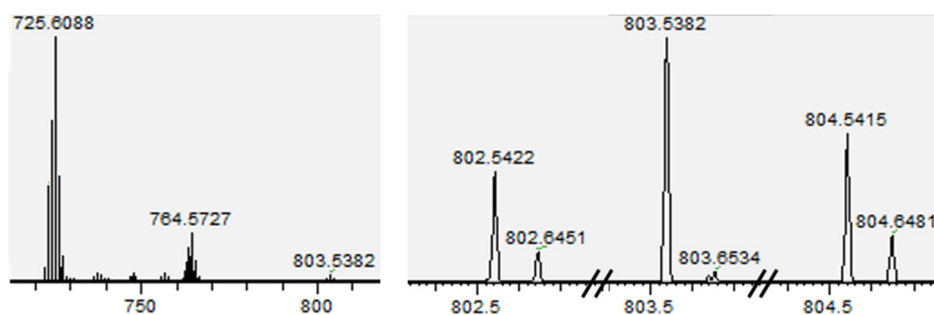


Abb. 32: Ausschnitte aus dem LIFDI-Spektrum des erhaltenen Gemisches. Links: Fragmentierung von  $\text{K}_2[(^{\text{Cy}}\text{CAAC})_2\text{DBB}]\text{-H}$  ( $m/z = 803.54$ ) zu  $\text{K}[(^{\text{Cy}}\text{CAAC})_2\text{DBB}]\text{-H}$  ( $m/z = 764.57$ ) und  $(^{\text{Cy}}\text{CAAC})_2\text{DBB}\text{-H}$  ( $m/z = 725.61$ ). Rechts: Signalsatz des  $\text{K}_2[(^{\text{Cy}}\text{CAAC})_2\text{DBB}]\text{-H}$ s.

Das UV/Vis-Spektrum der Umsetzung mit Kalium zeigt die Absorptionsmaxima bei  $\lambda_{\text{max}} = 510, 602 \text{ nm}$  und das globale Maximum liegt bei  $\lambda_{\text{max}} = 626 \text{ nm}$ . Die Messwerte der Absorptionsmaxima liegen in einem vergleichbaren Bereich wie, die der anderen reduzierten Diborabenzole **88** und **89**.

Die ESR-spektroskopische Untersuchung der Verbindung **90** in Zusammenarbeit mit Dr. Ivo Krummenacher liefert ein Signal, das für eine über den Borabenzolring delokalisierte

Spinverteilung spricht und in guter Übereinkunft mit der Simulation steht (Abb. 33). Die Aufspaltung des Signals ist durch die Hyperfeinkopplung des ungepaarten Elektrons mit den Bor-, Stickstoff- bzw. Wasserstoffatomkernen zu erklären (Parameter der Simulation:  $a(^{11}\text{B}) = 8.5$  MHz,  $a(^{14}\text{N}) = 8.0$  MHz,  $a(^1\text{H}) = 1.9$  MHz).

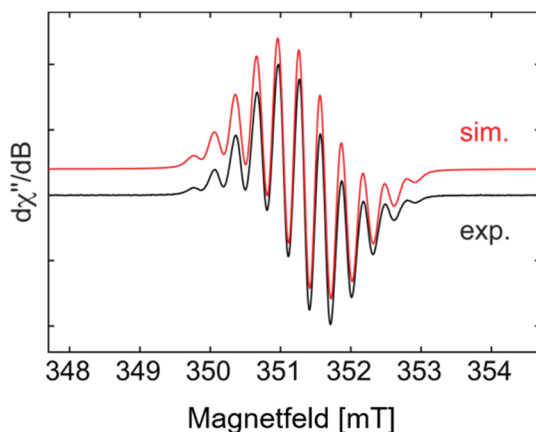


Abb. 33: Experimentelles (schwarz) und simuliertes (rot) CW X-Band (9.85 GHz) ESR-Spektrum des K[1,4-DBB] **90** in THF bei Raumtemperatur. Die Parameter der Simulation sind  $g_{\text{iso}} = 2.003$ ,  $a(^{14}\text{N}) = 8.0$  MHz,  $a(^{11}\text{B}) = 8.5$  MHz, und  $a(^1\text{H}) = 1.9$  MHz.

Der strukturelle Vergleich der erhaltenen Dialkalimetallverbindungen **88** und **89** mit dem  $\text{Li}_2[1,4-(^{\text{Me}}\text{CAAC})_2\text{DBB}]$  (**91**) zeigt gute Übereinstimmungen bezüglich den B–C<sub>CAAC</sub>-Bindungen und den Bindungsparametern der zentralen Ringeinheiten (Tabelle 9). Die Verbindungen **88** und **89** schließen sich der bekannten Spezies **91** an und nehmen ein chinoides Strukturmotiv ein.<sup>[143]</sup>

Tabelle 9: Vergleich der Strukturparameter der Alkalimetalldiborabenzolspezies **91**, **88** und **89**.<sup>[143]</sup>

	B–C <sub>CAAC</sub> [Å]	B–C [Å]	C–C [Å]	B–M [Å]	$\alpha(\text{C-B-C})$ [°]
$\text{Li}_2[1,4-(^{\text{Me}}\text{CAAC})_2\text{DBB}]$ <b>(91)</b>	1.498(3)	1.561(3), 1.569(3)	1.390(3)	2.388(4)	110.99(5)
$\text{Li}_2[1,4-(^{\text{Cy}}\text{CAAC})_2\text{DBB}]$ <b>(88)</b>	1.524(2)	1.562(2), 1.571(2)	1.397(2)	2.363(3)	110.4(1)
$\text{Na}_2[1,4-(^{\text{Cy}}\text{CAAC})_2\text{DBB}]$ <b>(89)</b>	1.497(2)	1.577(2), 1.567(2)	1.383(2)	2.667(2)	110.9(1)

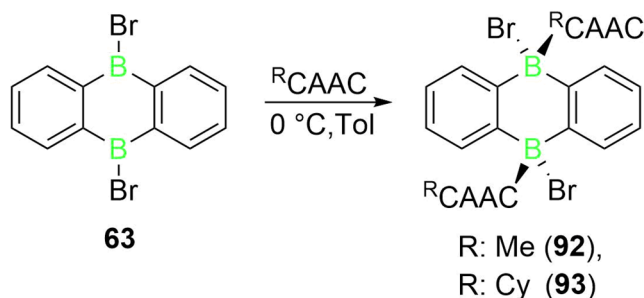
Die Ausbildung der exocyclischen B–C-Mehrfachbindungen ist ein eindeutiges Indiz dafür, dass es sich bei den Salzen **88**, **89** und **91** um nichtaromatische Verbindungen und nicht etwa um Antiaromaten handelt.<sup>[143]</sup>

## 2 Basenstabilisierte Diboraanthracene

Das Einbringen von Bor in polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, um p-Typ Halbleiter darzustellen hat sich seit Jahren bewährt. Allerdings enden die bestehenden Eigenschaften des Bors nicht auf makroskopischer Ebene. Die Verwendung von elektronenarmen Boranen als Lewis-Säuren innerhalb frustrierter Lewispaaren (FLP) erwies sich als äußerst ertragreich zur Aktivierung von Element-Element-Bindungen. Zuvor wurde diese Fähigkeit mehrheitlich Übergangsmetallverbindungen zugeschrieben. Eine hohe Reaktivität gegenüber E-E-Bindungen ist aber nicht ausschließlich auf FLP-Verbindungen des Bors begrenzt, auch die Mehrfachbindungssysteme des Bors zeigten ein beachtliches Spektrum an Umsetzungen mit kleinen Molekülen. Es sind unter anderen Umsetzungen mit Diwasserstoff, Aceton und Distickstoff möglich. Die Arbeiten von Wagner und Mitarbeitern bzw. Harman *et al.* an zweifach borsubstituierten Anthracenen zeigen, dass auch diese Systeme in der Lage sind Element-Element-Bindungen zu aktivieren.<sup>[123, 125, 151-155]</sup>

### 2.1 Synthese von 9,10-Br<sub>2</sub>(<sup>Me</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBA (**92**) und 9,10-Br<sub>2</sub>(<sup>Cy</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBA (**93**)

Dibromodiboraanthracen (**63**) wurde nach literaturbekannter Synthese aus *o*-Bis-(trimethylsilyl)benzol (**65**) und Bortribromid dargestellt. Die Synthese der Lewis-Säure-Base Paare **92** und **93** erfolgt in Toluol bei 0 °C über Nacht, durch die Umsetzung von **63** mit <sup>Me</sup>CAAC oder <sup>Cy</sup>CAAC. Nach der Aufarbeitung konnten die beiden Verbindungen **92** und **93** in Form weißer Feststoffe mit Ausbeuten von 44 % (**92**) bzw 23 % (**93**) isoliert werden (Schema 28).<sup>[125, 156]</sup>



Schema 28: Darstellung der <sup>R</sup>CAAC-stabilisierten Dibromodiboraanthracene **92** und **93**.<sup>[125]</sup>



Die  $^{11}\text{B}$ -NMR Verschiebung in Lösung der  $^{\text{Me}}\text{CAAC}$ -spezies **92** liegt bei  $\delta = -2.4$  ppm und die der  $^{\text{Cy}}\text{CAAC}$ -Verbindung **93** bei  $\delta = -0.1$  ppm. Die IDip-stabilisierte 9,10-(Br<sub>2</sub>)-DBA-Spezies der Harman Gruppe zeigt eine ähnliche  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanz bei  $\delta = -3.6$  ppm.

Die Dibromodiboraanthracene **92** und **93** sind in unpolaren Lösungsmitteln sehr schlecht löslich und zersetzen sich zügig in polaren Lösungsmitteln, wie THF, Et<sub>2</sub>O, DCM, DME, *o*-Difluorbenzol. Auf Grund der Zersetzung ist die NMR-Spektroskopie in Lösung nur zur Reaktionskontrolle geeignet. Daher wurde die vollständige NMR-spektroskopische Untersuchung im Festkörper vorgenommen werden.<sup>[125]</sup>

Das VACP/MAS- $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal von **92** liegt bei  $\delta = -6.1$  ppm, von **93** bei  $\delta = -4.3$  ppm. Die Carbenkohlenstoffatome haben eine chemische Verschiebung von  $\delta(^{13}\text{C}) = 233$  ppm (**92**) bzw.  $\delta(^{13}\text{C}) = 231$  ppm (**93**) im Festkörper. Die C–H-Einheiten der äußeren Ringe des Diboraanthracenfragments zeigen eine Resonanz bei  $\delta(^{13}\text{C}) = 128.9$  und  $124.5$  ppm (**92**), sowie  $\delta(^{13}\text{C}) = 125.3$  und  $121.6$  ppm (**93**) jeweils im Festkörper. Aus der Reaktionskontrolle geht hervor, dass die Signale der entsprechenden Protonen je ein Multiplett mit dem für lineare PAK typischen Aufspaltungsmuster zeigen (Abb. 34).<sup>[157]</sup>

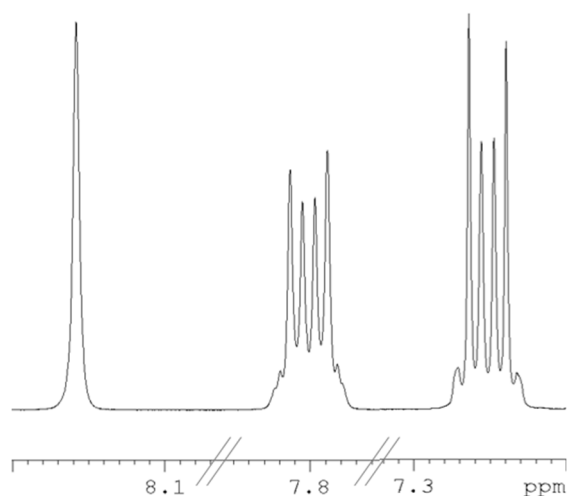
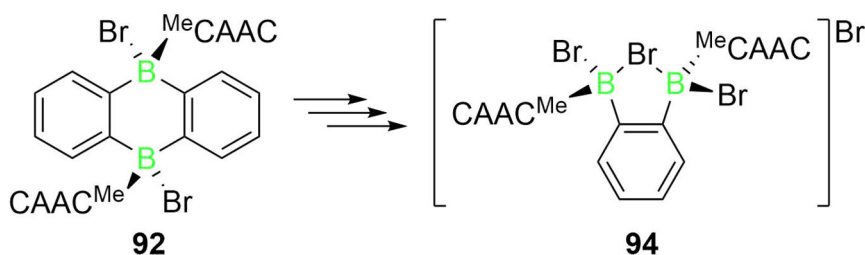


Abb. 34: Auszug aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Anthracens mit charakteristischen Multiplikts.

Die Elementaranalyse der Verbindungen **92** und **93** geben die Zusammensetzung der Verbindungen, koordiniert mit HBr, im Falle von **92** mit 2 HBr, wieder. Auf welche Weise bei der Umsetzung bzw. Reinigung Bromwasserstoff gebildet wird ist nicht geklärt.

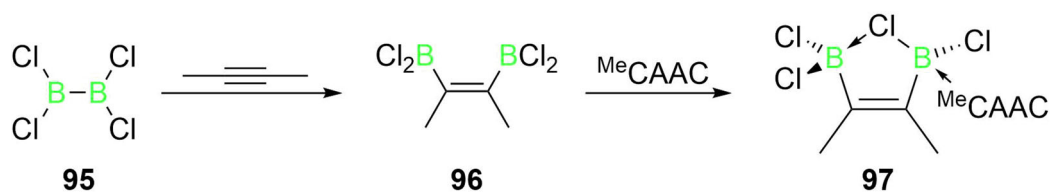
Die Versuche zur Kristallisation der doppelten Basenaddukte **92** und **93** aus 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon bei Raumtemperatur blieben erfolglos, da der Siedepunkt des DMIs (225 °C) zum Einengen bei Raumtemperatur in einem angemessenen Zeitraum zu hoch ist und die Vermischung mit anderen polaren Lösungsmitteln zu Zersetzung führte. Die Verwendung von

unpolaren Lösungsmitteln in Kombination mit DMI führte zwar zur Ausbildung eines Zweiphasengemisches, aber die gelöste Substanz schied sich amorph ab. Die Kristallisation in der Kälte ( $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) führte aus polaren Lösungsmitteln ebenfalls zur Zersetzung. Eine Umkristallisation aus siedendem *o*-Xylol lieferte ebenfalls keine zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Zielverbindungen **92** und **93**. Es konnte jedoch die Struktur im Festkörper eines Zersetzungsprodukts **94** aufgeklärt werden (Schema 29).



Schema 29: Zersetzung von 9,10-(Br<sub>2</sub>)-DBA **92** zu **94** durch polare Lösungsmittel.

Die formale Spaltung zweier Bor-Kohlenstoffbindungen in der zentralen Ringeinheit des Diboranthracens **92** und die Abstraktion eines Bromatoms eines Nachbarmoleküls bilden ein kationisches, cyclisches basenstabilisiertes Diboran **94**, bei dem ein Bromatom eine verbrückende Position einnimmt (Abb. 35). Als Gegenion dient ein Bromidion. Der genaue mechanistische Ablauf, bzw. der Einfluss polarer Lösungsmittel auf diesen, ist nicht geklärt. Ähnliche Struktur motive sind aus den Arbeiten von Braunschweig *et al.* bekannt. Sie werden bei der Umsetzung des Tetrachlorodiborans(4) (**95**) mit Alkinen und anschließender Umsetzung des erhaltenen Diborylalkens **96** mit Lewis-Basen erhalten. Hierbei wird aber nur ein Borzentrum basenstabilisiert, trotz der Zugabe von zwei Äquivalenten Lewis-Base bildet sich ein Bis(boryl)ethylen **97** (Schema 30).<sup>[158]</sup>



Schema 30: Exemplarische Darstellung des halogenverbrückten <sup>Me</sup>CAAC-stabilisierten Diborans **97**.<sup>[158]</sup>

Das Diboran **97** zeigt Signale im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum bei  $\delta = 31$  und  $2.3$  ppm. Die Entschirmung des NMR-Signals ( $\delta(^{11}\text{B}) = 41.1$  ppm) des Zersetzungsprodukts **94** kann auf die elektronischen Eigenschaften des Phenylrings, den zusätzlichen CAAC-Liganden und die Variation der Halogene zurückgeführt werden.<sup>[158]</sup>

Strukturell weichen die beiden Verbindungen **94** und **97** etwas voneinander ab, wegen der unterschiedlichen Substituenten. Die Bindungen zum verbrückenden Halogen sind 2.197(9) Å (B1–Br2) und 2.030(2) Å (B–Cl<sub>verbrückend</sub>) lang. Die Abstände zum endständigen Halogen betragen 2.018(8) Å (B1–Br1) bzw. 1.848(2) Å (B–Cl<sub>terminal</sub>). Die C1–C1'-Bindung weicht mit 1.42(1) Å kaum vom Benzol (1.4Å) ab. Die B–C<sub>CAAC</sub>-Bindung ist 1.66(1) (**94**) bzw. 1.592(2) Å (**97**) lang. Die B–C<sub>CAAC</sub> (1.66(4) Å) und B–Br1 (2.018(8) Å)-Bindungen von **94** liegen in guter Übereinstimmung mit den B–C<sub>CAAC</sub> (1.660(4) bis 1.667(4) Å) bzw. B–Br-Bindungen (2.058(3) bis 2.136(3) Å) des <sup>Me</sup>CAAC-Addukts an B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>.<sup>[14, 115, 158]</sup>

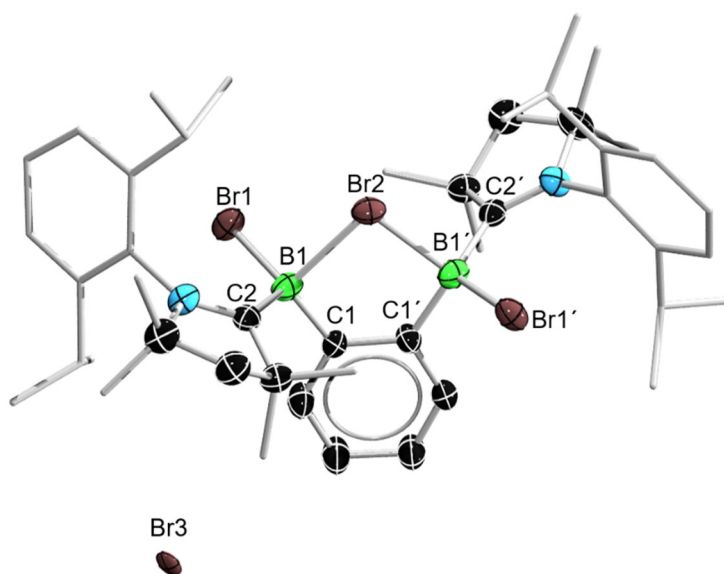
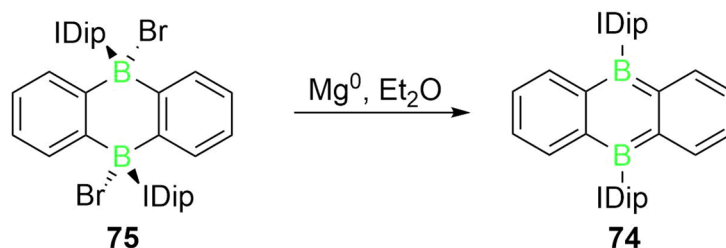


Abb. 35: Molekülstruktur von **94** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Tetrahydrofuranmoleküle, Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Methyl- und 2,6-Diisopropylphenylgruppen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –Winkel [°]: B1–C1 1.59(1), B1–C2 1.66(1), B1–Br1 2.018(8), B1–Br2 2.197(9), C1–C1' 1.42(1); C1-B1-C2 118.2(6), C1-B1-Br1 115.6(6), C1-B1-Br2 99.8(5), 123.7(4).

Eine Untersuchung des Redoxverhaltens der Verbindungen **92** und **93** war auf Grund der schnellen Zersetzung in Lösung nicht möglich.

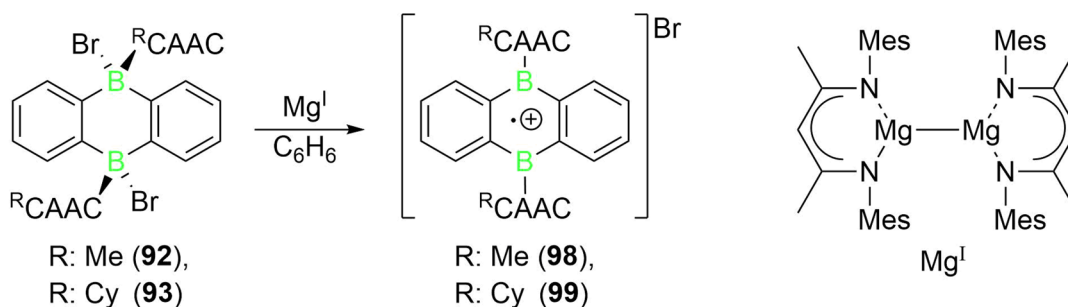
## 2.2 Synthese von 9,10-Br<sup>(Me)</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBA (**98**) und 9,10-Br<sup>(Cy)</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBA (**99**)

Die Arbeiten von Harman und Mitarbeiter zeigten, dass das neutrale IDip-stabilisierte 9,10-Diboraanthracen **74** durch die Umsetzung von **75** mit einem Überschuss Rieck-Magnesium in Form eines grünen Feststoff, gebildet wird (Schema 31).<sup>[125]</sup>



Schema 31: Darstellung des (IDip)<sub>2</sub>DBA (**74**) nach Harman et al..<sup>[125]</sup>

Umsetzungen der CAAC-Diboraanthracen-Addukte **92** und **93** mit Magnesium in polaren und unpolaren Lösungsmitteln resultierten nicht in der Bildung des Boraromaten. Im Falle von polaren Lösungsmitteln konnte nur Zersetzung beobachtet werden. Versuche zur Halogenidabstraktion und anschließender Reduktion lieferten bereits bei Reaktionen mit den Salzen der schwach koordinierenden Anionen Na[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>] (Natriumtetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borat), Na[BAr<sup>Cl</sup><sub>4</sub>] (Natriumtetrakis(3,5-dichlorophenyl)borat), Natriumtriflat (Natriumtrifluoromethansulfonat) oder Silbertriflat (Silbertrifluoromethansulfonat) keine eindeutigen Ergebnisse. Um einen geeigneten Reaktand zur Darstellung des neutralen Diboraanthracens zu finden, wurde eine Reaktivitätsstudie an **92** und **93** gegen eine Vielzahl an Reduktionsmitteln durchgeführt. Die Umsetzung mit Mg<sup>I</sup> ([HC(MeCNMes)<sub>2</sub>]Mg<sub>2</sub>) lieferte in Benzol bei Raumtemperatur zügig eine grüne Reaktionslösung. Das erhaltene Gemisch zeigt keine <sup>11</sup>B-NMR-Resonanz (Schema 32).<sup>[159]</sup>



Schema 32: Synthese der Bromidsalze des Diboraanthracens **98** und **99**.

Nach der Isolierung in guten Ausbeuten (**98**: 85 %, **99**: 73 %), lieferte das langsame Einengen bei Raumtemperatur einer gesättigten *o*-Difluorbenzol Lösung zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der <sup>Cy</sup>CAAC-koodinierten Verbindung **99** (Abb. 36). Ebenfalls zur Reduktion der Verbindungen **92** und **93** sind die THF-koodinierten Verbindungen des SmI<sub>2</sub> und des YbI<sub>2</sub>, sowie [Mg·THF<sub>3</sub>][Anthracen] geeignet.

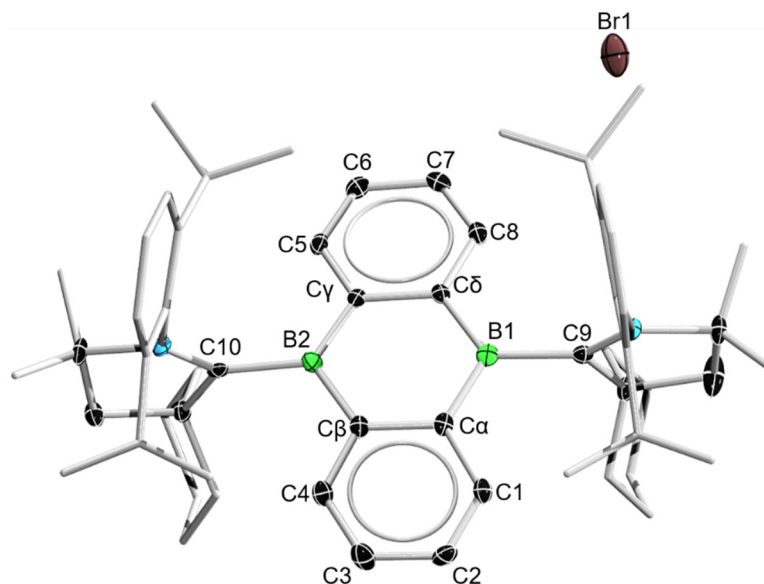
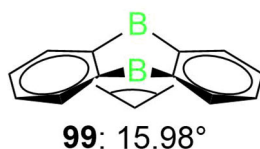


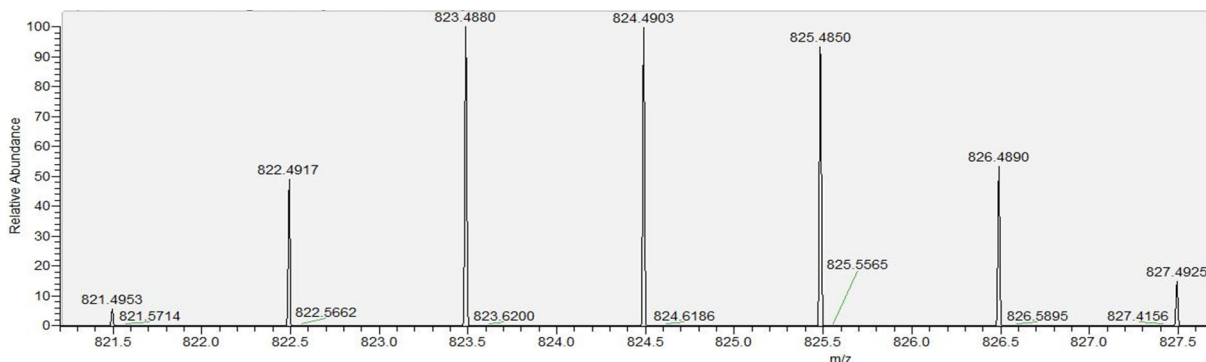
Abb. 36: Molekülstruktur von **99** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, *o*-Difluorbenzolmoleküle, und die Ellipsoide der Cyclohexyl-, Methyl- und 2,6-Diisopropylphenylgruppen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –Winkel [°]: B1–C $\alpha$  1.538(5), B1–C $\delta$  1.539(5), B1–C9 1.638(5), B2–C $\beta$  1.542(5), B2–C10 1.632(5), B2–C $\gamma$  1.548(5), C $\alpha$ –C $\beta$  1.446(4), C $\gamma$ –C $\delta$  1.444(4), C $\alpha$ –C1 1.416(4), C1–C2 1.370(4), C2–C3 1.400(5), C3–C4 1.377(4), C4–C $\beta$  1.409(4), C $\gamma$ –C5 1.410(4), C5–C6 1.372(4), C6–C7 1.402(4), C7–C8 1.370(4), C8–C $\delta$  1.419(4), Br1–Mg 2.4822(1), Br2–Mg 2.4484(1), Br3–Mg 2.4601(1); C $\alpha$ –B1–C9 120.8(3), C $\alpha$ –B1–C $\delta$  118.8(3), B1–C $\delta$ –C $\gamma$  120.1(3), C $\gamma$ –B2–C $\beta$  118.6(3), C $\beta$ –B2–C10 120.9(3), B2–C $\beta$ –C $\alpha$  120.6(3), B1–C $\alpha$ –C $\beta$  120.4(3), C $\alpha$ –C1–C2 123.3(3), C1–C2–C3 119.6(3), C3–C4–C $\beta$  123.2(3), C $\gamma$ –C5–C6 123.9(3), C5–C6–C7 119.0(3), C6–C7–C8 119.0(3), C7–C8–C $\delta$  123.4(3), Br1–Mg–Br2 117.54(5), Br1–Mg–Br3 112.04(5), Br–Mg–O 103.67(8).

Zunächst bestätigt die Struktur von **99** im Festkörper, dass die Koordination der CAAC-Substituenten gelungen ist. Es ist allerdings nicht, wie erwartet, das gewünschte neutrale Diboraanthracen gebildet worden, sondern eine salzartige Struktur mit Bromid als Gegenion. Zusätzlich befindet sich THF-koodiniertes MgBr<sub>2</sub> in der ermittelten Struktur im Festkörper. Es besteht ein sehr großer Abstand von Kation und Anion (B1–Br1/B2–Br1 6.098/7.757 Å). Die Anthraceneinheit liegt nicht planar vor, sondern die beiden Molekülhälften nehmen einen Winkel von 15.98° zueinander ein (Abb. 37). Die CAACs stehen mit 79.0 bzw 78.8° nahezu senkrecht zu der zentralen B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>-Einheit.

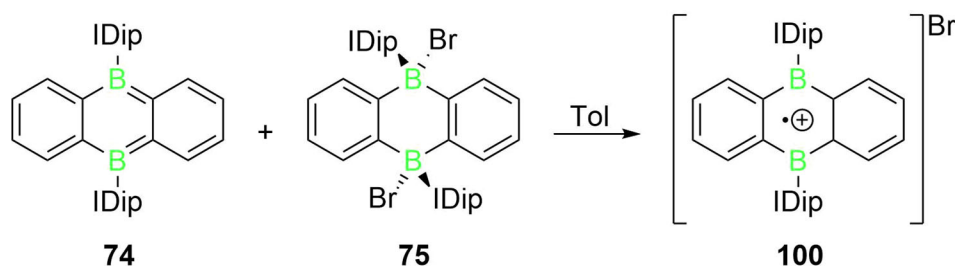

 Abb. 37: Seitenansicht des Diboraanthracenfragments von **99**.

Die B—C<sub>CAAC</sub>-Abstände betragen 1.638(5) bzw. 1.632(5) Å. Sie sind im Vergleich zu einer rein dativen Bindung leicht verkürzt, was auf ein geringes Maß an Rückbindung des Diboraanthracens zu den CAACs schließen lässt. Die Länge der B—C<sub>Ring</sub>-Bindungen (1.538(5) bis 1.548(5) Å) liegen im Bereich der entsprechenden Bindungen des 1,4-Diborabenzol von Braunschweig und Mitarbeitern. Die C $\alpha$ —C $\beta$ - und C $\gamma$ —C $\delta$ -Bindungen 1.446(4) und 1.444(4) Å entsprechen nahezu den Bindungslängen des Benzols (1.40 Å) oder Anthracens (1.356 bis 1.435 Å). Die restlichen C—C-Bindungen liegen mit Abmessungen zwischen 1.370(4) und 1.419(4) Å ebenfalls im aromatischen Bereich. Mit Werten der Bindungswinkel zwischen 118.6(3) und 120.9(3)° sind beide Boratome trigonal planar koordiniert. Die Bindungswinkel des Kohlenstoffgerüsts liegen zwischen 123.9(9) und 119.0(3)° und liegen somit im erwarteten Bereich für aromatische Systeme (120°).<sup>[14, 115, 117, 144, 160]</sup>

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der <sup>Me</sup>CAAC-stabilisierten Verbindung **98** konnten bisher nicht erhalten werden. Auch die Verwendung von Radikalabfangreagenzien wie Dibenzoylperoxid, Azobisisobutyronitril, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl oder die Reaktion mit Übergangsmetallverbindungen zur Salzmetathese bzw. oxidativen Addition lieferten keine eindeutigen Ergebnisse. Allerdings bestätigt ein hochauflösendes Massenspektrum (FTMS + p ESI) der Verbindung **98** die Bildung des gewünschten Produkts. Das berechnete Masse zu Ladungsverhältnis für C<sub>52</sub>H<sub>70</sub>B<sub>2</sub>BrN<sub>2</sub> beträgt m/z = 823.49 beobachtet wurden m/z = 824.49 (Abb. 38).


 Abb. 38: FTMS + p ESI-Spektrum der Verbindung **98**, berechnet für C<sub>52</sub>H<sub>70</sub>B<sub>2</sub>BrN<sub>2</sub> m/z = 823,49, gefunden m/z = 824.49

Die Gruppe um Harman konnte eine Einelektronreduktion an dem IDip-stabilisierten Diboraanthracen durch eine Komproportionierung der beiden Verbindungen **74** und **75** durchführen. Es bildet sich ebenfalls eine salzartige Verbindung **100** aus (Schema 33). Die B—C<sub>IDip</sub>-Bindungen sind im Vergleich zu den B—C<sub>CAAC</sub>-Bindungen verkürzt (**74**: 1.60 bzw. **99**: 1.632(5)/1.638(5) Å). Die B—C-Bindungen liegen in einem ähnlichen Bereich (**74**: 1.523 bis 1.536 Å und **99**: 1.538(5) bis 1.548(5) Å). Die beiden äußeren Ringeinheiten des Anthracenfragments von **100** zeigen ebenfalls Bindungslängen (1.373 bis 1.443 Å) und -winkel (117.5 bis 122.6°) im Bereich aromatischer Verbindungen.<sup>[14, 125, 144]</sup>



Schema 33: Komproportionierung der Verbindungen **74** und **75** nach Harman.<sup>[125]</sup>

Das Fehlen einer NMR-Resonanz im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum der Verbindungen **98** und **99** weisen auf das Vorhandensein eines offenschaligen Systems hin.

Die Struktur im Festkörper deutet zusätzlich darauf hin, dass es sich bei Verbindung **99** um ein Radikalkation handelt. Da die B—C- bzw. C—C-Bindungslängen des DBA-Fragments von **99**, innerhalb der Messgenauigkeit, kaum Abweichung voneinander zeigen, ist das ungepaarte Elektron des Radikals vermutlich über das Anthracenfragment delokalisiert.

Um den radikalischen Charakter zu bestätigen wurden ESR-Experimente an den Verbindungen **98** und **99** zusammen mit Dr. Ivo Krummenacher durchgeführt. Beide ESR-Spektren weisen bei Raumtemperatur keine Hyperfeinkopplung auf. Es treten vermutlich eine Vielzahl von Kopplungen auf, die sich gegenseitig überlagern. Dieser Umstand unterstützt die Vermutung der Delokalisierung des ungepaarten Elektrons, trotz der gewinkelten Struktur. Beide Spektren wurden in *o*-Difluorbenzol aufgenommen. Die *g*-Faktoren der Verbindungen **98** und **99** betragen *g* = 2.0020 und *g* = 2.0023 (Abb. 39).<sup>[161]</sup>

Das IDip-stabilisierte Radikalkation **100** der Gruppe um Harman zeigt in der ESR-spektroskopischen Untersuchung ebenfalls ein breites Singulett mit einem *g*-Faktor von *g* = 2.00.<sup>[125]</sup>

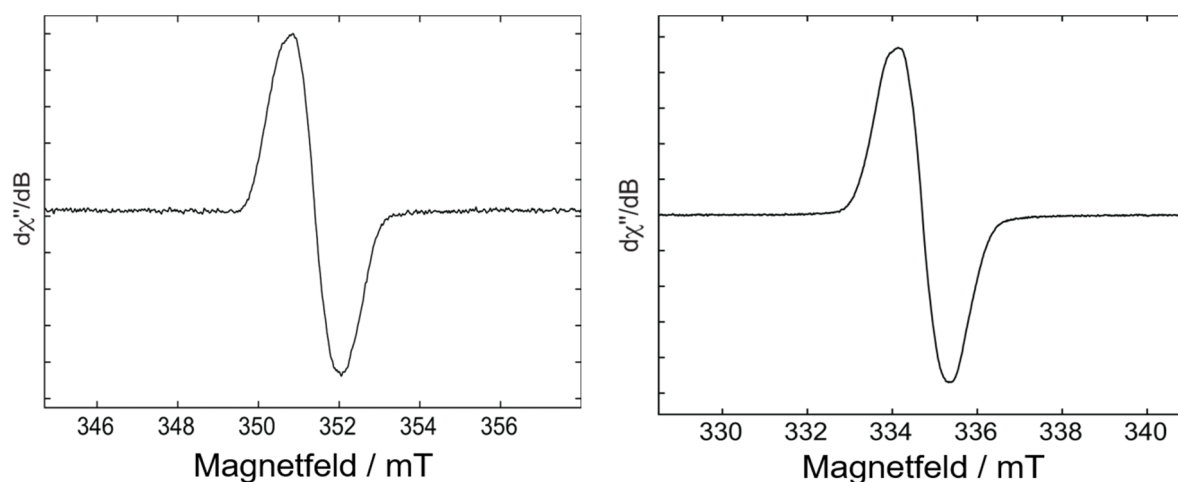
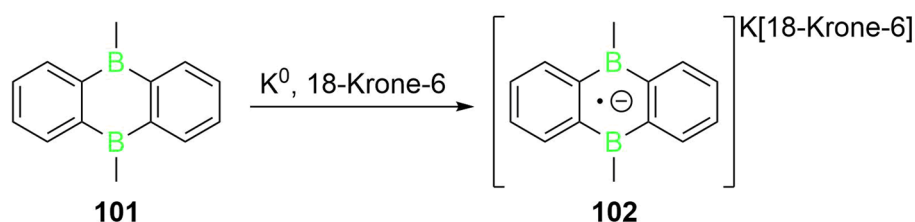


Abb. 39: CW X-Band (9.85 GHz) ESR-Spektrum der Verbindung **98** (links) mit einem g-Faktor von 2.0020 und der Verbindung **99** (rechts), mit einem g-Faktor von 2.0023. Beide Spektren wurden bei Raumtemperatur und in *o*-Difluorbenzol aufgenommen.

Der Gruppe um Siebert gelang Reduktion des methylsubstituierten Diboraanthracens **101**. In Anwesenheit eines Kronenethers lieferte die Umsetzung die anionische Radikalspezies **102** (Schema 34). Das ESR-Signal der Verbindung **102** zeigt in einem Temperaturbereich von 100–298 K ebenfalls keine Hyperfeinaufspaltung und hat einen g-Wert von  $g = 2.0066$ . Die Isolierung von **102** ist nur durch die Zugabe von Kronenether möglich.<sup>[162]</sup>



Schema 34: Darstellung eines radikal-anionischen Diboraanthracenspezies **102** nach Siebert *et al.*<sup>[162]</sup>

Das Radikalkation des Anthracens ist eine hochreaktive Spezies die nur unter drastischen Methoden, wie zum Beispiel durch Oxidation mit konzentrierter Schwefelsäure oder durch Elektronenstoßionisation in der Gasphase, dargestellt werden kann.<sup>[163, 164]</sup>

Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen der [DBA]-Kationen **98** und **99** erfolgte in Zusammenarbeit mit Dr. Ivo Krummenacher und Andreas Stoy. Verbindung **98** (0.1 M [Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>] in *o*-Difluorbenzol) zeigt vielseitiges Redoxverhalten. Bei  $E_{pa} = -0.77$  V (vs. Fc/Fc<sup>+</sup>) tritt eine irreversible Oxidation auf. Weiterhin sind bei  $E_{pc} = -1.63$  und  $-1.84$  V (je vs. Fc/Fc<sup>+</sup>) zwei irreversible Reduktionen zu beobachten. Die Verbindung **98** zeigt zusätzlich noch zwei reversible Reduktionen bei  $E_{1/2} = -2.16$  und  $-2.64$  V (je vs. Fc/Fc<sup>+</sup>). Je nach Richtung des Spannungsverlaufs kann die korrespondierende Oxidation bei  $E_{pa} = -1.14$  V (vs. Fc/Fc<sup>+</sup>) des Produkts aus der ersten Reduktion detektiert werden (Abb. 40, links).



Das <sup>Cy</sup>CAAC-Analogon **99** (0.1 M [Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>] in THF) zeigt irreversible Reduktionswellen bei  $E_{pc} = -3.28, -2.11, -1.85, -1.67$  und  $-0.78$  V (vs. Fc/Fc<sup>+</sup>). Reversible Reduktionswellen können bei  $E_{1/2} = -2.56$  und  $-2.11$  V (vs. Fc/Fc<sup>+</sup>) detektiert werden. Eine irreversible Oxidation findet bei  $E_{pa} = 0.21$  V statt (Abb. 40, rechts).

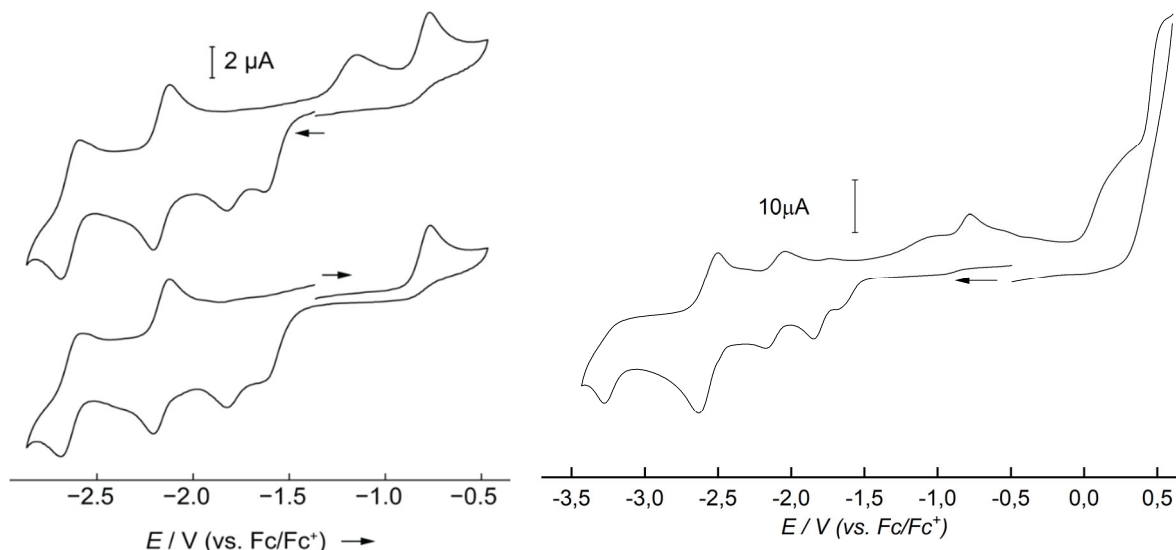


Abb. 40: Cyclovoltammogramme der Verbindungen **98** (links) und **99** (rechts) in THF mit 0.1 M [Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>] als Elektrolyt, mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $250 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; **98** (links):  $E_{1/2} = -2.16$  und  $-2.64$  V;  $E_{pc} = -1.63$  und  $-1.84$  V;  $E_{pa} = -0.77$  V;  $E_{pa} = -1.14$  V (vs. Fc/Fc<sup>+</sup>) (oben). **99** (rechts):  $E_{pc} = -3.28, -2.11, -1.85, -1.67$  und  $-0.78$  V;  $E_{1/2} = -2.56$  und  $-2.11$  V;  $E_{pa} = 0.21$  und  $0.61$  V (vs. Fc/Fc<sup>+</sup>).

Bei den beiden Verbindungen **98** und **99** handelt es sich um grüne Feststoffe. Das normalisierte UV/Vis-Spektrum der <sup>Me</sup>CyCAAC-Spezies **98** in *o*-Difluorbenzol zeigt zwei Absorptionsmaxima bei  $\lambda_{max} = 403$  und  $471$  nm. Das lokale Maximum bei  $\lambda_{max} = 471$  nm weist eine Schulter bei  $446$  nm auf und das globale Maximum liegt bei  $\lambda_{max} = 321$  nm (Abb. 41, links). Die lokalen Maxima der <sup>Cy</sup>CAAC-Verbindung **99** liegen bei  $\lambda_{max} = 362, 447, 479$  und  $773$  nm. Das Absorptionssignal bei  $773$  nm zeigt eine Schulter um  $\lambda_{max} = 695$  nm. Das globale Absorptionsmaximum liegt bei  $\lambda_{max} = 460$  nm (Abb. 41, rechts).

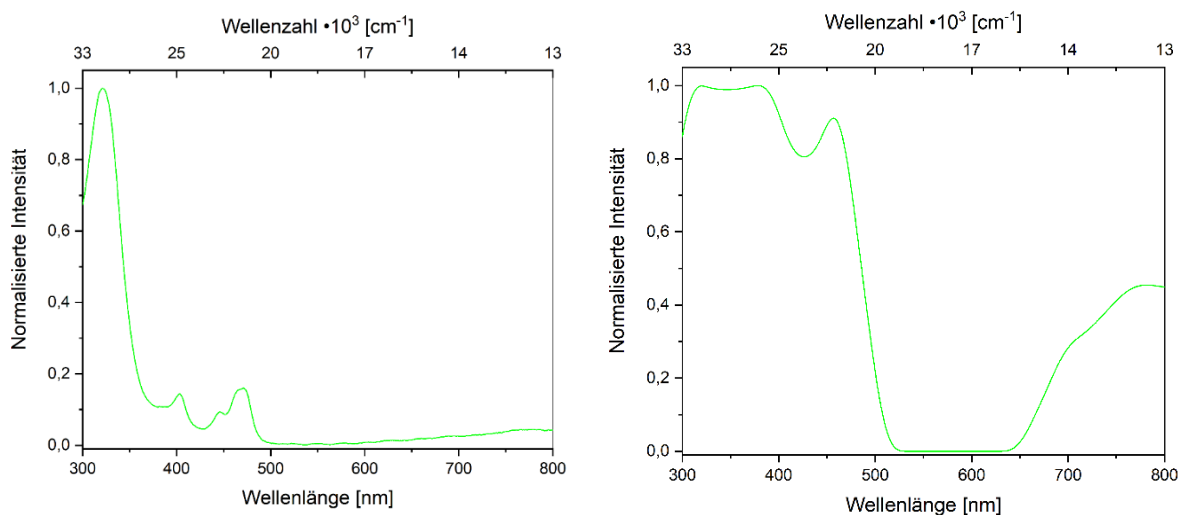


Abb. 41: UV/Vis-Spektren der Verbindungen **98** (links) und **99** (rechts), jeweils in *o*-Difluorbenzol.

Dennis F. Evans entwickelte 1959 eine einfache Methode um mit Hilfe eines NMR-Geräts die paramagnetische Suszeptibilität von Verbindungen zu messen. Es werden Protonen-NMR-Spektren verdünnter, paramagnetischer Proben mit einem internen Standard gemessen. Bei dem internen Standard handelt es sich um eine Kapillare, gefüllt mit dem verwendeten Lösungsmittel. Die gelöste paramagnetische Probe bewirkt eine Veränderung der Gesamtsuszeptibilität der Probenlösung und bewirkt eine Veränderung der chemischen Verschiebung der Restprotonenresonanz des deuterierten Lösungsmittels. Aus dem Frequenzunterschied des Signals des Lösungsmittels der Probe und des Signals des internen Standards kann die molare Suszeptibilität berechnet werden ( $\chi$  bzw.  $\chi_M$ ). Hierbei werden kleinere Beiträge der diamagnetischen Suszeptibilität und Unterschiede in der Dichte innerhalb der Probe vernachlässigt.<sup>[129, 165]</sup>

$$\chi_M = \frac{3 \cdot \Delta f}{4\pi \cdot F \cdot c} \quad \text{Gl. 1}$$

Mit  $\chi_M$  = molare Suszeptibilität der gelösten Verbindung,  $\Delta f$  = paramagnetischer shift [Hz],  $F$  = Messfrequenz des Spektrometers [Hz],  $c$  = Konzentration mmol/mL

Aus  $\chi_M$  kann das effektive magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  berechnet werden, das einen Rückschluss auf die Anzahl der ungepaarten Elektronen ziehen lässt.<sup>[129]</sup>

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{8 \cdot \chi_M \cdot T} \quad \text{Gl. 2}$$

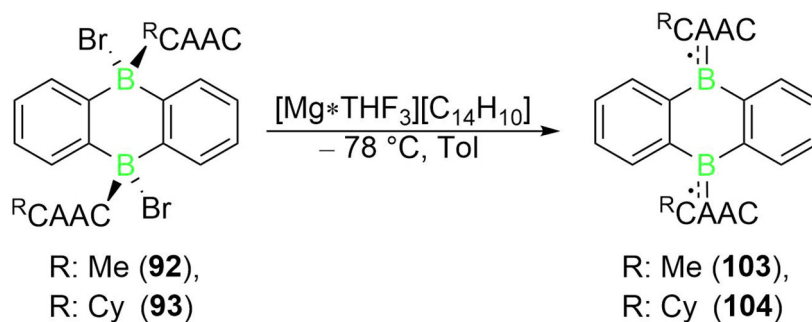
Mit  $\mu_{\text{eff}}$  = effizientes magnetisches Moment,  $\chi_M$  = molare Suszeptibilität der gelösten Verbindung,  $T$  = Temperatur.

Ein Evans-NMR-Experiment von **98** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  liefert einen Frequenzunterschied von  $\Delta f = 29.6$  Hz, mit einer Probenkonzentration von  $c = 1.5 \cdot 10^{-5}$  mol/mL. Die Probe hat eine molare Suszeptibilität von  $\chi_M = 5.5 \cdot 10^{-4}$  und eine effektives magnetisches Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 1.66$ . Dieser Wert für  $\mu_{\text{eff}}$  liegt im Bereich für Verbindungen mit einem ungepaarten Elektron. Das  $[(^{\text{Cy}}\text{CAAC})_2\text{DBA}]\text{Br}$  (**99**) zeigt eine molare Suszeptibilität von  $\chi_M = 1.1 \cdot 10^{-3}$  und ein effektives magnetisches Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 1.58$  und liegt somit auch als Monoradikal vor.<sup>[19]</sup>

### 2.3 Synthese von 9,10-(<sup>Me</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBA (**103**) und 9,10-(<sup>Cy</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBA (**104**)

Verwendet man bei der Reduktion der basenstabilisierten Dibromodiboraanthracene **92** und **93** einen leichten Überschuss an Magnesiumanthracen, können nach der Aufarbeitung rotbraune Feststoffe **103** und **104** isoliert werden. Die Reduktion von **92** bzw. **93** erfolgt bei  $-78$  °C in Toluol. Wie im Falle der Radikalkationen **98** und **99** zeigen die Verbindungen **103** und **104** ebenfalls keine Signale in  $^{11}\text{B}$ -NMR-Experimenten. Die Reinigung der Verbindungen **103** und **104** gestaltet sich schwierig, da stets kleine Mengen Anthracen im Reaktionsgemisch zurückbleiben. Es wurden Ausbeuten von 65 % (**103**) bzw. 73 % (**104**) erhalten.

Evans-NMR-Experimente ergeben ein effizientes magnetisches Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 2.97$  für **103** und für **104**  $\mu_{\text{eff}} = 2.85$ . Beide Werte des magnetischen Momentes liegen im Bereich für ein System mit zwei ungepaarte Elektronen.<sup>[19]</sup>



Schema 35: Darstellung der basenstabilisierten neutralen Diboraanthracene **103** und **104**.

Das langsame Einengen bei Raumtemperatur einer gesättigter Benzol/Hexan Lösungen von **103** und **104** lieferte zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle (Abb. 43 und Abb. 44).

Es bildet sich im Falle von **103** bzw. **104** ein Molekül mit gewinkelter Struktur. Der Kippwinkel, der durch die beiden Ebenen, die durch die Phenylsubstituenten aufgespannt werden, beträgt  $69.0^\circ$  (**103**) bzw.  $72.9^\circ$  (**104**) zueinander ein (Abb. 42, links).

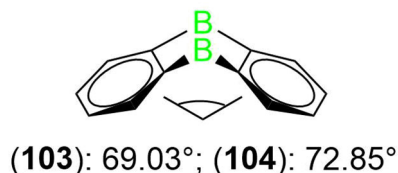


Abb. 42: Kippwinkel der Verbindungen **103** ( $69.03^\circ$ ) und **104** ( $72.85^\circ$ ).

Im Vergleich zum Radikalkation **99** ( $1.638(5)/1.632(5)$  Å) sind die B—C<sub>CAAC</sub>-Bindungen der beiden Verbindungen **103** und **104** verkürzt ( $1.527(6)$  bis  $1.531(2)$  Å). Dies spricht für einen ausgeprägteren Mehrfachbindungscharakter dieser Bindungen bzw. für eine vermehrte  $\pi$ -Rückbindung der Borzentren zu den Carbenkohlenstoffen. Die B—C<sub>Ring</sub>-Bindungen haben Längen von  $1.569(8)$  bis  $1.595(2)$  Å. Diese Bindungslängen liegen im Bereich für B—C<sub>Ar</sub>-Einfachbindungen von drei- oder vierfach koordinierten Boratomen ( $1.606$  bis  $1.556$  Å). Die C $\alpha$ —C $\beta$ - bzw. C $\gamma$ —C $\delta$ -Bindung sind zwischen  $1.429(2)$  und  $1.441(7)$  Å lang und entsprechen leicht geweiteten aromatischen Bindungen. Die Bindungswinkel zwischen den C<sub>Ring</sub>-B-C<sub>CAAC</sub>-Atomen liegen mit  $123.3(5)$  bis  $128.2(5)^\circ$  nahezu bei den Werten idealer Bindungswinkel trigonal planar-koordinierter Atome ( $120^\circ$ ). Die Winkel innerhalb der zentralen Ringeinheit (C $\alpha$ -B1-C $\delta$ , C $\beta$ -B2-C $\gamma$ ) weichen mit  $106.8(1)$  bis  $108.7(5)$  zu kleineren Werten ab.<sup>[14, 144]</sup> Die Bindungswinkel und -längen der äußeren Ringeinheiten des Diboraanthracenfragments liegen mit  $119.4(5)$  bis  $122.9(5)^\circ$  bzw.  $1.376(9)$  bis  $1.406(7)$  Å um die erwarteten Werte für aromatische Verbindungen ( $1.4$  Å,  $120^\circ$ ).<sup>[14, 144]</sup>

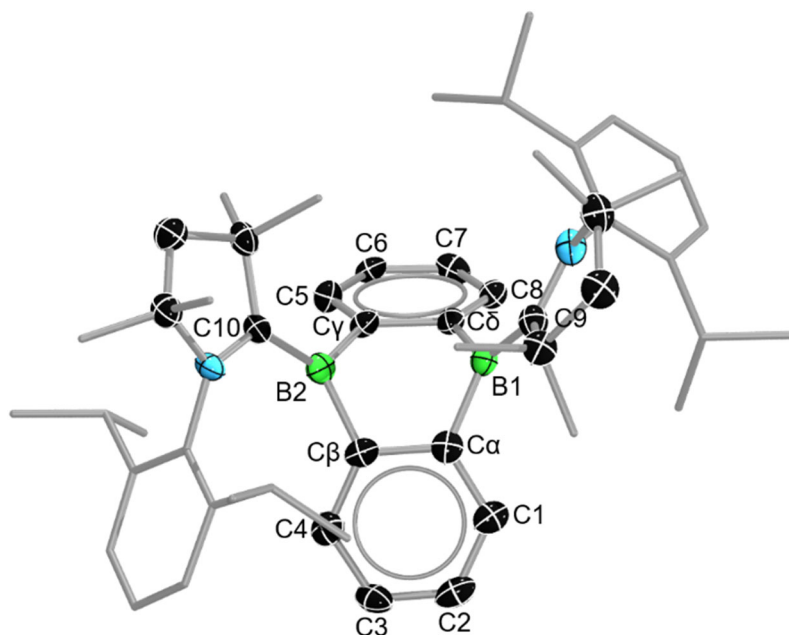


Abb. 43: Molekülstruktur von **103** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Benzolmoleküle, Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Methyl- und 2,6-Diisopropylphenylgruppen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –Winkel [°]: B1–C9 1.527(6), B1–C $\alpha$  1.583(7), B1–C $\delta$  1.585(7), B2–C10 1.52(1), B2–C $\beta$  1.569(8), B2–C $\gamma$  1.587(9), C $\alpha$ –C $\beta$  1.441(7), C $\gamma$ –C $\delta$  1.437(9), C $\alpha$ –C1 1.394(7), C1–C2 1.395(6), C2–C3 1.395(6), C3–C4 1.390(8), C4–C $\beta$  1.400(5), C $\gamma$ –C5 1.393(7), C5–C6 1.383(7), C6–C7 1.376(9), C7–C8 1.406(7), C8–C $\delta$  1.400(7); C9–B1–C $\alpha$  123.3(5), C $\alpha$ –B1–C $\delta$  108.1(5), C $\beta$ –B2–C10 128.2(5), C $\beta$ –B2–C $\gamma$  108.7(5), B1–C $\alpha$ –C $\beta$  116.2(4), C $\alpha$ –C $\beta$ –B2 112.5(4), B2–C $\gamma$ –C $\delta$  115.8(5), C $\gamma$ –C $\delta$ –B1 112.8(4), B1–C $\alpha$ –C1 112.8(4), C $\alpha$ –C1–C2 122.1(4), C1–C2–C3 119.4(5), C2–C3–C4 120.2(5), C3–C4–C $\beta$  121.7(5), B2–C $\gamma$ –C5 125.7(5), C $\gamma$ –C5–C6 122.9(5), C5–C6–C7 119.5(5), C6–C7–C8 119.6(5), C7–C8–C $\delta$  121.8(5).

Der Vergleich der Strukturen von **103** und **104** mit dem Diboraanthracen **75** der Gruppe um Harman, wird deutlich, dass sich nach der Reduktion der Dibromodiboraanthracene **92** und **93** nicht die erwarteten planaren, über die drei Ringeinheiten konjugierten Diboraanthracene gebildet haben. Das Diboraanthracen **75** zeigt B–C<sub>IDip</sub>-Bindungen im Bereich von B–C-Einfachbindungen (1.580 bis 1.592 Å), während die B–C<sub>Ring</sub>-Bindungen mit 1.515 bis 1.523 Å im erwarteten Bereich für B–C-Mehrfachbindungen liegen. Die Bindungswinkel der Anthraceneinheit liegen ebenfalls im Bereich aromatischer Verbindungen (119.54 bis 120.11°). Die Imidazolringe der IDip-substituenten liegen gegen das Anthracenfragment verdreht vor (60.0/64.2°).<sup>[125, 144]</sup>

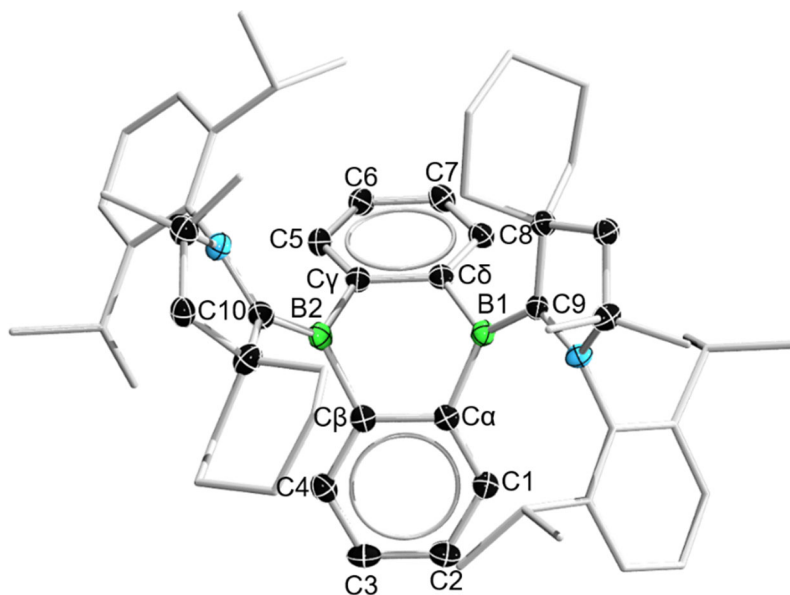
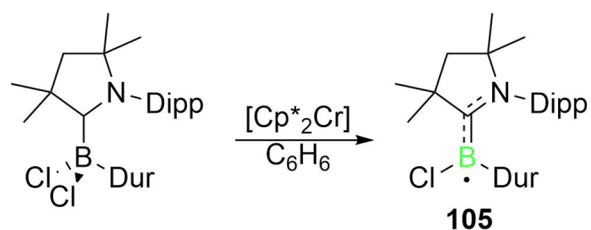


Abb. 44: Molekülstruktur von **104** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Tetrahydrofuranmoleküle, Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Cyclohexyl-, Methyl- und 2,6-Diisopropylphenylgruppen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –Winkel [°]: B1–C9 1.531(2), B1–C $\alpha$  1.589(3), B1–C $\delta$  1.595(2), B2–C10 1.528(2), B2–C $\beta$  1.593(2), B2–C $\gamma$  1.588(3), C $\alpha$ –C $\beta$  1.429(2), C $\gamma$ –C $\delta$  1.431(2), C $\alpha$ –C1 1.400(2), C1–C2 1.391(3), C2–C3 1.391(3), C3–C4 1.394(2), C4–C $\beta$  1.401(2), C $\gamma$ –C5 1.399(2), C5–C6 1.394(3), C6–C7 1.384(2), C7–C8 1.393(2), C8–C $\delta$  1.401(3); C9–B1–C $\alpha$  127.4(1), C $\alpha$ –B1–C $\delta$  107.2(1), C $\beta$ –B2–C10 125.1(1), C $\beta$ –B2–C $\gamma$  106.8(1), B1–C $\alpha$ –C $\beta$  113.5(1), C $\alpha$ –C $\beta$ –B2, B2–C $\gamma$ –C $\delta$  117.0(1), C $\gamma$ –C $\delta$ –B1 117.0(1), B1–C $\alpha$ –C1 127.5(1), C $\alpha$ –C1–C2 121.6(1), C1–C2–C3 120.0(2), C2–C3–C4 119.7(1), C3–C4–C $\beta$  121.6(1), B2–C $\gamma$ –C5 127.5(1), C $\gamma$ –C5–C6 121.4(1), C5–C6–C7 120.0(2), C6–C7–C8 119.7(2), C7–C8–C $\delta$  121.6(2).

Die Pyrrolidinringe der CAACSubstituenten stehen nahezu koplanar zu den [B1C $\alpha$ C $\delta$ ]- bzw. [B2C $\beta$ C $\gamma$ ]-Einheiten (**103**: 15.8/18.2°; **104**: 14.4/16.4°). Vergleicht man den sterischen Anspruch der Lewis-Basen, unterscheiden sich IDip (*buried Volume*: 29 %), <sup>Me</sup>CAAC (38.0 %) und <sup>Cy</sup>CAAC (38.0 %) wenig voneinander bzw. ist IDip das Carben mit dem geringsten Raumanspruch dieser Reihe. Der sterische Anspruch bzw. das *buried Volume* wurde jeweils an [Ni(CO)<sub>3</sub>Carben] bestimmt. Der sterische Faktor der Carbene ist wahrscheinlich nicht der kritische Faktor, der zu den unterschiedlichen Molekülgeometrien der Verbindungen **74**, **103** und **104** führt.

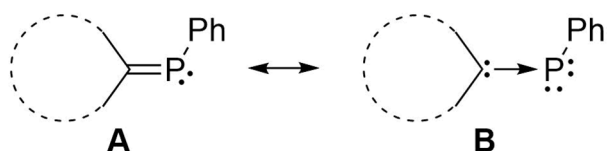
Die Ursache ist eher in den verschiedenen elektronischen Eigenschaften der Carbene zu suchen. Das bessere  $\pi$ -Akzeptor Vermögen der CAACs ermöglichte schon zuvor die Realisierung untypischer bzw. neuartiger Bindungsmodi. Als Beispiel sei der Übergang vom Diborin **57** zum Diboracumulen **56**, beim Austausch von IDip gegen CAAC als Lewis-Base genannt (Schema 19). Außerdem sind CAAC-Liganden in der Lage, hochreaktive Verbindungen wie Radikale zu stabilisieren. Die Koordination von <sup>Me</sup>CAAC an DurBCl<sub>2</sub> und die anschließende Reduktion ermöglichte Braunschweig *et al.* die Isolierung eines Borylradikals **105** (Schema 36).<sup>[114, 115, 166]</sup>



Schema 36: Darstellung des neutralen Borylradikals **105** durch Braunschweig *et al.*<sup>[166]</sup>

Die Isolierung wird durch die Verteilung der Elektronendichte des ungepaarten Elektrons über die B—CAAC-Einheit ermöglicht. Vergleicht man die B—C<sub>CAAC</sub>-Abstände der Diboraanthracene **103** und **104** liegen diese in einem ähnlichen Bereich wie die entsprechende Bindung von **105** (1.508(3) Å).<sup>[166]</sup>

Um die elektronischen Eigenschaften der Carbene zu quantifizieren, können die elektronischen Parameter nach Tolman (TEP) genutzt werden, die ursprünglich zur Beschreibung von Phosphanen genutzt wurden. Hierbei werden die zu untersuchenden Liganden in die Koordinationssphäre eines Carbonylübergangsmetallkomplexes eingebracht und der entstandene Komplex des Typs  $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$  IR-spektroskopisch untersucht. Aus den beobachteten Werten der Carbonylstreckschwingung ( $\nu(\text{CO})$ ) können Rückschlüsse auf die Elektronendichte am Metallatom gezogen werden, da eine Erhöhung der Elektronendichte am Metall eine Schwächung der C—O-Bindung, durch die Populierung des  $\pi^*$ -Orbitals des Carbonylliganden, mit sich bringt. Allerdings lässt sich mit den TEP keine Aussage über die Einteilung in  $\sigma$ -Donor und  $\pi$ -Akzeptor-Effekt der beobachteten elektronischen Eigenschaften eines Liganden treffen. Alternativ können die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen von Carben-Phosphiniden-Verbindungen betrachtet werden. Diese können durch zwei mesomere Grenzformeln wiedergegeben werden. Die erste entspricht einem Phosphaalken mit der formellen Ausbildung einer C—P-Doppelbindung (Schema 37, **A**) und die zweite entspricht einem Phosphiniden Carben-Addukt mit einer dativen P—C-Bindung und zwei freien Elektronenpaaren am Phosphor (Schema 37, **B**).<sup>[95, 167, 168]</sup>



Schema 37: Mesomere Grenzformen von Carben-Phosphiniden-Verbindungen.<sup>[168]</sup>

Entsprechend der elektronischen Eigenschaften tendieren die verschiedenen Carben-Phosphinidene zu der einen oder anderen Grenzformel, dies schlägt sich in der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanzen nieder.

Hauptsächlich  $\sigma$ -donierende Carbene erhöhen die Elektronendichte am Phosphoratom stark (Schema 37, **B**) und es ist ein stark hochfeldverschobenes Signal detektierbar. Das IDip-Phosphiniden-Addukt liefert zum Beispiel ein Signal bei  $\delta(^{31}\text{P}) = -18.9$  ppm. Wohingegen starke  $\pi$ -Akzeptoren die Elektronendichte am Phosphoratom herabsetzen und die entsprechende Resonanz im tiefen Feld liegt. Das  $^{\text{Me}}\text{CAAC}$ - bzw.  $^{\text{Cy}}\text{CAAC}$ -Phosphaalken zeigt ein Signal im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 67.2$  bzw.  $68.9$  ppm (Schema 37, **A**).<sup>[167, 168]</sup>

Tabelle 10: Übersicht über die Eigenschaften der genannten Carbene.<sup>[167]</sup>

	<i>IDip</i>	$^{\text{Me}}\text{CAAC}$	$^{\text{Cy}}\text{CAAC}$
$V_{\text{bur}}$ [%]	29	38	38
$TEP$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	2052	2046	2046
$\delta(^{31}\text{P})$ [ppm]	-18.9	67.2	68.9

Das  $\pi$ -Akzeptorvermögen der Carbene (Tabelle 10), das unter anderem über die Fähigkeit Radikalverbindungen nachhaltig zu stabilisieren entscheidet, äußert sich nicht nur in den gezeigten Vertretern der Diboraanthracene **74**, **103** und **104**. Eine Vielzahl anderer Beispiele ist bekannt. Der Nachweis der [IDipBH<sub>2</sub>]-Radikalspezies (**106**) (Abb. 45, links) erfolgt aus den Produkten des beendeten Radikalkettenmechanismus bzw. durch eine ESR-Messung an dem Reaktionsgemisch. **106** wird bei der Reaktion von IDipBH<sub>3</sub> mit Xanthaten in Anwesenheit von BEt<sub>3</sub> und Luftsauerstoff gebildet. Wohingegen das  $^{\text{Me}}\text{CAACB}(\text{Dur})\text{Cl}$ -Radikal (**105**) (Abb. 45, Mitte) aus der Reduktion des entsprechenden Dichloro-Präkursors (Schema 36) als Feststoff isolierbar ist. Spätere Arbeiten der Gruppe um Braunschweig zeigten, dass die Stabilisierung durch einen zusätzlichen Arylsubstituenten am Boratom nicht notwendig ist. Die äquimolare Reduktion von  $^{\text{Me}}\text{CAACBCl}_3$  mit Lithium liefert das  $^{\text{Me}}\text{CAACBCl}_2$ -Radikal (**107**) (Abb. 45, rechts) in Form eines orangen Feststoffs.<sup>[166, 169, 170]</sup>

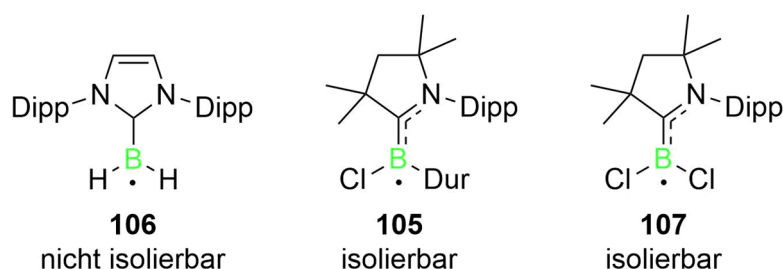


Abb. 45: Nicht isolierbare IDip- **106** und isolierbare CAAC-stabilisierte Radikale **105** und **107** nach *Malacria et al.* und Braunschweig *et al.*<sup>[166, 169, 170]</sup>



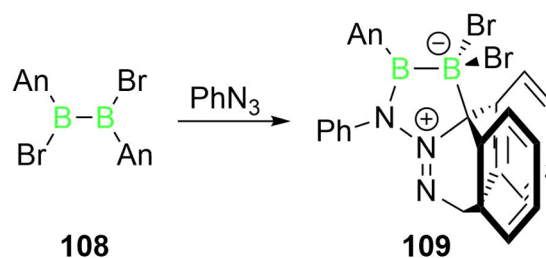
Die Ausbildung des gewinkelten Strukturmotivs der Verbindungen **103** und **104** lässt ebenfalls den Schluss zu, dass die Delokalisation der ungepaarten Elektronen über die B-CAAC-Einheiten energetisch günstiger ist, als die Ausbildung eines aromatischen Systems, während dies im Falle der IDip-Koordination umgekehrt der Fall zu sein scheint. Betrachtet man die NICS(0)-Werte der Diborabenzole **60** und **87** ( $-2.86/-2.65$ ; B3LYP/Def2SVP) und nutzt sie zur Quantifizierung von Aromatizität, ist der energetische Gewinn durch die Ausbildung eines aromatischen Systems über die  $[B_2C_4]$ -Einheit, verglichen mit Benzol ( $-8.4445$ ; B3LYP/Def2SVP) eher gering. Der aromatische Charakter wird zusätzlich durch das Einbringen von Heteroatomen verringert.<sup>[23, 117]</sup>

Die Unterbrechung des aromatischen Systems innerhalb der Verbindungen **103** und **104** stehen in Übereinkunft mit Clars Regel. Diese besagt, dass die mesomere Grenzformel eines PAK mit den meisten alleinstehenden aromatischen  $\pi$ -Sextetts die wichtigste zur Beurteilung der Eigenschaften dieses PAKs ist. Unter aromatischen  $\pi$ -Sextetts versteht man sechs  $\pi$ -Elektronen, innerhalb eines benzolischen Sechsrings, getrennt von benachbarten Ringen durch formale Einfachbindungen. Aus dieser Regel lässt sich Reaktivität von PAKs vorhersagen. Erfolgt eine beispielsweise eine Cycloaddition am Anthracen über die 9,10-Position, bilden sich zwei  $\pi$ -Sextett an den äußeren Ringeinheiten aus (Schema 38, Mitte), Während bei einer Addition über die 1,4-Position nur ein migrierendes  $\pi$ -Sextetts gebildet wird (Schema 38, rechts).<sup>[171]</sup>



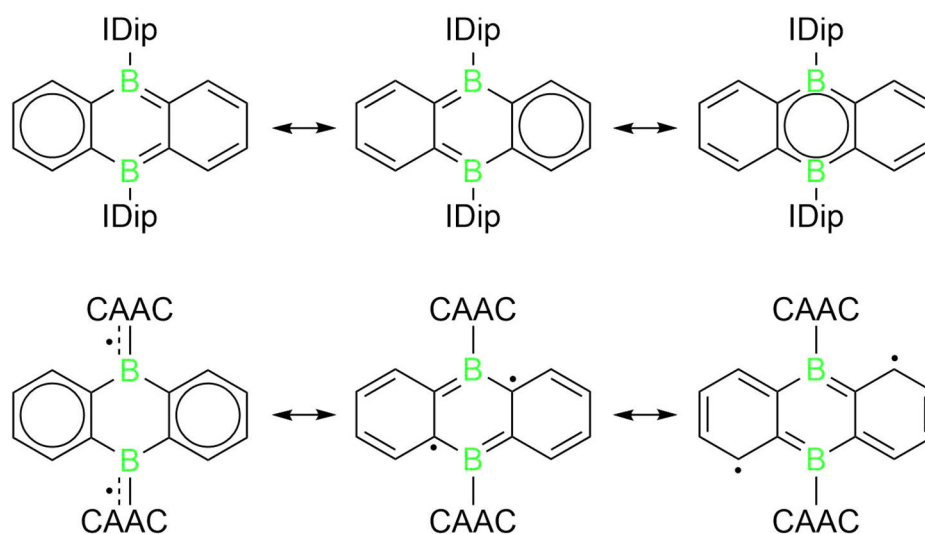
Schema 38: Strukturen nach Clar nach einer Cycloaddition am Anthracen.<sup>[171]</sup>

Die Vorhersagen aus der Clarschen Regel lassen sich auch chemisch beweisen. Bei der Umsetzung des Anthracens mit Magnesium bildet sich selektiv das Magnesium-9,10-dihydroanthracen. Als Beispiel aus aktueller Forschung kann die Umsetzung des Dianthracenyl(dibrom)diborans **108** mit Phenylazid herangezogen werden. Die Reaktion liefert das Produkt einer Addition von Distickstoff an die zentrale Ringeinheit des Anthracen-Substituenten (**109**) (Schema 39).<sup>[172, 173]</sup>



Schema 39: Cycloaddition zwischen Phenylazid und einem Anthracenylsubstituenten in 9,10-Position nach Braunschweig *et al.*<sup>[172]</sup>

Betrachtet man nun die Resonanzstrukturen der IDip bzw. CAAC-stabilisierten Diboraanthracene **74** und **103**, verhält sich die Harman-Spezies analog zum Anthracen und ein einzelnes  $\pi$ -Sextett und vier Elektronenpaare migrieren über das Kohlenstoffgerüst (Schema 40, oben). Die mesomeren Grenzformen der CAAC-Verbindung(en) entsprechen zum einen der im Festkörper untersuchten Struktur mit zwei  $\pi$ -Sextetts an den äußeren Ringen und die ungepaarten Elektronen sind auf den B–C<sub>CAAC</sub>-Bindungen lokalisiert. Zum anderen stellen sie sechs nicht-Kekulé Formeln dar, bei denen die beiden ungepaarten Elektronen über die äußeren Ringe wandern und die Elektronenpaare entsprechend konjugiert vorliegen (Schema 40, unten). Die gewinkelte Struktur wird auch elektronisch begünstigt.<sup>[125, 171]</sup>



Schema 40: Exemplarische Resonanzstrukturen der basenstabilisierten Diboraanthracene **74** und **103**.

Die Ausbildung der gewinkelten Struktur scheint durch ein Zusammenspiel der Fähigkeit der CAAC-Liganden, Radikalspezies zu stabilisieren, dem geringen Energiegewinn den die Ausbildung eines aromatischen System an der zentralen [B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>]-Ringeinheit mit sich bringt, sowie den energetischen Vorteil den die Ausbildung zweier benzolischer  $\pi$ -Sextetts begünstigt.<sup>[14, 115, 125, 171, 174, 175]</sup>

Darüber hinaus zeigen theoretische Arbeiten an Oligoacenen (Hexacene bis Decacene), dass es sich bei den elektronischen Grundzuständen dieser Verbindungen um *open shell* Singulettzustände handelt, bei denen die beiden Radikalzentren räumlich getrennt sind. Zurückgeführt wird dieser Umstand auf den sinkenden HOMO-LUMO bzw. Singulett-Triplett-Abstand bei zunehmender Länge des  $\pi$ -Systems. Der Einbau einer Bor- bzw. Bor-CAAC-Einheit scheint den diesen Trend voranzutreiben bzw. auch für Anthracene zu ermöglichen.<sup>[176, 177]</sup>

Die Untersuchung der Verbindungen **103** und **104** mit der Evans-Methode lieferte einen Hinweis auf das Vorhandensein von zwei ungepaarten Elektronen. Dies wirft die Frage nach dem elektronischen Grundzustand der beiden Verbindungen auf. Generell sind für zwei ungepaarte Elektronen in zwei (quasi) entarteten Orbitalen sechs elektronische Zustände denkbar. Die Zustände **A** und **B** stellen Singulett, **C** und **D** Triplett und **E** und **F** *open shell* Singulett dar (Abb. 46).<sup>[178]</sup>

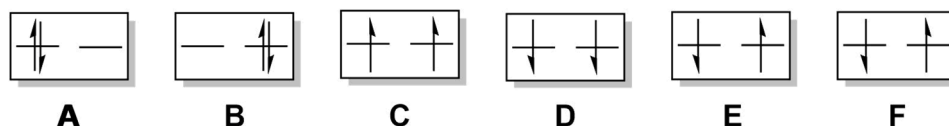


Abb. 46: Mögliche elektronische Zustände aus zwei Elektronen und zwei entarteten Orbitalen.<sup>[178]</sup>

Die Unterscheidung zwischen Singulett- oder Triplettgrundzustand ist schwierig. Zwar sollten entsprechend der Hundschen Regel die Triplettzustände gegenüber den Singulettzuständen begünstigt sein, doch gilt dies nur unter Nichtberücksichtigung äußerer Magnetfelder, induziert von zum Beispiel Liganden, funktionellen Gruppen oder Heteroatomen. Zudem ist der Singulett-Triplett-Abstand ( $\Delta E_{S \rightarrow T}$ ) abhängig von der Elektron-Elektron-Austauschwechselwirkung ( $J$ ) und diese wird verursacht von der Elektron-Elektron-Abstoßung.<sup>[126]</sup>

$$\Delta E_{S \rightarrow T} = E_S - E_T = 2J \quad \text{Gl. 4}$$

Ein negativer Wert für  $J$  deutet auf einen Singulett- und ein positiver auf einen Triplettzustand hin. Experimentell kann  $J$  unter anderem aus der Hyperfeinaufspaltung der Signale bzw. aus dem Abstand der Peaks im ESR-Spektrum bestimmt werden.<sup>[126]</sup>

Die ESR-spektroskopischen Untersuchungen von den Verbindungen **103** und **104** in Toluol, die in Zusammenarbeit mit Dr. Ivo Krummenacher angefertigt wurden, zeigen für **103** ein Dublettsignal mit einem  $g$ -Faktor von  $g = 2$  ohne nennenswerte Hyperfeinaufspaltung. Bei tiefen Temperaturen kann das Halbfeldsignal, das auf das Vorhandensein eines Triplett-Zustands hinweist, beobachtet werden. Es ergeben sich Werte für den Halbfeldübergang

$D = 0.0284 \text{ cm}^{-1}$  und die Nullfeldaufspaltung von  $E = 0.0003 \text{ cm}^{-1}$  (Abb. 47, links). Aus dem Parameter  $D$  lässt sich, unter der Annahme der Punkt-Dipol-Näherung, der Abstand der beiden Spinzentren von  $4.5 \text{ \AA}$  berechnen. Der Abstand korreliert gut mit dem Abstand der Carbonschichten ( $4.7 \text{ \AA}$ ) und gibt ein weiteres Indiz für die Delokalisierung der ungepaarten Elektronen über die B—C<sub>CAAC</sub>-Bindung. Im Falle der Verbindung **104** sind zwei Dublettsignale bei Raumtemperatur zu beobachten (Abb. 47, rechts). Auch bei Messungen zwischen 10 und 140 K konnten keine Hinweise auf die Ausbildung eines Triplettzustands gefunden werden. Die Aufspaltung der Signale ist auf die Kopplung zu den Stickstoffatomen ( $a(\text{N}) = 19 \text{ MHz}$ ) der CAAC-Liganden zurückzuführen. [126, 179]

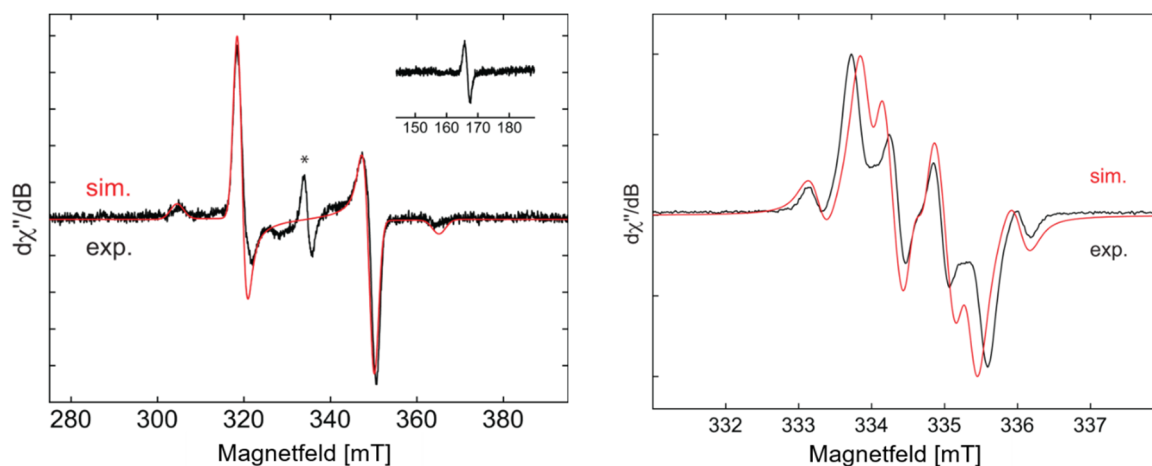


Abb. 47: Experimentelle (schwarz) und simulierte (rot) CW X-Band (9.4 GHz) ESR-Spektren der Diradikalverbindung **103** und **104**. Links **103**, gemessen in Toluol bei 20 K. Der eingefügte Bildausschnitt zeigt den verbotenen  $\Delta m_s = 2$  Halbfeldübergang. Das mit einem Stern markierte Signal zeigt eine geringfügige Verunreinigung durch das Monoradikal **98**. Parameter der Simulation:  $g_1 = 2.005$ ,  $g_2 = 2.003$ ,  $g_3 = 2.002$ ,  $D = 0.0284 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E = 0.0003 \text{ cm}^{-1}$ . Rechts **103**, gemessen in Toluol bei Raumtemperatur. Die Simulationsparameter sind  $g_{iso} = 2.003$ ;  $a(\text{N}) = 19 \text{ MHz}$ , die Kopplung zu den Boratomen wurde nicht beachtet.

Aus den Bestimmungen der Temperaturabhängigkeit der Intensitäten der ESR-Signale konnten Wechselwirkungen der ungepaarten Elektronen beider Diradikale **103** und **104** untersucht werden (Abb. 48 und Abb. 49).<sup>[180]</sup>

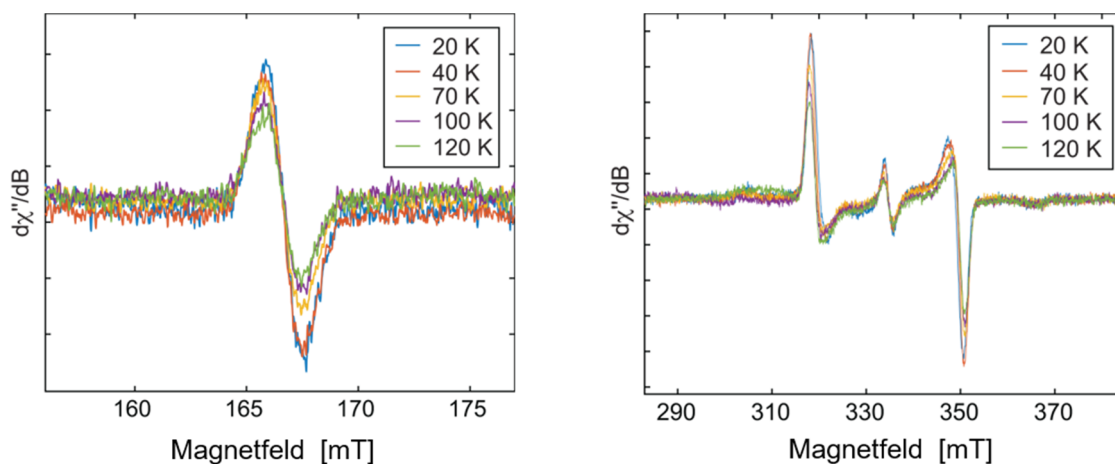


Abb. 48: Temperaturabhängiges CW X-band ESR-Spektrum des Diradikals **103** zwischen 20 und 120 K. Links das Halbfeldsignal mit  $\Delta m_s = 2$ , rechts das Spektrum der erlaubten Übergänge mit  $\Delta m_s = 1$ .

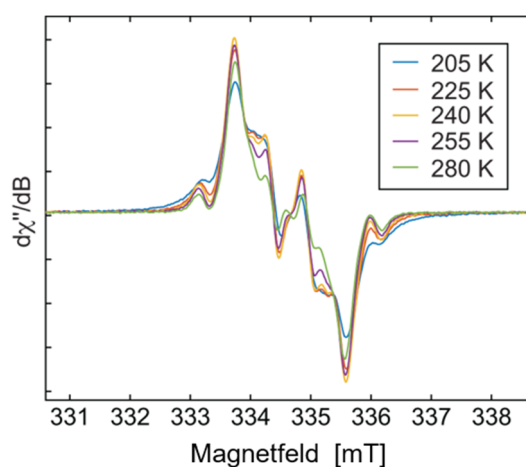


Abb. 49: Temperaturabhängiges CW X-band ESR-Spektrum des Diradikals **104** zwischen 205 und 280 K

Das Auftragen der erhaltenen Daten der Intensitäten entsprechend der Bleaney-Bowers-Gleichung ergibt für Verbindung **103** einen zweiteiligen Kurvenverlauf. Zunächst nimmt die Intensität im geringen Maß zu, dies entspricht dem ferromagnetischen Verhalten des Triplets. Mehrheitlich stagniert der Graph der Intensität, entsprechend des antiferromagnetischen Verhaltens eines Singulets (Abb. 50, links).

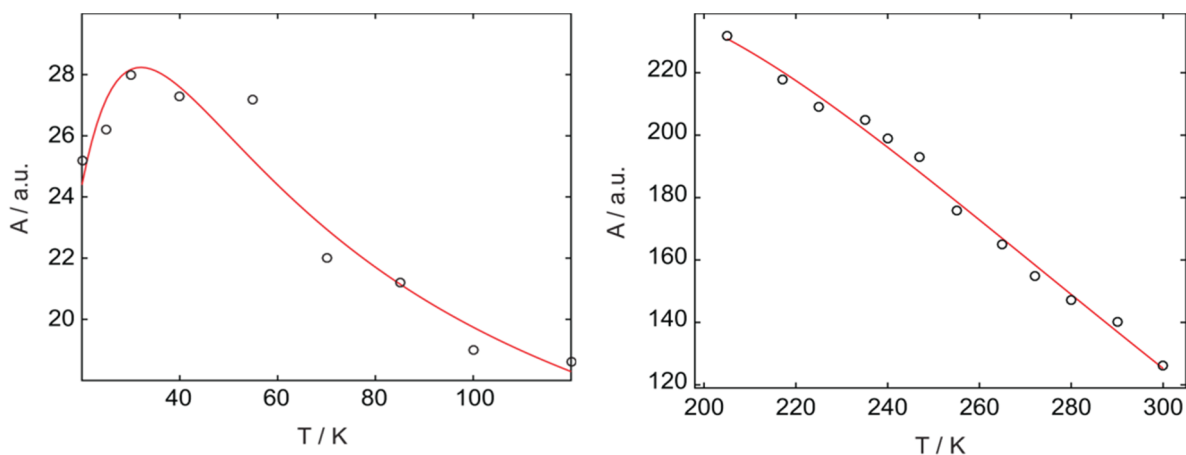


Abb. 50: Darstellungen der Temperaturabhängigkeit des Doppelintegrals der ESR-Intensität ( $A$ ) von **103** (links) und **104** (rechts). Die Kreise ( $\circ$ ) entsprechen den Messwerten und die rote Linie dem Fit mit der Bleaney-Bowers-Gleichung.

Die Darstellung der Messwerte der Verbindung **104** zeigt ausschließlich antiferromagnetisches Verhalten (Abb. 50, rechts). Es handelt sich bei beiden Spinsystemen der Verbindungen **103** und **104** um Singulettzustände. Die mathematische Auswertung liefert Werte von  $J = -35.7 \text{ cm}^{-1}$  (**103**) bzw.  $J = -195 \text{ cm}^{-1}$  (**104**) für die Austauschwechselwirkung  $J$ . Dies ergibt für die <sup>Me</sup>CAAC-Spezies **103** einen Abstand des Singulett- zum Triplettzustand von  $\Delta E_{S \rightarrow T} = 0.43 \text{ kJ/mol}$  ( $-35.7 \text{ cm}^{-1}$ ) und für die <sup>Cy</sup>CAAC-Spezies **104**  $\Delta E_{S \rightarrow T} = 2.3 \text{ kJ/mol}$  ( $-195 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Verbindungen **103** und **104** liegen zwar in Singulettgrundzuständen vor, allerdings fällt die energetische Separierung zum Triplettzustand gering aus.

Quantenchemische Rechnungen an **103** und **104**, angefertigt von Dr. Felipe Fantuzzi, bestätigen, dass es sich um *open shell* Singulettgrundzustand Verbindungen handelt (Abb. 46 **E**, **F**). In Tabelle 11 und Tabelle 12 sind die Ergebnisse der Berechnungen zu den elektronischen Grundzuständen der Diradikale **103** und **104** zusammengefasst.

Tabelle 11: Thermochemische Analyse <sup>Me</sup>CAAC<sub>2</sub>DBA (**103**), auf UB3LYP-D3(BJ)/def2-SVP Niveau. E: Energie; NPE: Nullpunktkorrekturenergie; OS: *open shell* Singulettzustand; CS: *closed shell* Singulettzustand; T: Triplettzustand

	OS [a.u.]	CS [a.u.]	T [a.u.]	$\Delta E_{T \rightarrow S}$ [kJ/mol]	$\Delta E_{OS \rightarrow CS}$ [kJ/mol]
<i>E</i>	-2181.683400	-2181.663465	-2181.683238	-0.42	52.34
<i>NPE</i>	1.108309	1.108430	1.108377	-0.17	0.33
<i>E+NPK</i>	-2180.575091	-2180.555035	-2180.574862	-0.59	52.67

Die energetische Betrachtung der elektronischen Zustände bestätigt den verhältnismäßig kleinen Singulett-Triplett-Abstand ( $\Delta E_{S \rightarrow T} = 0.59 \text{ kJ/mol}$ ) von **103**. Der Übergang von *open shell*- zu *closed shell*-Singulettzustand erfordert einen deutlich höheren Energieaufwand von  $\Delta E_{OS \rightarrow CS} = -52.67 \text{ kJ/mol}$  (Abb. 51).

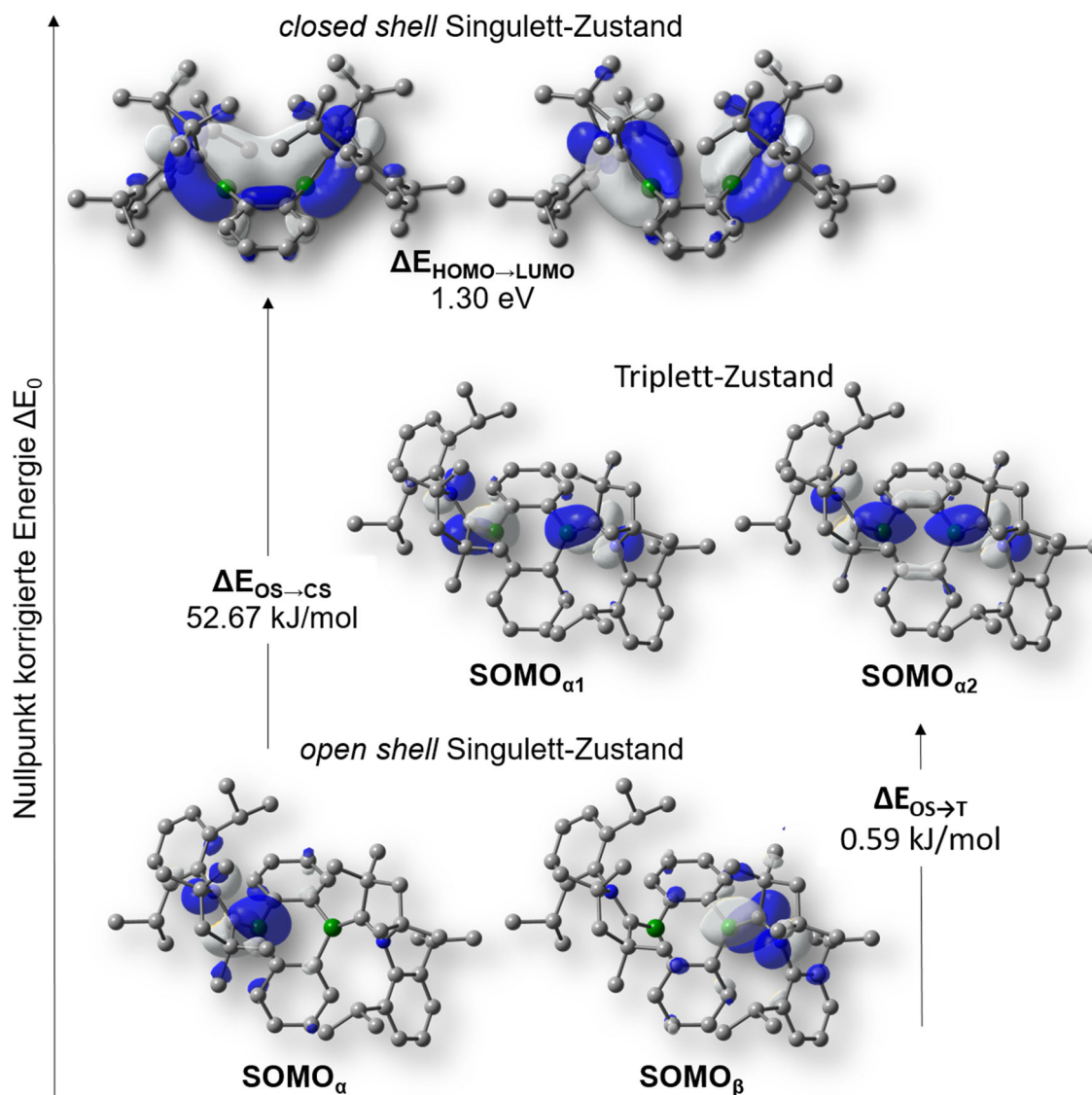


Abb. 51: Ausgewählter Grenzorbitale des open shell Singulettzustands (OS, unten), des Triplettzustands (T, mitte) und des closed shell Singulettzustands (CS, oben) des Diboraanthracens **103**, auf UB3LYP-D3(BJ)/def2-SVP Niveau.

Die theoretischen Betrachtungen zum Singulett-Triplett-Übergang ( $\Delta E_{S \rightarrow T} = 0.36 \text{ kJ/mol}$ ) weichen im Fall der <sup>Cy</sup>CAAC stabilisierten Verbindung **104** von Werten ab, die aus den ESR-spektroskopischen Untersuchungen resultieren. Dies kann der langsamen Zersetzung der Verbindung **104** in Lösung geschuldet sein. Die Zersetzung liefert ein nicht weiter charakterisiertes monoradikalisches Produkt mit einem g-Wert von  $g_{iso} = 2.0024$  ( $a(B) = 20.9 \text{ MHz}$ ,  $a(N) = 16 \text{ MHz}$ ). Die radikalische Natur des Zersetzungsprodukts kann zu

einer leichten Abweichung zu höheren Werten des Singulett-Triplett-Abstands durch den Bleaney-Bowers-Plot führen. Auch im Falle des CyCAAC-DBAs **104** ist die Ausbildung des *closed shell*-Singulettzustands energetisch stark benachteiligt ( $\Delta E_{OS \rightarrow CS} = 51.30$  kJ/mol).

Tabelle 12: Thermochemische Analyse <sup>Cy</sup>CAAC<sub>2</sub>DBA **104**, auf UB3LYP-D3(BJ)/def2-SVP Niveau. E: Energie; NPE: Nullpunktkorrekturenergie; OS: *open shell* Singulettzustand; CS: *closed shell* Singulettzustand; T: Triplettzustand

	OS	CS	T	$\Delta E_{T \rightarrow S}$	$\Delta E_{OS \rightarrow CS}$
	[a.u.]	[a.u.]	[a.u.]	[kJ/mol]	[kJ/mol]
<i>E</i>	-2415.024889	-2415.005430	-2415.024701	-0.50	51.09
<i>NPE</i>	1.241244	1.241316	1.241288	-0.13	0.021
<i>E+NPK</i>	-2413.783645	-2413.764114	-2413.783412	-0.36	51.30

Der Vergleich der Übergangsenergien zwischen den elektronischen Zuständen der Verbindungen **103** und **104** mit den entsprechenden Energien des Anthracens zeigt, dass das Einbringen der B–CAAC-Einheiten die energetischen Lage der elektronischen Zustände drastisch verändert. Arbeiten von Houk *et al.* am Anthracen beziffern die Energie des Singulett-Triplett-Übergangs mit  $\Delta E_{S \rightarrow T} = 176$  kJ/mol (**103/104** = 0.59/0.36 kJ/mol). Der die benötigte Energie zum Übergang vom *closed shell*- zum *open shell*-Singulettzustand beträgt  $\Delta E_{CS \rightarrow OS} = 323$  kJ/mol (**103/104** = -52.67/-51.30 kJ/mol).<sup>[181]</sup>

Die Vermutung, welche aus den strukturellen Parametern der Verbindungen **103** und **104** hervorgehen, dass die ungepaarten Elektronen an den B–CAAC-Einheiten lokalisiert sind, konnte ebenfalls bestätigt werden. Die Berechnung der Spindichten zeigt, dass die ungepaarten Elektronen der radikaltragenden Einheiten getrennt voneinander an den B–C<sub>CAAC</sub>-Zentren lokalisiert sind. Aus der Betrachtung der Grenzorbitale geht hervor, dass die SOMOs hauptsächlich die  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Boratom und Carbenkohlenstoff wiedergeben (Abb. 52).



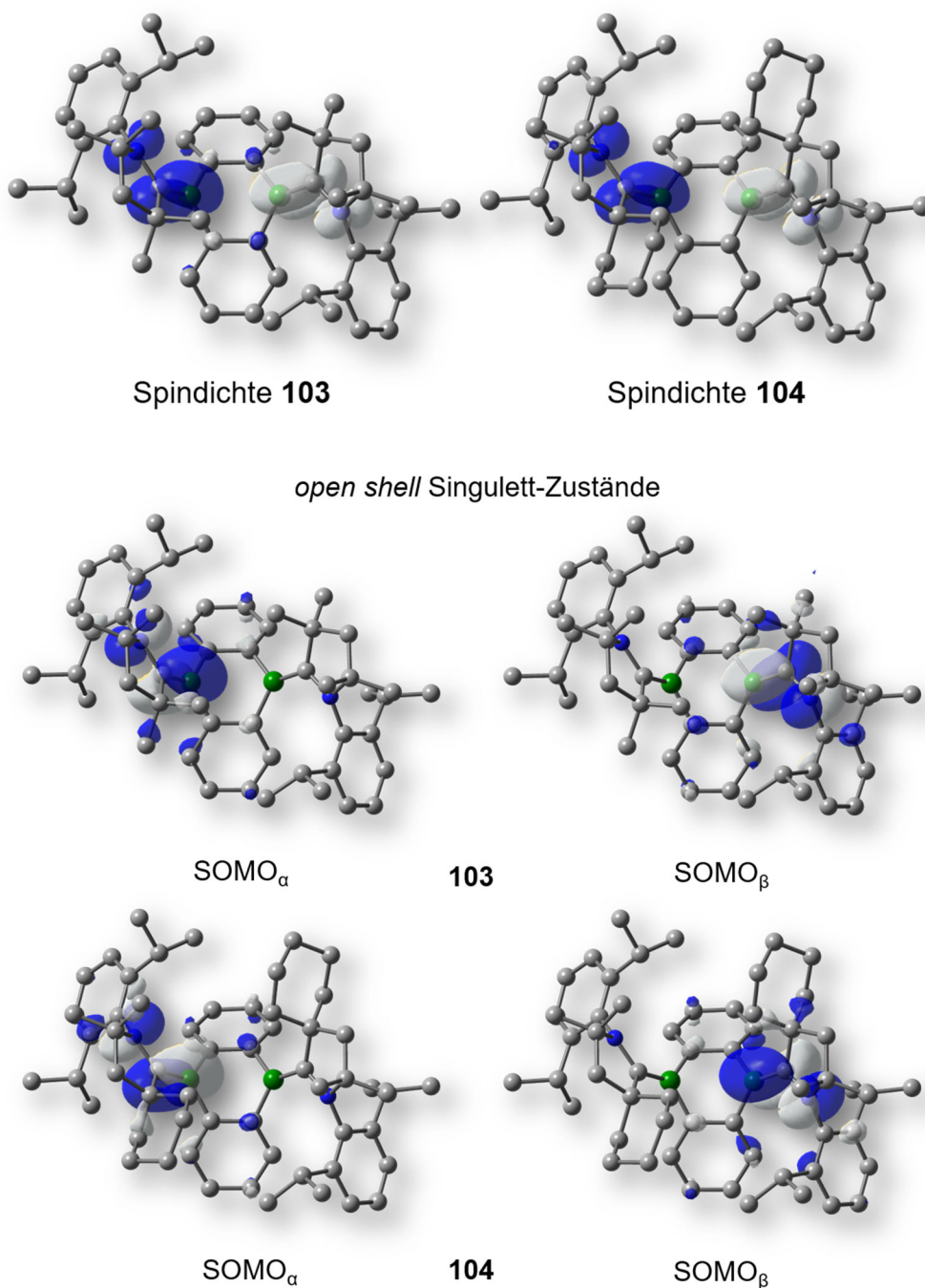


Abb. 52: Darstellung der berechneten Spindichten der radikaltragenden Einheiten der Verbindungen **103** und **104** (oben), ausgewählte berechnete Grenzorbitale der Verbindungen **103** und **104** im *open shell* Singulettzustand (Mitte/unten), jeweils auf UB3LYP-D3(BJ)/def2-SVP Niveau.

Die Diradikale **79** und **80** der Gruppe um Braunschweig liegen ethenylverbrückt vor und wurden als *open shell*-Singulettssysteme identifiziert (Abb. 53). In diesem Fall betragen die Singulett-Triplett-Abstände  $\Delta E_{S \rightarrow T} = 0.84$  kJ/mol (**79**) bzw.  $\Delta E_{S \rightarrow T} = 1.7$  kJ/mol (**80**).<sup>[129]</sup>

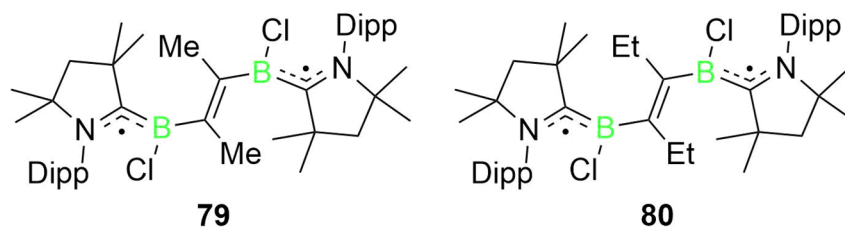


Abb. 53: *Open shell* Singulett Diradikale **79** und **80** der Gruppe um Braunschweig.<sup>[129]</sup>

Die UV/Vis-Spektren der Diboraanthracene **103** und **104** zeigen lokale Absorptionsmaxima bei  $\lambda_{\max} = 311, 425 \text{ nm}$  (**103**: Abb. 54, links) und  $\lambda_{\max} = 362, 430 \text{ nm}$  (**104**: Abb. 54, rechts). Die globalen Maxima sind bei  $\lambda_{\max} = 356$  (**103**) bzw.  $298 \text{ nm}$  (**104**) lokalisiert.

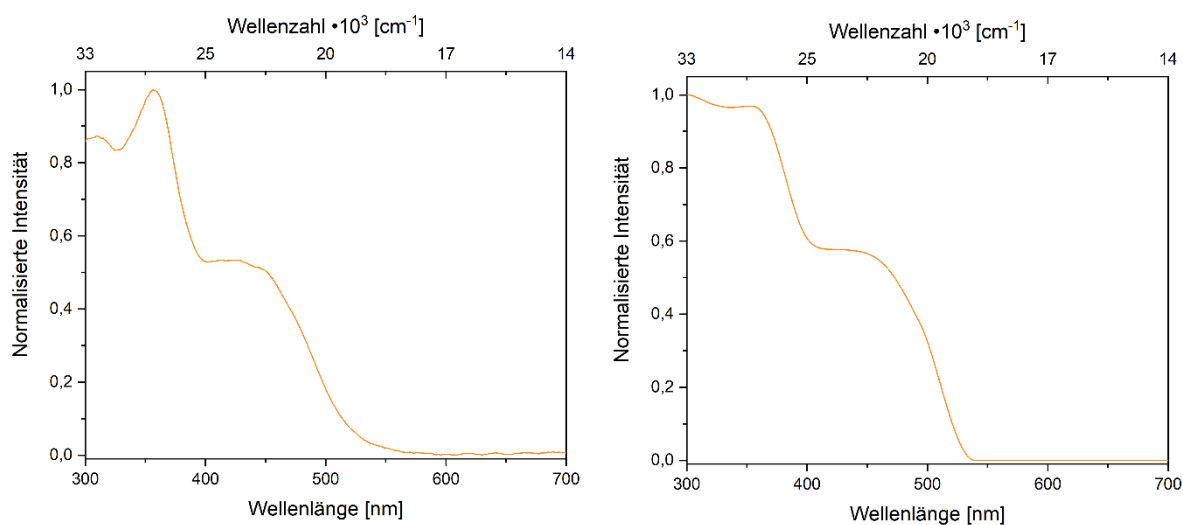
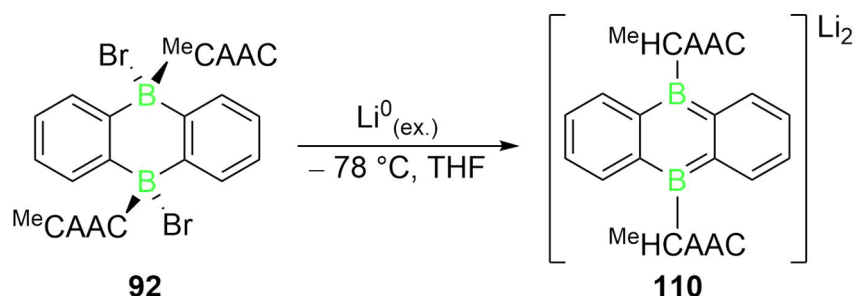


Abb. 54: UV/Vis-Spektren der Verbindungen **103** (links) und **104** (rechts), jeweils in Benzol.

## 2.4 Umsetzung von 9,10-Br<sub>2</sub>(MeCAAC)<sub>2</sub>DBA (**92**) mit Lithium

Während der Reaktivitätsstudie zur Wahl des Reduktionsmittels zur Bildung der Diradikale **103** und **104** (Abschnitt 2.3) wurde eine Reaktion von 9,10-Br<sub>2</sub>(MeCAAC)<sub>2</sub>DBA **92** mit Lithium beobachtet. Die Umsetzung erfolgte mit mindestens 10 Äquivalenten des Alkalimetalls in THF (Schema 41). Die Zugabe erfolgte in der Kälte und nach etwa einer Stunde wurde das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Es ist ein zügiger Farbumschlag weißlich nach tiefrot zu erkennen, allerdings benötigt die vollständige Umsetzung etwa vier Tage. Die Verbindung zeigt eine breite Resonanz bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 25$  ppm. Die <sup>11</sup>B-NMR-Verschiebungen der lithiierten Diborabenzole **88** und **91** liegen bei  $\delta = 13.3$  bzw. 13.6 ppm. Die Boratome des Dilithiosalzes **110** sind also deutlich entschirmt. Die beobachtete chemische Verschiebung von **110** steht in guter Übereinkunft mit der berechneten ( $\delta(^{11}\text{B}) = 23.9$ ) (quantenchemischen Berechnungen, angefertigt von Merlin Heß, auf B3LYP/6-311g(d) Niveau an **110**·(THF)<sub>2</sub>). Das Dilithiodiborataanthracen **70** der Arbeitsgruppe um Wagner zeigt ein vergleichbares Signal bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 22$  ppm. Analoge Reaktionen von **92** mit Natrium und Kalium lieferten vergleichbare Signale im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum ( $\delta(^{11}\text{B}) = 23.8$  (Na), 24.9 ppm (K)).<sup>[122, 143]</sup>



Schema 41: Reaktion von Br<sub>2</sub>(MeCAAC)<sub>2</sub>DBA **92** mit elementarem Lithium.

Durch das Langsame Eindampfen einer gesättigten Benzollösung von **110** konnten geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

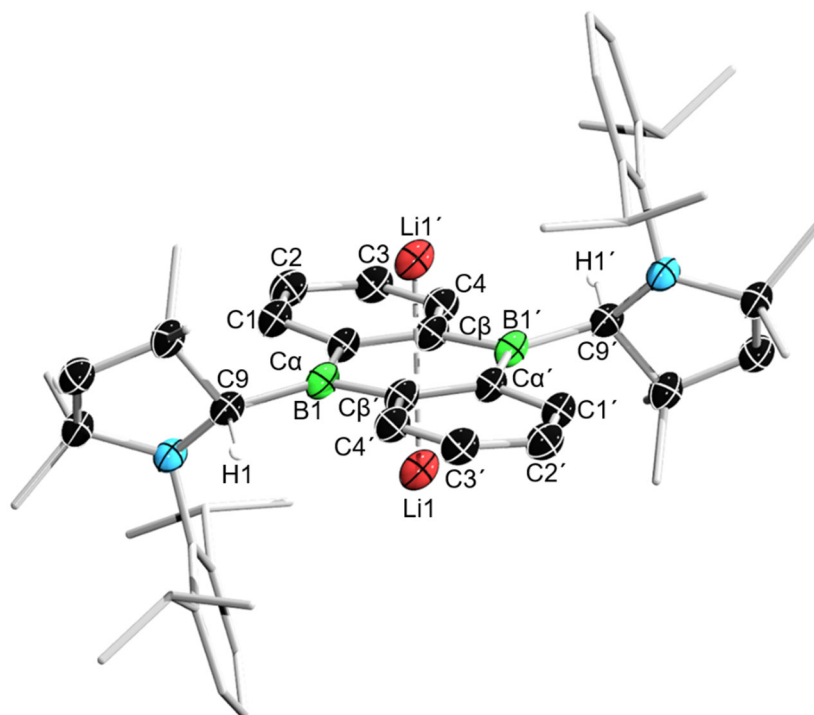


Abb. 55: Molekülstruktur von **110** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Tetrahydrofuran- und Benzolmoleküle, Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Methyl- und 2,6-Diisopropylphenylgruppen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –Winkel [°]: B1–C9 1.635(3), B1–C $\alpha$  1.538(4), B–C $\beta$ ' 1.549(3), C $\alpha$ –C $\beta$  1.474(3), C $\alpha$ –C1 1.444(3), C1–C2 1.357(5), C2–C3 1.417(3), C3–C4 1.366(3), C4–C $\beta$  1.441(3), Z–Li1 1.737, B1–Li1 2.310(5); C9–B1–C $\alpha$  125.9(2), C $\alpha$ –B1–C $\beta$ ' 114.8(2), B1–C $\alpha$ –C $\beta$  122.3(2), B1–C $\alpha$ –C1 120.7(2), C $\alpha$ –C1–C2 123.7(2), C1–C2–C3 119.8(2), C2–C3–C4 119.3(2), C3–C4–C $\beta$  124.0(2), B1–Z–Li1 91.49, C9–B1–Li 138.4(2).

Wie bei den Reaktionen der Diborabenzole **60** und **87** mit Alkalimetallen bildet sich auch hier eine inverse Sandwichverbindung aus (Abb. 55). Die [B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>]-Einheit liegt planar vor und die Lithiumatome sind über bzw. unter der zentralen Ringeinheit koordiniert. Die Der B–C<sub>9</sub>-Abstand beträgt 1.635(3) Å und liegt im Bereich einer Einfachbindung. Es findet daher keine Delokalisierung der Elektronendichte zu den CAAC-Liganden statt, ähnlich wie bei dem IDip-stabilisierten Diboraanthracen **74**. Unter den reduktiven Bedingungen wird der Carbenkohlenstoff protoniert. Die radikalische Protonierung unter reduktiven Bedingungen ist unter anderem aus den Arbeiten von Robinson bekannt. Die Reduktion von basenstabilisierten Trihalogenboranen liefert neben der Knüpfung der B–B-Bindung die Protonierung der Borzentren. Die B–C<sub>Ring</sub>-Bindungen entsprechen mit 1.538(4) bis 1.549(3) Å den Einfachbindungen arylsubstituierter Borane und liegen in einem vergleichbaren Bereich mit den B–C<sub>Ar</sub>-Bindungen des Dihydrodiborataanthracen **70** (1.519(4) Å) von Wagner *et al.*. Die Bindungswinkel C<sub>9</sub>–B1–C $\alpha$  und C $\alpha$ –B1–C $\beta$ ' weisen mit 125.9(2) bzw. 114.8(2)° auf ein trigonal planar koordiniertes Boratom hin. Die Bindungslängen der Phenylgruppen liegen zwischen 1.474(3) und 1.357(5) Å. Die entsprechenden Winkel liegen zwischen 124.0(2) und 119.3(2)°. Die beiden zusätzlichen Elektronen führen nicht wie bei den Diborabenzolen **60** und **87** zu der

Ausbildung eines chinoiden Systems bzw. liegt die zusätzlich Elektronendichte nicht auf den B–CAAC-Fragmenten vor, sondern liegt über das Anthracenfragment verteilt vor. Beachtenswert ist, dass die CAAC-stabilisierten Diboraanthracene erst nach einer Reduktion eine planare Struktur aufweisen. Der Abstand der Lithiumatome zum berechneten Ringmittelpunkt beträgt 1.737 Å bzw. hat der B1–Li1-Abstand einen Wert von 2.310(5) Å.<sup>[122, 125, 143, 144, 182]</sup>

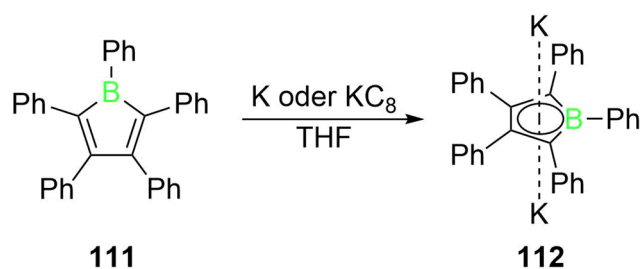
Das Signal der Protonen an dem ursprünglichen Carbenkohlenstoff liegt bei  $\delta(^1\text{H}) = 2.26$  ppm in Form eines Singulets vor. Die zweifache Reduktion der Verbindung **92** zur formalen Ausbildung eines antiaromatischen Systems. Ein Indiz, dass in der Tat ein Antiaromat vorliegt, liefert das Protonen NMR-Spektrum. Die Anthracen-C–H-Einheiten liefern nicht wie im Falle des aromatischen Systems, zwei Multipletts im tiefen Feld, sondern insgesamt sechs Signale verteilt zwischen  $\delta(^1\text{H}) = 7.8$  und 5.5 ppm. Dies spricht für das Vorhandensein eines paratropen Effekts hin. Die Bindungslängen unterliegen einer gewissen Längenalternanz bzw. weichen sie stärker von den 1.4 Å einer aromatischen C–C-Bindung ab (*vide supra*), als die C–C-Bindungen der Neutralverbindung **103** (C–C: 1.390(8) bis 1.441(2) Å). Dieser Umstand deutet auf lokalisierte Einfach- bzw. Doppelbindungen hin.

Dianionen des Anthracens zeigen im Vergleich zu Anthracen ebenfalls eine Hochfeldverschiebung der Protonen Signale in  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen (Tabelle 13) und deuten auf die Abschirmung der Signale entsprechend eines paramagnetischen Ringstromeffekts hin.<sup>[173, 183, 184]</sup>

Tabelle 13:  $^1\text{H}$ -NMR-Signale dianionischer Anthracene und des  $\text{Li}_2[9,10\text{-}^{(\text{Me})}\text{CAACH}_2\text{DBA}]$  (**110**).<sup>[173, 184]</sup>

Verbindung	$\text{Li}_2[\text{Anthracen}]$	$\text{Mg}[\text{C}_{14}\text{H}_{10}]$	<b>110</b>
$^1\text{H}$ -NMR [ppm]	4.25, 3.36, 1.89	6.01, 5.95, 3.51	7.76, 6.64, 6.5, 6.4, 5.85, 5.47

Die Verbindungsklasse der Borole stellt ein Beispiel für borsubstituierte konjugierte Verbindungen dar, denen das Vermögen obliegt, durch Reduktion mit Alkalimetallen von der antiaromatischen Spezies in die aromatische Spezies umgewandelt zu werden. Beispielhaft sei die Reduktion des Pentaphenylborols (**111**) zur entsprechenden Dikaliumverbindung **112** genannt (Schema 42).<sup>[185]</sup>



Schema 42: Reduktion des antiaromatischen Borols **111** zum aromatischen Boroldianion **112** der Gruppe um Braunschweig et al.<sup>[185]</sup>

Einher mit der Reduktion geht eine Angleichung der Bindungslängen. Die B—C- bzw. C—C-Bindungen des Borols **111** liegen zwischen 1.526 und 1.539 Å bzw. 1.428 (1.426) und 1.470 Å. Die des Dianions **112** betragen 1.531 und 1.538 Å bzw. 1.441 (1.452) und 1.431 Å. Dies deutet auf die Ausbildung eines konjugierten  $\pi$ -Systems hin.<sup>[185]</sup>

Quantenchemische Rechnungen (B3LYP-D3(BJ)/def2-SVP Niveau), angefertigt von Dr. Felipe Fantuzzi, geben Einsicht in die elektronische Struktur von  $[\text{Li}(\text{THF})_2][9,10\text{-}(\text{Me}^c\text{CAAC})_2\text{DBA}]$ . Das HOMO stellt zum einen die Wechselwirkung der zentralen  $[\text{B}_2\text{C}_4]$ -Ringeinheit zu den Lithiumatomen dar und zum anderen die  $\pi$ -Bindungen zwischen je zwei Kohlenstoffatomen der äußeren Ringe des Anthracengerüsts. Das LUMO setzt sich aus den beiden äußeren C—C-Bindungen, den  $[\text{C1C4}]$ - bzw.  $[\text{C1}'\text{C4}']$ -Einheiten und den Borzentren zusammen, jeweils durch eine Knotenebene getrennt. Alle Orbitalanteile des LUMOs haben  $\pi$ -Symmetrie (Abb. 56).

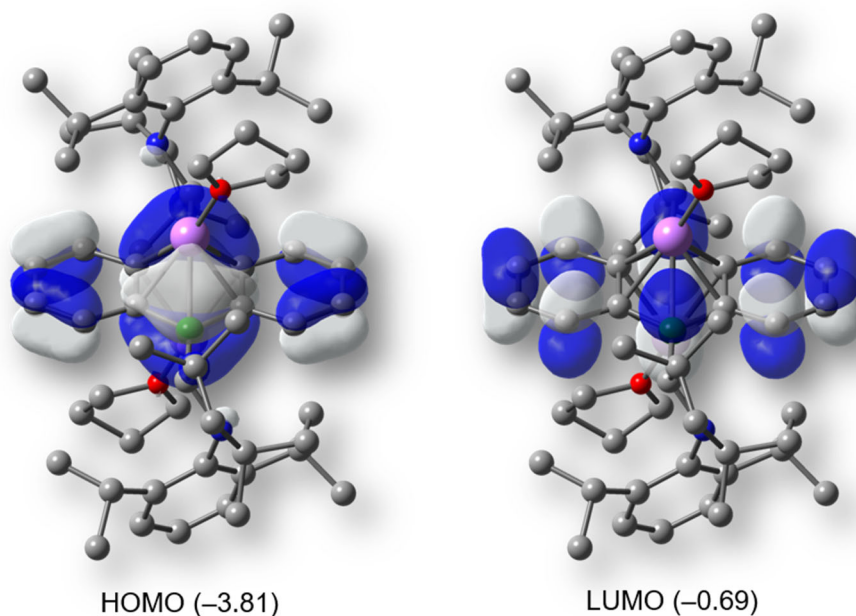


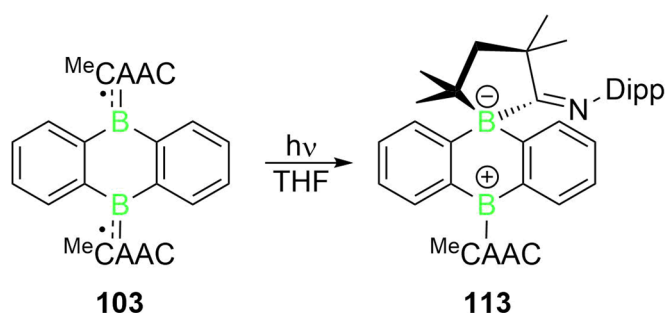
Abb. 56: Berechnete Grenzorbitale der Verbindung **110** (B3LYP-D3(BJ)/def2-SVP Niveau) [eV].

Das UV/Vis-Spektrum der roten Verbindung **110** zeigt lokale Absorptionsmaxima bei  $\lambda_{\max} = 365$  und  $415$  nm. Das globale Maximum liegt bei  $\lambda_{\max} = 298$  nm.

## 2.5 Bestrahlung von 9,10-(<sup>Me</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBA (**103**)

Es ist bekannt, dass es möglich ist, unter photochemischen Bedingungen, Diradikale zu generieren bzw. die ungepaarten Elektronen zu rekombinieren. Nun stellt sich die Frage, ob das Diboranthracen **103** unter Bestrahlung ebenfalls den diradikalischen Charakter verlieren kann.<sup>[186]</sup>

Die Anregung einer THF-Lösung von 9,10-(<sup>Me</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBA (**103**) mit UV-Strahlung, über zwei Tage hinweg, führt zu einem Farbumschlag von orange nach tiefrot und das Reaktionsgemisch zeigt ein Signal mit der chemischen Verschiebung von  $\delta = -4.9$  ppm in einem <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum (Schema 43). Die Beobachtung eines einzelnen Signals lässt zum einen die Überlegung zu, dass entweder eine oder beide radikaltragende Boreinheiten nicht mehr als offenschaliges System vorliegen oder zum anderen, dass sich eine Verbindung mit symmetrisch koordinierten Borzentren ausgebildet hat. Dies wäre zum Beispiel der Fall bei einer Dimerisierungsreaktion, analog zu der strahlungsaktivierten Cycloaddition zweier Anthracenmoleküle.<sup>[187, 188]</sup>



Schema 43: Photochemische Umsetzung von **103**.

Die Röntgenstrukturanalyse an einem, aus einer Benzollösung erhaltenen, Einkristall liefert aber einen gänzlich anderen Befund (Abb. 57): Die Insertion eines Boratoms in den Pyrrolidinring des koordinierten CAAC-Liganden resultiert in der Ausbildung einer Spiroverbindung mit diesem Borzentrum als Spiroatom. Hierbei wurde das Stickstoffatom aus dem Fünfring verdrängt.

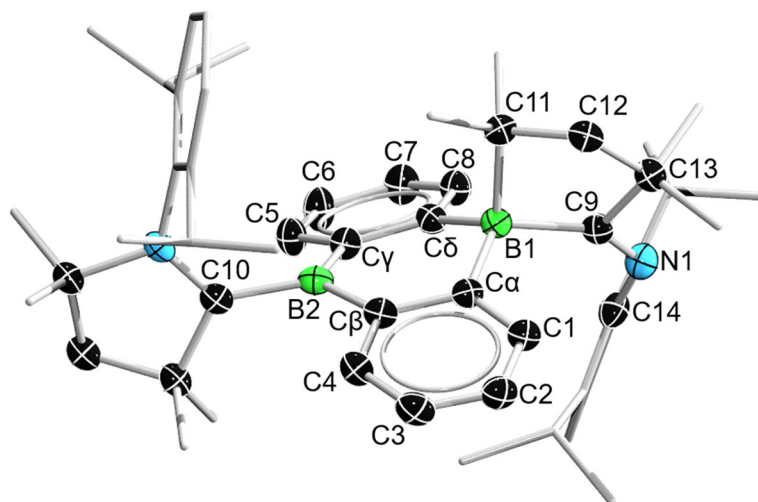
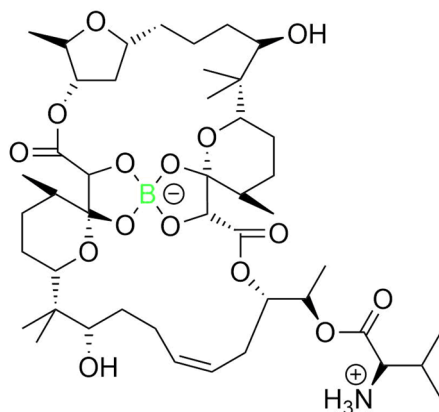


Abb. 57: Molekülstruktur von **113** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Tetrahydrofuranmoleküle, Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Methyl- und 2,6-Diisopropylphenylgruppen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –Winkel [°]: B1–C9 1.669(4), B1–C $\alpha$  1.630(4), B1–C $\delta$  1.608(4), B1–C11 1.630(4), B2–C10 1.612(4), B2–C $\beta$  1.543(4), B2–C $\gamma$  1.548(5), C $\alpha$ –C $\beta$  1.536(3), C $\gamma$ –C $\delta$  1.429(4), C $\alpha$ –C1 1.401(3), C1–C2 1.391(4), C2–C3 1.379(4), C3–C4 1.385(4), C4–C $\beta$  1.413(4), C $\gamma$ –C5 1.410(3), C5–C6 1.381(4), C6–C7 1.390(4), C7–C8 1.384(3), C8–C $\delta$  1.409(4), C11–C12 1.538(3), C12–C13 1.540(4), C13–C9 1.558(4), C9–N1 1.288(4), N1–C14 1.411(4); C9–B1–C $\alpha$  113.4(2), C $\alpha$ –B1–C $\delta$  110.7(2), C $\alpha$ –B1–C11 106.9(2), C $\beta$ –B2–C10 123.1(2), C $\beta$ –B2–C $\gamma$  119.8(2), B1–C $\alpha$ –C $\beta$  120.7(2), C $\alpha$ –C $\beta$ –B2 119.3(2), B2–C $\gamma$ –C $\delta$  118.7(2), C $\gamma$ –C $\delta$ –B1 122.3(2), B1–C $\alpha$ –C1 122.9(2), C $\alpha$ –C1–C2 123.1(2), C1–C2–C3 120.5(3), C2–C3–C4 118.3(3), C3–C4–C $\beta$  122.5(3), B2–C $\gamma$ –C5 121.8(2), C $\gamma$ –C5–C6 122.4(2), C5–C6–C7 118.5(2), C6–C7–C8 120.2(2), C7–C8–C $\delta$  123.0(2), C9–B1–C11 97.5(2), B1–C11–C12 101.4(2), C12–C13–C9 104.2(2), C13–C9–B1 110.1(2), B1–C9–N1 136.9(2), C9–N1–C14 128.4(2).

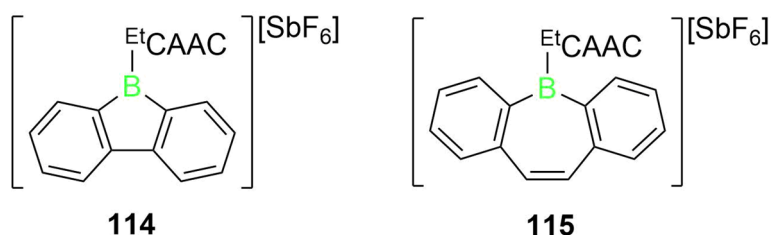
Das B1-Atom bildet vier B–C-Einfachbindungen aus (1.608(4) bis 1.669(4) Å). Die Bindungswinkel liegen, abgesehen von C9–B1–C11 (97.5(2)°), nahe am tetraedrischen Optimum von 109.5° (106.9(2) bis 116.0(2)°). Die C9–N1-Bindung liegt mit 1.288(4) Å im Bereich einer Doppelbindung. Der Dipp-Substituent ist einfach an das Stickstoffatom gebunden (N11–C14 1.411(4) Å). Das zweite Boratom ändert seine Koordinationszahl nicht. Die B–C<sub>CAAC</sub>-Bindung ist mit 1.612(4) Å um etwa 0.1 Å im Vergleich zu **103** geweitet. Dies spricht für eine Verringerung der Bindungsordnung. Die B–C<sub>Ring</sub>-Bindungen verändern sich kaum und liegen weiterhin im Bereich von B–Ar-Bindungen. Die Phyleneinheiten erleben keine nennenswerte strukturelle Veränderung. Durch die unterschiedliche Koordinationszahl der Boratome ergibt sich eine unterschiedliche Verkippung bezüglich der Phenylgruppen. Auf der B1-Seite ergibt sich ein Winkel 28.0° und an der B2-Seite ein Kippwinkel von 19.0°.

Der bekannteste Vertreter borhaltiger Spiroverbindungen ist das Boromycin, da es die erste identifizierte, organische, natürlich vorkommende Verbindung des Bors ist. Das Boratom ist hierbei vierfach von Sauerstoffatomen koordiniert, die Teil eines makroliden Gerüsts sind (Abb. 58). Boromycin findet Anwendung als Antibiotikum. Synthetische Anwendung finden Spiroverbindungen des Bors weiterhin als Bausteine in Funktionsmaterialien.<sup>[189-193]</sup>




 Abb. 58: Strukturformel des Boromycins.<sup>[189, 193]</sup>

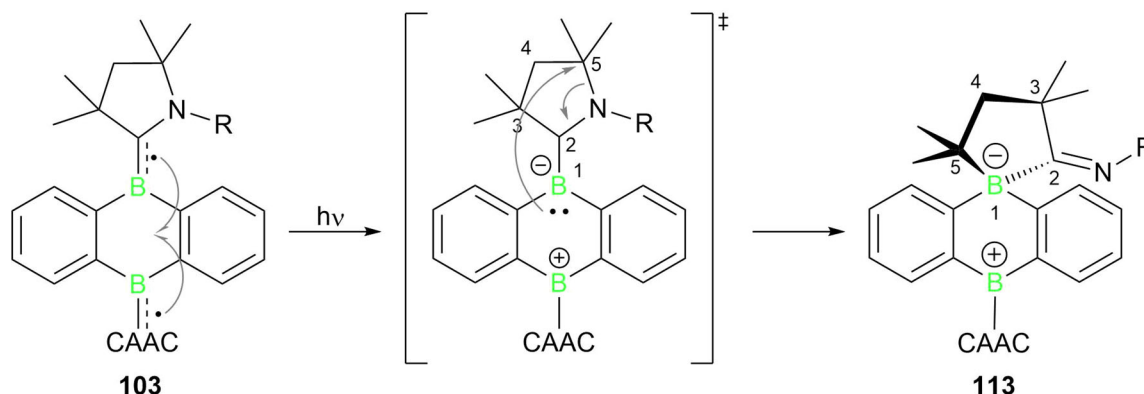
Da in der kleinsten asymmetrischen Einheit kein Gegenion vorhanden ist, um die negative Ladung des Borats um B1 auszugleichen, liegt die Verbindung **113** wahrscheinlich als Zwitterion vor. Die Aufweitung der B2—C<sub>CAAC</sub>-Bindung weist darauf hin, dass B2 entsprechend kationisch vorliegt. Das <sup>11</sup>B-NMR-Signal von B2 ist vermutlich zu stark verbreitert, um detektiert zu werden. Kationische Boraheterocyclen sind unter anderem in Form von CAAC-stabilisierten Borafluoren- **114** und Dibenzoborepinationen **115** bekannt (Abb. 59). Die Darstellung der Kationen **114** und **115** erfolgt durch Halogenidabstraktion.<sup>[194]</sup>


 Abb. 59: Beispiele für kationische Boraheterocyclen in Form von Borafluorenium- und Dibenzoborepiniumionen **114** und **115** nach Gilliard Jr.<sup>[194]</sup>

Das Fragment um das B2-Atom von **113** ist in seinen Strukturparametern vergleichbar mit den Borepinium- und Borafluoreniumionen **114** und **115**. Die drei Verbindungen haben B—C<sub>CAAC</sub>-Bindungen (**113**: 1.612(4) Å) im Bereich von Einfachbindungen (**114**: 1.637(8); **115**: 1.581(10) Å) und die B—C<sub>Ring</sub>-Bindungen (**113**: 1.543(4)/1.548(5) Å) sind von vergleichbarer Länge (**114/115**: 1.540(7) bis 1.57(2) Å).<sup>[194]</sup>

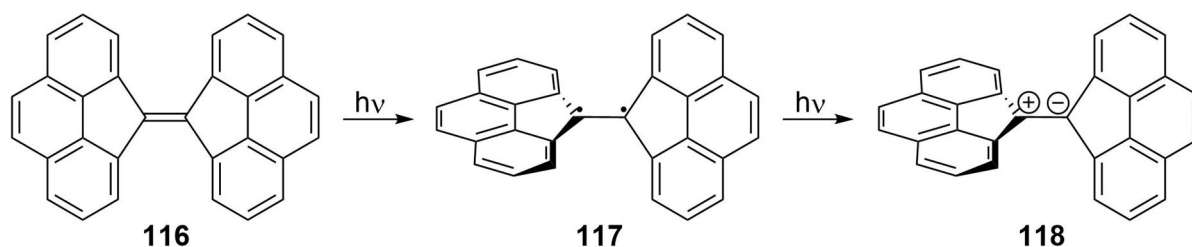
Ein postulierter Mechanismus zur Bildung der Spiroverbindung lautet wie folgt. Die Elektronen der Radikalzentren rekombinieren durch die photochemische Anregung an einem der Boratome. In dem Bestreben den Elektronenüberschuss auszugleichen, findet ein nukleophiler Angriff auf den C<sub>5</sub>-Kohlenstoff statt, der durch die  $\alpha$ -Stellung zur Aminfunktion partial positiv geladen ist. Es erfolgt die heterolytische Spaltung der C<sub>5</sub>—N-Bindung unter der Ausbildung der Imin-Funktion. Die negative Ladung an B<sub>1</sub> kann nun resonanzstabilisiert werden, während die

positive Ladung, durch die Nachbarschaft zu den Phenylgruppen delokalisiert werden kann (Schema 44).



Schema 44: Postulierter Mechanismus zur Bildung der Spiroverbindung **113**.

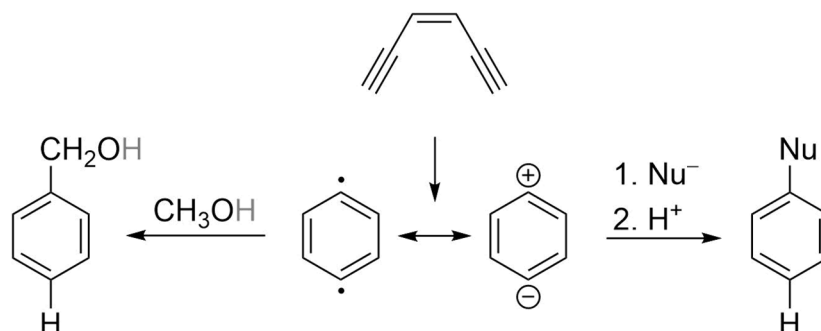
Üblicherweise sind zwitterionische elektronische Zustände begünstigt, wenn die radikaltragenden Einheiten elektronenziehend bzw. –schiebend substituiert sind, wodurch die Entartung der beiden radikaltragenden Orbitale aufgehoben wird. Allerdings sind auch für Moleküle ohne entsprechende Substitutionsmuster Beispiele bekannt, in denen die Bestrahlung einer diradikalischen Spezies zur Ausbildung des Zwitterions führt. Unter photochemischen Bedingungen bildet Biphenanthrenyliden **116** erst die diradikalische Spezies **117** und danach das entsprechende Zwitterion **118** (Schema 45). Arbeiten zur photochemischen Anregung von *p*-Nitrobenzol zeigen, dass durch die Verwendung koordinierender Lösungsmittel eine Ladungstrennung unter photochemischen Bedingungen eingeleitet werden kann. Dies scheint auch für die Bildung der Spiroverbindung **113**, über den zwitterionischen Übergangszustand, zu gelten. Erfolgt die Bestrahlung in Benzol, ist keine Umsetzung zu beobachten.<sup>[127, 195, 196]</sup>



Schema 45: Photochemische Bildung des zwitterionischen Biphenanthrenyliden **118** nach Piotrowiak *et al.*<sup>[195]</sup>

Zwitterionische Zustände können auch durch die Wahl der Reaktionspartner begünstigt gegenüber der Diradikalspezies sein. Die Bergmann-Cycloaromatisierung läuft in Anwesenheit einer Protonenquelle über ein diradikalisches Intermediat ab (Schema 46, links). Bemerkenswert hierbei ist, dass die C–H-Bindung radikalisch gespalten wird. Sind dem

Reaktionsgemisch aber Halogenanionen zugesetzt, erfolgt die Substitution des Anions über eine zwitterionisches Intermediat (Schema 46, rechts).<sup>[197]</sup>

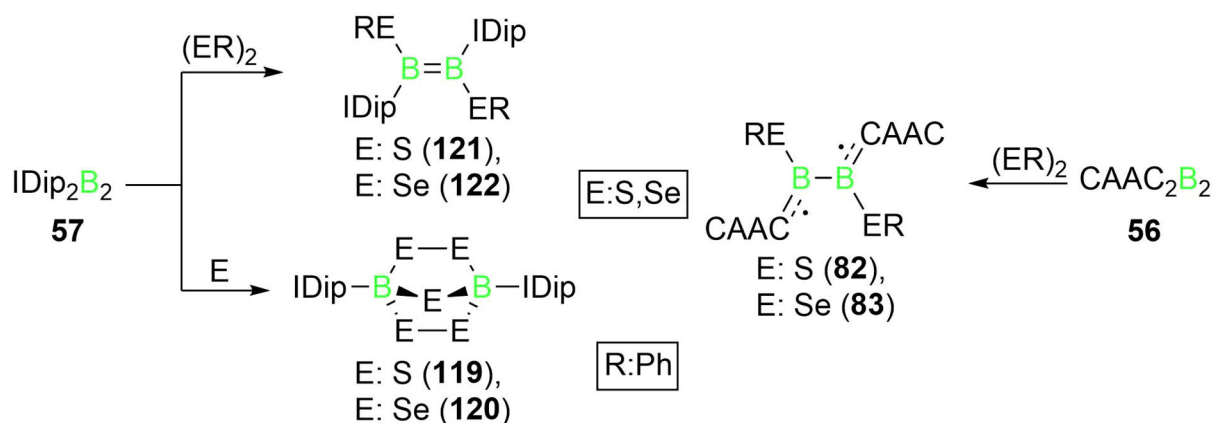


Schema 46: Bergmann-Cycloaromatisierung über ein diradikalisches (links) und ein zwitterionisches Intermediat (rechts).<sup>[197]</sup>

Unter den gewählten photochemischen Bedingungen (Schema 43) scheint das Diradikal **103** keinen alternativen Reaktionspfad beschreiten zu können, wohingegen das Zwitterion die Spiroverbindung zur größtmöglichen Ladungsverteilung bildet.<sup>[198]</sup>

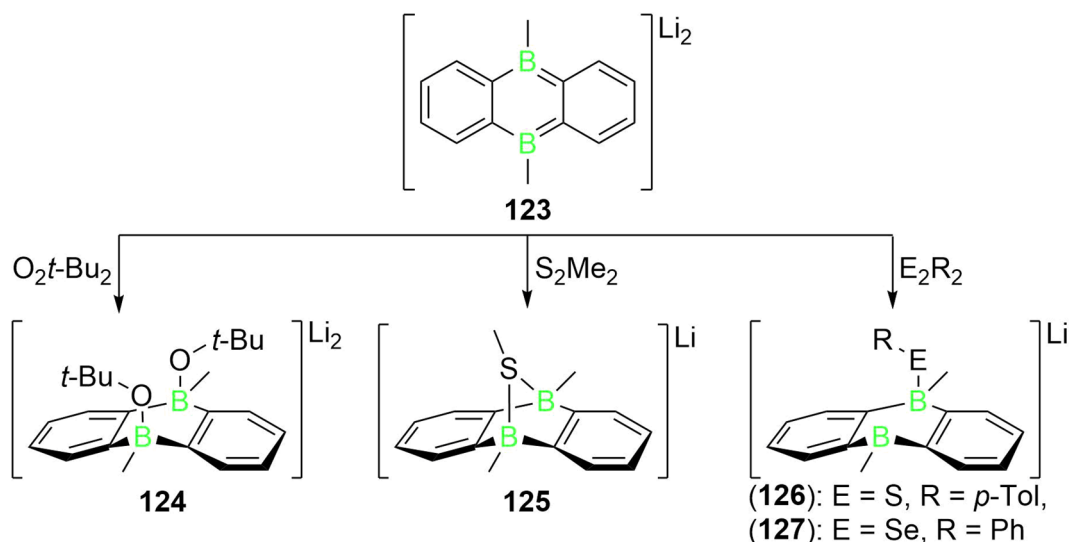
## 2.6 Umsetzung von 9,10-(<sup>Me</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBA (103) mit Schwefel

Die Gruppe um Braunschweig zeigte, dass Bor-Bor-Mehrfachbindungssysteme in der Lage sind, Element-Element-Bindungen zu aktivieren. Die Umsetzungen mit elementaren Chalkogenen (S, Se) führen zu der reduktiven Insertionen des Chalkogens in die B–B-Bindungen (**119**) und (**120**), wohingegen die Reaktionen mit den Dichalkogeniden (S<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>, Se<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>) unter einem 1,2-Additionsmechanismus ablaufen (**121**) und (**122**) (Schema 47). Die reduktiven Insertionen verlaufen elektronenpräzise entsprechend der Anzahl der vorhandenen B–B-Bindungen. Bemerkenswert ist, dass sich im Falle der Addition an das Diboracumulen **56** eine Triplettpezies ausbildet, da die Molekülhälften um 90° (**82** und **83**) gedreht zueinander stehen, wohingegen die zentralen Einheiten der Diborene **121** und **122** planar vorliegen.<sup>[130, 198, 199]</sup>



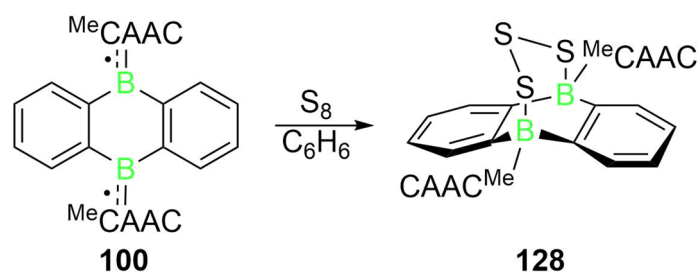
Schema 47: Reaktivität der B–B-Mehrfachbindungssysteme **56** und **57** gegenüber ausgewählten Beispielen der Chalkogengruppe nach Braunschweig *et al.*<sup>[130, 198, 199]</sup>

Arbeiten am Dilithiodiborataanthracen der Gruppe um Wagner zeigen, dass die Aktivierung von R<sub>2</sub>-Dichalkogenid-Verbindungen auch mit borsubstituierten PAKs möglich sind. Die Umsetzungen des Li<sub>2</sub>[9,10-(Me)<sub>2</sub>-diborataanthracens] (**123**), unter reduktiver Spaltung der E–E-Bindung, bilden drei verschiedene Struktur motive aus (Schema 48). Die Reaktion mit *tert*-Butylperoxid liefert das Additionsprodukt an den Borzentren **124**. Dimethyldisulfid reagiert unter der Ausbildung einer S<sub>1</sub>-Brücke über die beiden Boratome (**125**). Die Verbindungen S<sub>2</sub>(*p*-Tol)<sub>2</sub> und Se<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub> binden unsymmetrisch an Verbindung **123** und es wird nur eine B–E-Bindung geknüpft (**126**, **127**).<sup>[123]</sup>



Schema 48: Reaktivität des Dilithiodiborataanthracens **123** gegen  $\text{R}_2$ -Dichalkogenid-Verbindungen nach Wagner *et al.*<sup>[123]</sup>

Die Umsetzung des  $\text{Me}^c\text{CAAC}$ -Diboraanthracens **103** mit einem Überschuss elementarem Schwefel führt bei Raumtemperatur in Benzol zur Entfärbung der Lösung (Schema 49). Nach der Aufarbeitung, erhält man **128** in Form eines hellgrauen Feststoffs in guten Ausbeuten (89 %). Die Verbindung hat eine  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebung von  $\delta = -2.9$  ppm. Dies spricht für zwei symmetrisch, tetraedrisch koordinierte Boratome. Das Schwefelinsertionsprodukt **119** zeigt eine  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebung von  $\delta = 3$  ppm. Eine analoge Reaktion von **104** lieferte ein  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei  $\delta = -1.5$  ppm.



Schema 49: Umsetzung von  $(\text{Me}^c\text{CAAC})_2\text{DBA}$  **103** mit elementarem Schwefel.

Reaktionen mit Diphenyldisulfid ergaben keine eindeutigen Ergebnisse. Die Umsetzungen von **103** mit Selen zeigen nur bei der Verwendung von rotem Selen ein neues NMR-Signal ( $\delta(^{11}\text{B}) = -5.4$  ppm). Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch das Einengen bei Raumtemperatur einer gesättigten Benzollösung von **128** erhalten (Abb. 60).<sup>[19]</sup>

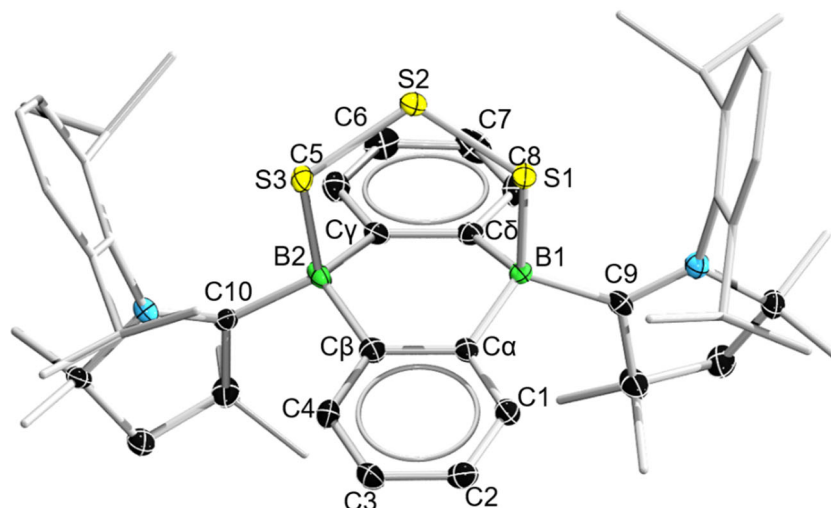


Abb. 60: Molekülstruktur von **128** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Benzolmoleküle, Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Methyl- und 2,6-Diisopropylphenylgruppen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –Winkel [°]: B1–C9 1.643(9), B1–C $\alpha$  1.617(8), B1–C $\delta$  1.62(1), B2–C10 1.652(8), B2–C $\beta$  1.61(1), B2–C $\gamma$  1.614(7), C $\alpha$ –C $\beta$  1.420(8), C $\gamma$ –C $\delta$  1.429(8), C $\alpha$ –C1 1.40(1), C1–C2 1.378(8), C2–C3 1.393(9), C3–C4 1.381(9), C4–C $\beta$  1.370(9), C $\gamma$ –C5 1.392(9), C5–C6 1.392(9), C6–C7 1.37(1), C7–C8 1.39(1), C8–C $\delta$  1.400(7), B1–S1 1.993(7), S1–S2 2.060(2), S2–S3 2.058(2), S3–B2 2.010(7); C9–B1–C $\alpha$  113.6(5), C $\alpha$ –B1–C $\delta$  112.9(5), C $\alpha$ –B1–S1 105.8(4), C $\beta$ –B2–C10 107.5(5), C $\beta$ –B2–C $\gamma$  113.3(5), C $\beta$ –B2–S3 106.1(4), B1–C $\alpha$ –C $\beta$  121.0(5), C $\alpha$ –C $\beta$ –B2 120.0(5), B2–C $\gamma$ –C $\delta$  119.7(5), C $\gamma$ –C $\delta$ –B1 120.8(5), B1–C $\alpha$ –C1 120.9(5), C $\alpha$ –C1–C2 123.6(6), C1–C2–C3 117.0(5), C2–C3–C4 118.5(6), C3–C4–C $\beta$  119.0(6), B2–C $\gamma$ –C5 122.3(5), C $\gamma$ –C5–C6 124.0(5), C5–C6–C7 118.7(6), C6–C7–C8 119.8(8), C7–C8–C $\delta$  123.8(5), B1–S1–S2 101.8(2), S1–S2–S3 110.12(9), S2–S3–B2 102.6(2).

Es bildet sich ein Strukturmotiv aus, bei dem sich die Schwefelatome verbrückend zwischen den Boratomen befinden. Das Diboraanthracenfragment bleibt erhalten und die Boreinheiten bilden die Brückenkopf-atome zu der S<sub>3</sub>-Brücke. Die Phenylgruppen der Anthraceneinheit stehen um 17.8° verkippt zueinander und die CAAC-Liganden nehmen eine ekliptische Konformation ein.

Die B–C<sub>CAAC</sub>-Bindungen liegen mit 1.643(9) und 1.652(8) Å im Bereich von Einfachbindungen. Die B–C<sub>Ring</sub>-Bindungen stellen mit 1.614(7) bis 1.62(1) Å ebenfalls Einfachbindungen dar und liegen im erwarteten Bereich für vierfach koordinierte Borzentren. Die vier Einfachbindungen ausgehend von den Boratomen zeigen, dass die ungepaarten Elektronen der Ausgangsverbindung **103** zur Bildung der B–S-Bindungen genutzt wurden. Dies entspricht den Befunden aus den vorangegangenen Arbeiten (Schema 47). Die B–C<sub>Ring</sub>-Bindungen bleiben bestehen. Die B–S-Bindungen betragen 1.993(7) und 2.010(7) liegen im Vergleich zu den Insertionsprodukten **119** um etwa 0.1 Å geweitet vor. Die S–S-Abstände betragen zwischen 2.060(2) und 2.058(2). Diese liegen im erwarteten Bereich für diese Bindungen (2.04 bis 2.08 Å). Die Bindungswinkel um die Boratome weisen mit Werten zwischen 107.0(5) und 113.3(5)° auf tetraedrische Koordination hin. Die C<sub>CAAC</sub>-B-S-Winkel haben mit 112.8(4) bzw. 112.7(4)° nahezu die gleichen Werte. Der Winkel in der

Schwefelbrücke beträgt  $110.12(9)^\circ$  und kann noch mit den Mittelwerten der diversen Schwefelallotrope in Verbindung gesetzt werden (103 bis  $108^\circ$ ).<sup>[19, 144, 198]</sup>

Elektronenpräzise Verbindungen mit  $S_3$  verbrückten Boratomen sind selten, da die cis- bzw. trans-Stellung um das mittlere Schwefelatom die beiden ungepaarten Elektronenpaare der benachbarten Schwefelatome in räumliche Nähe drängt (Abb. 61, **C** und **D**), während sie innerhalb der Verbindungen **119** zum einen in der günstigeren *gauche*-Stellung um  $90^\circ$  verdreht, zum anderen ekliptisch vorliegen (Abb. 61, **A** und **B**). Allerdings liegen die Bindungswinkel um die Schwefelatome in **128** mit  $102^\circ$ ,  $110^\circ$  und  $101^\circ$  nahe an den Bindungswinkeln des  $S_8$ -Rings und die Ringspannung ist durch die Ausbildung des siebengliedrigen Ringsystems für die Schwefelatome günstiger als bei der Formierung kleinerer Cyclen.<sup>[19, 198]</sup>

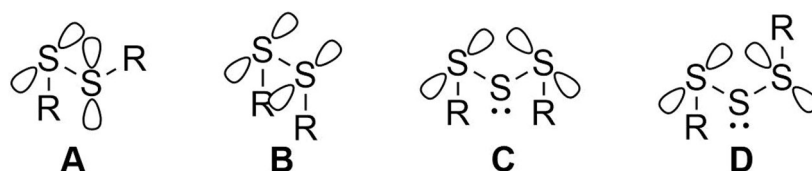


Abb. 61: Konformere von Dischwefel- (**A,B**) und Trischwefelbrücken (**C,D**) mit der entsprechenden Stellung der p-Orbitale.<sup>[19]</sup>

Quantenchemische Rechnungen, angefertigt von Dr. Felipe Fantuzzi, zeigen, dass das HOMO von **128** ausschließlich von den  $\pi$ -Orbitalen der Schwefelbrücke gebildet wird, während das LUMO vorwiegend an den  $[CC_{\text{Carben}}N]$ -Einheiten der CAAC-Liganden vorliegt (Abb. 62).

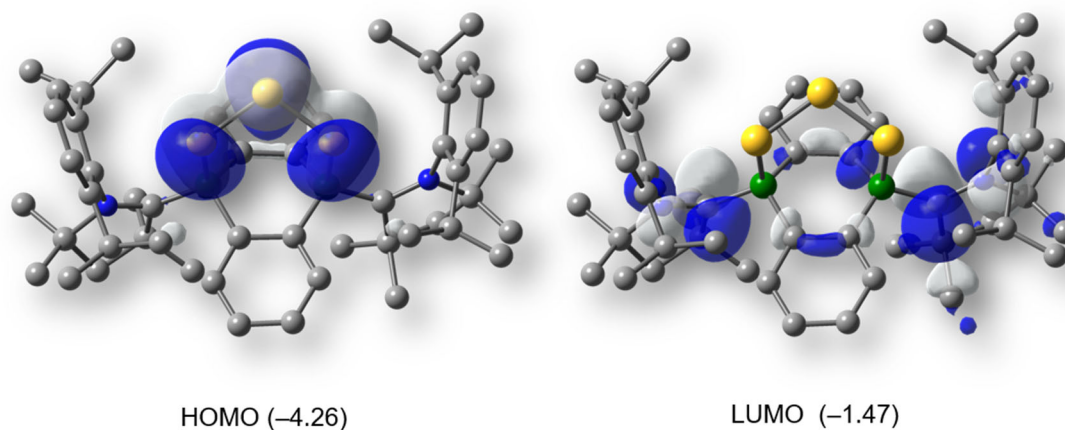


Abb. 62: Berechnete Grenzorbitale der Verbindung **128** (B3LYP-D3(BJ)/def2-SVP Niveau) [eV].

## 2.7 Umsetzung von 9,10-(<sup>Cy</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBA (104) mit Kohlenmonoxid

Das Dilithio(dihydro)diborataanthracen **70** der Gruppe um Wagner aktiviert die C—O-Bindung von Ketonen und C—H-Bindungen von Alkinen. Die Aktivierung der E—E-Bindung erfolgt durch die Koordination an die Boreinheiten. Nach der Anlagerung bleibt der anionische Charakter der Verbindungen **72** und **129** erhalten (Abb. 63).<sup>[122]</sup>

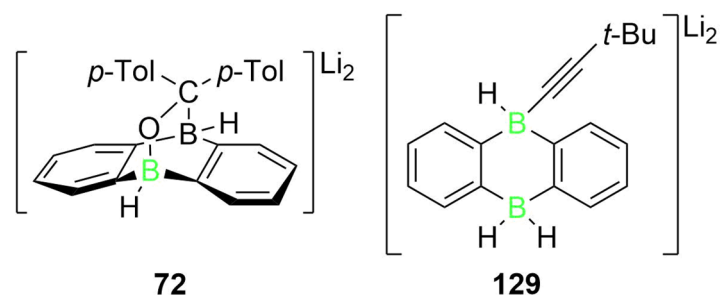


Abb. 63: Verbindungen der C—O- bzw. C—H-Bindungsaktivierung (**72**) und (**129**) nach Wagner *et al.*<sup>[122]</sup>

Das Diboraaanthracen **74** von Harman *et al.* ist zudem in der Lage, kleine Moleküle zu binden. Es sind formale [4+2]-Cycloadditionen von Disauerstoff (**130**), Ethen (**131**) und Kohlendioxid (**132**) möglich (Abb. 64). Die Umsetzung mit O<sub>2</sub> verläuft spontan, während die anderen beiden Reaktionen unter Wärmezufuhr ablaufen. Die Unterschiede können auf die vermuteten Mechanismen zurückgeführt werden. Bei der Anlagerung von Sauerstoff können *outer-sphere* Reduktionen bzw. Elektronentransferprozesse von der Ausbildung der Bindung eine Rolle spielen, da die Redoxpotentiale der beteiligten Verbindungen vergleichbar sind. Die Umsetzungen von Ethen und CO<sub>2</sub> laufen unter dem Mechanismus von konzertierten Cycloadditionen ab. Die Bindung des Substrats ist jeweils irreversibel.<sup>[125]</sup>

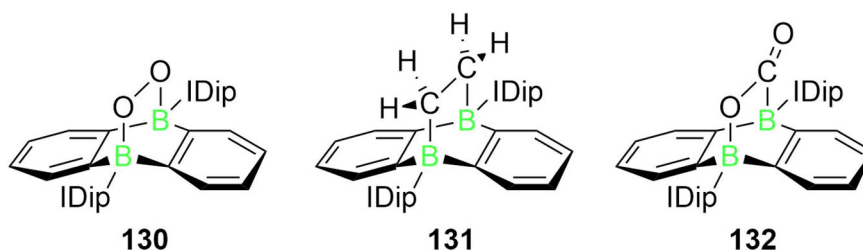


Abb. 64: Produkte **130**, **131** und **132** der Umsetzungen von **74** mit Sauerstoff, Ethen und Kohlendioxid nach Harman *et al.*<sup>[125]</sup>



Beispiele für Reaktionen von Kohlenmonoxid mit Hauptgruppenverbindungen sind für frustrierte Lewis Paare, Carbene und B–B-Mehrfachbindungssysteme bekannt (Abb. 65). Die Reaktion der FLPs mit CO laufen unter Insertion in die B–N-Bindung der jeweiligen Boraimidinate **133** und **134** ab. Die Carbene bilden mit CO die entsprechenden Ketene (**135**, **136** bzw. **137**). Die Umsetzung von IDip<sub>2</sub>B<sub>2</sub> (**57**) mit CO liefert ein Bis(bora)lacton **138**, während das Diboracumulen **56** ein Bis(bora)keten **139** liefert.<sup>[19, 200-204]</sup>

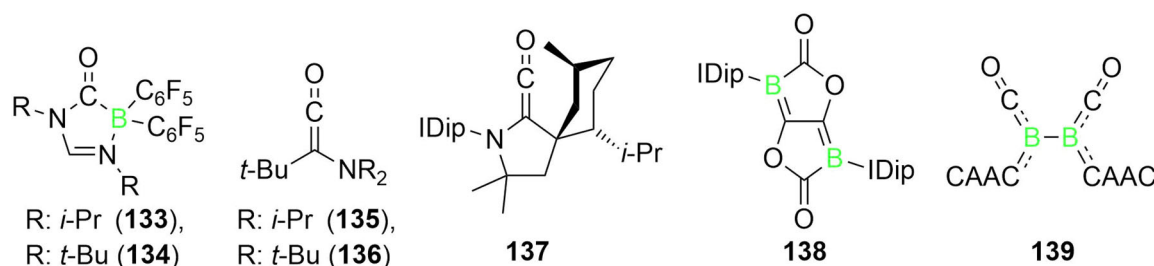
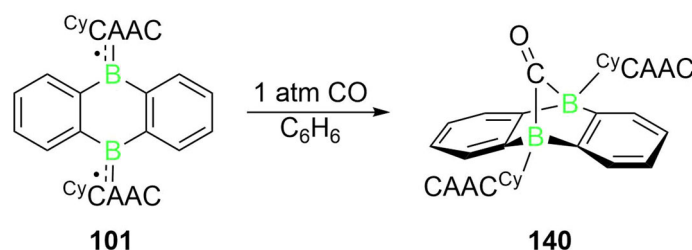


Abb. 65: Produkte der Umsetzungen der FLPs **133**, **134**, Carbene **135**, **136**, **137** und B–B-Mehrfachbindungssysteme **138**, **139** mit CO.<sup>[200-204]</sup>

Tabelle 14: Übersicht über die CO-Streckschwingungen der Verbindungen **133** bis **139**.<sup>[200-204]</sup>

	<b>133</b>	<b>134</b>	<b>135</b>	<b>136</b>	<b>137</b>	<b>139</b>	CO
$\nu(\text{CO})$ [cm <sup>-1</sup> ]	1714	1713	2066	2066	2073	1928	2143

Die Umsetzung des <sup>Cy</sup>CAAC-koordiniertem Diboraanthracens **104** mit CO erfolgt in Benzol bei Raumtemperatur (Schema 50). Die Zugabe erfolgt durch Atmosphären austausch mittels dreier *freeze-pump-thaw* Cyclen. Ein Farbumschlag nach rot kann sofort nach der Gaszugabe beobachtet werden. Zum Vervollständigen der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Die erhaltene Verbindung **140** zeigt eine <sup>11</sup>B-NMR-Resonanz bei  $\delta = -2.0$  ppm.



Schema 50: Umsetzung des <sup>Cy</sup>CAAC-Diboraanthracens **104** mit CO.

Das gefundene Signal steht, trotz der stark unterschiedlichen Molekülstrukturen, in guter Übereinkunft mit den Bis(bora)lactonspezies des IDip **138** ( $\delta(^{11}\text{B})$ :  $-3.6$  ppm) und SIDips ( $\delta(^{11}\text{B})$ :  $-2$  ppm). Analoge Umsetzungen des (<sup>Me</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBAs **103** lieferten ein Produkt mit einer <sup>11</sup>B-NMR-Verschiebung von  $\delta = -2.2$  ppm.<sup>[203, 204]</sup>

Reaktionen des Diboraanthracene **103** mit Sauerstoff, Ethen und CO<sub>2</sub> führten zu Produkten mit <sup>11</sup>B-NMR-Signalen bei  $\delta = 1.6$  ppm,  $\delta = 1.7$  ppm und  $\delta = 4.7, 1.8$  ppm. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch das langsame Einengen bei Raumtemperatur einer mit **140** gesättigten Benzollösung erhalten (Abb. 66).

Es bildet sich eine Struktur aus bei der ein Äquivalent CO verbrückend über die Boreinheiten koordiniert ist. Das Diboraanthracenfragment liegt, mit einem Kippwinkel der Phenylgruppen von 69.5°, gewinkelt vor. Die CAAC-Substituenten nehmen eine leicht verdrehte Konformation zueinander ein.

Die B—C<sub>Carben</sub>-Bindungen liegen mit 1.630(3) und 1.589(3) Å geweitet im Vergleich zu **104** vor. Es findet keine nennenswerte  $\pi$ -Rückbindung zu den CAACs mehr statt, da sich die Abstände im Bereich von Einfachbindungen befinden. Die B—C<sub>Ring</sub>-Bindungen liegen mit 1.609(3) bis 1.649(3) Å im Bereich von Einfachbindungen. Die B—C<sub>CO</sub>-Abstände betragen 1.695(3) bzw. 1.755(3) Å und sind verglichen mit B—C-Einfachbindungen verhältnismäßig lang. Die CO-Einheit ist leicht asymmetrisch zwischen den Boratomen koordiniert.<sup>[144]</sup>

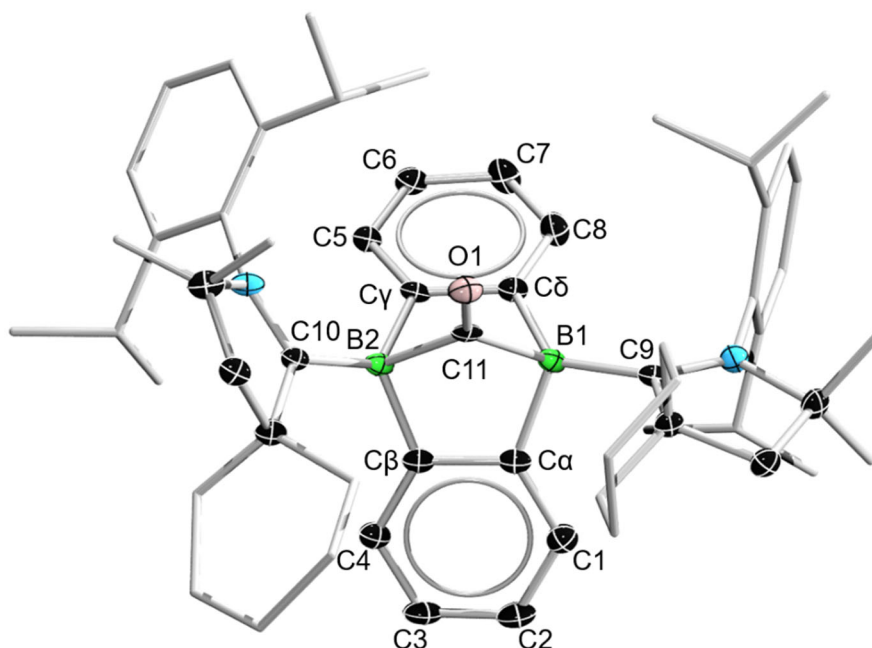
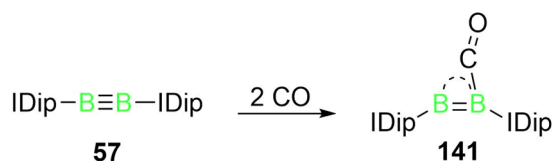


Abb. 66: Molekülstruktur von **140** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Benzolmoleküle, Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Cyclohexyl-, Methyl- und 2,6-Diisopropylphenylgruppen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -Winkel [°]: B1–C9: 1.630(3), B1–C $\alpha$  1.637(3), B1–C $\delta$  1.649(3), B2–C10 1.589(3), B2–C $\beta$  1.609(3), B2–C $\gamma$  1.630(3), C $\alpha$ –C $\beta$  1.417(3), C $\gamma$ –C $\delta$  1.433(3), C $\alpha$ –C1 1.397(3), C1–C2 1.396(3), C2–C3 1.384(3), C3–C4 1.393(3), C4–C $\beta$  1.399(3), C $\gamma$ –C5 1.399(3), C5–C6 1.392(3), C6–C7 1.377(3), C7–C8 1.394(3), C8–C $\delta$  1.399(3), B1–C11 1.695(3), C11–O1 1.205(2), C11–B2 1.755(3); C9–B1–C $\alpha$  106.8(2), C $\alpha$ –B1–C $\delta$  105.5(2), C $\alpha$ –B1–C11 98.9(1), C $\beta$ –B2–C10 121.9(2), C $\beta$ –B2–C $\gamma$  104.0(2), C $\beta$ –B2–C11 99.3(1), B1–C $\alpha$ –C $\beta$  109.8(2), C $\alpha$ –C $\beta$ –B2 110.7(2), B2–C $\gamma$ –C $\delta$  110.5(2), C $\gamma$ –C $\delta$ –B1 109.0(2), B1–C $\alpha$ –C1 130.7(2), C $\alpha$ –C1–C2 120.9(2), C1–C2–C3 119.7(2), C2–C3–C4 120.1(2), C3–C4–C $\beta$  121.2(2), B2–C $\gamma$ –C5 130.2(2), C $\gamma$ –C5–C6 121.4(2), C5–C6–C7 121.4(2), C6–C7–C8 121.4(2), C7–C8–C $\delta$  121.4(2), B1–C11–B2 94.9(1), B1–C11–O1 133.1(2), B2–C11–O1 130.6(2).

Die Umsetzung des IDip<sub>2</sub>B<sub>2</sub> mit zwei Äquivalenten CO liefert IDip<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(CO) (**141**) (Schema 51). Die Struktur im Festkörper zeigt, dass das CO-Fragment ebenfalls asymmetrisch verbrückend mit kleinen Unterschieden in den B–C<sub>CO</sub>-Bindungslängen (1.565(3)/1.485(3) Å) zwischen den Boratomen sitzt.<sup>[203]</sup>



Schema 51: Umsetzung von Diborin **57** mit CO zu Verbindung **141** nach Braunschweig *et al.*<sup>[203]</sup>

Die C–O-Bindung der Verbindung **140** ist mit 1.205(2) Å geweitet im Vergleich zu freiem CO (C–O: 1.13 Å) und liegt im Bereich von Ketonen oder Estern (1.210 Å). Die Aufweitung der C–O-Bindung spricht dafür, dass die Wechselwirkung zwischen den Boratomen und dem CO-Molekül nicht nur auf einer  $\sigma$ -Hinbindung vom Substituenten auf die Bindungspartner beruht, sondern es kommt zusätzlich zu einer Ausbildung einer  $\pi$ -Rückbindung von den Boratomen zum CO-Substituenten. Hierbei wird Elektronendichte in die antibindenden  $\pi^*$ -Orbitale des

Substituenten übertragen und dadurch die Bindungsordnung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff verringert (Abb. 67).<sup>[19, 28, 144]</sup>

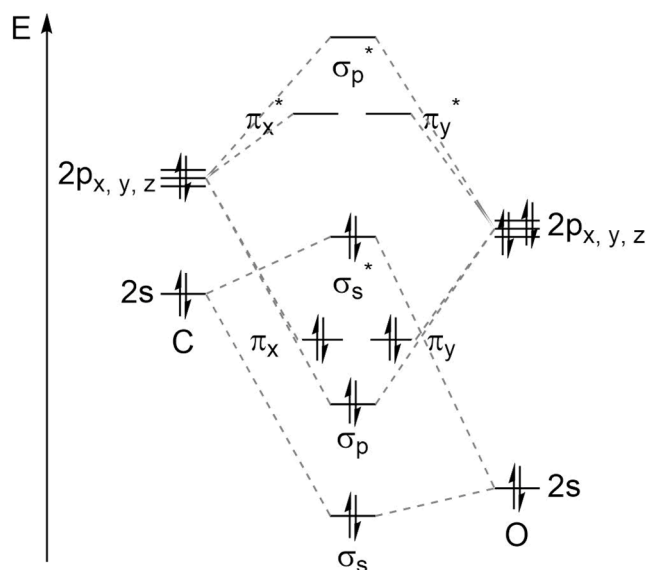


Abb. 67: MO-Schema von Kohlenmonoxid.<sup>[19]</sup>

Die Bindungswinkel um die Boratome zu den anderen Fragmenten der Anthracen-Einheit von **140** liegen zwischen  $104.0(2)$  und  $105.5(2)^\circ$ . Die Winkel  $C\alpha\text{-B1-C11}$  und  $C\beta\text{-B2-C11}$  haben Werte von  $98.9(1)$  bzw.  $99.3(1)^\circ$ . Diese Befunde weisen auf eine verzerrt tetraedrische Geometrie der Koordinationssphäre der Boratome hin. Die Winkel  $B1\text{-C11-O1}$  ( $133.1(2)^\circ$ ) und  $B2\text{-C11-O1}$  ( $130.6(2)^\circ$ ) deuten ebenfalls auf eine leicht asymmetrische Positionierung der CO-Brücke hin. Der  $B1\text{-C11-B2}$ -Winkel bemisst  $94.9(1)^\circ$ . Dieser größere Winkel, verglichen mit  $\text{IDip}_2\text{B}_2(\text{CO})$  (**141**) ( $C\text{-B-C}$   $61.00(13)^\circ$ ) ist dem größeren Abstand der Brückenkopf-atome geschuldet ( $B\text{-B}$ :  $2.542 \text{ \AA}$  (**140**);  $1.549(3) \text{ \AA}$  (**141**)). Die Bindungslängen und -winkel der Phenylgruppen liegen im Bereich aromatischer Struktur motive.<sup>[144, 203]</sup>

Eine schwache Absorptionsbande im IR-Spektrum liegt bei einer Wellenzahl von  $\nu(\text{CO}) = 1690 \text{ cm}^{-1}$ . Dieser Wert liegt ebenfalls eher im Absorptionsbereich von  $C\text{-O}$ -Doppelbindungen organischer Verbindungen (Boraimidinate **133** und **134**:  $\nu(\text{CO})$ :  $1714$ ,  $1713 \text{ cm}^{-1}$ ). Zum Vergleich, die Absorptionsbanden zweifach verbrückender CO-Liganden von Übergangsmetallverbindungen werden zwischen  $1850$  und  $1750 \text{ cm}^{-1}$  erwartet.<sup>[14, 28]</sup>

Das HOMO der Verbindung zeigt, dass die  $\pi$ -Wechselwirkung nicht nur auf die Boratome und  $C_{\text{Carbonyl}}$  beschränkt ist, sondern auch noch den Carbenkohlenstoff mit einbezieht. Die Anteile der Sauerstoff- bzw. Stickstoff-Einheiten am Molekülorbital sind durch Knotenebenen von der zuvor beschriebenen  $\pi$ -Wechselwirkung abgetrennt. Das LUMO ist mehrheitlich an einem der  $B\text{-CAAC}$ -Fragmente lokalisiert. Das LUMO+1 gibt die entsprechende Wechselwirkung an

dem zweiten B—CAAC-Fragment wieder (Abb. 68). Die quantenchemischen Rechnungen wurden von Dr. Felipe Fantuzzi angefertigt.

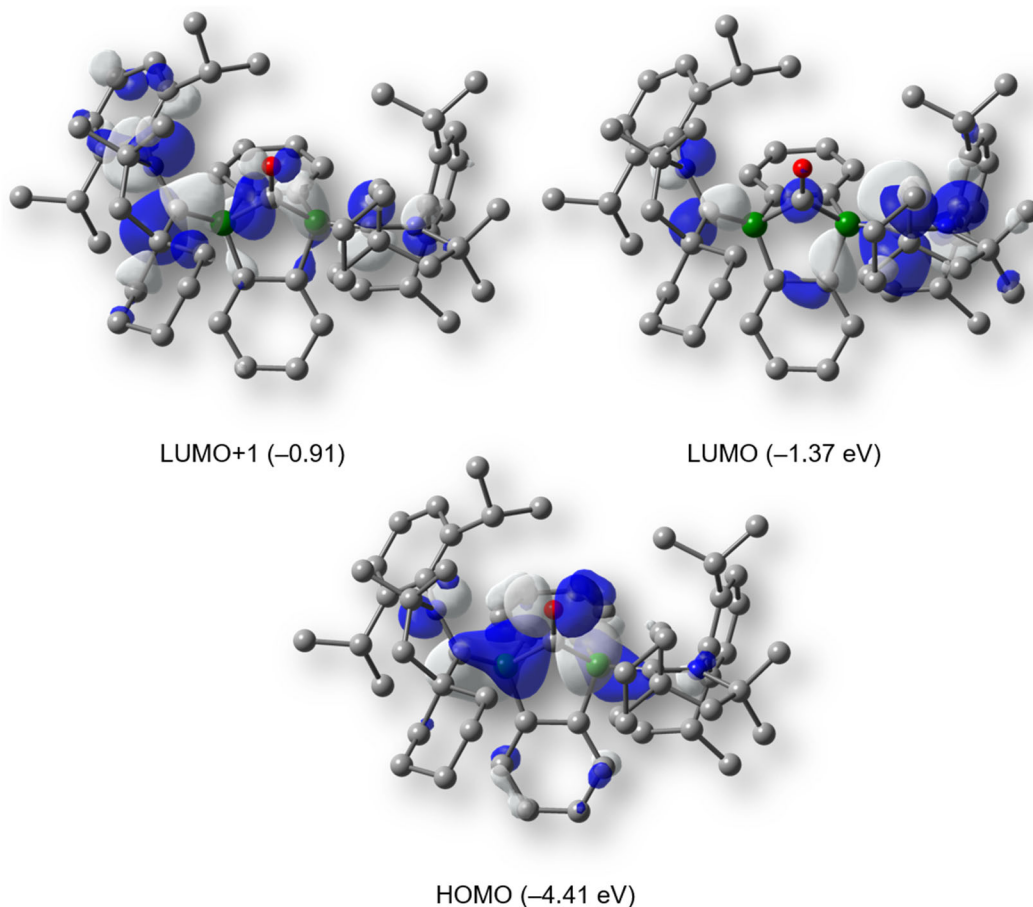


Abb. 68: Berechnete Grenzorbitale der Verbindung **140** (B3LYP-D3(BJ)/def2-SVP Niveau) [eV].

Das UV/Vis-Spektrum der roten Verbindung **140**, aufgenommen in Benzol zeigt ein lokales Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\max} = 298$  nm. Das globale Maximum liegt bei  $\lambda_{\max} = 484$  nm (Abb. 69).

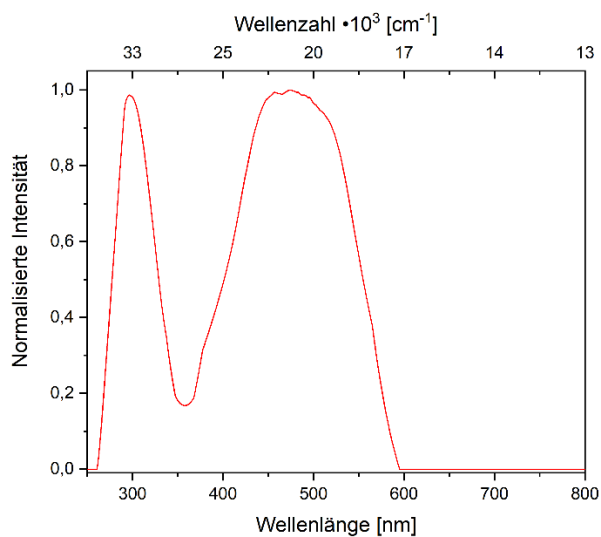
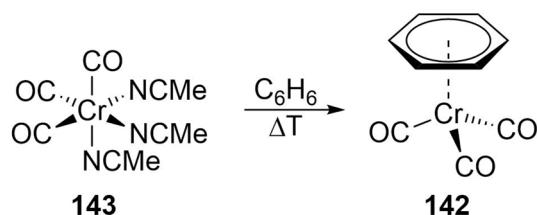


Abb. 69: UV/Vis-Spektrum der Verbindung **140** in Benzol.

## 2.8 Umsetzung von 9,10-(CyCAAC)<sub>2</sub>DBA (104) mit [(MeCN)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub>]

Seit der Entdeckung des  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Halbsandwichkomplexes (**142**) durch Fischer und Öfele 1957 erfreuten sich Arenhalbsandwichkomplexe dieser Art großer Beliebtheit in der organischen Synthese, da die Koordination an das  $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Fragment nukleophile Substitutionsreaktionen an den aromatischen Verbindungen vereinfacht.<sup>[205, 206]</sup>



Schema 52: Darstellung des  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]$  Halbsandwichkomplexes (**142**).<sup>[207, 208]</sup>

Die generelle Synthese der Gruppe 6 Halbsandwichverbindungen wurde zum Ende der siebziger Jahre, durch die Verwendung von  $[(\text{MeCN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3]$  (**143**) anstatt Chromhexacarbonyl hinsichtlich milderer Reaktionsbedingungen verbessert (Schema 52). Die metallorganische Chemie nutzt das  $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Fragment zusätzlich zur Quantifizierung elektronischer Eigenschaften eines zu untersuchenden Liganden. Hierbei werden die CO-Liganden als spektroskopische Sonde verwendet. In Abhängigkeit der Elektronendichte am Zentralatom werden die  $\pi^*$ -Orbitale der Carbonylliganden populiert (Abb. 67). Eine hohe Elektronendichte verursacht durch eine hauptsächliche  $\sigma$ -Donor-Wechselwirkung zwischen Aren und Metall führt, im Zuge der Ladungsverteilung, zu einer vermehrten  $\pi$ -Rückbindung vom Metall zum Carbonyl-Liganden und damit zu einer Verringerung der Bindungsordnung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff. Elektronenarme Metallzentren, verursacht durch ausgeprägte  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften des Arens, führen zu einer Stärkung der C–O-Bindung, da kein Elektronenaustausch vom Metall zum Carbonyl stattfindet. Die Bindungsordnung innerhalb des CO-Liganden kann IR-spektroskopisch beurteilt werden. Je geringer die Bindungsordnung innerhalb des Carbonyl-Liganden ist, desto kleiner ist die beobachtete Wellenzahl der CO-Schwingung im Infrarotspektrum.<sup>[28, 205-207, 209]</sup>

Wie bereits in vorangegangenen Kapiteln beschrieben, gehen die verschiedenen aromatischen Verbindungen des Bors Umsetzungen mit Übergangsmetallverbindungen ein. Auch die Umsetzungen zu Halbsandwichkomplexen der Gruppe 6 sind möglich (Abb. 70). Das

<sup>Me</sup>CAAC-stabilisierte Diborabenzol **60** von Braunschweig *et al.* erweist sich ebenfalls zu dieser Umsetzung geeignet.<sup>[77, 79, 80, 143]</sup>

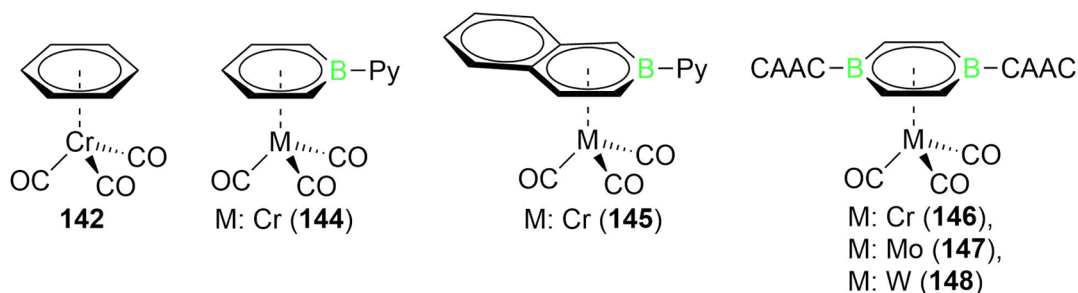
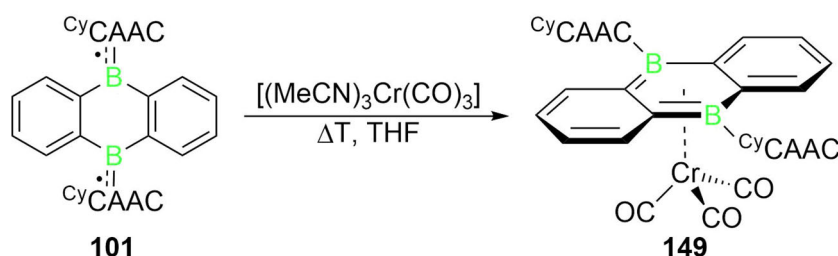


Abb. 70: Benzol(tricarbonyl)Chrom (**142**), sowie neutrale Borabenzol- **144**, Boranaphthalin- **145** und Diborabenzolkomplexe **146** bis **148** der Gruppe 6.<sup>[143, 205, 210]</sup>

Die Lage der Absorptionsbanden der CO-Schwingungen im IR-Spektrum der gezeigten Verbindungen nehmen von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]$  (**142**) ( $\nu(\text{CO})$ : 1987, 1918  $\text{cm}^{-1}$ ) zu den Chrom-Verbindungen des Borabenzols **144** ( $\nu(\text{CO})$ : 1925  $\text{cm}^{-1}$ ) und des Boranaphthalin **145** ( $\nu(\text{CO})$ : 1925  $\text{cm}^{-1}$ ) hin zu denen des Diborabenzols (**146**) immer weiter ab. Die Verbindungen (**146**) bis (**148**) zeigen mit  $\nu(\text{CO})$ : 1880, 1788  $\text{cm}^{-1}$  (**146**) bzw. 1888, 1792  $\text{cm}^{-1}$  (**147**) und 1884, 1792  $\text{cm}^{-1}$  (**148**) die geringsten Wellenzahlen der CO-Valenzschwingungen für Komplexe des Typs  $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Cr}(\text{CO})_3]$  die bisher aufgezeichnet wurden.<sup>[143, 210, 211]</sup>

Dieser Befund spricht für ein außerordentlich starkes Maß an  $\pi$ -Rückbindung von dem Metallarenfragment zu den CO-Liganden und zeichnet das Diborabenzol **60** als starken Elektronendonoriganden aus.<sup>[143]</sup>

Die Umsetzung des 9,10-(<sup>Cy</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBAs (**104**) mit  $[(\text{MeCN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3]$  erfolgt in THF bei Siedehitze (Schema 53). Während der Reaktion verfärbt sich die Lösung dunkelbraun. Die <sup>11</sup>B-NMR-spektroskopische Untersuchung der Verbindung **149** liefert ein Signal bei  $\delta = 15$  ppm.



Schema 53: Umsetzung des 9,10-(<sup>Cy</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBAs (**104**) mit  $[(\text{MeCN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3]$ .

Die Diborabenzol-Komplexe **146** bis **148** zeigen chemische Verschiebungen zwischen  $\delta(^{11}\text{B}) = 6.0$  und  $7.0$  ppm. Diese Hochfeldverschiebung (vgl. DBB **60**  $\delta(^{11}\text{B}) = 25$  ppm) spricht, neben der Erhöhung der Koordinationszahl der Borzentren, für ein verringertes Maß an Aromatizität auf Grund der Koordination an das Metallatom und der einhergehenden Verteilung der Elektronendichte. Im Falle des Diboraanthracenkomplexes **149** spricht die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanz zum einen für die Aufhebung des diradikalischen Zustands und zum anderen für die Verringerung des Kippwinkels der Phenylsubstituenten zueinander. Die C–H-Gruppen des Anthracenfragments zeigen die charakteristischen Multipletts bei  $\delta = 7.23$  und  $6.82$  ppm in einem  $^1\text{H}$ -NMR-Experiment. In der Regel zeigt sich eine Hochfeldverschiebung der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der koordinierten Aryle. Zum Beispiel werden die Signale der Ringprotonen von **60**, durch die Koordination an das  $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Fragment, von  $\delta(^1\text{H}) = 7.31$  ppm zu  $\delta(^1\text{H}) = 4.72$  ppm (**146**) verschoben.

Weitere Übergangsmetallverbindungen sind nur von phosphansubstituierten Diboraanthracenderivaten in Kombination mit den Münzmetallen bekannt (Abb. 71).<sup>[143, 212, 213]</sup>

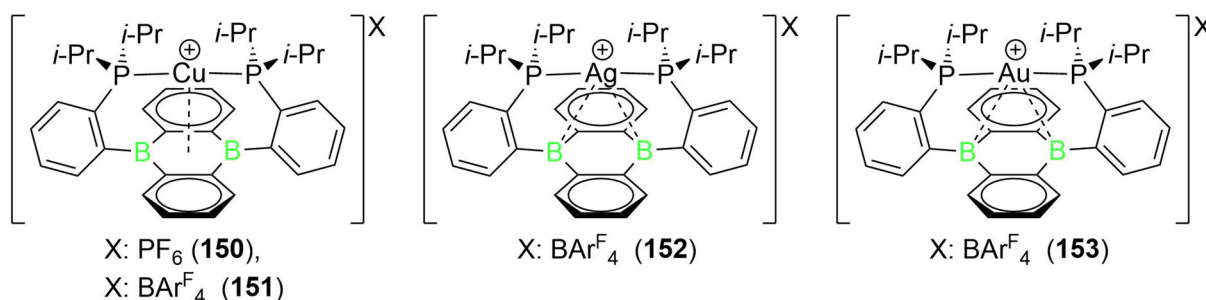


Abb. 71: Münzmetallkomplexe **150** bis **153** eines Diboraanthracenderivats nach Harman.<sup>[212, 213]</sup>

Hierbei wird das Diboraanthracenfragment als *spacer* zwischen zwei Phosphangruppen zum Aufbau eines Chelatliganden genutzt. Die Koordination an das Metall (Cu: **150**, **151**; Ag: **152** und Au: **153**) erfolgt in erster Linie über die beiden Phosphanliganden und durch die räumliche Nähe treten die zentralen  $[\text{B}_2\text{C}_4]$ -Einheiten der Anthracene in Wechselwirkung zum Metall. Vor allem die Goldspezies zeigt eine reichhaltige Redoxchemie, bei der nicht nur der Ligand zum Radikalanion reduziert werden kann, sondern auch das Metallzentrum negativ geladen vorliegen kann.<sup>[212, 213]</sup>

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch das langsame Einengen bei Raumtemperatur einer mit **149** gesättigten THF/Benzol-Lösung erhalten. Im Festkörper liegt **149** in der erwarteten Pianostuhl-Konformation vor (Abb. 72). Hierbei ist die Anthraceneinheit mit dem zentralen  $[\text{B}_2\text{C}_4]$ -Ring an die das Chromatom koordiniert. Die Substituenten der CAAC-Liganden nehmen eine cis-Stellung ein. Das Diboraanthracen ist nahezu planar, mit



einem Kippwinkel von  $11^\circ$  zwischen den Phenylresten. Auf Grund des Kippwinkels sind die Cr–B-Abstände (2.395(2)/2.409(2) Å) etwas länger als die Cr–C-Abstände (2.317(2) bis 2.340(2) Å).

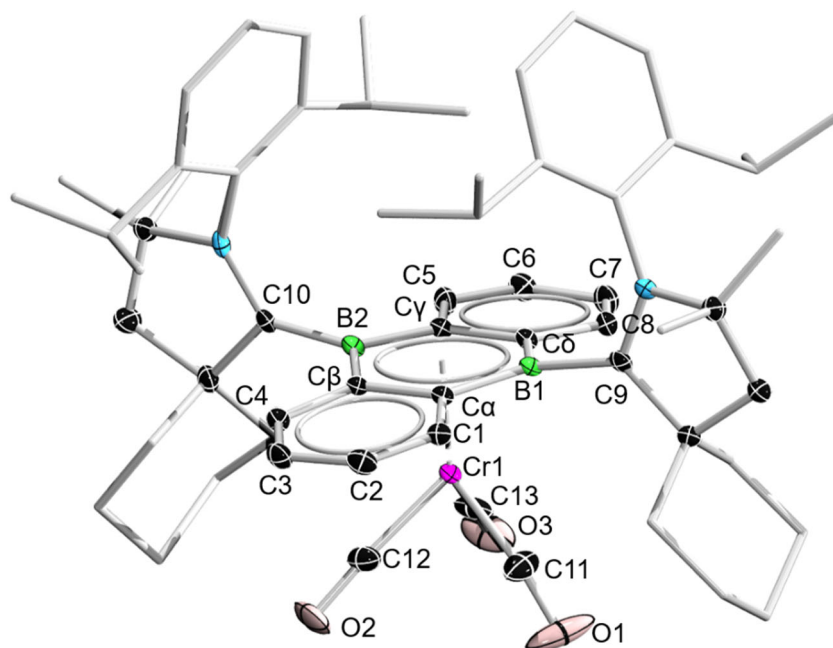


Abb. 72 Molekülstruktur von **149** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Tetrahydrofuranmoleküle, Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Cyclohexyl-, Methyl- und 2,6-Diisopropylphenylgruppen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –Winkel [°]: B1–C9 1.628(3), B1–C $\alpha$  1.540(3), B1–C $\delta$  1.522(3), B2–C10 1.615(2), B2–C $\beta$  1.527(3), B2–C $\gamma$  1.527(3), C $\alpha$ –C $\beta$  1.457(2), C $\gamma$ –C $\delta$  1.460(3), C $\alpha$ –C1 1.441(3), C1–C2 1.361(3), C2–C3 1.422(3), C3–C4 1.356(3), C4–C $\beta$  1.447(2), C $\gamma$ –C5 1.447(3), C5–C6 1.354(3), C6–C7 1.426(3), C7–C8 1.355(3), C8–C $\delta$  1.441(3), Z–Cr1 1.807, Cr1–C11 1.800(2), Cr1–C12 1.807(2), Cr–C13 1.812(2), C11–O1 1.179(3), C12–O2 1.176(2), C13–O3 1.170(3); C9–B1–C $\alpha$  118.0(2) C $\alpha$ –B1–C $\delta$  117.8(2), C $\beta$ –B2–C10 124(1), C $\beta$ –B2–C $\gamma$  117.9(2), B1–C $\alpha$ –C $\beta$  120.1(2), C $\alpha$ –C $\beta$ –B2 121.4(2), B2–C $\gamma$ –C $\delta$  120.4(2), C $\gamma$ –C $\delta$ –B1 121.4(2), B1–C $\alpha$ –C1 122.9(2), C $\alpha$ –C1–C2 123.2(2), C1–C2–C3 119.8(2), C2–C3–C4 119.6(2), C3–C4–C $\beta$  123.2(2), B2–C $\gamma$ –C5 122.6(2), C $\gamma$ –C5–C6 123.6(2), C5–C6–C7 119.3(2), C6–C7–C8 119.7(2), C7–C8–C $\delta$  123.7(2), B1–Z–Cr1 92.55, B2–Z–Cr1 91.87, C1–Cr1–C2 82.5(1), C2–Cr1–C3 87.03(9), C3–Cr1–C1 84.7(1).

Die Cr–B-Abstände von **149** sind durchschnittlich  $0.1 \text{ \AA}$  länger als die entsprechenden Abstände des Borabenzol- bzw Boranaphtalin-Komplexes **144** und **145**. Die C–Cr-Abstände im  $[(\eta^6\text{-C}_{14}\text{H}_{10})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Komplex betragen zwischen  $2.2$  und  $2.3 \text{ \AA}$ . Erwähnenswert ist hierbei, dass das Chromatom an einer der äußeren Ringeinheit anlagert. Der Abstand des berechneten  $[\text{B}_2\text{C}_4]$ -Zentroids Z zum Chrom beträgt  $1.807 \text{ \AA}$  liegt also im Vergleich zur **146** oder **142** geweitet vor (Z–Cr:  $1.725/1.72 \text{ \AA}$ ). Dies kann dem sterischen Einfluss der  $^{\text{Cy}}\text{CAAC}$ -Substituenten geschuldet sein. Die B–C $_{\text{CAAC}}$ -Abstände betragen  $1.615(3)$  bzw.  $1.638(3) \text{ \AA}$  und liegen somit eher im Bereich von Einfachbindungen. Im Falle von **146** betragen die entsprechenden Abstände  $1.581(2)$  bzw.  $1.587(2) \text{ \AA}$ . Die B–C $_{\text{Ring}}$ -Bindungen betragen zwischen  $1.522(3)$  und  $1.540(3) \text{ \AA}$ . Die Koordination an das Übergangsmetall führt damit zu einer Verkürzung der B–C-Bindungen innerhalb der zentralen Ringeinheit, während die

$C\alpha-C\beta$ - bzw.  $C\gamma-C\delta$  leicht geweitet werden (1.457(2)/1.460(3) Å), im Vergleich zum unkoordiniertem DBA **104**. Die Verkürzung spricht für mehr  $\pi$ -Bindungsanteil innerhalb des Rings. Die Cr–C<sub>CO</sub>-Bindungen liegen zwischen 1.800(2) und 1.812(2) Å, während sich die C–O-Abstände auf 1.170(3) bis 1.179(3) Å belaufen. Die Abstände zwischen Metall und Carbonylligand sind deutlich kürzer als die des Benzol Komplexes **142** von Fischer und Öfele (Cr–C<sub>CO</sub>: 1.842 Å). Die Bindungen unterschreiten ebenfalls die des Diborabenzol-Chrom-Komplexes (**146**) (Cr–C<sub>CO</sub>: Ø 1.827 Å). Entsprechend korrelieren die C–O-Abstände hin zu kürzeren Werten bei den Verbindungen **142** (1.157(2) und 1.159(2) Å) bzw. ähnlichen Werten **146** (1.167(2) bis 1.173(2) Å). Die Winkelsumme um die beiden Boratome beträgt nahezu 360°. Diese liegen folglich trigonal planar koordiniert vor. Die Winkel zwischen den Atomen des zentralen Rings, dem Zentroiden und dem Chromatom weichen entsprechend der Verkippung von den optimalen 90° ab. Die Bindungsparameter der Phenylgruppen weisen keine Besonderheiten auf und liegen im Bereich aromatischer Fragmente.<sup>[28, 143, 144, 210, 214, 215]</sup>

Zur genaueren Untersuchung der Bindungsverhältnisse wurde die Verbindung **149** IR-spektroskopisch untersucht, da hierdurch eindeutiger Befunde über die Bindungssituation der Carbonylliganden und damit über die elektronischen Eigenschaften des DBAs **104** erhalten werden können. Das IR-Spektrum von **149** im Festkörper zeigt vier Absorptionsbanden im Bereich der Carbonylschwingungen mit  $\nu(\text{CO})$ : 1915, 1881, 1793, 1760  $\text{cm}^{-1}$  (Abb. 73). Diese Werte weichen stark von der für freies CO beobachteten Absorption von  $\nu(\text{CO})$ : 2143  $\text{cm}^{-1}$  ab, und sprechen für schwache C–O-Bindungen in **149**. Die Elektronendonoreigenschaften des DBAs **104** sind ähnlich stark wie die des Diborabenzols **60**.<sup>[19, 143]</sup>

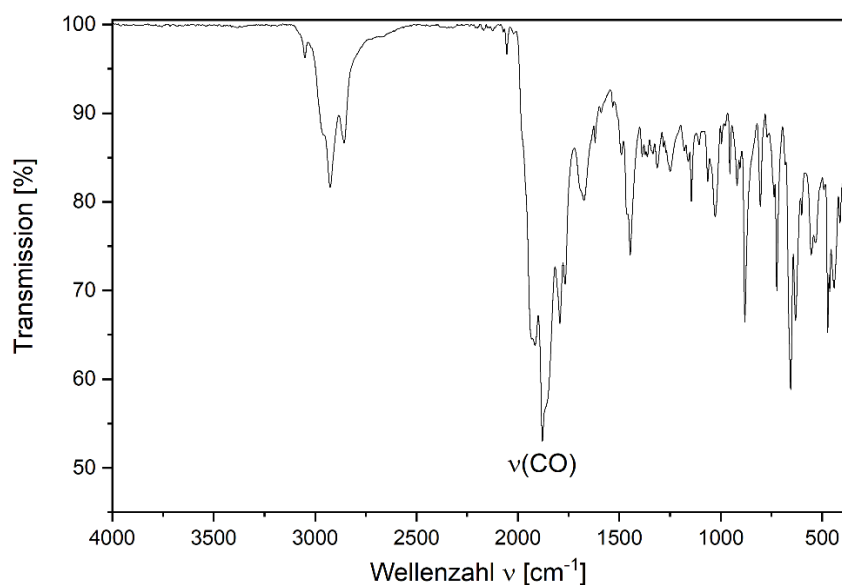


Abb. 73: IR-Spektrum im Festkörper von **149**.

Der Hauptanteil des HOMO des Chromkomplexes **149** beschreibt die Wechselwirkung zwischen dem zentralen  $[B_2C_4]$ -Ring, dem Metallzentrum und den Carbonylkohlenstoffen und entspricht somit im wesentlichen den Befunden zu **146**. Das LUMO ist bei Verbindung **149** am Pyrrolidinring bzw. dessen  $[NC_{\text{Carben}}C]$ -Fragment eines CAAC-Liganden lokalisiert und hat  $\pi$ -Symmetrie. Das LUMO+1 ist an dem entsprechenden Fragment des zweiten CAAC-Liganden lokalisiert (Abb. 74). Im Falle von **146** gibt das LUMO die  $\pi$ -Wechselwirkung der  $[BCN]$ -Einheiten wieder. Im Falle des  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Komplexes (**142**) ist das HOMO am  $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Fragment lokalisiert. Die quantenchemischen Rechnungen an **149** wurden von Dr. Felipe Fantuzzi durchgeführt.<sup>[143, 216]</sup>

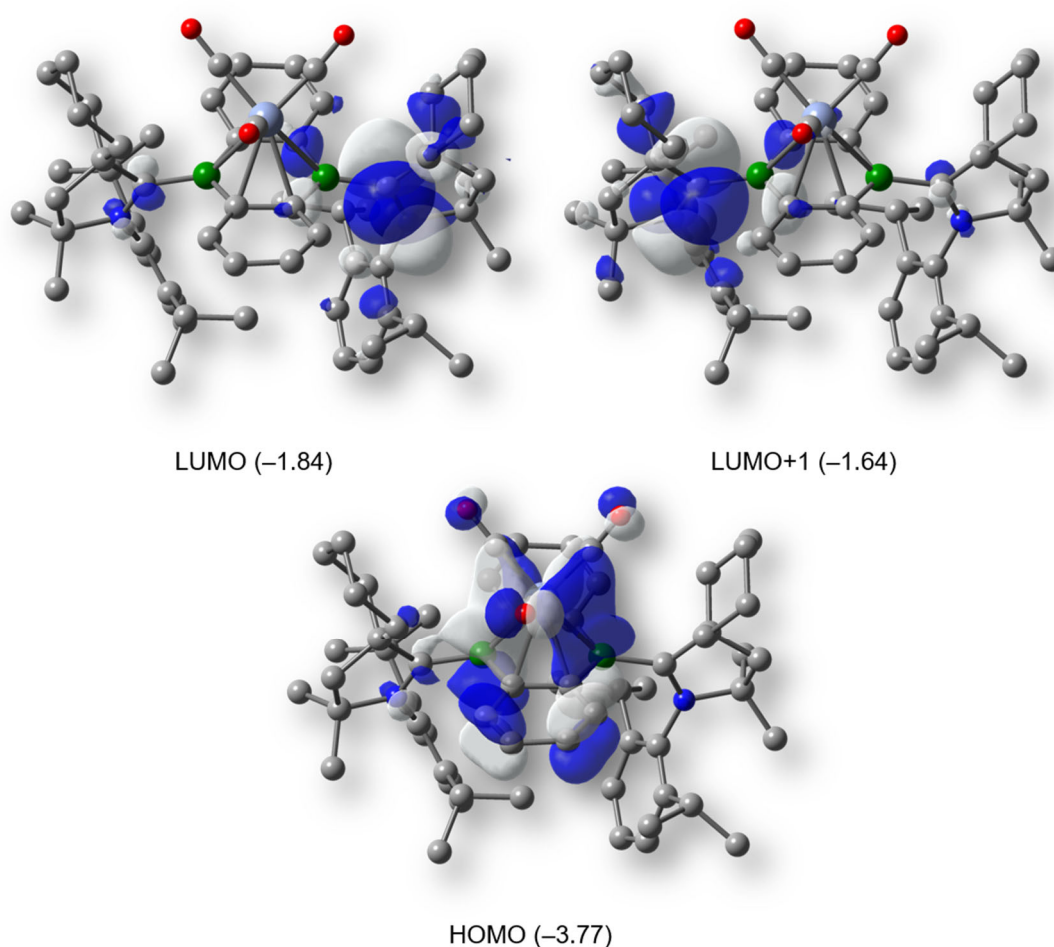


Abb. 74: Berechnete Grenzorbitale der Verbindung **149** (B3LYP-D3(BJ)/def2-SVP Niveau) [eV].

Das UV/Vis-Spektrum des Chromkomplexes **149** offenbart ein komplexes Absorptionsverhalten. Absorptionsmaxima zeigen sich bei  $\lambda_{\max} = 312, 326, 342, 379$  nm, während das globale Maximum bei  $\lambda_{\max} = 359$  nm liegt (Abb. 75). Verglichen mit dem freien Diboranthracen **104** ( $\lambda_{\max} = 298$  nm) findet durch die Koordination eine Rotverschiebung des globalen Maximums statt. Der Chromkomplex des Diborabenzols **146** zeigt ein Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\max} = 484$  nm.<sup>[143]</sup>

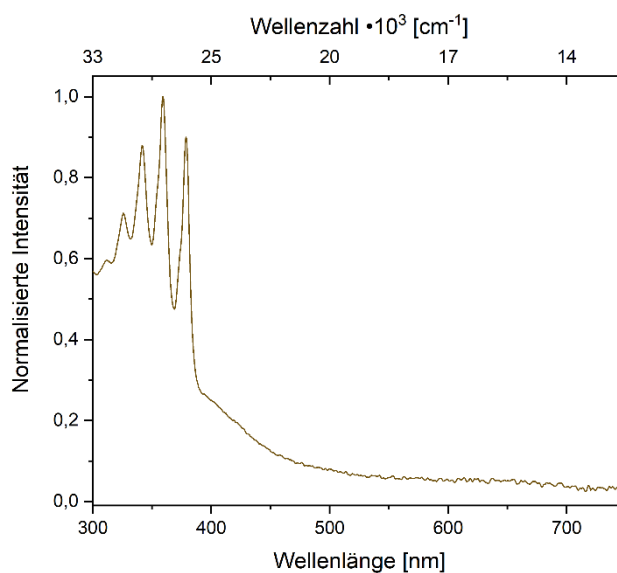


Abb. 75: UV/Vis-Spektrum der Verbindung **149** in Benzol.

## 2.9 Weitere Themengebiete

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden noch weitere Themengebiete bearbeitet. Nach der Darstellung des  $[(^{\text{Et}}\text{CAAC})\text{FeCl}_2]_2$ -Dimers erfolgte eine Reaktivitätsstudie zur Wahl der geeigneten Reaktionsbedingungen, um die entsprechenden Eisen(0)- bzw. Eisen(I)-Dimere darzustellen. Keine der überprüften Kombinationen von Reduktionsmitteln, Temperaturen und Lösungsmitteln führte zu eindeutigen Ergebnissen.<sup>[105, 217]</sup>

Darüber hinaus wurde ein synthetischer Zugang zu Gold-Bor-Verbindungen gesucht, bei denen die Koordination des Borzentrums nicht durch die Chelatisierung des Goldfragments erfolgt. Die untersuchten Goldverbindungen erwiesen sich als ungeeignet, B–X-Bindungen (X: Halogen) durch eine oxidative Addition zu aktivieren. Die Darstellung anionischer Goldverbindungen bzw. die Umsetzungen mit kleinen Boranen lieferten keine eindeutigen Ergebnisse. Zusätzlich wurde der  $[(\text{CO})(\text{NO})\text{Fe}(\text{PPh}_3)_2]\text{H}$ -Komplex nach Plietker genutzt, um erste Versuche zur Umpolung von Boranen durchzuführen und anschließend mit Goldverbindungen umzusetzen.<sup>[218, 219]</sup>

Schließlich wurde das Verhalten boraromatischer Verbindungen gegenüber Übergangsmetallverbindungen überprüft. Das Hexaphenyl-1,2-azaborinin lieferte unter verschiedenen Bedingungen bzw. gegenüber diversen Reaktionspartnern keinen eindeutigen Nachweis der Koordination an ein Metallzentrum. Es konnten erste massenspektrometrische Hinweise auf die Darstellung des entsprechenden Hexabenzob, N-coronens erhalten werden. Umsetzungen des Coronens blieben auf Grund der äußerst geringen Löslichkeit erfolglos. Umsetzungen des 1,4- $(^{\text{Me}}\text{CAAC})_2\text{DBBs}$  (**60**) bzw. des  $\text{Li}_2[1,4-(^{\text{Me}}\text{CAAC})_2\text{DBB}]$  (**91**) mit Übergangsmetallverbindungen lieferten ebenfalls keine eindeutigen Ergebnisse.<sup>[117, 143, 220, 221]</sup>

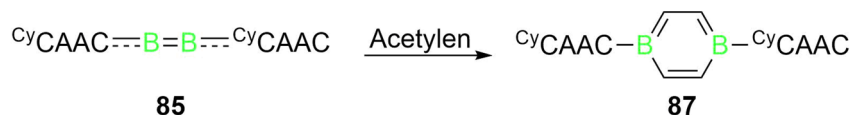
Eine Übersicht der durchgeführten Versuche und einiger weiteren Umsetzungen der Diboraanthracen-Verbindungen befindet sich im Anhang (S. 131 ff.).

### III Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Darstellung und Untersuchung cyclischer konjugierter Systeme des Bors. Hierbei wurden die zentralen Ringeinheiten der organischen Analoga mit zwei Boratomen in 1,4-Position substituiert.

#### 1 Darstellung und Eigenschaften des <sup>Cy</sup>CAAC-stabilisierten 1,4-Diborabenzols (**87**)

Die Darstellung eines weiteren Vertreters des basenstabilisierten 1,4-Diborabenzols orientierte sich an vorangegangenen Arbeiten der Gruppe um Braunschweig auf diesem Gebiet. Das Cyclohexyl-CAAC koordinierte Diboracumulen (**85**) wurde unter einer gereinigten Acetylenatmosphäre mit einem Druck von etwa 1 bar gerührt. In einer Cycloadditionsreaktion wurde das entsprechende Diborabenzol **87** in guten Ausbeuten (74 %) gebildet (Schema 54). Verbindung **87** zeigt eine chemische Verschiebung von  $\delta = 25.0$  ppm im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum. Das berechnete Signal liegt bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 23.2$  ppm (B3LYP/Def2SVP Niveau). Die experimentelle <sup>1</sup>H-NMR-Resonanz der Ringprotonen liegt bei  $\delta(^1\text{H}) = 6.8$  ppm, dies gibt den aromatischen Charakter wieder.<sup>[117]</sup>



Schema 54: Darstellung des 1,4-(<sup>Cy</sup>CAAC)<sub>2</sub>Diborabenzols (**87**).

Die zentrale [B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>]-Ringeinheit liegt im Festkörper planar vor. Die B—C-Bindungen innerhalb des Ringsystems haben Längen zwischen 1.531(3) und 1.544(3) Å. Die C—C-Abstände betragen 1.389(3) bzw. 1.387(3) Å. Die Winkelsumme um die Boratome beträgt nahezu 360°. Die Werte der B—C-Bindungsparameter liegen in guter Übereinstimmung mit denen des <sup>Me</sup>CAAC-Diborabenzols **60**. Die Bindungswinkel und die C—C-Abstände des [B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>]-Rings korrelieren gut mit den strukturellen Eigenschaften des Benzols. Die Länge der B—C<sub>Carben</sub>-Bindungen (1.571(3)/1.565(3) Å) deutet auf ein geringes Maß an  $\pi$ -Rückbindung zu den CAAC-Einheiten hin.<sup>[14, 117]</sup>

Quantenchemische Rechnungen ergaben einen NICS(0)-Wert von  $-2.6483$  des [B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>]-Rings (vgl. NICS(0)<sub>Benzol</sub>:  $-8.1723$ ; B3LYP/Def2SVP Niveau) und bestätigten zusätzlich die Bildung eines Ringstroms bzw. eines aromatischen Systems. Die Untersuchung der elektronischen

Struktur zeigte, dass das HOMO von **87** die  $\pi$ -Wechselwirkung der beiden [CCAACBCC]-Fragmente, getrennt von einer Knotenebene darstellt. Während das LUMO die  $\pi$ -Wechselwirkung B–CCAAC- bzw. endocyclischen C–C-Einheiten wiedergibt. Das HOMO–7 ist über das gesamte [B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>]-Fragment delokalisiert und entspricht dem a<sub>2u</sub>-Orbitals des Benzols (Abb. 76). Diese Befunde stehen in guter Übereinkunft mit der theoretischen Betrachtung des hypothetischen 1,4-B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> Moleküls.<sup>[82]</sup>

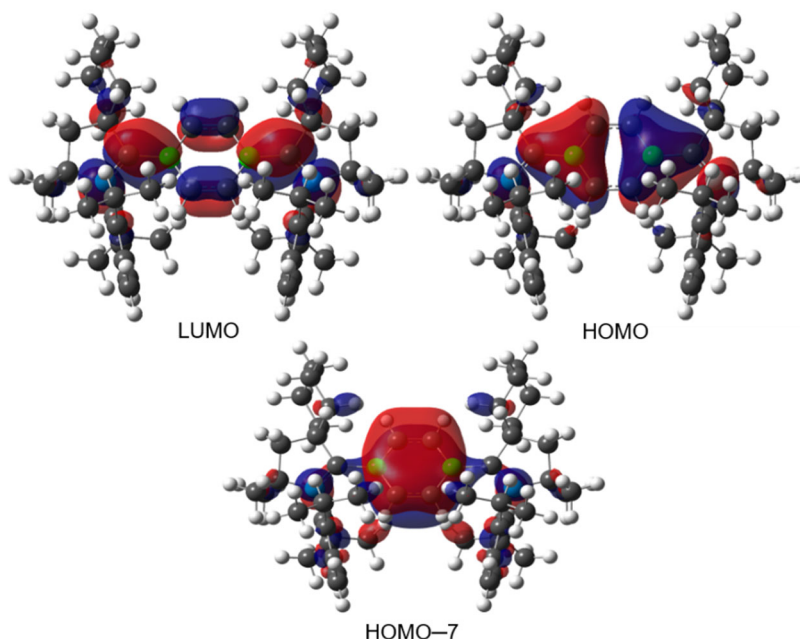
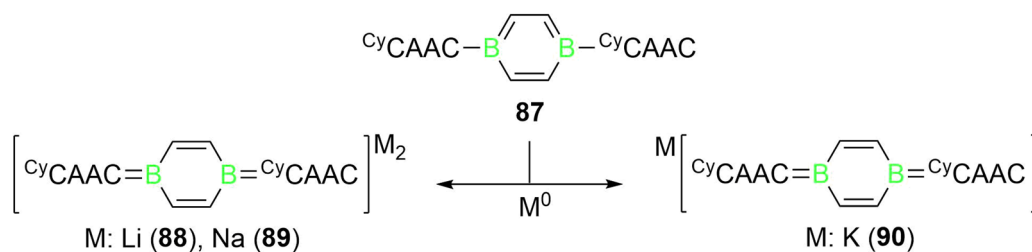


Abb. 76: Berechnete Grenzorbitale des <sup>Cy</sup>CAAC-Diborabenzols **87**.

Die cyclovoltammetrische Untersuchung, durchgeführt in Zusammenarbeit mit Dr. Ivo Krummenacher, zeigten zwei reversible Reduktionereignisse bei  $E_{1/2} = -2.49$  V und  $-0.89$  V (vs. Fc/Fc<sup>+</sup>).

Umsetzungen des Diborabenzols **87** mit den Alkalimetallen Lithium und Natrium wurden durchgeführt und die entsprechenden dianionischen Verbindungen **88** und **89** erhalten. Unter gleichen Reaktionsbedingungen wurden im Falle des Kaliums Einkristalle erhalten deren röntgenkristallographische Untersuchung den Konnektivitätsbeweis für das Monoanion **90** liefern (Schema 55).

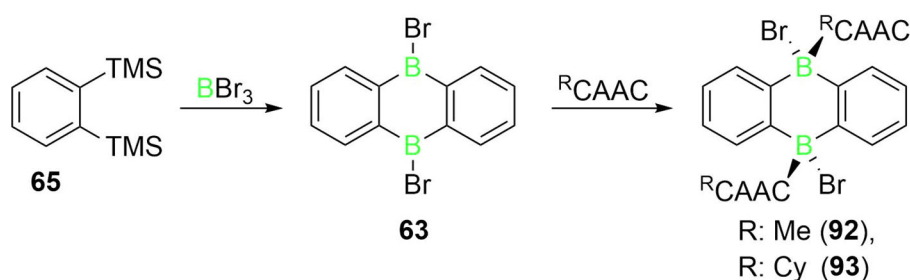


Schema 55: Umsetzung des Diborabenzols **87** mit Lithium, Natrium und Kalium.

Im Festkörper liegen **88** und **89** als inverse Sandwichstrukturen vor, bei denen die Alkalimetalle über bzw. unter der Ringeinheit koordiniert sind. Die alternierenden Bindungslängen der zentralen  $[B_2C_4H_4]$ -Ringe erinnern an das Strukturmotiv des 1,4-Benzochinons. Dies spricht dafür, dass sich im Falle von **88** und **89** nichtaromatische Systeme gebildet haben. Das Monoanion des Kaliums **90** zeigt keine  $^{11}B$ -NMR-Resonanz und der radikalische Charakter konnte ESR-spektroskopisch bestätigt werden. Das HRMS-Spektrum der Reaktion des Diborabenzols **87** mit Kalium beweist die Bildung des Monoanions **90** und des Dianions.

## 2 Synthese und Umsetzungen CAAC-stabilsierter 9,10-Diboraanthracene

Die Darstellung des 9,10-(Dibromo)diboraanthracens **63** entlehnt sich der Literatur und findet durch eine Abfolge von Salzmetathesereaktionen zwischen *o*-(Bis(trimethylsilyl)phenyl)benzol (**65**) und Bortribromid statt. Nach der Koordination der CAAC-Liganden an **63** wurde die schrittweise reduktive Abstraktion der Bromatome möglich (Schema 56).<sup>[156]</sup>

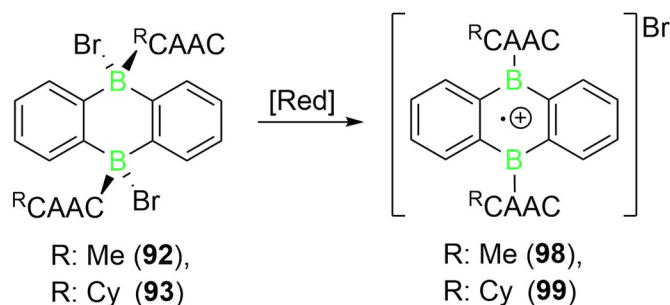


Schema 56: Darstellung der zweifach basenkoordinierten 9,10-(Dibromo)diboraanthracene **92** und **93**.<sup>[156]</sup>

Die Einelektronreduktionen von **92** und **93** lieferten nicht, wie erwartet, neutrale gemischtvalente Systeme. Es wurden grüne Verbindungen erhalten, die keine  $^{11}B$ -NMR-Resonanz aufweisen. Röntgenkristallographische Untersuchungen an geeigneten Einkristallen der Verbindung **99** zeigten, dass sich eine salzartige Struktur bildete. Es wird ebenfalls deutlich, dass das Diboraanthracenfragment um die Boratome leicht gewinkelt vorliegt. Bei der Reduktion von **93** wurden beide Bromidreste abgespalten und das Diboraanthracenfragment liegt als Radikalkation vor (Schema 57). Die Elektronenspinresonanzspektren der Verbindungen **98** und **99** zeigen je ein Singulett mit einem *g*-Faktor von 2.0020 (**98**) bzw. 2.0023 (**99**) und bestätigen in beiden Fällen den vermuteten radikalischen Charakter. Es wurden keine Hyperfeinaufspaltungen detektiert. Dieser Umstand legt nahe, dass die ungepaarten

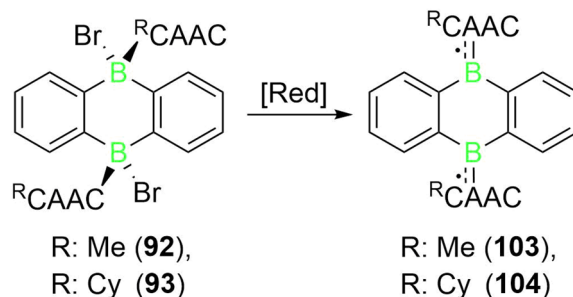


Elektronen, trotz der gewinkelten Struktur, stark über die jeweiligen Anthraceneinheiten delokalisiert vorliegen.



Schema 57: Darstellung der salzartigen Radikalkationen **98** und **99**.

Die zweifache Reduktion der Verbindungen **92** und **93** liefert ebenfalls Produkte, die keine  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanz zeigen. Dieser Umstand spricht erneut für die Generierung offenschaliger Systeme. Die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle der beiden erhaltenen Produkte **103** und **104** zeigte, dass die neutrale Diboraanthracenspezies gebildet wurde (Schema 58). Im Festkörper liegen **103** und **104** nicht wie vergleichbare basenstabilisierte Diboraanthracene planar vor, sondern sie liegen um die beiden Boratome etwa um  $70^\circ$  gewinkelt vor. Die Länge B–C<sub>CAAC</sub>-Bindungen deutet auf  $\pi$ -Rückbindung der Ringeinheiten zu den Carben-Liganden hin. ESR-Experimente bei tiefen Temperaturen lieferten Einsicht über den elektronischen Grundzustand der beiden Verbindungen **103** und **104**.<sup>[125]</sup>



Schema 58: Darstellung der basenstabilisierten Diboraanthracene **103** und **104**.

Das <sup>Me</sup>CAAC-Diboraanthracen **103** zeigt in glasartigem Toluol ein Signal für den Halbfeldübergang  $\Delta m_s = 2$  der einen Triplettzustand nahelegt. Der Bleaney-Bowers Plot bestätigt das elektronische Triplett bei tiefen Temperaturen. Das <sup>Cy</sup>CAAC-Diboraanthracen **104** zeigt keine Hinweise auf einen Triplettzustand, auch nicht bei tiefen Temperaturen (Abb. 77).

Die beiden Verbindungen liegen, unter den gewählten Bedingungen, im *open shell*-Singulettgrundzustand vor. Es ergeben sich Singulett-Triplett-Abstände  $\Delta E_{S \rightarrow T} = 0.43 \text{ kJ/mol}$  (4.46 meV) für **103** bzw.  $\Delta E_{S \rightarrow T} = 2.3 \text{ kJ/mol}$  (23.8 meV) für **104**.

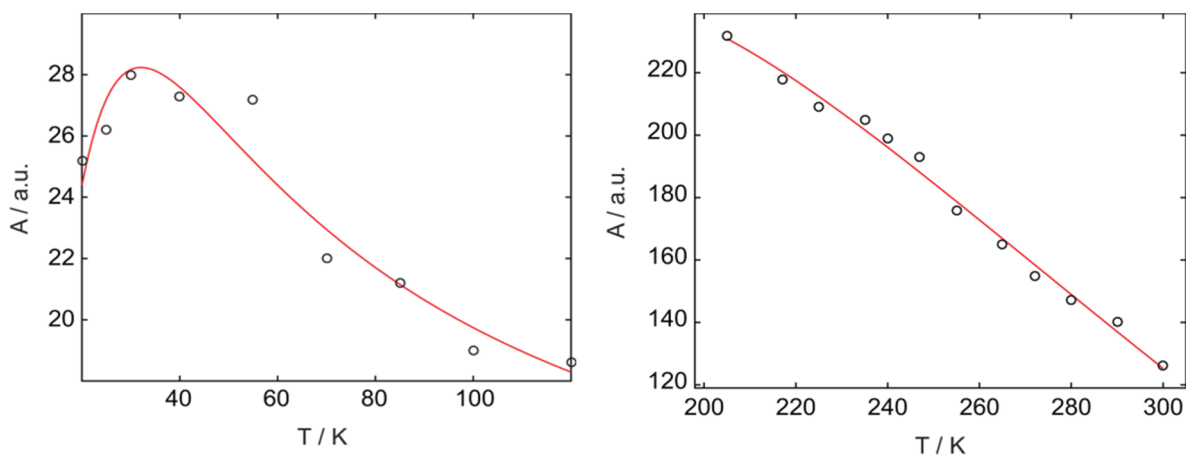
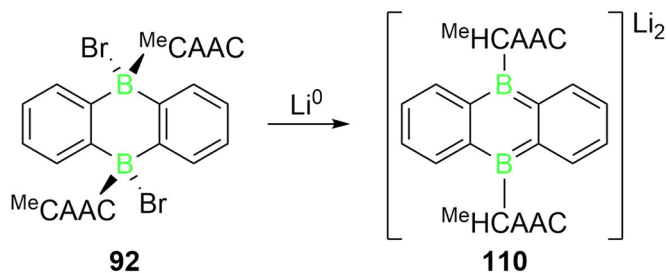


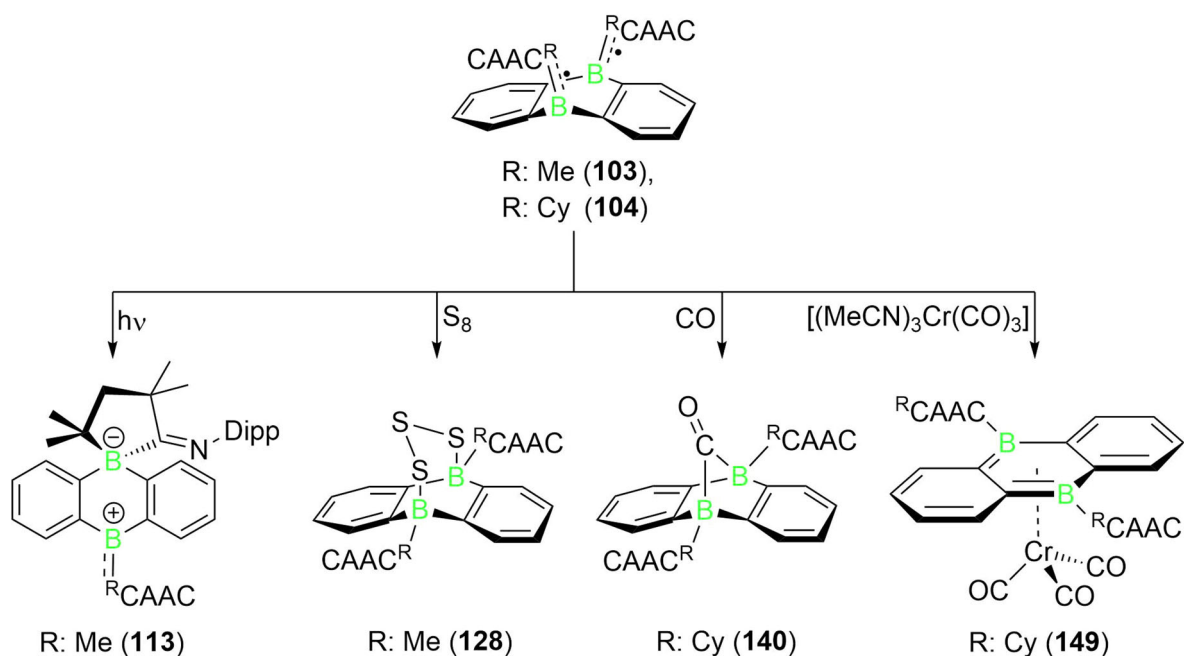
Abb. 77: Darstellungen der Temperaturabhängigkeit des Doppelintegrals der ESR-Intensität A von **103** (links) und **104** (rechts). Die Kreise (○) entsprechen den Messwerten und die rote Linie den Fit mit der Bleaney-Bowers-Gleichung.

Die Reduktion von **92** mit einem Überschuss von Lithium lässt die Darstellung des dianionischen Diborataanthracens **110** zu (Schema 59). Während der Reaktion werden die Carbenkohlenstoffe protoniert. Die Verbindung liegt im Festkörper planar vor und die Lithiumatome liegen über bzw. unterhalb der  $[B_2C_4]$ -Einheit koordiniert vor. Die Strukturparameter und die  $^1H$ -NMR-Daten, der äußeren Ringe weisen auf ein gewisses Maß an antiaromatischen Charakter hin.



Schema 59: Reduktion von **92** mit Lithium.

Erste Untersuchungen zum chemischen Verhalten der neuartigen gewinkelten Diboraanthracene **103** und **104** wurden durchgeführt. Unter photochemischen Bedingungen bildet **103** eine zwitterionische Spiroverbindung **113**, durch die Insertion eines Boratoms in den Pyrrolidinring des koordinierten CAAC-Liganden. Weiterhin sind **103** und **104** geeignete Ausgangsmaterialien zur Aktivierung kleiner Moleküle unter milden Bedingungen. Die Umsetzung der <sup>Me</sup>CAAC-Spezies **103** mit elementarem Schwefel liefert Verbindung **128**, bei der eine S<sub>3</sub>-Brücke zwischen den Boratomen insertiert wird. Im Falle des <sup>Cy</sup>CAAC-Diboraanthracens **104** konnte die Koordination eines CO-Moleküls an die Boratome (**140**) nachgewiesen werden. Zusätzlich konnten, durch die Darstellung des Halbsandwichkomplexes **149**, erste Einsichten in die Verwendung des Diboraanthracens (**104**) als Ligand in der Übergangsmetallchemie gewonnen werden (Schema 60).



Schema 60: Reaktivitätsübersicht der CAAC-stabilisierten Diboraanthracene **103** und **104**.

Der Halbsandwichkomplex  $[\eta^6-(9,10-(^{\text{Cy}}\text{CAAC})_2\text{DBA})\text{Cr}(\text{CO})_3]$  (**149**) wurde durch die Zugabe von **104** zu  $[(\text{MeCN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3]$  dargestellt und das zugehörige IR-Spektrum der Verbindung **149** identifiziert **104** als starken Elektronendonoriganden auf Grund der deutlichen Schwächung der C–O-Bindungen des Komplexes im Vergleich zu freien CO (Abb. 78).<sup>[28]</sup>

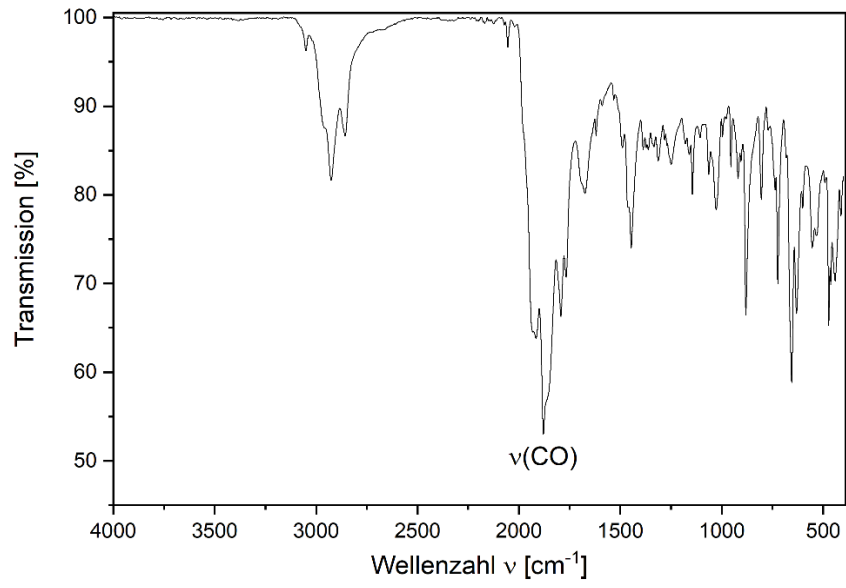


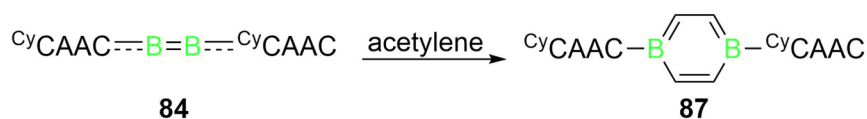
Abb. 78: IR-Spektrum im Festkörper von **149**.

## IV Summary

This thesis deals with the synthesis and examination of cyclic conjugated systems of boron. The central ring-moiety of the organic analogues were substituted with two boron centres in 1,4-position.

### 1 Synthesis and properties of a CAAC-stabilized 1,4-diborabenzene (**87**)

The synthesis of an additional example of base-stabilized 1,4-diborabenzene follows preceding studies of the Braunschweig's research group on this topic. The cyclohexyl-CAAC coordinated diboracumulene (**84**) was stirred under an atmosphere of purified acetylene with a pressure of approximately 1 bar. In a cycloaddition-reaction the corresponding diborabenzene (**87**) was formed in good yields (74 %) (Scheme 1). Compound (**87**) displayed a chemical shift of  $\delta = 25.0$  ppm in the  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektrum. The calculated shift is displayed at  $\delta(^{11}\text{B}) = 23.2$  ppm (B3LYP/Def2SVP-level of theory). The  $^1\text{H}$ -NMR-resonance of the ring-protons display at  $\delta(^1\text{H}) = 6.8$  ppm in the experimental spectrum, which describe the aromatic character.<sup>[117]</sup>



Scheme 1: Synthesis of 1,4-(CyCAAC)<sub>2</sub>diborabenzene (**87**)

The central [B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>]-ring-moiety of **87** shows a planar structure in the solid state with the sum of the angles around the boron centres are 360°. The B—C distances in the ring moiety measure 1.531(3) to 1.544(3) Å. The C—C-bonds accounted for 1.389(3) and 1.387(3) Å, respectively. The values of the B—C bond parameters correspond well with the ones of the <sup>Me</sup>CyCAAC-diborabenzene **60**. The bond angles and the C—C distances of the [B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>]-ring-moiety of **87** were in good agreement with the structural properties of benzene. The lengths of the B—C<sub>carbene</sub> bonds indicate only a small amount of  $\pi$ -back bonding donation towards the CAAC moiety.<sup>[14, 117]</sup>

Quantum chemical calculations, conducted on **87** established a NICS(0) value of  $-2.6483$  at the [B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>]-ring (cf. NICS(0)<sub>benzene</sub>:  $-8.1723$ ; B3LYP/Def2SVP-level of theory) confirming the existence of a ring current and thus aromaticity of this system. Studies of the electronic structure show that the HOMO of **87** consists of  $\pi$ -bonding interactions in each of the [C<sub>CAAC</sub>BCC]-units,

with a nodal plane between these units. The LUMO was found to consist of  $\pi$ -bonding interactions at the B–C<sub>CAAC</sub> and intracyclic C–C bonds. The HOMO–7 is an orbital delocalised over the whole [B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>]-fragment (Figure 1) corresponding to the a<sub>2u</sub>-orbital of benzene. The results are in good agreement with theoretical results on the hypothetical molecule 1,4-B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>.<sup>[82]</sup>

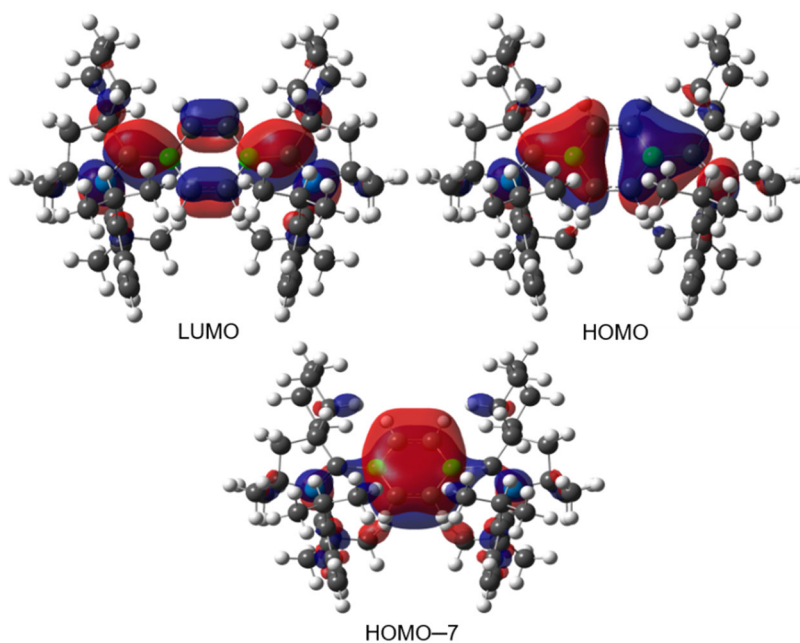
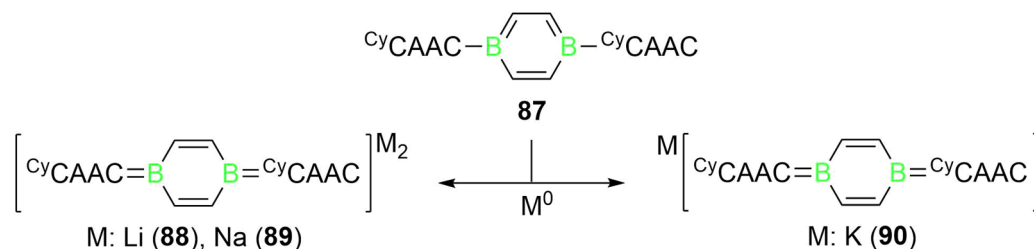


Figure 1: Calculated Frontier Orbitals of compound **87**.

Cyclovoltammetric experiments conducted by Dr Ivo Krummenacher revealed two reversible reduction events at  $E_{1/2} = -2.49$  V und  $-0.89$  V (vs. Fc/Fc<sup>+</sup>).

Reaction of the diborabenzene **87** with the alkali metals lithium and sodium were performed and the corresponding dianionic compounds (**88**) and (**89**) were generated. Instead, for the reduction with potassium, under similar reaction conditions, single crystals were obtained that provided the evidence for the connectivity of the monoanionic species (**90**) by X-ray diffraction (Scheme 2).



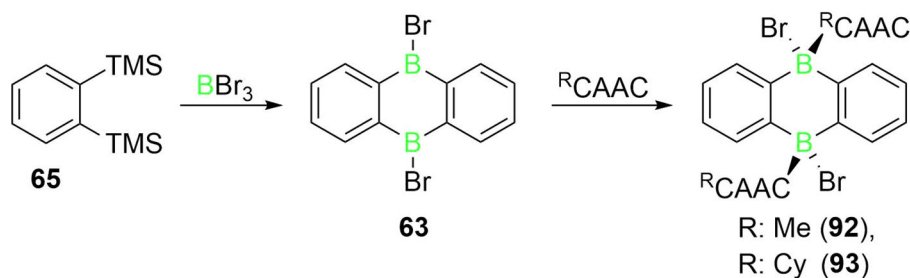
Scheme 2: Reactions of Diborabenzene (**87**) with Lithium Sodium and Potassium.

The lithium and sodium compounds **88** and **89** are present as inverted sandwich structures, i.e. the alkali metals are coordinated above and below the ring plane respectively. The alternating

bond lengths of the central [B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>]-rings are comparable to the structural motif of the 1,4-benzoquinone. This indicates that in the case of **88** and **89** non-aromatic systems have been formed. The potassium monoanion **90** shows no resonance in its <sup>11</sup>B-NMR-spektrum, and EPR-spectroscopy confirmed the radical character of this compound. The HRMS-spectrum of the reaction of **87** with potassium confirms the formation of the monoanionic species **90** and the dianionic one.

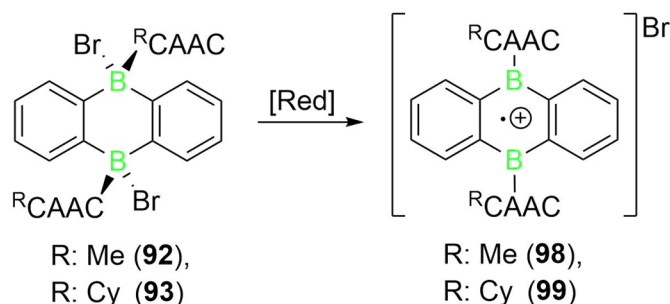
## 2 Synthesis and reactivity of CAAC stabilised 9,10-diboraanthracenes

The synthesis of 9,10-(dibromo)diboraanthracene **63** was performed according to a published procedure that follows a series of salt-metathesis reactions of *o*-bis(trimethylsilyl)benzene (**65**) and borontribromide. After the coordination of the CAAC ligands to compound **90** the stepwise reductive abstraction of the bromides was performed (Scheme 3).

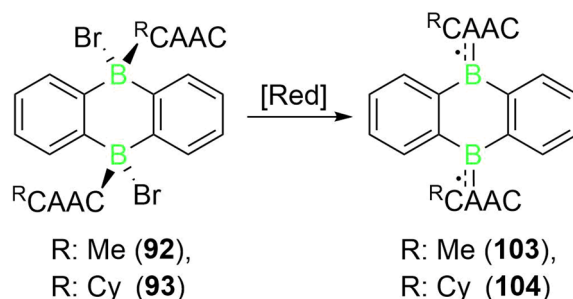


Scheme 3: Synthesis of the double base adducts of 9,10-(dibromo)diboraanthracenes **92** and **93**.<sup>[156]</sup>

A single electron reduction of **92** and **93** did not result in the expected neutral mixed valence systems but instead provided products that did not show an <sup>11</sup>B NMR-spectroscopic signal. X-Ray crystallographic examination of suitable single crystals of the compound **93** showed a salt-like structure. Furthermore, it became apparent that the diboraanthracene unit is slightly curved around the boron atoms in the solid state. Both bromides of **93** had been abstracted, leaving the diboraanthracene fragment as a radical cation (Scheme 4). The EPR-spectra of the compounds **98** and **99** each show a singlet with a *g*-factor of 2.0020 (**98**), 2.0023 (**99**), respectively, and verified the radical character of the compounds. No hyperfine coupling was observed in the signals, which strongly suggests that the unpaired electrons are heavily delocalized over the anthracene moieties despite their bent structure.

Scheme 4: Synthesis of the radical-cation-containing salts of **92** and **93**.

The double reduction of **92** and **93** also yielded  $^{11}\text{B}$ -NMR silent products, again suggesting the presence of open-shell systems. X-Ray diffraction of suitable single crystals of the obtained compounds **103** and **104** indicate the formation of the desired neutral diboraanthracene species (Scheme 5). In the solid state, **103** and **104** do not show a planar structure like other base stabilized diboraanthracenes but are bent at the B—B axis with angles of ca.  $70^\circ$ . The length of the B—C<sub>CAAC</sub> bonds indicates the presence of  $\pi$ -back bonding donation of the ring unit to the carbene ligands. Low temperature EPR-experiments gave insights into the electronic ground state of the compounds **103** and **104**.<sup>[125]</sup>

Scheme 5: Synthesis of base stabilized diboraanthracenes **103** and **104**.

In frozen toluene,  $^{\text{Me}}\text{CAAC}$ -diboraanthracene **103** shows a signal of the half field transition  $\Delta m_s = 2$  suggesting a triplet state. Plotting the temperature dependence of the intensities according to the Bleaney-Bowers equation confirms the presence of an electronic triplet at low temperature. The  $^{\text{Cy}}\text{CAAC}$ -diboraanthracene **104** gives no indication of having a triplet state even at low temperatures (Figure 2). Singlet-triplet gaps were deduced to be  $\Delta E_{\text{S} \rightarrow \text{T}} = 0.43 \text{ kJ/mol}$  (4.46 meV) for **103** and  $\Delta E_{\text{S} \rightarrow \text{T}} = 2.3 \text{ kJ/mol}$  (23.8 meV) for **104**. Both compounds are present in open shell singlet ground state.



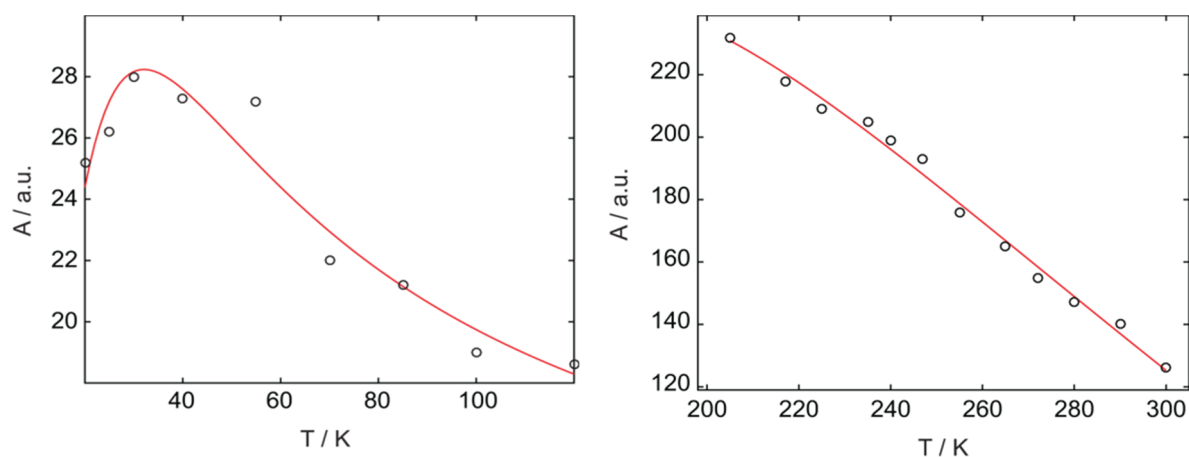
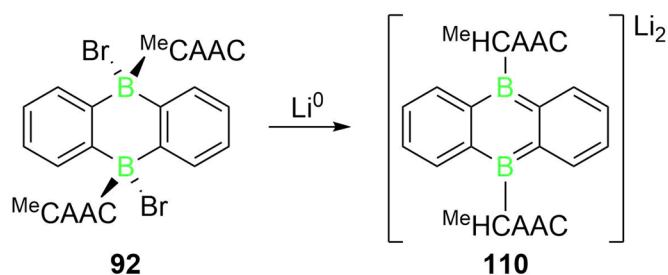


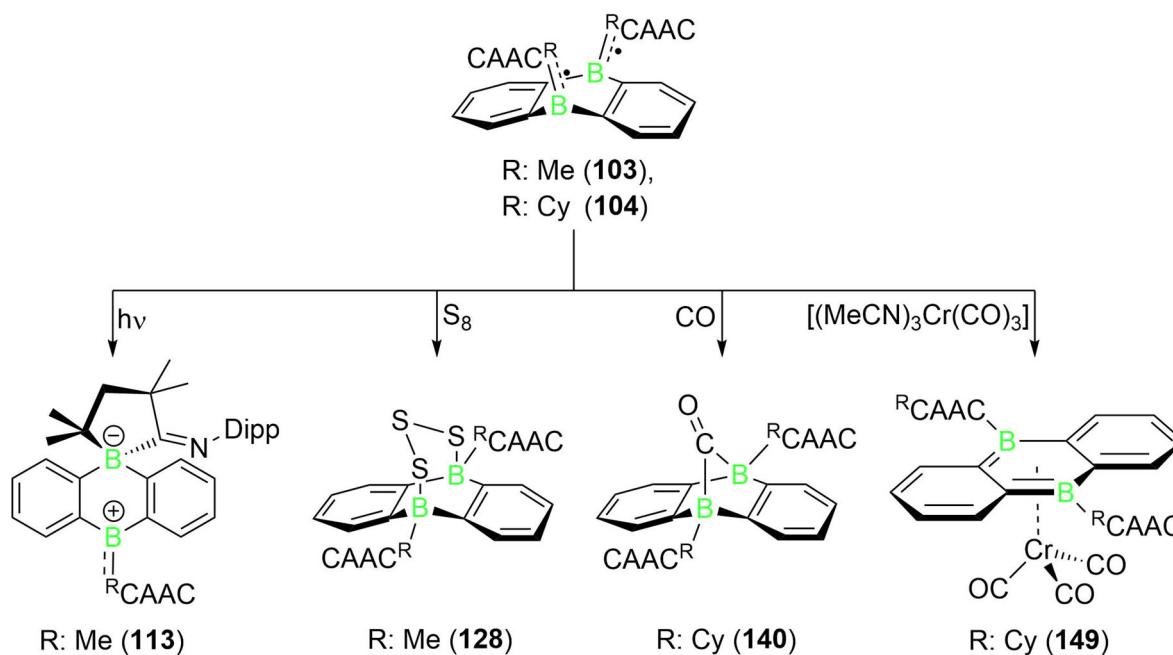
Figure 2: Diagrams of the temperature dependence of the double integral of the EPR-intensities **103** (left) and **104** (right). The circles (o) indicate the measured values and the red line the fit of the Bleaney-Bowers equation.

The reduction of **92** with an excess of elemental lithium permitted the synthesis of the dianionic diborataanthracene **110** (Scheme 6). During the reaction, the carbene carbon atoms are protonated. Compound **110** shows a planar structure in the solid-state with lithium atoms coordinated above and below the central  $[B_2C_4]$ -ring. The structural parameters and the proton-NMR-data of the outer rings indicate a certain degree of antiaromatic behaviour in **110**.



Scheme 6: Reduction of **103** with lithium.

Initial investigations were made into the reactivity of the novel bent diboraaanthracenes **103** and **104**. Under photochemical conditions by insertion of a boron atom into the pyrrolidine moiety of the coordinated CAAC ligand **103** forms a zwitterionic spiro-compound **113**. Furthermore, **103** and **104** were found to be suitable reagents for the activation of small molecules under mild conditions. The reaction of  $^{Me}CAAC$ -species **103** with elemental sulfur yields compound **128** with an  $S_3$  bridge between the boron atoms. For the  $^{Cy}CAAC$ -stabilized diboraaanthracene **104** the coordination of a CO molecule to the boron atoms was observed (**140**). Additionally, initial insights were obtained into the ability of the diboraaanthracene **104** to act as a ligand in transition metal chemistry by the synthesis of the halfsandwich-compound **149** (Scheme 7).



Scheme 7: Overview of the reactivity of the Diboraanthracenes **103** und **104**.

The half sandwich complex  $[\eta^6\text{-}(9,10\text{-}(\text{CyCAAC})_2\text{DBA})\text{Cr}(\text{CO})_3]$  (**149**) was prepared by the addition of **104** to  $[(\text{MeCN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3]$  and the IR-spectrum of **149** indicated that compound **104** is a strongly electron donating ligand due to the significantly weakened C—O bonds of the complex in comparison to free CO (Figure 3).<sup>[28]</sup>

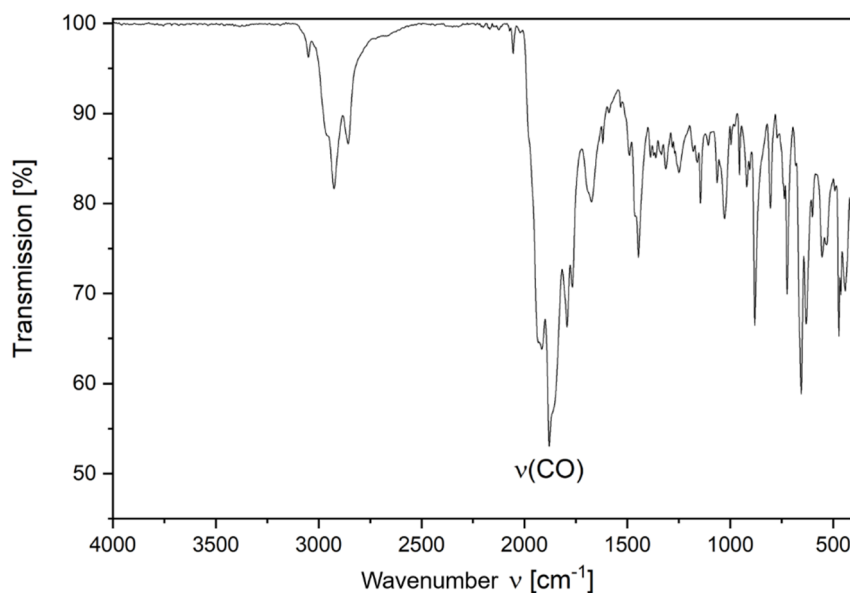


Figure 3: Solid state IR-spectrum of **149**.

# V Experimenteller Teil

## 1 Allgemeine Verfahren

### 1.1 Arbeitsmethoden

Angesichts der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der verwendeten Verbindungen wurden alle Arbeiten, falls nicht anders erwähnt, unter einer inerten Argonatmosphäre und in getrockneten und sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. Es wurden übliche Schlenktechniken angewandt oder in *MBraun* bzw. *Innovatie Technology* Gloveboxen gearbeitet.

Alle Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren absolutiert: Pentan (Natrium-Kalium-Legierung), Hexan (Natrium-Kalium-Legierung), Benzol (Kalium), Toluol (Kalium), Diethylether (Natrium-Kalium-Legierung / Benzophenon), THF (Natrium-Kalium-Legierung / Benzophenon), 1,2-Difluorbenzol (Molsieb 4Å), 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon (Molsieb 4Å), Deutериerte Lösungsmittel ( $C_6D_6$ ,  $D_8$ -Toluol,  $D_8$ -THF) wurden durch das Lagern auf Molsieb (4 Å) getrocknet und durch drei *freeze-pump-thaw*-Cyclen entgast. Thermische Umsetzungen erfolgten unter zur Hilfenahme eines VLM Metallblock-Thermostats, photolytische Umsetzungen erfolgten mit einer Hg/Xe-Lampe Thermo Oriel 66900 (550 W) als Strahlungsquelle.

### 1.2 Analytik

NMR-spektroskopische Untersuchungen wurden an verschiedenen Geräten der Firma *Bruker* durchgeführt: Avance AV 400 ( $^1H$ : 400.1 MHz,  $^{11}B$ : 128.4 MHz,  $^{13}C$ : 100.6 MHz,  $^{31}P$ : 162.0 MHz), Avance AV 500 ( $^1H$ : 500.1 MHz,  $^{11}B$ : 160.5 MHz,  $^{13}C$ : 125.8 MHz,  $^{31}P$ : 202.5 MHz), DSX 400 ( $^{11}B$ : 128.4 MHz,  $^{13}C$ : 100.6 MHz). Falls nicht anders angegeben, wurden alle NMR-Experimente in Lösung, bei Raumtemperatur und unter  $^1H$ -Breitbandentkopplung durchgeführt. Chemische Verschiebungen  $\delta$  sind in ppm angegeben und wurden durch das Restprotonensignal des Lösungsmittels ( $^1H$ -NMR) oder das Lösungsmittel selbst ( $^{13}C$ -NMR) auf  $SiMe_4$  ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{29}Si$ ),  $BF_3 \cdot OEt_2$  ( $^{11}B$ ),  $CH_3NO_2$  ( $^{15}N$ ) oder 85 %  $H_3PO_4$  ( $^{31}P$ ) als externen Standard bezogen. Messungen im Festkörper wurden an einem *Bruker DSX 400 NMR*-Spektrometer mit einem  $ZrO_2$  beschichteten Botton-Layer Rotor (Durchmesser 4 mm) durchgeführt.

Die Bestimmungen einer hochauflösenden Masse wurde an einem HRMS-Gerät „*Exactive Plus*“ mit Orbitrap-Detektor von *Thermo-Scientific* durchgeführt. Als Ionenquelle fungierte eine LIFDI 700 Einheit der Firma *Linden CMS*. Elementaranalysen (C, H, N, S) wurden an einem *Vario Micro Cube* der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH* durchgeführt

UV/VIS-Messungen wurden unter Schutzgasatmosphäre (Argon) in einer Glovebox in Quarzglasküvetten (10 mm) an einem *JASCO-V660* Spektrometer und Mettler Toledo UV5-Spektrometer aufgenommen.

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

Die Kristalldaten wurden mit einem *Bruker Apex II* Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und einem Mehrspiegelmonochromator, mit Hilfe eines *Bruker D8-QUEST* Diffraktometers mit CCD-Flächendetektor und Mehrspiegelmonochromator unter Verwendung von  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073 \text{ pm}$ ) oder eines *Rigaku Synergy S* Diffraktometers mit HyPix 6000 Detektor und einem Mehrspiegelmonochromator unter Verwendung von  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 154.184 \text{ pm}$ ) oder  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073 \text{ pm}$ ) gesammelt.

Die jeweiligen Molekülstrukturen im Festkörper wurden mittels intrinsischer Phasenmethoden (*ShelXT*) gelöst, mit dem *ShelXLSoftware- Paket* verfeinert und durch Fouriertechniken erweitert.<sup>[222],[223]</sup> Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden idealisierten Positionen zugewiesen oder, wenn möglich, direkt gefunden. Die in Veröffentlichungen verwendeten kristallographischen Daten wurden bei dem *Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC)* hinterlegt.

Cyclovoltammetrische Messungen wurden an einem *Gamry Instruments Reference 600* Potentiostaten durchgeführt. Es wurde der Standardaufbau mit drei Elektroden, bestehend aus einer Platin-Arbeits Elektrode, einem Platindraht als Gegenelektrode und einem Silberdraht, der durch eine Vycor-Membran abgetrennt ist, genutzt. Das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar diente als interner Standard zur Referenzierung des gemessenen Potentials. Als Leitsalz wurde Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat eingesetzt. Es wurden qualitative Cyclovoltammogramme gemessen, das heißt es erfolgte keine genaue Einwaage der zu untersuchenden Substanzen.

ESR-spektroskopische Untersuchungen (X-Band (9.38 GHz)) wurden an einem *ELEXSYS E580 CW/FT* Spektrometer der Firma *Bruker* durchgeführt.

Die quantenchemischen Berechnungen wurden entsprechend der Angaben in der Diskussion mit Kooperationspartnern durchgeführt.

## 1.3 Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden entsprechend oder in Anlehnung an literaturbekannte Synthesen oder in laborüblicher Praxis dargestellt:  $B_2Br_4(SMe_2)_2$ ,  $^{Me}CAAC$ ,  $^{Cy}CAAC$ ,  $^{Cy}CAAC_2B_2Br_4$ , 1,2-Bis(trimethylsilyl)-benzol, 9,10-Dibromo-9,10-dihydro-9,10-dibora-anthracen,  $[Mg \cdot THF_3][Anthracen]$ ,  $[(HC(MeCNMes)_2)Mg]_2$ ,  $[(MeCN)_3Cr(CO)_3]$ .<sup>[136, 156, 159, 224-229]</sup>

## 1.4 Synthesen

### 1.4.1 Darstellung von $(^{Cy}CAAC)_2B_2$ (**85**)

6.48 g (6.54 mmol)  $(^{Cy}CAAC)_2B_2Br_4$  (**86**) wurden in 20 mL THF vorgelegt und auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Es wurden langsam 26.1 mL (26.1 mmol) einer 1 M Natriumnaphtalinid-Lösung zugegeben. Nach der Zugabe wurde eine Stunde in der Kälte gerührt und danach die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Benzol extrahiert. Das Produkt wurde *in vacuo* getrocknet.<sup>[136]</sup>

Ausbeute: 3.77 g (5.62 mmol, 86 %) eines lila Feststoffs.

$^{11}\text{B-NMR}$  (160.5 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 82.8$  ppm.

$^1\text{H-NMR}$  (400.6 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 7.09$  (m, 2H,  $Ar_m-H$ ), 7.03 (m, 2H,  $Ar_m-H$ ), 3.43 (m, 1H,  $C_{i-Pr}-H$ ), 3.1 (m, 1H,  $C_{i-Pr}-H$ ), 2.08 (m, 6H,  $C_{Cy}H_2$ ), 1.9 (s, 4H,  $CH_2$ ), 1.77 (m, 7H,  $C_{Cy}H_2$ ), 1.54 (d, 12H,  $^3J_{HH} = 6.7$  Hz,  $C_{i-Pr}(CH_3)_2$ ), 1.32 (d, 12H,  $^3J_{HH} = 6.7$  Hz,  $C_{i-Pr}(CH_3)_2$ ), 1.28 (m, 7H,  $C_{Cy}H_2$ ), 1.22 (s, 6H,  $C(CH_3)_2$ ), 1.03 (s, 6H,  $C(CH_3)_2$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.6 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 149.3$  ( $C_{i-Aryl}$ ), 149.1 ( $C_{i-Aryl}$ ), 136.3 ( $C_{o-Aryl}$ ), 124.9 ( $C_{m-Aryl}$ ), 124.4 ( $C_{m-Aryl}$ ), 68.6 ( $R_2C_{Cy}$ ), 51.4 ( $C(CH_3)_2$ ), 50.0 ( $CH_2$ ), 42.6 ( $C_{Cy}H_2$ ), 41.2 ( $C_{Cy}H_2$ ), 29.2 ( $C_{i-Pr}(CH_3)_2$ ), 29.1 ( $C_{i-Pr}(CH_3)_2$ ), 28.6 ( $C(CH_3)_2$ ), 26.3 ( $C_{Cy}H_2$ ), 24.3 ( $C_{Cy}H_2$ ), 24.0 ( $C(CH_3)_2$ ), 23.7 ( $C(CH_3)_2$ ), 23.6 ( $C(CH_3)_2$ ) ppm.

**HRMS (LIFDI)**: Berechnet für  $C_{46}H_{70}B_2N_2$   $m/z = 672.57$ , gefunden  $m/z = 672.57$ .

### 1.4.2 Darstellung von 1,4-(<sup>Cy</sup>CAAC)<sub>2</sub>Diborabenzol (**87**)

4.00 g (5.95 mmol) (<sup>Cy</sup>CAAC)<sub>2</sub>B<sub>2</sub> (**85**) wurden in 30 mL Benzol gelöst und unter einer gereinigten Acetylenatmosphäre fünf Tage gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der zurückgebliebene Feststoff dreimal mit je 20 mL Hexan gewaschen. Anschließend wurde das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Einkristalle wurden durch das langsame Einengen bei Raumtemperatur einer Benzollösung erhalten.

Ausbeute: 3.20 g (4.42 mmol, 74 %) eines dunkelblauen Feststoffs.

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, D<sub>8</sub>-THF):  $\delta = 25$  ppm.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, D<sub>8</sub>-THF):  $\delta = 7.23$  (m, 2H, Ar<sub>p</sub>-H), 7.16 (d, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, Ar<sub>m</sub>-H), 6.8 (s, 4H, Ar-H), 3.01 (m, 4H, C<sub>Cy</sub>H<sub>2</sub>), 2.83 (sep, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, C<sub>i-Pr</sub>-H), 2.17 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.68 (m, 4H, C<sub>Cy</sub>H<sub>2</sub>), 1.51 (m, 6H, C<sub>Cy</sub>H<sub>2</sub>), 1.27 (s, 12H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.22 (m, 2H, C<sub>Cy</sub>H<sub>2</sub>), 1.19 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, C<sub>i-Pr</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.14 (m, 2H, C<sub>Cy</sub>H<sub>2</sub>), 1.04 (m, 2H, C<sub>Cy</sub>H<sub>2</sub>), 0.85 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, C<sub>i-Pr</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.8 MHz, D<sub>8</sub>-THF):  $\delta = 151.1$  (C<sub>Carben</sub>), 147.6 (C<sub>Ar</sub>), 137.8 (C<sub>o-Aryl</sub>), 129.1 (C<sub>p-Aryl</sub>), 125.9 (C<sub>m-Aryl</sub>), 73.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 49.7 (R<sub>2</sub>C<sub>Cy</sub>), 40.9 (C<sub>Cy</sub>H<sub>2</sub>), 30.0 (C<sub>i-Pr</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.9 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.9 (C<sub>i-Pr</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.4 (C<sub>Cy</sub>H<sub>2</sub>), 24.6 (C<sub>i-Pr</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.3 (C<sub>Cy</sub>H<sub>2</sub>) ppm.

HRMS (LIFDI): Berechnet für C<sub>50</sub>H<sub>74</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub> m/z = 724,60 gefunden m/z = 724.60.

### 1.4.3 Darstellung von Li<sub>2</sub>[1,4-(<sup>Cy</sup>CAAC)<sub>2</sub>Diborabenzol] (**88**)

60.0 mg (82,8 μmol) 1,4-(<sup>Cy</sup>CAAC)<sub>2</sub>Diborabenzol (**87**) wurden in 3 mL THF gelöst und 5.73 mg (826 μmol) Lithiumsand zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 5 Tage gerührt, filtriert und mit dreimal 1 mL Benzol nachgewaschen. Das Gemisch wurde durch Einengen bei Raumtemperatur in Anthracen kristallisiert. Bei dem erhaltenen Feststoff handelt es sich um ein Isomerengemisch, bezüglich der CAAC-Substituenten, im Verhältnis zwei zu drei. Einkristalle wurden durch das langsame Einengen bei Raumtemperatur einer Benzol/THF-Lösung erhalten.

Ausbeute: 45.9 mg (51.9 μmol, 63 %) eines dunkelblauen Feststoffs.

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 13.6$  ppm.

**Isomer A:**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.09 (m, 2H, Ar<sub>p</sub>-H), 7.04 (m, 4H, Ar<sub>m</sub>-H), 6.04 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 15.8 Hz, Ar-H), 5.44 (br, Ar-H) 3.58 (sep, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, C<sub>i-Pr</sub>-H), 2.51 (m, 3H, C<sub>Cy</sub>H<sub>2</sub>), 2.10 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.89 (m, 16H, C<sub>Cy</sub>H<sub>2</sub>), 1.71 (m, 13H, C<sub>Cy</sub>H<sub>2</sub>), 1.58 (m, 8H, C<sub>Cy</sub>H<sub>2</sub>), 1.33 (m, 24H, C<sub>i-Pr</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.22 (s, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 149.4 (C<sub>Ar</sub>), 143.2 (C<sub>o-Aryl</sub>), 137.1 (C<sub>Ar</sub>), 126.1 (C<sub>p-Aryl</sub>), 123.9 (C<sub>m-Aryl</sub>), 63.9 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 54.2 (CH<sub>2</sub>), 50.6 (R<sub>2</sub>C<sub>Cy</sub>), 39.8 (C<sub>Cy</sub>H<sub>2</sub>), 29.8 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.2 (C<sub>i-Pr</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.2 (C<sub>i-Pr</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.8 (C<sub>Cy</sub>H<sub>2</sub>), 26.6 (C<sub>Cy</sub>H<sub>2</sub>) ppm.

**Isomer B:**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.42 (br, Ar-H), 7.31 (br, Ar-H) 7.09 (m, 2H, Ar<sub>p</sub>-H), 7.18 (m, 4H, Ar<sub>m</sub>-H), 7.16 (br, Ar-H), 5.44 (br, Ar-H) 3.62 (sep, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, C<sub>i-Pr</sub>-H), 2.71 (m, 3H, C<sub>Cy</sub>H<sub>2</sub>), 2.08 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.89 (m, 16H, C<sub>Cy</sub>H<sub>2</sub>), 1.71 (m, 13H, C<sub>Cy</sub>H<sub>2</sub>), 1.58 (m, 8H, C<sub>Cy</sub>H<sub>2</sub>), 1.35 (m, 24H, C<sub>i-Pr</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.20 (s, 12H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 149.6 (C<sub>Ar</sub>), 144.3 (C<sub>o-Aryl</sub>), 138.7 (C<sub>Ar</sub>), 136.6 (C<sub>Ar</sub>), 125.9 (C<sub>p-Aryl</sub>), 124.2 (C<sub>m-Aryl</sub>), 63.8 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 54.3 (CH<sub>2</sub>), 50.8 (R<sub>2</sub>C<sub>Cy</sub>), 39.7 (C<sub>Cy</sub>H<sub>2</sub>), 29.8 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.3 (C<sub>i-Pr</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.2 (C<sub>i-Pr</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.8 (C<sub>Cy</sub>H<sub>2</sub>), 26.6 (C<sub>Cy</sub>H<sub>2</sub>) ppm.

**HRMS (LIFDI):** Berechnet für Li<sub>2</sub>C<sub>50</sub>H<sub>74</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub> m/z = 738.64, gefunden m/z = 738.62.

**1.4.4 Darstellung von Na<sub>2</sub>[1,4-(<sup>Cy</sup>CAAC)<sub>2</sub>Diborabenzol] (89)**

60.0 mg (82,8  $\mu$ mol) 1,4-(<sup>Cy</sup>CAAC)<sub>2</sub>Diborabenzol (**87**) wurden in 3 mL THF gelöst und 19.0 mg (826  $\mu$ mol) Natrium zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 5 Tage gerührt, filtriert und mit dreimal 1 mL Benzol nachgewaschen. Einkristalle wurden durch das langsame Einengen bei Raumtemperatur einer Benzol/THF-Lösung erhalten.

Ausbeute: 19.6 mg (21.5  $\mu$ mol, 56 %) eines dunkelblauen Feststoffs.

**<sup>11</sup>B-NMR** (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 17.9 ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): Signale teilweise paramagnetisch verbreitert bzw. schlecht aufgelöst.

$\delta$  = 7.69 (s, Ar-H), 6.91 (m, 2H, Ar<sub>p</sub>-H), 6.81 (m, 2H Ar<sub>m</sub>-H), 6.45 (br m, 2H, Ar<sub>m</sub>-H), 3.25 (br, 2H, C<sub>i-Pr</sub>-H), 2.91 (m, 2H, C<sub>Cy</sub>H<sub>2</sub>), 2.40 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 12.2 Hz C<sub>Cy</sub>H<sub>2</sub>), 2.18 (br s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.15 (br s, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.81 (m, 5H, C<sub>Cy</sub>H<sub>2</sub>), 1.74 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.53(m, 11H, C<sub>Cy</sub>H<sub>2</sub>), 1.03 (d, 16H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, C<sub>i-Pr</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.85 (d, 8H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.1 Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 201.3$  ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ ), 151.1 ( $\text{C}_{i\text{-Aryl}}$ ), 147.4 ( $\text{C}_{o\text{-Aryl}}$ ), 143.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 124.4 ( $\text{C}_{m\text{-Aryl}}$ ), 123.1 ( $\text{C}_{p\text{-Aryl}}$ ), 63.1 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 54.2 ( $\text{C}_{\text{CyH}_2}$ ), 44.2 ( $\text{CH}_2$ ), 41.2 ( $\text{C}_{\text{CyH}_2}$ ), 32.9 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.5 ( $\text{C}_{i\text{-Pr}}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.4 ( $\text{C}_{i\text{-Pr}}(\text{CH}_3)_2$ ), 27.6 ( $\text{C}_{i\text{-Pr}}(\text{CH}_3)_2$ ), 27.0 ( $\text{C}_{\text{CyH}_2}$ ), 26.9 ( $\text{C}_{\text{CyH}_2}$ ), 26.0 ( $\text{C}_{\text{CyH}_2}$ ), 25.6 ( $\text{C}_{\text{CyH}_2}$ ), 24.9 ( $\text{C}_{i\text{-Pr}}(\text{CH}_3)_2$ ), 24.2 ( $\text{C}_{i\text{-Pr}}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.

**HRMS (LIFDI)**: Berechnet  $m/z = 770.58$ , gefunden  $m/z = 770.59$ .

#### 1.4.5 Darstellung von $\text{K}_2[1,4\text{-}(\text{CyCAAC})_2\text{Diborabenzol}]$ (**90**)

60.0 mg (82,8  $\mu\text{mol}$ ) 1,4- $(\text{CyCAAC})_2\text{Diborabenzol}$  (**87**) wurden in 3 mL THF gelöst und 32.3 mg (826  $\mu\text{mol}$ ) Kalium zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 5 Tage gerührt, filtriert und mit dreimal 1 mL Benzol nachgewaschen. Einkristalle wurden durch das langsame Einengen bei Raumtemperatur einer Benzol/THF-Lösung in Anthracen erhalten.

Ausbeute: Da es nicht möglich war das Gemisch von Mono- und Dianion zu trennen, wird auf die Angabe der Ausbeute verzichtet.

$^{11}\text{B}$ -NMR (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): silent.

**HRMS (LIFDI)**: Berechnet für  $\text{K}_2\text{C}_{50}\text{H}_{74}\text{B}_2\text{N}_2$   $m/z = 802.53$ , gefunden  $m/z = 802.54$ .

#### 1.4.6 Darstellung von $9,10\text{-Br}_2(\text{MeCAAC})_2\text{DBA}$ (**92**)

Zu einer, auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 1.62 g (4.86 mmol) 9,10- $\text{Br}_2$ -Diboraanthracen (**63**) in 10 mL Toluol, wurden 2.77 g (9.72 mmol)  $\text{MeCAAC}$  in 5 mL Toluol gegeben. Die entstandene Suspension wurde 16 h bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. 10 ml Hexan wurden zugegeben und anschließend gefiltert. Der abgetrennte Feststoff wurde dreimal mit 5 mL Toluol und dreimal mit 5 mL Hexan gewaschen. Danach wurde der Feststoff unter vermindertem Druck getrocknet.

Ausbeute: 2.81 g (3.09 mmol, 44 %) eines farblosen Pulvers.

$^{11}\text{B}$ -NMR (160.5 MHz,  $\text{D}_8\text{-THF}$ ):  $\delta = -2$  ppm.

$^{11}\text{B}$ -NMR (VACP/MAS, 14.8 kHz):  $\delta = -6.1$  ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (VACP/MAS, 13,5 kHz):  $\delta = 233.3$  ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ ), 210.1 ( $\text{C}_{q\text{-Aryl}}$ ), 193.7 ( $\text{C}_{q\text{-Aryl}}$ ), 149.3 ( $\text{C}_{i\text{-Aryl}}$ ), 145.8 ( $\text{C}_{o\text{-Aryl}}$ ), 144.1 ( $\text{C}_{o\text{-Aryl}}$ ), 137.5 ( $\text{C}_{m\text{-Aryl}}$ ), 136.2 ( $\text{C}_{m\text{-Aryl}}$ ), 130.9 ( $\text{C}_{p\text{-Aryl}}$ ), 128.9 ( $\text{C}_{\text{Anthracen}}$ ), 124.5 ( $\text{C}_{\text{Anthracen}}$ ), 84.8 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 83.3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 56.6 ( $\text{CH}_2$ ), 53.2 ( $\text{CH}_2$ ), 34.9 ( $\text{CH}_3$ ), 30.4 ( $\text{CH}_3$ ), 29.1 ( $\text{CH}_3$ ), 26.7 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.



**Elementaranalyse:** Berechnet (%) für  $C_{72}H_{103}B_2N_3Br_4$  ( $(^{Me}CAAC)_2DBA(^{Me}CAAC)(H_2Br_2)$ ):  
C: 63.97, H: 7.68, N: 3.11; gefunden: 63.95, H: 7.69, N: 3.12.

#### 1.4.7 Darstellung von 9,10-Br<sub>2</sub>(<sup>Cy</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBA (93)

3.70 g (11.1 mmol) 9,10-Br<sub>2</sub>-Diboraanthracen (**63**) in 20 mL Toluol wurden auf  $-78$  °C gekühlt und 7.40 g (22.7 mmol) <sup>Cy</sup>CAAC in 10 mL Toluol zugegeben. Es wurde zweimal mit 5 mL Toluol nachgespült. Das Gemisch wurde bei 0 °C 16h gerührt. Unter vermindertem Druck wurde das Lösungsmittelvolumen halbiert und 20 mL Hexan zugegeben. Die Reaktionslösung wurde gefiltert und je dreimal mit 10 mL Toluol und Hexan gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde unter vermindertem Druck getrocknet.

Ausbeute: 2.54 g (2.58 mmol, 23 %) eines weißlichen Pulvers.

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, D<sub>8</sub>-THF):  $\delta = -0.1$  ppm.

<sup>11</sup>B-NMR (VACP/MAS, 14.8 kHz):  $\delta = -4.3$  ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (VACP/MAS, 13,5 kHz):  $\delta = 231.2$  (C<sub>Carben</sub>), 206.2 (C<sub>q-Aryl</sub>), 192.7 (C<sub>q-Aryl</sub>), 151.5 (C<sub>i-Aryl</sub>), 144.6 (C<sub>o-Aryl</sub>), 143.5 (C<sub>o-Aryl</sub>), 138.1 (C<sub>m-Aryl</sub>), 135.6 (C<sub>m-Aryl</sub>), 133.3 (C<sub>p-Aryl</sub>), 129.4 (C<sub>p-Aryl</sub>), 125.3 (C<sub>Anthracen</sub>), 121.6 (C<sub>Anthracen</sub>), 81.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 61.6 (R<sub>2</sub>CCy), 44.6 (CH<sub>2</sub>), 37.3 (CH<sub>2</sub>), 31.2 (C<sub>i-Pr</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.1 (CH<sub>3</sub>), 23.2(CH<sub>3</sub>) ppm.

**Elementaranalyse:** Berechnet (%) für  $C_{58}H_{78}B_2N_2Br_2(HBr)$ : C: 65.37, H: 7.47, N: 2.63, gefunden: C: 65.39, H: 7.48, N:2.63.

#### 1.4.8 Darstellung von 9,10-Br(<sup>Me</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBA (98)

200 mg (221  $\mu$ mol) Br<sub>2</sub>(<sup>Me</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBA (**92**) wurden in 3 mL Benzol aufgeschlämmt und 46.3 mg (111  $\mu$ mol) [Mg·(THF)<sub>3</sub>][Anthracen] zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 4 h gerührt und danach unter vermindertem Druck getrocknet. Der Rückstand wurde mit 5 x 5 mL Hexan gewaschen und danach erneut getrocknet. Das Rohprodukt wurde mit 1,2-Difluorbenzol extrahiert (2 mL) und alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt.

Die Reduktion kann auch mit 0.5 Äquivalenten [(HC(MeCN(Mes))<sub>2</sub>)Mg]<sub>2</sub> durchgeführt werden.

Ausbeute: 163 mg (189  $\mu$ mol, 85 %) eines grünen Feststoffs.

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, D<sub>8</sub>-THF): silent.

**HRMS (LIFDI):** Berechnet für  $C_{52}H_{70}B_2BrN_2$  m/z = 823.49 gefunden m/z = 823.49.

#### 1.4.9 Darstellung von 9,10-Br(<sup>Cy</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBA (99)

Zu 40 mg (40.6 μmol) Br<sub>2</sub>(<sup>Cy</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBA (**93**) in 1 mL Benzol werden 8,51 mg (20,3 μmol) [Mg·(THF)<sub>3</sub>][Anthracen] gegeben. Die Reaktionslösung wurde 2 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 5 x 5 mL Hexan gewaschen. Der Feststoff wurde erneut getrocknet und mit 1,2-Difluorbenzol extrahiert (2 mL). Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Hochvakuum entfernt.

Die Reduktion kann auch mit 0.5 Äquivalenten [(HC(MeCN(Mes))<sub>2</sub>)Mg]<sub>2</sub> durchgeführt werden. Einkristalle wurden durch das langsame Einengen bei Raumtemperatur einer *o*-Difluorbenzollösung erhalten.

Ausbeute: 26.8 mg (29.7 μmol, 73 %) eines grünen Pulvers.

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, D<sub>8</sub>-THF): silent.

HRMS (LIFDI): Berechnet für C<sub>58</sub>H<sub>78</sub>B<sub>2</sub>BrN<sub>2</sub> m/z = 903.55 gefunden m/z = 903.55.

#### 1.4.10 Darstellung von 9,10-(<sup>Me</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBA (103)

1.00 g (1.10 mmol) 9,10-Br<sub>2</sub>(<sup>Me</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBA (**92**) wurden in 10 mL Toluol suspendiert, auf -78 °C gekühlt und eine Lösung von 507 mg (1.21 mmol) [Mg·THF<sub>3</sub>][Anthracen] in 10 mL Toluol zugegeben. Das Gemisch wurde eine Stunde in der Kälte gerührt und anschließend noch zwei Stunden ohne Kühlung. Das Lösungsmittel wurden unter verminderten Druck entfernt und der Rückstand mit 20 mL Pentan aufgeschlämmt. Das Pentan wurde *in vacuo* entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in 20 mL Benzol aufgenommen und gefiltert. Es wurde Benzol (3 x 5 mL) nachgewaschen. Das Filtrat wurde im Hochvakuum getrocknet. Im Ultrahochvakuum (10<sup>-6</sup> mbar) bei 70 °C wurden über einen Zeitraum von 16 h alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Einkristalle wurden durch das langsame Einengen bei Raumtemperatur einer Toluollösung erhalten.

Ausbeute: 536 mg (719 μmol, 65 %) eines orangen Feststoffs.

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): silent.

HRMS (LIFDI): Berechnet für C<sub>52</sub>H<sub>70</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>m/z = 744.57 gefunden m/z = 744.570.

**1.4.11 Darstellung von 9,10-(<sup>Cy</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBA (104)**

Eine Suspension von 1.00 g (1.02 mmol) 9,10-Br<sub>2</sub>(<sup>Cy</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBA in 20 mL Toluol wurde auf -78 °C gekühlt und eine Lösung von 461 mg (1.10 mmol) [Mg·(THF)<sub>3</sub>][Anthracen] in 10 ml Toluol zugegeben. Das Gemisch wurde eine Stunde in der Kälte gerührt und zwei Stunden bei Raumtemperatur. Danach wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 20 mL Benzol aufgenommen und gefiltert. Es wurde mit Benzol (3 x 5 mL) nachgewaschen. Das Filtrat wurde im Vakuum getrocknet und Rückstände von Anthracen wurden durch Sublimation (10<sup>-6</sup> mbar, 70 °C) entfernt. Einkristalle wurden durch das langsame Einengen bei Raumtemperatur einer Benzollösung erhalten.

Ausbeute: 551 mg (667 μmol, 73 %) eines orangen Pulvers.

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): silent.

HRMS (LIFDI): Berechnet für C<sub>58</sub>H<sub>78</sub>B<sub>2</sub>BrN<sub>2</sub> m/z = 824.64 gefunden m/z = 824.63.

**1.4.12 Darstellung von Li<sub>2</sub>[9,10-(<sup>Me</sup>CAACH)<sub>2</sub>DBA] (110)**

Eine Lösung von 40.0 mg (44.2 μmol) 9,10-Br<sub>2</sub>(<sup>Me</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBA (**92**) in 0.5 ml THF wurden mit 3.09 mg (442 μmol) Lithium versetzt und das Gemisch bei Raumtemperatur 7 d gerührt. Flüchtige Bestandteile wurden bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Hexan extrahiert. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt. Einkristalle wurden durch das langsame Einengen bei Raumtemperatur einer Benzollösung erhalten.

Ausbeute: 28.6 (31.7 μmol, 72 %) eines roten Feststoffs.

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 25.4 ppm.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.76 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, C<sub>Anthracen</sub>-H), 7.30 (m, 3H, C<sub>Ar</sub>-H), 7.14 (m, 3H, C<sub>Ar</sub>-H), 7.09 (m, 2H C<sub>Anthracen</sub>-H), 6.64, (td, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.1 Hz, C<sub>Anthracen</sub>-H), 6.49 (m, 1H, C<sub>Anthracen</sub>-H), 6.4 (td, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.3 Hz, C<sub>Anthracen</sub>-H), 5.84 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, C<sub>Anthracen</sub>-H), 5.47 (m, 1H, C<sub>Anthracen</sub>-H), 4.23 (sep, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.8 Hz, C<sub>i-Pr</sub>-H), 3.47 (s (br), Li-THF) 3.42 (m, C<sub>i-Pr</sub>-H), 2.34 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 12.8 Hz, CH<sub>2</sub>), 2.26 (s, 2H, C<sub>Carben</sub>-H), 2.10 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.95 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 12.3 Hz, CH<sub>2</sub>), 1.74 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, C<sub>i-Pr</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.67 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.63 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.53 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, C<sub>i-Pr</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.35 (s(br), Li-THF), 1.32 (m, C<sub>i-Pr</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.05 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.55 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, C<sub>i-Pr</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 150.4$  ( $\text{C}_{\text{q-Ar}}$ ), 149.0 ( $\text{C}_{\text{q-Ar}}$ ), 134.8 ( $\text{C}_{\text{Anthracen}}$ ), 133.7 ( $\text{C}_{\text{Anthracen}}$ ), 125.9 ( $\text{C}_{\text{Anthracen}}$ ), 125.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 124.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 124.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 124.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 124.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 122.0 ( $\text{C}_{\text{Anthracen}}$ ), 121.6 ( $\text{C}_{\text{Anthracen}}$ ), 68.2 ( $\text{Li-C}_{\text{THF}}$ ), 63.8 ( $\text{C}_{\text{Carben-}}$ ), 62.3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 61.0 ( $\text{CH}_2$ ), 44.6 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 37.3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 35.6 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 31.6 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.9 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.3 ( $\text{C}_{i\text{-Pr}}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.0 ( $\text{C}_{i\text{-Pr}}(\text{CH}_3)_2$ ), 26.6 ( $\text{C}_{i\text{-Pr}}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.7 ( $\text{Li-C}_{\text{THF}}$ ), 25.2 ( $\text{C}_{i\text{-Pr}}(\text{CH}_3)_2$ ), 24.7 ( $\text{C}_{i\text{-Pr}}(\text{CH}_3)_2$ ), 24.4 ( $\text{C}_{i\text{-Pr}}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.

**HRMS (LIFDI)**: Berechnet für  $\text{Li}_2\text{C}_{52}\text{H}_{70}\text{B}_2\text{BrN}_2$   $m/z = 758.60$ , gefunden  $m/z = 758.60$ .

#### 1.4.13 Umsetzung von 9,10- $\text{Br}_2(\text{MeCAAC})_2\text{DBA}$ (**92**) mit Natrium

Eine Lösung von 40.0 mg (44.2  $\mu\text{mol}$ ) 9,10- $\text{Br}_2(\text{MeCAAC})_2\text{DBA}$  (**92**) in 0.5 ml THF wurden mit 17.3 mg (442  $\mu\text{mol}$ ) Natrium versetzt und das Gemisch bei Raumtemperatur 7 d gerührt. Das Produkt konnte bisher nicht analysenreinerhalten werden.

$^{11}\text{B}$ -NMR (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 24.9$  ppm.

#### 1.4.14 Umsetzung von 9,10- $\text{Br}_2(\text{MeCAAC})_2\text{DBA}$ (**92**) mit Kalium

Eine Lösung von 40.0 mg (44.2  $\mu\text{mol}$ ) 9,10- $\text{Br}_2(\text{MeCAAC})_2\text{DBA}$  (**92**) in 0.5 ml THF wurden mit 10.2 mg (442  $\mu\text{mol}$ ) Kalium versetzt und das Gemisch bei Raumtemperatur 7 d gerührt. Das Produkt konnte bisher nicht analysenreinerhalten werden.

$^{11}\text{B}$ -NMR (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 23.8$  ppm.

#### 1.4.15 Bestrahlung von 9,10- $(\text{MeCAAC})_2\text{DBA}$ (**103**)

30.0 mg (40.3  $\mu\text{mol}$ ) 9,10- $(\text{MeCAAC})_2\text{DBA}$  (**103**) wurden in 0.5 mL THF gelöst und drei Tage mit UV-Licht bestrahlt. Das Gemisch wurde unter vermindertem Druck getrocknet und der Rückstand mit Hexan extrahiert. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und der erhaltene Feststoff aus Benzol umkristallisiert. Einkristalle wurden durch das langsame Einengen bei Raumtemperatur einer Benzollösung erhalten.

Da das Produkt nie analysenrein erhalten werden konnte wird auf die Angabe einer Ausbeute verzichtet.

$^{11}\text{B}$ -NMR (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -4.9$  ppm.

#### 1.4.16 Darstellung von 9,10-(<sup>Me</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBA(S<sub>3</sub>) (128)

30.0 mg (40.3 μmol) 9,10-(<sup>Me</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBA (**103**) wurden in 0.5 mL Benzol gelöst und 12.9 mg (403 μmol) S<sub>8</sub> zugegeben. Das Gemisch wurde 3d gerührt und das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der Feststoff mit dreimal 1 mL Hexan gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Einkristalle wurden durch das langsame Einengen bei Raumtemperatur einer Benzollösung erhalten.

Ausbeute: 30.16 mg (35,8 μmol, 89 %) eines hellgrauen Feststoffs.

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, D<sub>8</sub>-THF): δ = -2.4 (br) ppm.

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, D<sub>8</sub>-THF): δ = 8.05 (m, 4H, C<sub>Anthracen-H</sub>), 7.45 (dd, 4H, C<sub>Anthracen-H</sub>), 7.40 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, C<sub>m-Aryl-H</sub>) 7.26 (m, überlagert, C<sub>p-Aryl-H</sub>), 7.22 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, C<sub>m-Aryl-H</sub>), 3.36 (m, 4H, C<sub>i-Pr-H</sub>), 2.23 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.55 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.36 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, C<sub>i-Pr(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub></sub>), 1.29 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, C<sub>i-Pr(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub></sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.8 MHz, D<sub>8</sub>-THF): δ = 213.3 (C<sub>Carben</sub>), 148.1 (C<sub>q-Aryl</sub>), 133.7 (C<sub>o-Aryl</sub>), 132.2 (C<sub>Anthracen</sub>), 130.9 (C<sub>Anthracen</sub>), 130.4 (C<sub>m-Aryl</sub>), 80.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 69.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 53.6 (CH<sub>2</sub>), 30.3 (C<sub>i-Pr(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub></sub>), 31.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.5 (C<sub>i-Pr(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub></sub>), 29.1 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.4 (C<sub>i-Pr(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub></sub>) ppm.

HRMS (LIFDI): Berechnet für C<sub>52</sub>H<sub>70</sub>B<sub>2</sub>BrN<sub>2</sub>S<sub>3</sub> für m/z = 840.49, gefunden m/z = 840.48.

#### 1.4.17 Umsetzung von 9,10-(<sup>Cy</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBA (104) mit Schwefel

25.0 mg (33.6 μmol) 9,10-(<sup>Cy</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBA (**104**) wurden in 0.5 mL Benzol gelöst und 10.7 mg (403 μmol) S<sub>8</sub> zugegeben. Das Gemisch wurde 3d gerührt. Das Produkt konnte bisher nicht analysenrein erhalten werden.

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, D<sub>8</sub>-THF): δ = -1.5 (br) ppm.

#### 1.4.18 Umsetzung von 9,10-(<sup>Me</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBA (103) mit Selen (rot)

30.0 mg (40.3 μmol) 9,10-(<sup>Me</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBA (**103**) wurden in 0.5 mL Benzol gelöst und 31.8 mg (403 μmol) rotes Selen zugegeben. Das Gemisch wurde 2 d gerührt. Das Produkt konnte bisher nicht analysenrein erhalten werden.

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -5.4 ppm.

#### 1.4.19 Darstellung von 9,10-(<sup>Cy</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBA(CO) (140)

Die Inertatmosphäre über einer Lösung von 30.0 mg (40.3 μmol) 9,10-(<sup>Cy</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBA (**104**) in 0.5 mL Benzol wurde durch drei *freeze-pump-thaw*-Cyclenen gegen CO ausgetauscht. Die Lösung wurde 2 d gerührt und danach *in vacuo* getrocknet. Der Rückstand wurde mit Hexan extrahiert und das Produkt durch Kristallisation dieser Lösung erhalten. Einkristalle wurden durch das langsame Einengen bei Raumtemperatur einer Benzollösung in Anthracen erhalten.

Ausbeute: 19.6 mg (25,398 μmol, 63 %) eines roten Feststoffs.

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -2.2 ppm.

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.68 (m, 2H, C<sub>Anthracen</sub>-H), 7.23 (m, 2H, C<sub>p-Aryl</sub>-H), 7.12 (m, überlagert, C<sub>Anthracen</sub>-H), 7.03 (d, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, C<sub>m-Aryl</sub>-H), 6.31 (m, 2H, C<sub>Anthracen</sub>-H), 4.99 (m, 2H, C<sub>Anthracen</sub>-H), 3.42 (m, überlagert, C<sub>i-Pr</sub>-H), 3.38 (m, überlagert, C<sub>i-Pr</sub>-H), 3.17 (m, 3H, C<sub>CyH<sub>2</sub></sub>), 2.99 (m, 3H, C<sub>CyH<sub>2</sub></sub>), 2.02 (m, 6H, C<sub>CyH<sub>2</sub></sub>), 1.84 (d, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 13.2 Hz, CH<sub>2</sub>), 1.64 (m, überlagert, C<sub>CyH<sub>2</sub></sub>), 1.26 (s, 12H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.18 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, C<sub>i-Pr</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.14 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, C<sub>i-Pr</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 148.2 (C<sub>i-Aryl</sub>), 147.4 (C<sub>i-Aryl</sub>), 136.8 (C<sub>q-Aryl</sub>), 129.7 (C<sub>p-Aryl</sub>), 129.4 (C<sub>Anthracen</sub>), 128.6 (C<sub>Anthracen</sub>), 125.4 (C<sub>m-Aryl</sub>), 121.1 (C<sub>Anthracen</sub>), 120.6 (C<sub>Anthracen</sub>), 76.8 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 45.5 (CH<sub>2</sub>), 38.3 (C<sub>CyH<sub>2</sub></sub>), 33.3 (C<sub>CyH<sub>2</sub></sub>), 29.5 (C<sub>i-Pr</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.8 (C<sub>i-Pr</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.6 (C<sub>i-Pr</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.6 (C<sub>i-Pr</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

HRMS (LIFDI): Berechnet für C<sub>59</sub>H<sub>78</sub>B<sub>2</sub>BrN<sub>2</sub>O m/z = 852.63, gefunden m/z = 853.63; 824.63 (C<sub>58</sub>H<sub>78</sub>B<sub>2</sub>BrN<sub>2</sub>).

#### 1.4.20 Umsetzung von 9,10-(<sup>Me</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBA (103) mit Kohlenmonoxid

Die Inertatmosphäre über einer Lösung von 30.0 mg (40.3 μmol) 9,10-(<sup>Me</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBA (**103**) in 0.5 mL Benzol wurde durch drei *freeze-pump-thaw*-Cyclenen gegen CO ausgetauscht. Die Lösung wurde 2 d gerührt und danach *in vacuo* getrocknet. Das Produkt konnte bisher nicht analysenrein erhalten werden.

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -2.2 ppm.

#### 1.4.21 Umsetzung von 9,10-(<sup>Me</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBA (103) mit Sauerstoff

Die Inertatmosphäre über einer Lösung von 30.0 mg (40.3 μmol) 9,10-(<sup>Cy</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBA (**104**) in 0.5 mL Benzol wurde durch drei *freeze-pump-thaw*-Cyclenen gegen O<sub>2</sub> ausgetauscht. Das Produkt konnte bisher nicht analysenrein erhalten werden.

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.6$  ppm.

#### 1.4.22 Umsetzung von 9,10-( $^{\text{Me}}\text{CAAC}$ ) $_2$ DBA (103) mit Ethen

Die Inertatmosphäre über einer Lösung von 30.0 mg (40.3  $\mu\text{mol}$ ) 9,10-( $^{\text{Cy}}\text{CAAC}$ ) $_2$ DBA (104) in 0.5 mL Benzol wurde durch drei *freeze-pump-thaw*-Cyclenen gegen  $\text{C}_2\text{H}_4$  ausgetauscht. Das Produkt konnte bisher nicht analysenrein erhalten werden.

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.7$  ppm.

#### 1.4.23 Umsetzung von 9,10-( $^{\text{Me}}\text{CAAC}$ ) $_2$ DBA (103) mit Kohlendioxid

Die Inertatmosphäre über einer Lösung von 30.0 mg (40.3  $\mu\text{mol}$ ) 9,10-( $^{\text{Cy}}\text{CAAC}$ ) $_2$ DBA (104) in 0.5 mL Benzol wurde durch drei *freeze-pump-thaw*-Cyclenen gegen  $\text{CO}_2$  ausgetauscht. Das Produkt konnte bisher nicht analysenrein erhalten werden.

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.7, 1.8$  ppm.

#### 1.4.24 Darstellung von $[\eta^6\text{-}(9,10\text{-}(^{\text{Cy}}\text{CAAC})_2\text{DBA})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ (149)

40.0 mg (40.7  $\mu\text{mol}$ ) 9,10-( $^{\text{Cy}}\text{CAAC}$ ) $_2$ DBA (104) wurden in 0.5 mL THF gelöst und 11.6 mg (44.8  $\mu\text{mol}$ )  $(\text{MeCN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  zugegeben. Das Gemisch wurde 18 h refluxiert und danach das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde dreimal mit 1 mL Hexan gewaschen und getrocknet. Einkristalle wurden durch das langsame Einengen bei Raumtemperatur einer THF-Lösung erhalten.

Ausbeute: 26.51 mg (48.5  $\mu\text{mol}$ , 57 %) eines dunklen Feststoffs.

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (160.5 MHz,  $\text{D}_8\text{-THF}$ ):  $\delta = 15.7$  ppm.

**$^1\text{H}$ -NMR** (400.1 MHz,  $\text{D}_8\text{-THF}$ ):  $\delta = 7.23$  (m, 4H,  $\text{C}_{\text{Anthracen-H}}$ ), 7.12 (t, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz,  $\text{Ar}_{\text{para-H}}$ ), 6.82 (d, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz,  $\text{Ar}_{\text{meta-H}}$ ), 6.24 (m, 4H,  $\text{C}_{\text{Anthracen-H}}$ ), 4.00 (m, 4H,  $\text{C}_{\text{CyH}_2}$ ), 2.76 (sep, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz,  $\text{C}_{i\text{-Pr-H}}$ ), 2.54 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.11 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 11.7$  Hz,  $\text{C}_{\text{CyH}_2}$ ), 2.00 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 15.5$  Hz,  $\text{C}_{\text{CyH}_2}$ ), 1.77 (m, überlagert,  $\text{C}_{\text{CyH}_2}$ ), 1.49 (s, 12H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.11 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz,  $\text{C}_{i\text{-Pr}}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.16 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz,  $\text{C}_{i\text{-Pr}}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $\text{D}_8\text{-THF}$ ):  $\delta = 146.2$  ( $\text{C}_{i\text{-Aryl}}$ ), 138.1 ( $\text{C}_{\text{Anthracen}}$ ), 134.2 ( $\text{C}_{o\text{-Aryl}}$ ), 129.4 ( $\text{C}_{p\text{-Aryl}}$ ), 126.4 ( $\text{C}_{m\text{-Aryl}}$ ), 119.1 ( $\text{C}_{\text{Anthracen}}$ ), 82.5 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 63.7 ( $\text{R}_2\text{C}_{\text{Cy}}$ ), 46.6 ( $\text{CH}_2$ ), 36.2 ( $\text{C}_{\text{CyH}_2}$ ), 31.1 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 29.3 ( $\text{C}_{i\text{-Pr}}(\text{CH}_3)_2$ ), 27.8 ( $\text{C}_{i\text{-Pr}}(\text{CH}_3)_2$ ), 26.3 ( $\text{C}_{i\text{-Pr}}(\text{CH}_3)_2$ ), 26.2 ( $\text{C}_{\text{CyH}_2}$ ), 23.2 ( $\text{C}_{\text{CyH}_2}$ ) ppm.

**HRMS (LIFDI)**: Berechnet für  $\text{C}_{61}\text{H}_{78}\text{B}_2\text{BrN}_2\text{CrO}_3$   $m/z = 960.56$ , gefunden  $m/z = 960.56$ .

# VI Anhang

## 1 Verbindungsverzeichnis

- |    |   |    |  |
|----|---|----|--|
| 1  | [Cp <sub>2</sub> Co]  | 29 | ( <i>t</i> -BuB)C(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -spiro[2,3] ( <i>t</i> -BuB)CHC(SiMe <sub>3</sub> )   |
| 2  | [CpCo(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> BBrPh)]   | 30 | ( <i>t</i> -BuB)C(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -spiro[2,5](( <i>t</i> -Bu)(BC <sub>5</sub> H <sub>2</sub> (SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )) |
| 3  | [CpCo(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> BPh)]   | 31 | ( <i>t</i> -Bu)BC(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -(( <i>t</i> -Bu)(BC <sub>5</sub> H <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )             |
| 4  | Li[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> BPh]   | 32 | ( <i>t</i> BuB)(C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> (SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ))                             |
| 5  | ( <i>n</i> Bu) <sub>2</sub> SnC <sub>5</sub> H <sub>6</sub>   | 33 | W(CO) <sub>6</sub>   |
| 6  | Ph(B-2,5-C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> )  | 34 | [(CO) <sub>6</sub> W(C(Ph)(OMe))]  |
| 7  | Ph(B-2,4-C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> )  | 35 | [Np <sub>3</sub> TaCl <sub>2</sub> ]   |
| 8  | Py(BC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )   | 36 | [Np <sub>5</sub> Ta]   |
| 9  | (MeO)(BC <sub>5</sub> H <sub>6</sub> )  | 37 | [Np <sub>5</sub> Ta(C(H) <i>t</i> Bu)]   |
| 10 | Li[(MeO)BC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ]  | 38 | (SIPh) <sub>2</sub>  |
| 11 | <i>o</i> -(MeO)(SiMe <sub>3</sub> )(BC <sub>5</sub> H <sub>6</sub> )  | 39 | SIPh   |
| 12 | 10-(Dihydro)-9-(dimehtyl)-zinnanthracen   | 40 | Dibenzotetraazafulvalen ( <b>a</b> =Me, <b>b</b> =Et; <b>c</b> = <i>i</i> -Bu; <b>d</b> = <i>neo</i> -Pen)   |
| 13 | 10-(Dihydro)-9-(chloro)boraanthracen  | 41 | <i>N,N</i> -Diphenyl-benzimidazol-2-yliden ( <b>a</b> =Me, <b>b</b> =Et; <b>c</b> = <i>i</i> -Bu; <b>d</b> = <i>neo</i> -Pen)                      |
| 14 | 10-(Dihydro)-9-(SIMes)(chloro)-boraanthracen  | 42 | [(IAd)H]Cl   |
| 15 | 9-(SIMes)boraanthracen  | 43 | IAd  |
| 16 | <i>p</i> -(Me) <sub>4</sub> (Sn <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> )  | 44 | ( <sup>Me</sup> CAAC) <sub>2</sub> Pd  |
| 17 | <i>p</i> -(Fc) <sub>2</sub> (B <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> )   | 45 | ( <sup>Me</sup> CAAC) <sub>2</sub> Pt  |
| 18 | Na <sub>2</sub> [ <i>p</i> -(Fc) <sub>2</sub> (B <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> )]  | 46 | ( <sup>Me</sup> CAAC) <sub>2</sub> Mn  |
| 19 | Li <sub>2</sub> [ <i>o</i> -(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> (B <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> )]                                 | 47 | ( <sup>Et</sup> CAAC) <sub>2</sub> Fe  |
| 20 | ((Me <sub>2</sub> N)BCl) <sub>2</sub>   | 48 | ( <sup>Me</sup> CAAC) <sub>2</sub> Co  |
| 21 | <i>o</i> -(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> (B <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )  | 49 | ( <sup>Me</sup> CAAC) <sub>2</sub> Ni  |
| 22 | [η <sup>6</sup> -( <i>m</i> -( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> (B <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> ))Fe(CO) <sub>3</sub> ] | 50 | ( <sup>Me</sup> CAAC) <sub>2</sub> Cu  |
| 23 | ( <i>i</i> -Pr <sub>2</sub> N)(BC <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )   | 51 | ( <sup>Cy</sup> CAAC) <sub>2</sub> Au  |
| 24 | Li <sub>2</sub> [( <i>i</i> -Pr <sub>2</sub> N)(BC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> )]   | 52 | ( <sup>Me</sup> CAAC) <sub>2</sub> Zn  |
| 25 | 1,2-(( <i>i</i> -Pr <sub>2</sub> N)B)( <i>i</i> -Pr <sub>2</sub> N)(BC <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )  |    |  |
| 26 | Li <sub>2</sub> [4,5(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - <i>m</i> -( <i>t</i> -Bu) <sub>2</sub> (BC <sub>4</sub> H <sub>2</sub> )]             |    |  |
| 27 | ( <i>t</i> -BuB) <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> (SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )  |    |  |
| 28 | ( <i>t</i> -Bu) <sub>2</sub> (B <sub>2</sub> C <sub>2</sub> )(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  |    |  |



- |    |   |     |  |
|----|---|-----|--|
| 53 | $(^{\text{Me}}\text{CAAC})_2\text{Si}$  | 86  | $(^{\text{Cy}}\text{CAAC})_2\text{B}_2\text{Br}_4$   |
| 54 | $(^{\text{Me}}\text{CAAC})_2\text{Ge}$  | 87  | 1,4- $(^{\text{Cy}}\text{CAAC})_2\text{DBB}$   |
| 55 | $\text{B}_2\text{Br}_4$   | 88  | $\text{Li}_2[1,4-(^{\text{Cy}}\text{CAAC})_2\text{DBB}]$   |
| 56 | $(^{\text{Me}}\text{CAAC})_2\text{B}_2$   | 89  | $\text{Na}_2[1,4-(^{\text{Cy}}\text{CAAC})_2\text{DBB}]$   |
| 57 | $(\text{IDip})_2\text{B}_2$   | 90  | $\text{K}[1,4-(^{\text{Cy}}\text{CAAC})_2\text{DBB}]$  |
| 58 | $(\text{IDep})_2\text{B}_2$   | 91  | $\text{Li}_2[1,4-(^{\text{Me}}\text{CAAC})_2\text{DBB}]$   |
| 59 | $(\text{IDep})_2\text{B}_2(\text{C}_2\text{H}_2)_2$                                     | 92  | 9.10- $(^{\text{Me}}\text{CAAC})_2(\text{Br})_2\text{DBA}$                                       |
| 60 | 1,4- $(^{\text{Me}}\text{CAAC})_2\text{DBB}$  | 93  | 9.10- $(^{\text{Cy}}\text{CAAC})_2(\text{Br})_2\text{DBA}$                                       |
| 61 | 9.10- $(\text{F})_2\text{DBA}$  | 94  | $[1,2-(^{\text{Me}}\text{CAAC})\text{B}(\text{Br})_2(\text{C}_6\text{H}_4)-\mu\text{-Br}]$<br>Br |
| 62 | 9.10- $(\text{Cl})_2\text{DBA}$   | 95  | $\text{B}_2\text{Cl}_4$  |
| 63 | 9.10- $(\text{Br})_2\text{DBA}$   | 96  | 2,3- $(\text{BCl}_2)_2$ -2-buten   |
| 64 | 9.10- $(\text{I})_2\text{DBA}$  | 97  | 2,3- $(\text{BCl}_2)(^{\text{Me}}\text{CAACBCl}_2)$ -2-buten                                     |
| 65 | $o\text{-(SiMe}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4)$   | 98  | $[9,10-(^{\text{Me}}\text{CAAC})_2\text{DBA}]\text{Br}$  |
| 66 | $o\text{-(BF}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4)$   | 99  | $[9,10-(^{\text{Cy}}\text{CAAC})_2\text{DBA}]\text{Br}$  |
| 67 | $o\text{-(BCl}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4)$  | 100 | $[9,10-(\text{IDip})_2\text{DBA}]\text{Br}$  |
| 68 | $o\text{-(BBr}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4)$  | 101 | 9,10- $(\text{Me})_2\text{DBA}$  |
| 69 | $o\text{-(BI}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4)$   | 102 | $[9,10-(\text{Me})_2\text{DBA}][\text{K}(18\text{-Krone-6})]$                                    |
| 70 | $\text{Li}_2[9,10-(\text{H})_2\text{DBA}]$  | 103 | 9,10- $(^{\text{Me}}\text{CAAC})_2\text{DBA}$  |
| 71 | 9,10- $(\text{H})_2\text{DBA}$  | 104 | 9,10- $(^{\text{Cy}}\text{CAAC})_2\text{DBA}$  |
| 72 | $\text{Li}_2[9,10-(\text{OC}(\text{Tol})_2)-(\text{H})_2\text{DBA}]$                    | 105 | $(^{\text{Me}}\text{CAAC})\text{B}(\text{Dur})\text{Cl}$   |
| 73 | $\text{Li}_2[9,10-(\text{H})_4\text{DBA}]$  | 106 | $(\text{IDip})\text{BH}_2$   |
| 74 | 9,10- $(\text{IDip})_2\text{DBA}$   | 107 | $(^{\text{Me}}\text{CAAC})\text{BCl}_2$  |
| 75 | 9,10- $(\text{IDip})_2(\text{Br})_2\text{DBA}$  | 108 | $(\text{An})_2(\text{Br})_2\text{B}_2$   |
| 76 | $[m\text{-(Mes}_2\text{B})_2(\text{C}_6\text{H}_4)]^{2-}$                               | 109 | $(\text{PhN}_3)\text{B}_2(\text{An})_2\text{Br}_2$   |
| 77 | $[3,3'(\text{Mes}_2\text{B})_2\text{-}2,2',4,4',6,6'\text{-Me}_6\text{-diphenyl}]^{2-}$ | 110 | $\text{Li}_2[9,10-(^{\text{Me}}\text{CAACH})_2\text{DBA}]$                                       |
| 78 | $(\text{CAAC})_2(\text{B}_2\text{C}_2(\text{Me})\text{H})$                              | 111 | $\text{Ph}_5(\text{BC}_4)$   |
| 79 | 2,3- $(^{\text{Me}}\text{CAAC}_2\text{B}_2(\text{Cl})_2)(\text{C}_4\text{H}_6)$         | 112 | $\text{K}_2[\text{Ph}_5(\text{BC}_4)]$   |
| 80 | 2,3- $((^{\text{Me}}\text{CAAC})_2\text{B}_2(\text{Cl})_2)(\text{C}_6\text{H}_{10})$    | 113 | Spiro-DBA  |
| 81 | $(^{\text{Me}}\text{CAAC})_2\text{B}_2(\text{SBu})_2$                                   | 114 | $[9-(^{\text{Et}}\text{CAAC})\text{Borafluoren}][\text{SbF}_6]$                                  |
| 82 | $(^{\text{Me}}\text{CAAC})_2\text{B}_2(\text{SPh})_2$                                   | 115 | $[(^{\text{Et}}\text{CAAC})\text{Dibenzoborepin}][\text{SbF}_6]$                                 |
| 83 | $(^{\text{Me}}\text{CAAC})_2\text{B}_2(\text{SePh})_2$                                  | 116 | Biphenanthrenyliden  |
| 84 | $B,B\text{-(}^{\text{Me}}\text{CAAC})_2(\text{B}_2\text{C}_2\text{H}_2)$                | 117 | Biphenanthrenylidendiradikal   |
| 85 | $(^{\text{Cy}}\text{CAAC})_2\text{B}_2$   | 118 | Biphenanthrenylidenzwitterion  |

- |   |  |
|---|--|
| <p>119 (IDip)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(S)<sub>5</sub></p> <p>120 (IDip)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(Se)<sub>5</sub></p> <p>121 (IDip)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(SPh)<sub>2</sub></p> <p>122 (IDip)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(SePh)<sub>2</sub></p> <p>123 Li<sub>2</sub>[9,10-(Me)<sub>2</sub>DBA]</p> <p>124 Li<sub>2</sub>[9,10-(<i>O</i><i>t</i>-Bu)<sub>2</sub>(Me)<sub>2</sub>DBA]</p> <p>125 Li[9,10-(SMe)(Me)<sub>2</sub>DBA]</p> <p>126 Li[9-(S(<i>p</i>-Tol))-9,10-(Me)<sub>2</sub>DBA]</p> <p>127 Li[9-(SePh)-9,10-(Me)<sub>2</sub>DBA]</p> <p>128 (<sup>Me</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBA(S<sub>3</sub>)</p> <p>129 Li<sub>2</sub>[9-(C<sub>2</sub><i>t</i>-Bu)-9,10-(H)<sub>2</sub>DBA]</p> <p>130 9,10-(O<sub>2</sub>)(IDip)<sub>2</sub>DBA</p> <p>131 9,10-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(IDip)<sub>2</sub>DBA</p> <p>132 9,10-(CO<sub>2</sub>)(IDip)<sub>2</sub>DBA</p> <p>133 N,N-(<i>i</i>-Pr)<sub>2</sub>-B-(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-B,N-(CO)-<br/>Borimidinat</p> <p>134 N,N-(<i>t</i>-Bu)<sub>2</sub>-B-(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-B,N-(CO)-<br/>Borimidinat</p> <p>135 (<i>t</i>-Bu)C(Ni-Pr<sub>2</sub>)(CO)</p> <p>136 (<i>t</i>-Bu)C(N<i>t</i>-Bu<sub>2</sub>)(CO)</p> <p>137 (<sup>Menthyl</sup>CAAC)(CO)</p> <p>138 <i>B,B</i>-(IDip)<sub>2</sub>Bisboralacton</p> <p>139 (<sup>Me</sup>CAAC)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub></p> <p>140 (<sup>Cy</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBA(CO)</p> <p>141 (IDip)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(CO)</p> <p>142 [(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub>]</p> <p>143 [(MeCN)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub>]</p> <p>144 [η<sup>6</sup>-(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>BPy)Cr(CO)<sub>3</sub>]</p> <p>145 [η<sup>6</sup>-(C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>BPy)Cr(CO)<sub>3</sub>]</p> <p>146 [η<sup>6</sup>-(1,4-(<sup>Me</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBB)Cr(CO)<sub>3</sub>]</p> <p>147 [η<sup>6</sup>-(1,4-(<sup>Me</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBB)Mo(CO)<sub>3</sub>]</p> <p>148 [η<sup>6</sup>-(1,4-(<sup>Me</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBB)W(CO)<sub>3</sub>]</p> <p>149 [η<sup>6</sup>-(9,10-(<sup>Cy</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBA)Cr(CO)<sub>3</sub>]</p> <p>150 [(<i>o</i>-((<i>i</i>-Pr)<sub>2</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>))<sub>2</sub>-9,10-DBA)Cu]<br/>[PF<sub>6</sub>]</p> | <p>151 [(<i>o</i>-(<i>i</i>-Pr)<sub>2</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>))<sub>2</sub>-9,10-DBA)Cu]<br/>[BAr<sub>4</sub><sup>F</sup>]</p> <p>152 [(<i>o</i>-(<i>i</i>-Pr)<sub>2</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>))<sub>2</sub>-9,10-DBA)Ag]<br/>[BAr<sub>4</sub><sup>F</sup>]</p> <p>153 [(<i>o</i>-(<i>i</i>-Pr)<sub>2</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>))<sub>2</sub>-9,10-DBA)Au]<br/>[BAr<sub>4</sub><sup>F</sup>]</p> |
|---|--|

## 2 Daten zur Kristallstrukturanalyse

Verbindung	87	88	89
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C <sub>50</sub> H <sub>74</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>58</sub> H <sub>90</sub> B <sub>2</sub> Li <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>66</sub> H <sub>106</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
M [g/mol]	724.73	882.81	1059.12
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung $\lambda$ [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
Abmessungen der Einheitszelle			
$a$ [Å]	17.939(10)	9.831(11)	11.4892(3)
$b$ [Å]	14.637(8)	10.886(8)	18.1178(4)
$c$ [Å]	18.046(10)	13.648(11)	14.8786(3)
$\alpha$ [°]	90	106.535(15)	90
$\beta$ [°]	112.967(18)	101.355(6)	97.1510(10)
$\gamma$ [°]	90	101.588(8)	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	4363(4)	1320(2)	3073.02(12)
Z	4	1	2
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.103	1.110	1.145
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.062	0.064	0.081
F(000)	1592	484	1160
Beugungsbereich	1.859 bis 26.022°	1.617 bis 26.021°	2.389 bis 26.021°
Gemessene Reflexe	66165	22614	33780
Unabhängige Reflexe	8589	5154	6024
Minimale / maximale Transmission	0.6796 / 0.7454	0.4989 / 0.7460	0.7097/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / Parameter / Einschränkungen	8589 / 499 / 0	5154 / 304 / 0	6024 / 399 / 84
GOF von $F^2$	0.983	1.027	1.099
Finale R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0541, wR <sup>2</sup> = 0.1236	R <sub>1</sub> = 0.0421, wR <sup>2</sup> = 0.1035	R <sub>1</sub> = 0.0484, wR <sup>2</sup> = 0.1084
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.1055, wR <sup>2</sup> = 0.1511	R <sub>1</sub> = 0.0555, wR <sup>2</sup> = 0.1118	R <sub>1</sub> = 0.0538, wR <sup>2</sup> = 0.1115
Maximale / minimale Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.293 / -0.241	0.324 / -0.214	0.335 / -0.436

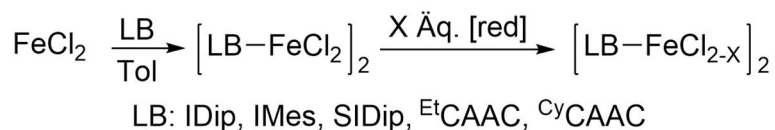
Verbindung	94	99	103
CCDC-Nummer	-	2006615	2006616
Empirische Formel	C <sub>46</sub> H <sub>66</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>5</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>68</sub> H <sub>90</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>3</sub> F <sub>2</sub> MgN <sub>2</sub> O	C <sub>111</sub> H <sub>148</sub> B <sub>4</sub> N <sub>4</sub>
M [g/mol]	1068.17	1275.07	1581.57
Temperatur [K]	100.(2)	100(2)	100(2)
Strahlung $\lambda$ [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	Tetragonal	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>I</i> 4 <sub>1</sub> / <i>a</i>	<i>Pc</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Abmessungen der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	17.6594(8)	16.361(4)	13.546(7)
<i>b</i> [Å]	17.6594(8)	10.871(3)	17.086(10)
<i>c</i> [Å]	29.3477(13)	18.518(5)	23.711(14)
$\alpha$ [°]	90	90	69.589(12)
$\beta$ [°]	90	109.717(12)	77.133(11)
$\gamma$ [°]	90	90	67.339(15)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	9152.2(9)	3100.3(13)	4721(5)
Z	8	2	2
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.550	1.366	1.113
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	4.425	2.012	0.062
F(000)	4328	1330	1724
Beugungsbereich	2.31 bis 26.02	2.293 bis 26.021°	2.337 bis 25.023°
Gemessene Reflexe	163706	56204	53736
Unabhängige Reflexe	4512	12065	16588
Minimale / maximale Transmission	0.56/ 0.66	0.4256/0.5411	0.6662/0.7452
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	4512 / 261 / 0	12065 / 796 / 350	16588 / 1106 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.090	1.023	0.986
Finale R-Werte [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0551, wR <sup>2</sup> = 0.1616	R <sub>1</sub> = 0.0261, wR <sup>2</sup> = 0.0543	R <sub>1</sub> = 0.0866, wR <sup>2</sup> = 0.1853
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0636, wR <sup>2</sup> = 0.1691	R <sub>1</sub> = 0.0316, wR <sup>2</sup> = 0.0560	R <sub>1</sub> = 0.2200, wR <sup>2</sup> = 0.2586
Maximale / minimale Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.865 / -1.907	0.411 / -0.370	0.394 / -0.315

Verbindung	104	110	113
CCDC-Nummer	2006614	-	-
Empirische Formel	C <sub>58</sub> H <sub>78</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>72</sub> H <sub>100</sub> B <sub>2</sub> Li <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>111</sub> H <sub>148</sub> B <sub>4</sub> N <sub>4</sub>
M [g/mol]	824.84	1061.03	1581.57
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung $\lambda$ [Å]	CuK $\alpha$ 1.54184	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Triclinic	Monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1$
Abmessungen der Einheitszelle			
$a$ [Å]	9.7542(2)	10.1720(6)	13.546(7)
$b$ [Å]	12.6657(2)	12.4465(7)	17.086(10)
$c$ [Å]	22.2196(4)	14.3900(9)	23.711(14)
$\alpha$ [°]	100.352(2)	111.166(2)	69.589(12)
$\beta$ [°]	97.137(2)	109.489(2)	77.133(11)
$\gamma$ [°]	99.894(2)	90.013(2)	67.339(15)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2625.95(9)	1586.44(17)	4721(5)
Z	2	1	2
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.043	1.111	1.113
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.434	0.064	0.062
F(000)	900	578	1724
Beugungsbereich	3.6550 bis 77.2290	2.144 bis 26.022°	2.45 bis 24.79°
Gemessene Reflexe	65540	33265	53736
Unabhängige Reflexe	11044	6131	6831
Minimale / maximale Transmission	0.79534/1.0000	0.6025/0.7454	0.6662/0.7452
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / Parameter / Einschränkungen	11044 / 603 / 0	6131 / 369 / 0	16588 / 1106 / 0
GOF von $F^2$	1.056	1.021	0.986
Finale R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0534, wR <sup>2</sup> = 0.1415	R <sub>1</sub> = 0.0599, wR <sup>2</sup> = 0.1437	R <sub>1</sub> = 0.0866, wR <sup>2</sup> = 0.1853
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0628, wR <sup>2</sup> = 0.1479	R <sub>1</sub> = 0.1011, wR <sup>2</sup> = 0.1695	R <sub>1</sub> = 0.2200, wR <sup>2</sup> = 0.2586
Maximale / minimale Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.299 / -0.262	0.240 / -0.263	0.394 / -0.315

Verbindung	128	140	149
CCDC-Nummer	2006612	2006613	-
Empirische Formel	C <sub>70</sub> H <sub>88</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	C <sub>84</sub> H <sub>101</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	C <sub>73</sub> H <sub>102</sub> B <sub>2</sub> CrN <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
M [g/mol]	1075.22	1176.28	1177.18
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung $\lambda$ [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Abmessungen der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	11.074(7)	12.509(9)	15.209(4)
<i>b</i> [Å]	17.780(11)	35.90(2)	19.442(6)
<i>c</i> [Å]	16.058(11)	16.214(8)	22.067(5)
$\alpha$ [°]	90	90	90
$\beta$ [°]	108.13(4)	111.65(2)	106.000(10)
$\gamma$ [°]	90	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3005(3)	6767(7)	6272(3)
Z	2	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.188	1.155	1.247
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.167	0.066	0.238
F(000)	1160	2548	2544
Beugungsbereich	1.334 bis 26.022°	1.134 bis 26.021°	2.291 bis 26.021°
Gemessene Reflexe	29422	80109	293817
Unabhängige Reflexe	11127	13329	12353
Minimale / maximale Transmission	0.5977/0.7456	0.5453/0.7457	0.6099/0.7456
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / Parameter / Einschränkungen	11127 / 620 / 1	13329 / 1102 / 1413	12353 / 880 / 582
GOF von $F^2$	1.035	1.074	1.056
Finale R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0643, wR <sup>2</sup> = 0.1449	R <sub>1</sub> = 0.0626, wR <sup>2</sup> = 0.1436	R <sub>1</sub> = 0.0457, wR <sup>2</sup> = 0.1157
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0880, wR <sup>2</sup> = 0.1605	R <sub>1</sub> = 0.0848, wR <sup>2</sup> = 0.1565	R <sub>1</sub> = 0.0544, wR <sup>2</sup> = 0.1239
Maximale / minimale Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.023 / -0.456	0.423 / -0.338	0.680 / -0.562

### 3 Weitere Themengebiete

#### 3.1 Versuche zur Darstellung eines Eisen(1)- bzw. Eisen(0)-Dimers



Schema 61: Geplante Umsetzung zum Eisen(0)dimer.

Tabelle 15: Durchgeführte Versuche zur Wahl des Reduktionsmittels zur Darstellung eines Eisen(0)- bzw. Eisen(1)-Dimers. i. d. K.: in der Kälte, LB: Lewis-Base, FS: Feststoff, RT: Raumtemperatur, GB: Glovebox, KS: Kühlschrank

<i>LB</i>	<i>Reduktionsmittel</i>	<i>Äquivalente X</i>	<i>Bedingungen   Beobachtungen</i>
IDip	KC <sub>8</sub>	2	-78 °C, Tol   dunkler FS nach Erwärmen auf RT
IMes	KC <sub>8</sub>	2	-78 °C, Tol   dunkler FS nach Erwärmen auf RT
SIDip	KC <sub>8</sub>	2	-78 °C, Tol   dunkler FS nach Erwärmen auf RT
<sup>Et</sup> CAAC	KC <sub>8</sub>	2	-78 °C, Tol   dunkler FS nach Erwärmen auf RT
<sup>Et</sup> CAAC	KC <sub>8</sub>	2	-78 °C, THF   dunkler FS nach Erwärmen auf RT
<sup>Et</sup> CAAC	Li	2	-78 °C, Tol   dunkler FS nach Erwärmen auf RT
<sup>Et</sup> CAAC	Li	2	-78 °C, THF   dunkler FS nach Erwärmen auf RT
<sup>Et</sup> CAAC	Na <sub>0.3</sub> Hg	2	0 °C, Tol   dunkler FS nach Erwärmen auf RT
<sup>Et</sup> CAAC	Na <sub>0.3</sub> Hg	2	-78 °C, THF   dunkler FS nach Erwärmen auf RT
<sup>Et</sup> CAAC	Cp* <sub>2</sub> Fe	2	-78 °C, THF   dunkler FS nach Erwärmen auf RT
<sup>Et</sup> CAAC	Cp <sub>2</sub> Co	2	-78 °C, THF   dunkler FS nach Erwärmen auf RT

ANHANG

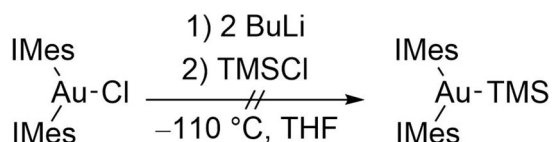
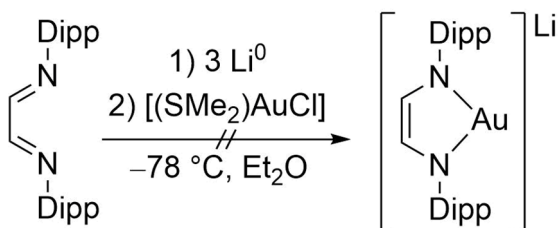
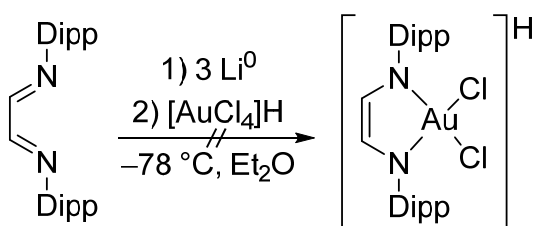
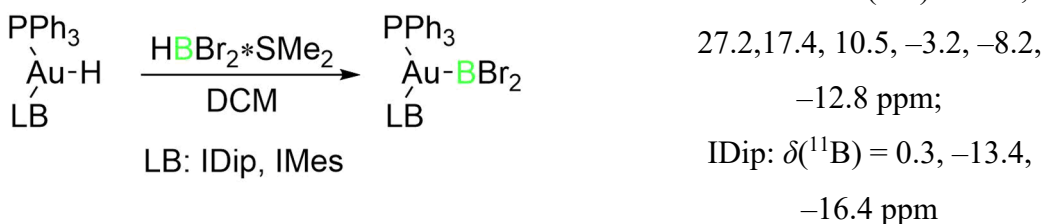
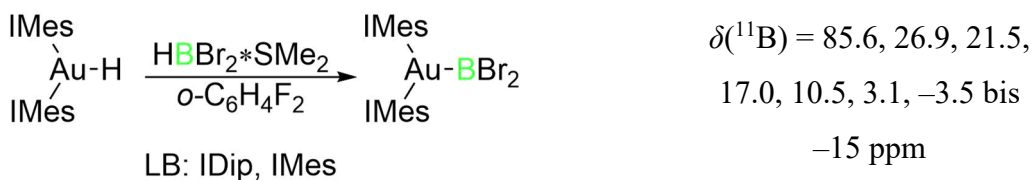
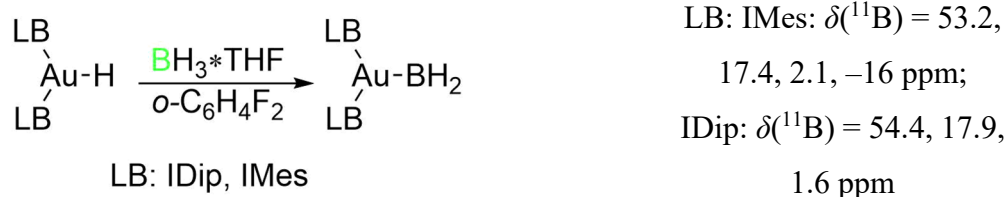
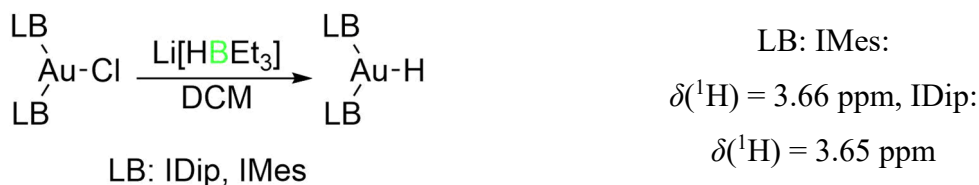
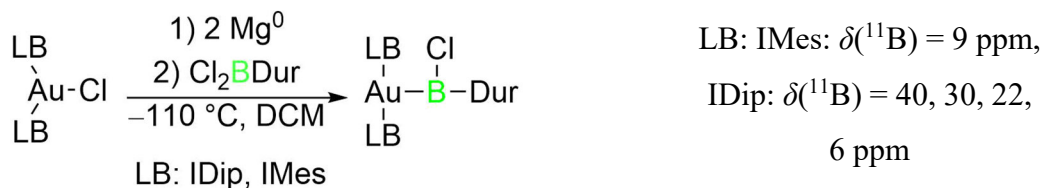
<i>LB</i>	<i>Reduktionsmittel</i>	<i>Äquivalente X</i>	<i>Bedingungen   Beobachtungen</i>
<sup>Et</sup> CAAC	NaNaph	2	–78 °C, THF   i.d.K. rot (reproduzierbar), dunkler FS nach Erwärmen auf RT
<sup>Et</sup> CAAC	NaNaph	2	–78 °C, THF   i.d.K. rot, THF bei 0 °C abziehen, in Tol Ausfrieren, dunkler FS in GB-KS
<sup>Et</sup> CAAC	NaNaph	4	–78 °C, THF   i.d.K. rot (reproduzierbar), bei –30 °C nicht lagerbar, dunkler FS
<sup>Et</sup> CAAC	NaNaph	8	–78 °C, THF   i.d.K. rot, dunkler FS nach Erwärmen auf RT
<sup>Et</sup> CAAC	KC <sub>8</sub>	4	–78 °C, THF   i.d.K. lila (reproduzierbar), dunkler FS nach Filtern (reproduzierbar)
<sup>Et</sup> CAAC	K <sub>0.3</sub> Hg	4	0 °C, THF   dunkler FS nach Erwärmen auf RT
<sup>Et</sup> CAAC	K <sub>0.3</sub> Hg	4	–78 °C, THF   i.d.K. rot (reproduzierbar), dunkler FS nach Erwärmen auf RT
<sup>Et</sup> CAAC	K <sub>0.3</sub> Hg	4	–78 °C, THF   i.d.K. rot (reproduzierbar), diverse Aufarbeitungen i. d. K. (–30°C bis 0 °C), inklusive Solvent entfernen, dunkler FS

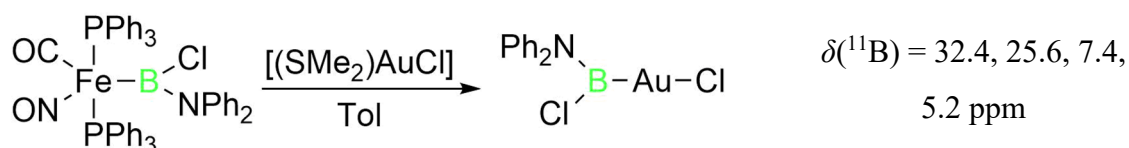
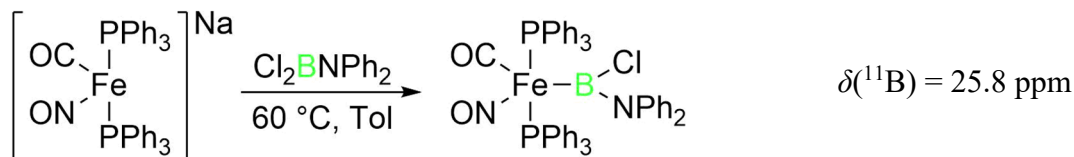
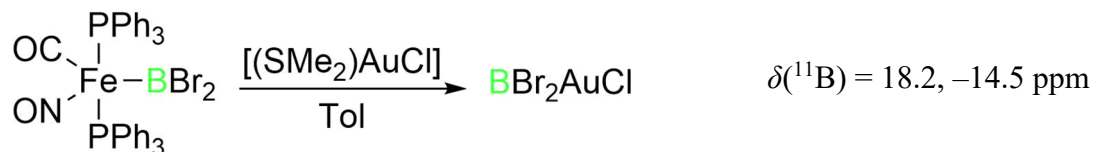
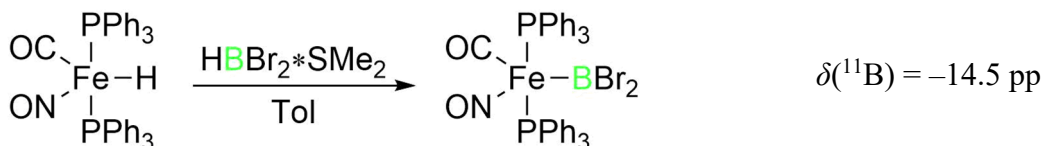
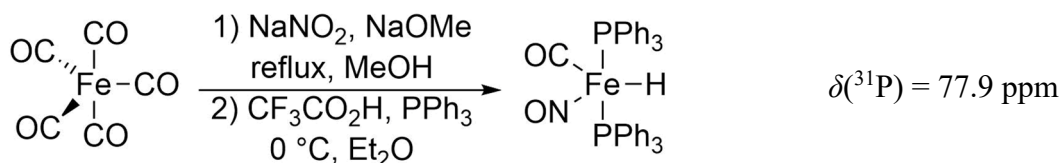
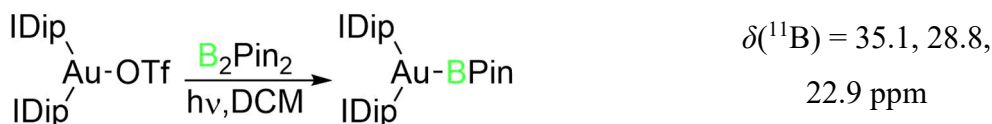
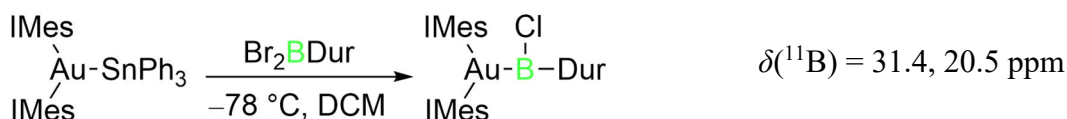
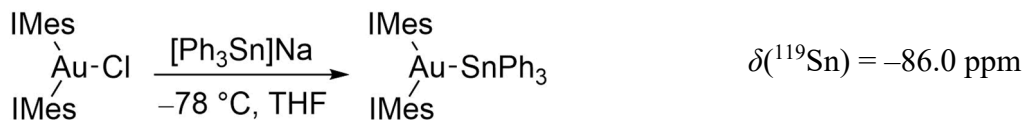
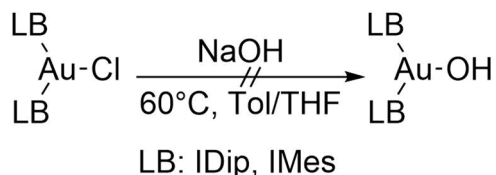


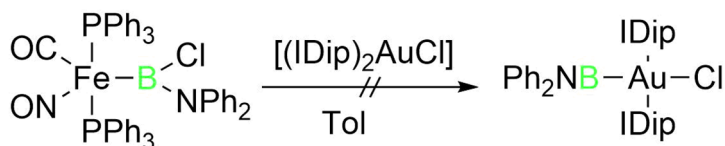
### 3.2 Versuche zur Darstellung von Gold-Bor-Verbindungen

Tabelle 16: Durchgeführte Umsetzungen zur Darstellung von Gold-Bor-Verbindungen.

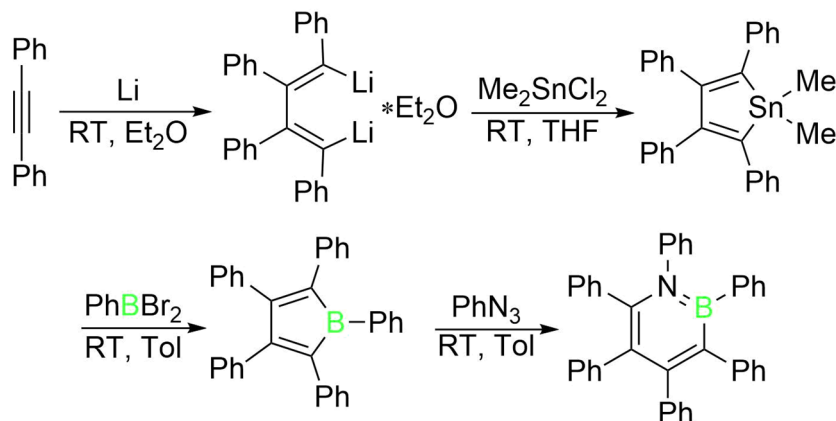
Durchgeführte Umsetzung	Beobachtungen
$\text{Me}_2\text{S}-\text{Au}-\text{Cl} \xrightarrow[\text{THF}]{2 \text{ LB}} \begin{array}{c} \text{LB} \\   \\ \text{Au}-\text{Cl} \\   \\ \text{LB} \end{array}$ <p>LB: PPh<sub>3</sub>, IDip, IMes</p>	$\delta(^{31}\text{P})$ : 28.4 ppm
$\text{Me}_2\text{S}-\text{Au}-\text{Cl} \xrightarrow[\text{DCM}]{\begin{array}{l} 1) 2 \text{ PPh}_3 \\ 2) \text{ LB} \end{array}} \begin{array}{c} \text{PPh}_3 \\   \\ \text{Au}-\text{Cl} \\   \\ \text{LB} \end{array}$ <p>LB: IDip, IMes</p>	LB: IMes: $\delta(^{31}\text{P})$ : 4.8 ppm; IDip: $\delta(^{31}\text{P})$ : 39.9, 10.6 ppm
$\begin{array}{c} \text{LB} \\   \\ \text{Au}-\text{Cl} \\   \\ \text{LB} \end{array} \xrightarrow[-110^\circ\text{C, DCM}]{\text{GaCl}_3} \left[ \begin{array}{c} \text{LB} \\   \\ \text{Au} \\   \\ \text{LB} \end{array} \right] [\text{GaCl}_4]$ <p>LB: IDip, IMes</p>	Struktur im Festkörper
$\left[ \begin{array}{c} \text{LB} \\   \\ \text{Au} \\   \\ \text{LB} \end{array} \right] [\text{GaCl}_4] \xrightarrow[-110^\circ\text{C, DCM}]{\text{Cl}_2\text{BDur}} \left[ \begin{array}{c} \text{LB} \quad \text{Cl} \\   \quad   \\ \text{Cl}-\text{Au}-\text{B}-\text{Dur} \\   \\ \text{LB} \end{array} \right] [\text{GaCl}_4]$ <p>LB: IDip, IMes</p>	$\delta(^{11}\text{B})$ : kein Signal
$\begin{array}{c} \text{LB} \\   \\ \text{Au}-\text{Cl} \\   \\ \text{LB} \end{array} \xrightarrow[-110^\circ\text{C, DCM}]{\begin{array}{l} 1) 2 \text{ Li}^0 \\ 2) \text{ Cl}_2\text{BDur} \end{array}} \begin{array}{c} \text{LB} \quad \text{Cl} \\   \quad   \\ \text{Au}-\text{B}-\text{Dur} \\   \\ \text{LB} \end{array}$ <p>LB: IDip, IMes</p>	LB: IMes: $\delta(^{11}\text{B}) = 6.3$ ; LB: IDip: $\delta(^{11}\text{B}) = 6.6$ ppm
$\begin{array}{c} \text{IMes} \\   \\ \text{Au}-\text{Cl} \\   \\ \text{IMes} \end{array} \xrightarrow[-110^\circ\text{C}]{\begin{array}{l} 1) 2 \text{ Li}^0 \\ 2) \text{ Cl}_2\text{BDur} \end{array}} \begin{array}{c} \text{IMes} \quad \text{Cl} \\   \quad   \\ \text{Au}-\text{B}-\text{NPh}_2 \\   \\ \text{IMes} \end{array}$	Reaktion in DCM: $\delta(^{11}\text{B}) = 6.3$ ppm, in THF: $\delta(^{11}\text{B}) = 30$ ppm
$\begin{array}{c} \text{LB} \\   \\ \text{Au}-\text{Cl} \\   \\ \text{LB} \end{array} \xrightarrow[-110^\circ\text{C, DCM}]{\begin{array}{l} 1) 2 \text{ NaNaph} \\ 2) \text{ Cl}_2\text{BDur} \end{array}} \begin{array}{c} \text{LB} \quad \text{Cl} \\   \quad   \\ \text{Au}-\text{B}-\text{Dur} \\   \\ \text{LB} \end{array}$ <p>LB: IDip, IMes</p>	LB: IMes: $\delta(^{11}\text{B}) = 63$ ppm, IDip: $\delta(^{11}\text{B}) = 30$ ppm





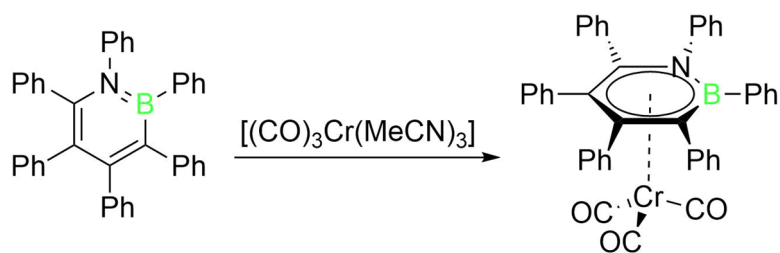


### 3.3 Versuche zur Darstellung von Azaborinin-Übergangsmetallverbindungen



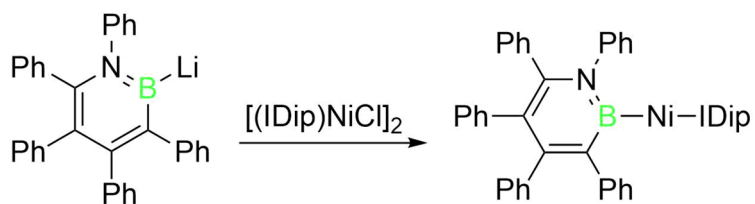
Schema 62: Syntheseübersicht zur Darstellung des Hexaphenyl-1,2-azaborinins ( $\delta(^{11}\text{B}) = 36 \text{ ppm}$ ).

Durchgeführte Umsetzung	Beobachtungen
$  \begin{array}{c}  \text{Ph} \\    \\  \text{C} = \text{C} \\    \quad   \\  \text{Ph} \quad \text{N} - \text{B} \\    \quad   \\  \text{Ph} \quad \text{Ph}  \end{array}  \xrightarrow[130^\circ\text{C, } n\text{-Bu}_2\text{O}]{[\text{Cr}(\text{CO})_6]}  \begin{array}{c}  \text{Ph} \quad \text{Ph} \\    \quad   \\  \text{C} = \text{C} \\    \quad   \\  \text{Ph} \quad \text{N} - \text{B} \\    \quad   \\  \text{Ph} \quad \text{Ph} \\    \\  \text{OC} \quad \text{Cr} \quad \text{CO} \\    \\  \text{OC}  \end{array}  $	72 h, $\delta(^{11}\text{B}) = \text{kein Signal}$
$  \begin{array}{c}  \text{Ph} \\    \\  \text{C} = \text{C} \\    \quad   \\  \text{Ph} \quad \text{N} - \text{B} \\    \quad   \\  \text{Ph} \quad \text{Ph}  \end{array}  \xrightarrow[\text{hv, DME}]{[\text{Cr}(\text{CO})_6]}  \begin{array}{c}  \text{Ph} \quad \text{Ph} \\    \quad   \\  \text{C} = \text{C} \\    \quad   \\  \text{Ph} \quad \text{N} - \text{B} \\    \quad   \\  \text{Ph} \quad \text{Ph} \\    \\  \text{OC} \quad \text{Cr} \quad \text{CO} \\    \\  \text{OC}  \end{array}  $	72 h, $\delta(^{11}\text{B}) = 36 \text{ ppm}$



<i>Bedingungen</i>	<i>Beobachtungen</i>
THF, 0 °C, 18 h RT	$\delta(^{11}\text{B}) = 36 \text{ ppm}$
THF, hv, 30 min, kein Umsatz bei mehr Bestrahlung	$\delta(^{11}\text{B}) 35, 25 \text{ ppm}$
THF, hv, 1.5 h,	$\delta(^{11}\text{B}) 47, 26 \text{ ppm}$
<i>n</i> -Bu <sub>2</sub> O/THF, 100 °C, 18 h	$\delta(^{11}\text{B}) = \text{kein Signal}$
<i>n</i> -Bu <sub>2</sub> O/THF, 100 °C, 3 d	$\delta(^{11}\text{B}) = \text{kein Signal}$
Et <sub>2</sub> O, hv, 18 h,	$\delta(^{11}\text{B}) = 26 \text{ ppm},$ nach Aufarbeitung $\delta(^{11}\text{B}) = 37 \text{ ppm}$
Et <sub>2</sub> O, hv, 15 h, Kaltextraktion (−78 °C, Hex) erfolglos, Sublimation (40 bis 60 °C, 10 <sup>−3</sup> mbar) erfolglos	$\delta(^{11}\text{B}) = 37, 25 \text{ ppm}$
Hexan/THF, RT	$\delta(^{11}\text{B}) = \text{kein Signal}$
<i>n</i> -Bu <sub>2</sub> O/THF, 18 h hv	$\delta(^{11}\text{B}) = \text{kein Signal}$
THF, reflux, 2 d, säulenchromatographische Trennung (Alox I)	Hexan/Et <sub>2</sub> O = 3/1; $\delta(^{11}\text{B}) = \text{kein Signal},$ $\delta(^1\text{H});$ paramagnetische Signale Hexan/Et <sub>2</sub> O = 1/1; $\delta(^{11}\text{B}) = \text{kein Signal}$
<i>n</i> -Bu <sub>2</sub> O/SMe <sub>2</sub> , 60 °C, 18 h	$\delta(^{11}\text{B}) = \text{kein Signal}$
Pyridin, 130 °C, 18 h	$\delta(^{11}\text{B}) = \text{kein Signal}, \delta(^1\text{H}):$ Pyridin
Pyridin, 130 °C, 18 h	$\delta(^{11}\text{B}) = 36 \text{ ppm}$
<i>n</i> -Bu <sub>2</sub> O/Pyridin, 150 °C, 2 d	$\delta(^{11}\text{B}) = 36 \text{ ppm}$
DME, 60 °C, 18 h	$\delta(^{11}\text{B}) = 36 \text{ ppm}$
TMEDA, 80 °C, 72 h	$\delta(^{11}\text{B}) = 36 \text{ ppm}$

Kristallisationsversuche der Umsetzungen ohne <sup>11</sup>B-NMR lieferten entweder keine Informationen oder es wurde das Azaborinin identifiziert.



*Bedingungen*

*Beobachtungen*

THF, RT

$\delta(^{11}\text{B}) = 37$

THF, 60 °C, 18 h

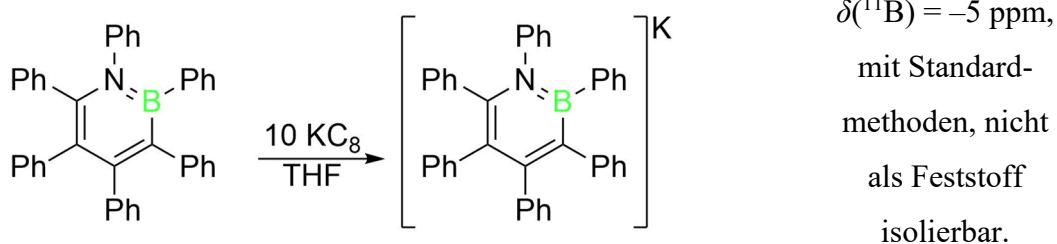
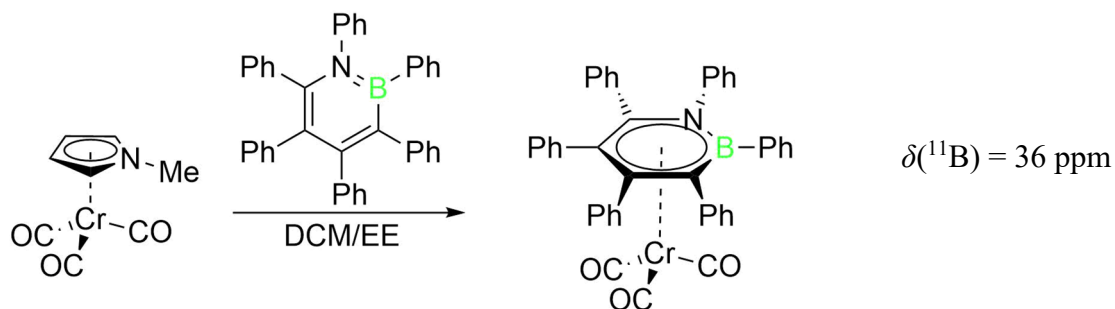
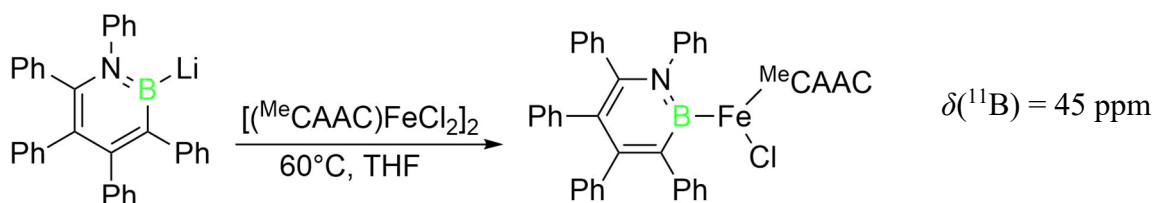
$\delta(^{11}\text{B}) = 37$

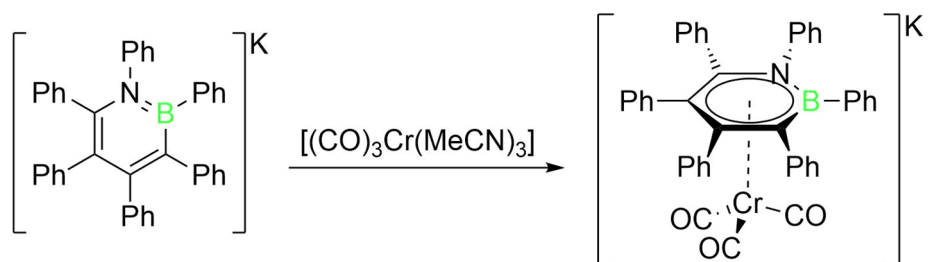
THF/*n*-BuO<sub>2</sub>, 80 °C

$\delta(^{11}\text{B}) = 37$

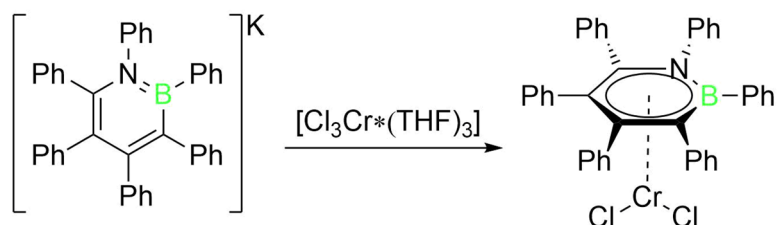
*Durchgeführte Umsetzung*

*Beobachtungen*

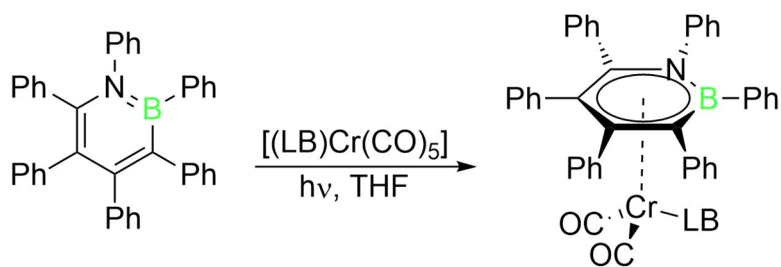




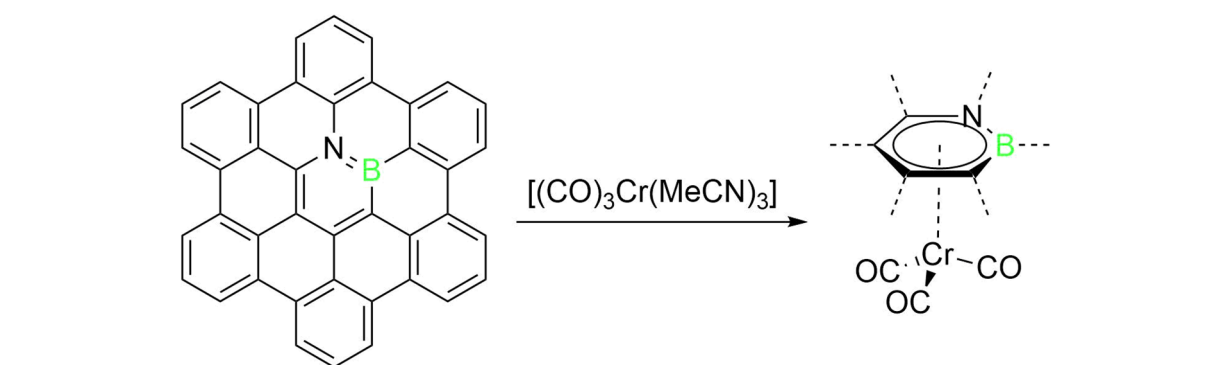
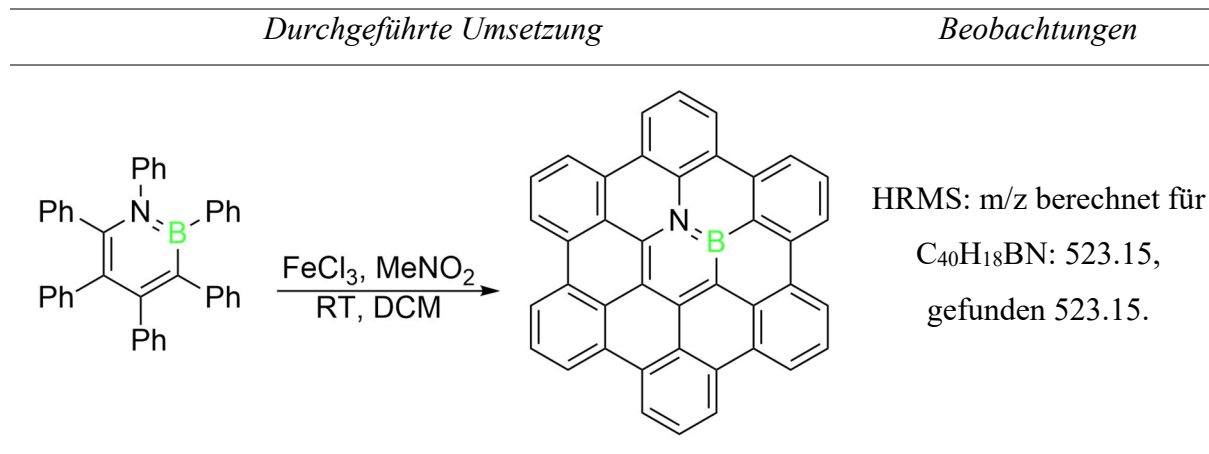
<i>Bedingungen</i>	<i>Beobachtungen</i>
THF, 60 °C, 18 h	$\delta(^{11}\text{B}) = -5$ ppm
Et <sub>2</sub> O, 60 °C, 18 h	$\delta(^{11}\text{B}) =$ kein Signal
DME, RT, 18 h	$\delta(^{11}\text{B}) = 28, -5$ ppm
DME, RT, 72 h	$\delta(^{11}\text{B}) = -5$ ppm



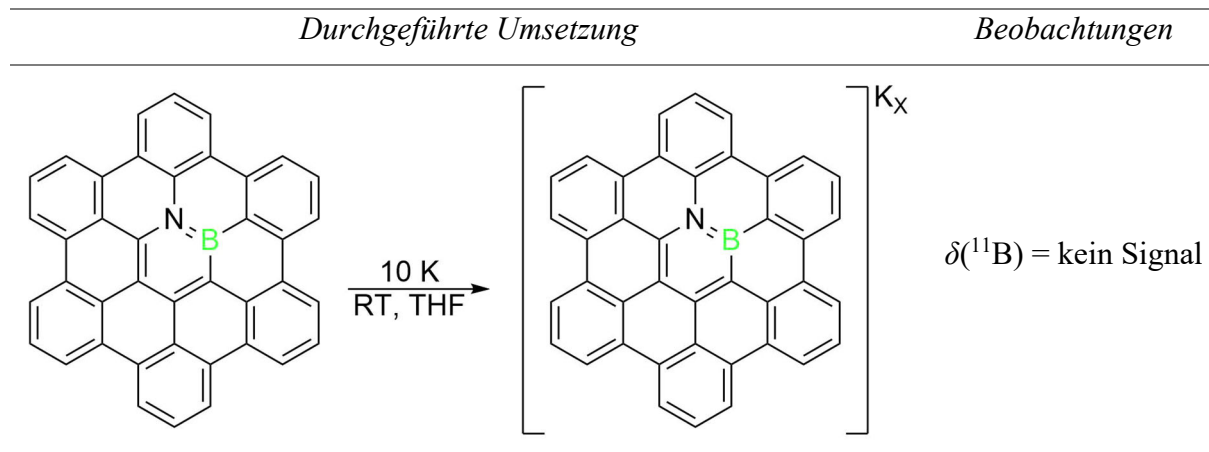
<i>Bedingungen</i>	<i>Beobachtungen</i>
THF, 60 °C, 1 h	$\delta(^{11}\text{B}) = 55$ ppm
DME, RT, 1 h	$\delta(^{11}\text{B}) = 29$ ppm
DME, RT, 1 h	$\delta(^{11}\text{B}) = -2$ ppm



<i>Bedingungen</i>	<i>Beobachtungen</i>
LB: IMes, 1 h	$\delta(^{11}\text{B}) = 45, 36$ ppm
LB: IMes, 18 h	$\delta(^{11}\text{B}) = 36$ ppm
LB: IDip, 1 h	$\delta(^{11}\text{B}) = 48, 37, -0.3$ ppm
LB: <sup>Me</sup> CAAC, 1 h	$\delta(^{11}\text{B}) = 45, 36$ ppm



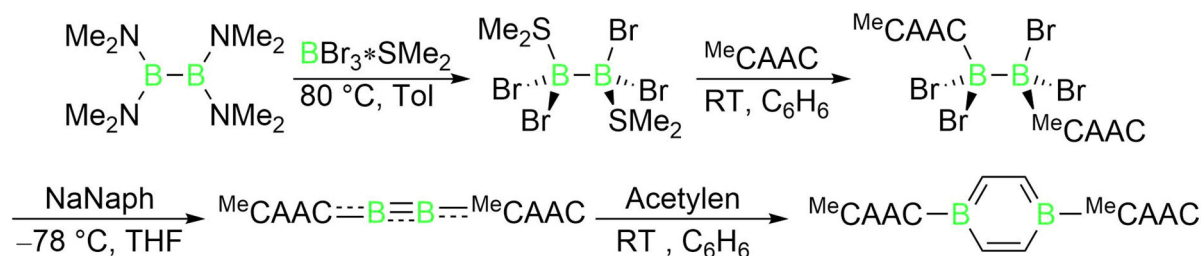
Bedingungen	Beobachtungen
THF, 60 °C, 18 h	$\delta(^{11}B)$ = kein Signal
THF, 80 °C, 18 h	$\delta(^{11}B)$ = kein Signal
THF, hv, 4 h	$\delta(^{11}B)$ = kein Signal



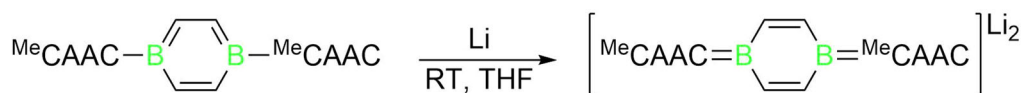
Das Coronenderivat ist sehr schlecht löslich in  $H_2O$ , DCM,  $CCl_4$ , Ethylacetat, Aceton, Pyridin, THF,  $Et_2O$  Benzol und Toluol.



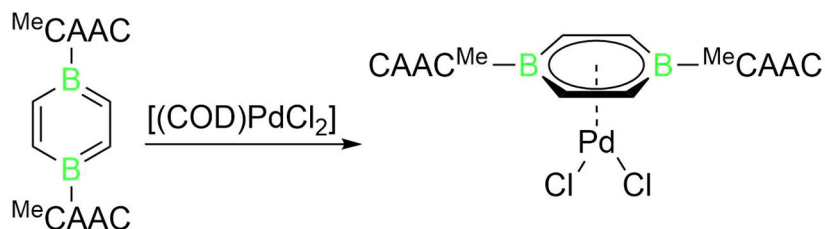
### 3.4 Reaktivitätsstudien am 1,4-(<sup>Me</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBB (60) bzw. Li<sub>2</sub>[1,4-(<sup>Me</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBB] (91) gegenüber Übergangsmetallverbindungen



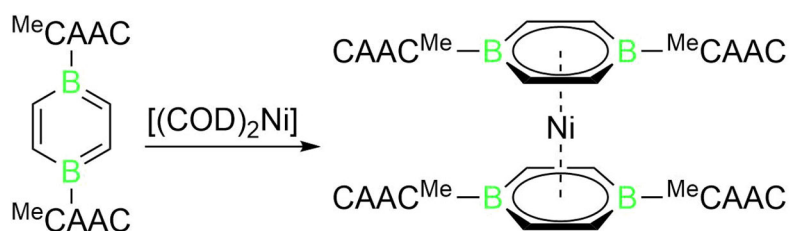
Schema 63: Synthesübersicht zur Darstellung des 1,4-(<sup>Me</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBB ( $\delta(^{11}\text{B}) = 24$  ppm).



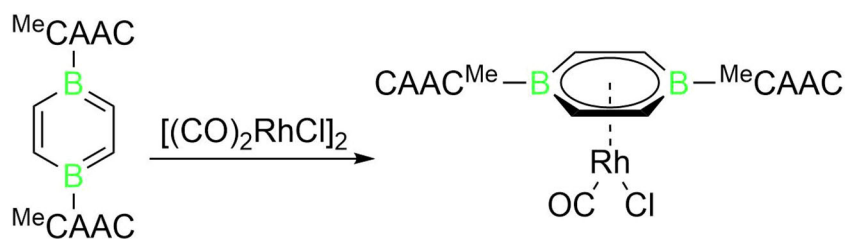
Schema 64: Darstellung von Li<sub>2</sub>[1,4-(<sup>Me</sup>CAAC)<sub>2</sub>DBB] ( $\delta(^{11}\text{B}) = 14$  ppm)



<i>Bedingungen</i>	<i>Beobachtungen</i>
Benzol, RT, 1 h	$\delta(^{11}\text{B}) = 12, 9, 3, -3$ ppm
Benzol, RT, 18 h	$\delta(^{11}\text{B}) = 12, 9, 3$ (nimmt zu), $-3$ ppm
Benzol, 60 °C, 4 h	$\delta(^{11}\text{B}) = 12, 9, 3$ (nimmt zu), $-3$ ppm
Benzol, 60 °C, 72 h	$\delta(^{11}\text{B}) = 12, 9, 3, -3$ ppm (keine Veränderung)

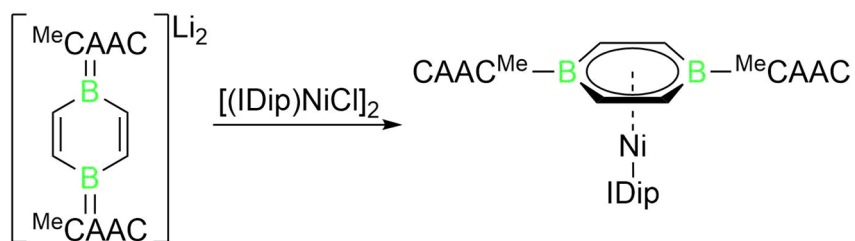
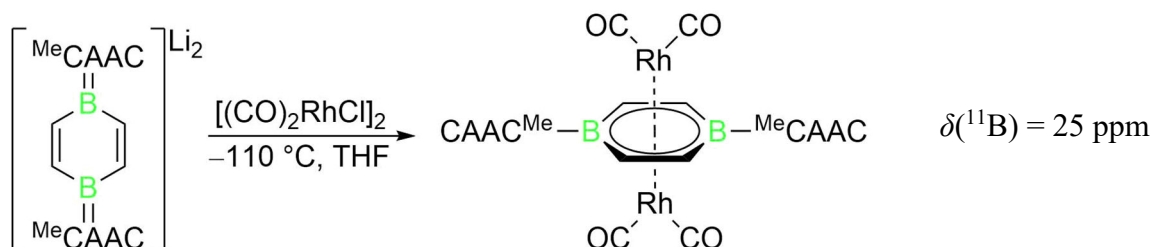
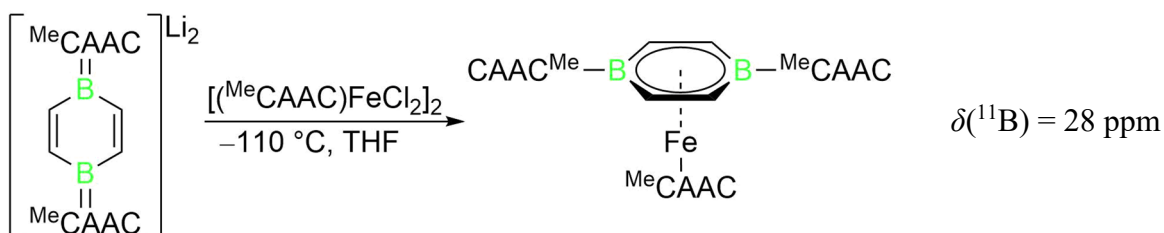


<i>Bedingungen</i>	<i>Beobachtungen</i>
Benzol, RT, 1 h	$\delta(^{11}\text{B}) = 82 \text{ ppm}$
Benzol, 60 °C, 4 h	$\delta(^{11}\text{B}) = 82 \text{ ppm}$
Benzol, 60 °C, 18 h	$\delta(^{11}\text{B}) = 82 \text{ ppm}$
Benzol, 80 °C, 72 h	$\delta(^{11}\text{B}) = 82 \text{ ppm}$
THF, RT, 18 h	$\delta(^{11}\text{B}) = 24, -3, -30 \text{ ppm}$
THF, 60°C, 72 h	$\delta(^{11}\text{B}) = 70, 9, -3, -30 \text{ ppm}$



<i>Bedingungen</i>	<i>Beobachtungen</i>
Hexan, RT, 1 h	$\delta(^{11}\text{B}) = -3 \text{ ppm}$
THF, RT, 1 h	$\delta(^{11}\text{B}) = 12 \text{ ppm}$
MeNO <sub>2</sub> , RT, 1 h	$\delta(^{11}\text{B}) = 31, 28, 19, -3 \text{ ppm}$
MeNO <sub>2</sub> , 60 °C, 18 h	$\delta(^{11}\text{B}) = 31, 28, 19 \text{ (nimmt zu) ppm}$
MeNO <sub>2</sub> , 60 °C, 36 h	$\delta(^{11}\text{B}) = 31, 28, 19 \text{ ppm}$
MeNO <sub>2</sub> , 80 °C, 18 h	$\delta(^{11}\text{B}) = 31, 28, 19 \text{ ppm}$
MeNO <sub>2</sub> , 80 °C, 72 h	$\delta(^{11}\text{B}) = 31, 28, 19 \text{ ppm}$

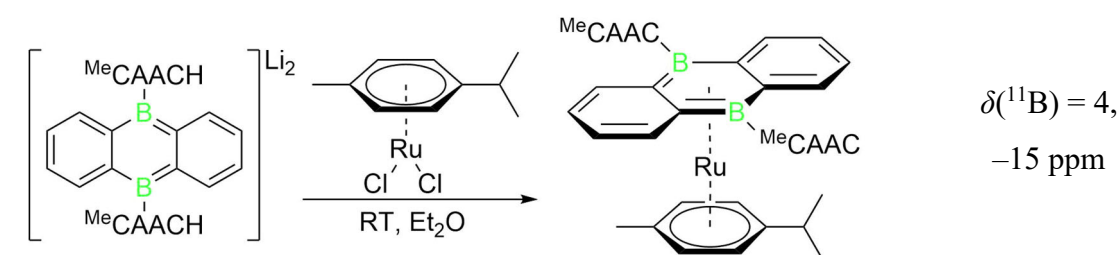
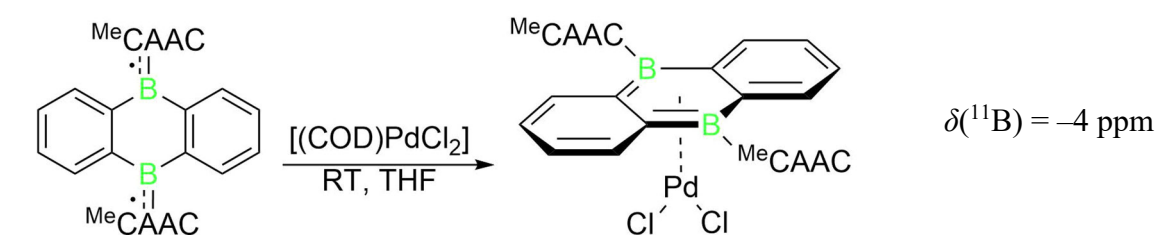
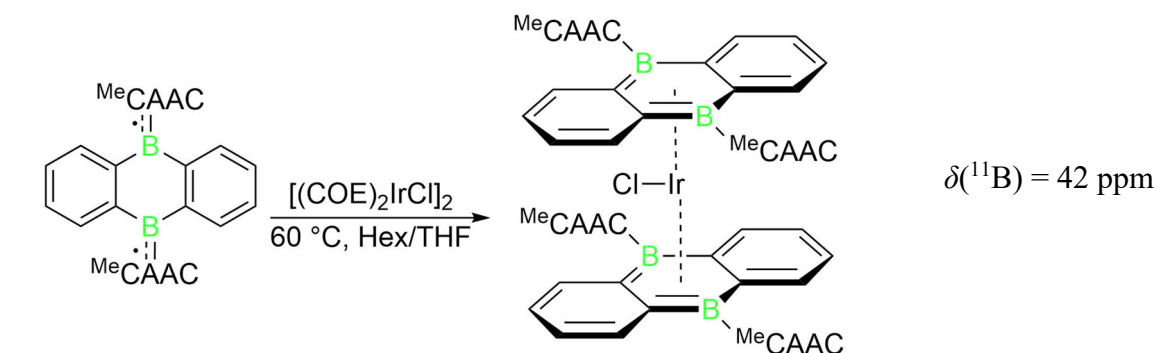
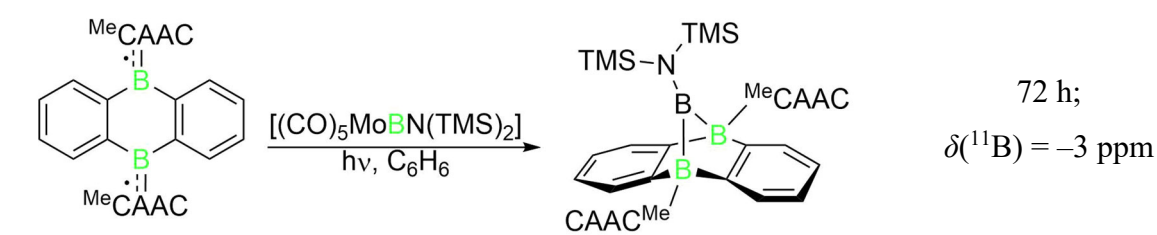
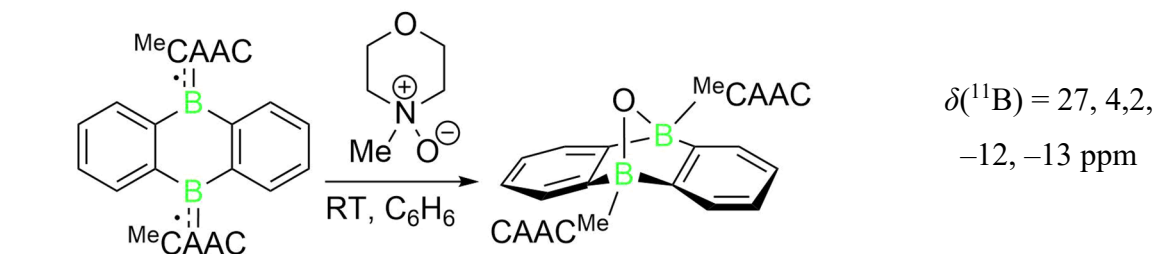
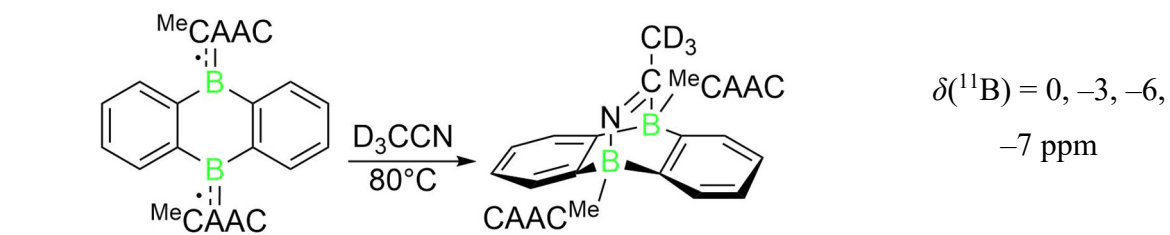
<i>Durchgeführte Umsetzung</i>		<i>Beobachtungen</i>
		$\delta(^{11}\text{B}) = \text{kein Signal}$
		$\delta(^{11}\text{B}) = -3, -50 \text{ ppm}$
		$\delta(^{11}\text{B}) = -3, -6 \text{ ppm}$
		$\delta(^{11}\text{B}) = \text{keine Signale}$
<i>Bedingungen</i>	<i>Beobachtungen</i>	
THF, RT, 1 h	$\delta(^{11}\text{B}) = 25 \text{ ppm}$	
THF, 60 °C, 18 h	$\delta(^{11}\text{B}) = 25 \text{ ppm}$	
THF, 80 °C, 18 h	$\delta(^{11}\text{B}) = 25, -3 \text{ ppm}$	
THF, hv, 2 h	$\delta(^{11}\text{B}) = 25 \text{ ppm}$	

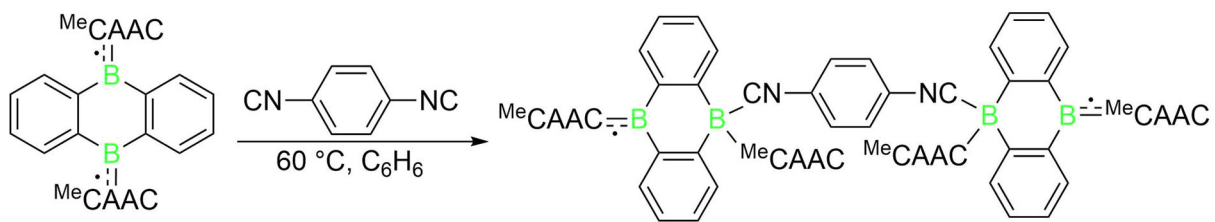


<i>Bedingungen</i>	<i>Beobachtungen</i>
THF, $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 h	$\delta(^{11}\text{B}) = 14\text{ ppm}$
THF, RT, 1 h	$\delta(^{11}\text{B}) = 14\text{ ppm}$
THF, $80\text{ }^\circ\text{C}$ , 18 h	$\delta(^{11}\text{B}) = 14, -9\text{ ppm}$
THF, $80\text{ }^\circ\text{C}$ , 36 h	$\delta(^{11}\text{B}) = 14, -9\text{ ppm}$
THF, $80\text{ }^\circ\text{C}$ , 72 h	$\delta(^{11}\text{B}) = 14, -9\text{ ppm}$

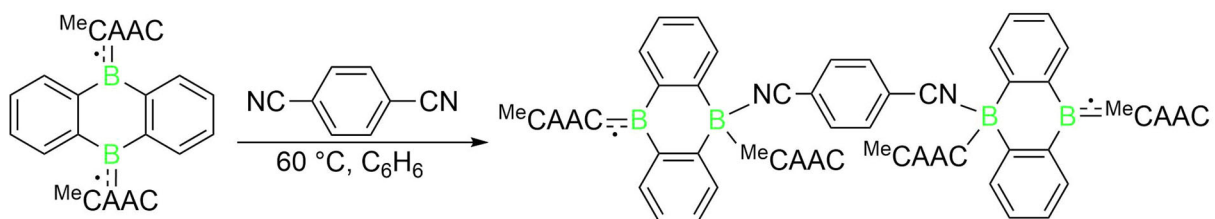
### 3.5 Weitere Versuche an Diboraanthracenverbindungen

Durchgeführte Umsetzung	Beobachtungen
	$\delta(^{11}\text{B}) = 1,$ $-10 \text{ ppm}$
	$\delta(^{11}\text{B}) = 33, -3,$ $-10 \text{ ppm}$
	$\delta(^{11}\text{B}) = 42, 18,$ $0.8 \text{ ppm}$
	$\delta(^{11}\text{B}) = \text{keine Signale}$
	$\delta(^{11}\text{B}) = \text{keine Signale}$
	$\delta(^{11}\text{B}) = 32,$ $-8 \text{ ppm}$

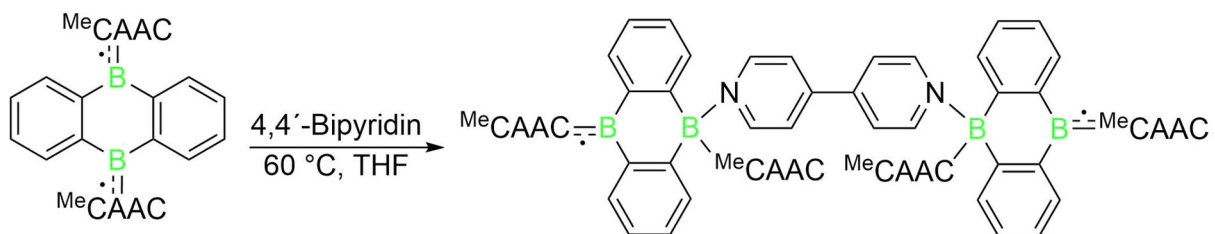




$\delta(^{11}\text{B}) = \text{keine Signale}$



$\delta(^{11}\text{B}) = \text{keine Signale}$



$\delta(^{11}\text{B}) = 37\text{ ppm}$

## VII Literaturverzeichnis

- [1] M. Faraday, *Phil. Trans. R. Soc.* **1825**, *115*, 440–466.
- [2] A. W. v. Hofmann, *Proc. R. Soc. Lond.* **1857**, *8*, 1–3.
- [3] A. Kekulé, *Bulletin de la Société chimique de Paris* **1865**, *3*, 98–110.
- [4] A. Kekulé, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1866**, *137*, 129–196.
- [5] A. Ladenburg, *Theorie. Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, *2*, 140–142.
- [6] E. Maier, Müller, *Berichte über die Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau*, Diernfellne, **1867**.
- [7] J. Dewar, *Proc. R. Soc. Edinburgh* **1869**, *6*, 82–86.
- [8] H. E. Armstrong, *J. Chem. Soc.* **1887**, *51*, 258–268.
- [9] J. Thiele, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1899**, *306*, 87–142.
- [10] A. Kekulé, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1872**, *162*, 77–124.
- [11] K. Lonsdale, R. Whiddington, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1929**, *123*, 494–515.
- [12] L. F. Hohnstedt, G. W. Schaeffer, in *BORAX TO BORANES*, Vol. 32, American Chemical Society, **1961**, p. 232–240.
- [13] P. v. R. Schleyer, H. Jiao, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 209–218; pac.
- [14] J. Clayden, N. Greeves, S. G. Warren, *Organic chemistry*, Oxford University Press, Oxford; New York, **2012**.
- [15] J. F. Bunnett, R. E. Zahler, *Chem. Rev.* **1951**, *49*, 273–412.
- [16] J. J. McCullough, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 811–860.
- [17] A. D. McNaught, A. Wilkinson, *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**.
- [18] T. M. Krygowski, M. K. Cyrański, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1385–1420.
- [19] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, **2007**.
- [20] A. Stock, R. Wiebel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1931**, *203*, 228–234.
- [21] G. Huttner, B. Krieg, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3437–3444.
- [22] E. L. Muetterties, J. R. Bleeke, E. J. Wucherer, T. Albright, *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 499–525.
- [23] A. R. Katritzky, K. Jug, D. C. Oniciu, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1421–1450.
- [24] S. Neya, J. Quan, T. Hoshino, M. Hata, N. Funasaki, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8629–8630.
- [25] A. Agarwal, J. A. Barnes, J. L. Fletcher, M. J. McGlinchey, B. G. Sayer, *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 2575–2581.
- [26] J. S. Waugh, R. W. Fessenden, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 846–849.
- [27] Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842–3888.
- [28] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Vieweg+Teubner Verlag, **2009**.
- [29] P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317–6318.
- [30] H. J. Dauben, J. D. Wilson, J. L. Laity, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 811–813.
- [31] R. J. Abraham, M. Reid, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 1081–1091.
- [32] C. Grundmann, E. Kober, *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 641–643.
- [33] K. Dimroth, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 331–342.
- [34] A. Baeyer, *Theorie. Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, *43*, 2337–2343.
- [35] N. Sadlej-Sosnowska, *J. Phys. Org. Chem.* **2004**, *17*, 303–311.
- [36] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, A. Damme, K. Ferkinghoff, K. Kraft, K. Radacki, J. Wahler, *Organometallics* **2011**, *30*, 3210–3216.



- [37] G. C. Fu, in *Advances in Organometallic Chemistry, Vol. 47*, Academic Press, **2001**, p. 101–119.
- [38] G. Raabe, E. Heyne, W. Schleker, J. Fleischhauer, *Z. Nat. Forsch. A J. Phys. Sci.* **1984**, *39*, 678–681; zna.
- [39] G. Maier, H. P. Reisenauer, J. Henkelmann, C. Kliche, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 295–296; *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 303–303.
- [40] G. E. Herberich, G. Greiss, H. F. Heil, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 805–806; *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 838–839.
- [41] A. J. Ashe, P. Shu, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1804–1805.
- [42] D. A. Hoic, J. R. Wolf, W. M. Davis, G. C. Fu, *Organometallics* **1996**, *15*, 1315–1318.
- [43] R. Boese, N. Finke, J. Henkelmann, G. Maier, P. Paetzold, H. P. Reisenauer, G. Schmid, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1644–1654.
- [44] I. Krummenacher, J. Schuster, H. Braunschweig, in *PATAI'S Chemistry of Functional Groups*, John Wiley & Sons, Ltd., **2019**, p. 1–38.
- [45] A. J. Ashe, E. Meyers, P. Shu, T. von Lehmann, J. Bastide, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6865–6866.
- [46] G. E. Herberich, U. Englert, M. U. Schmidt, R. Standt, *Organometallics* **1996**, *15*, 2707–2712.
- [47] X. Zheng, Gerhard E. Herberich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 2175–2182.
- [48] G. E. Herberich, U. Englert, A. Fischer, J. Ni, A. Schmitz, *Organometallics* **1999**, *18*, 5496–5501.
- [49] A. J. Ashe, J. W. Kampf, J. R. Waas, *Organometallics* **1997**, *16*, 163–167.
- [50] G. E. Herberich, J. Rosenplänter, B. Schmidt, U. Englert, *Organometallics* **1997**, *16*, 926–931.
- [51] X. Zheng, G. E. Herberich, *Organometallics* **2001**, *20*, 3097–3100.
- [52] X. Wang, W. Peng, P. Cui, X. Leng, W. Xia, Y. Chen, *Organometallics* **2013**, *32*, 6166–6169.
- [53] A. Mushtaq, W. Bi, M.-A. Légaré, F.-G. Fontaine, *Organometallics* **2014**, *33*, 3173–3181.
- [54] L. Kivijarvi, M. Haukka, *Acta Crystallogr., Sect. E: Crystallogr. Commun.* **2015**, *71*, o944.
- [55] J. Tweddell, D. A. Hoic, G. C. Fu, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8286–8287.
- [56] S. Qiao, D. A. Hoic, G. C. Fu, *Organometallics* **1997**, *16*, 1501–1502.
- [57] X. Zheng, G. E. Herberich, *Organometallics* **2000**, *19*, 3751–3753.
- [58] X. Zheng, B. Wang, G. E. Herberich, *Organometallics* **2002**, *21*, 1949–1954.
- [59] B. B. Macha, J. Boudreau, L. Maron, T. Maris, F.-G. Fontaine, *Organometallics* **2012**, *31*, 6428–6437.
- [60] M.-A. Légaré, G. Bélanger-Chabot, G. De Robillard, A. Languérand, L. Maron, F.-G. Fontaine, *Organometallics* **2014**, *33*, 3596–3606.
- [61] S. Qiao, D. A. Hoic, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6329–6330.
- [62] T. K. Wood, W. E. Piers, B. A. Keay, M. Parvez, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2875–2878.
- [63] G. E. Herberich, H. Ohst, in *Advances in Organometallic Chemistry, Vol. 25* (Eds.: F. G. A. Stone, R. West), Academic Press, **1986**, p. 199–236.
- [64] G. E. Herberich, W. Boveleth, B. Hessner, W. Koch, E. Raabe, D. Schmitz, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *265*, 225–235.
- [65] N. Auvray, T. S. Basu Baul, P. Braunstein, P. Croizat, U. Englert, G. E. Herberich, R. Welter, *Dalton Trans.* **2006**, 2950–2958.
- [66] G. E. Herberich, H. J. Becker, K. Carsten, C. Engelke, W. Koch, **1976**, *109*, 2382–2388.
- [67] G. E. Herberich, U. Englert, A. Schmitz, *Organometallics* **1997**, *16*, 3751–3757.
- [68] C. K. Sperry, G. Rodriguez, G. C. Bazan, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *548*, 1–7.
- [69] C. Wang, L. Xiang, X. Leng, Y. Chen, *Organometallics* **2016**, *35*, 1995–2002.

- [70] Y.-S. Meng, C.-H. Wang, Y.-Q. Zhang, X.-B. Leng, B.-W. Wang, Y.-F. Chen, S. Gao, *Inorg. Chem. Front.* **2016**, *3*, 828–835.
- [71] D. W. Clack, K. D. Warren, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *208*, 183–188.
- [72] N. M. Kostic, R. F. Fenske, *Organometallics* **1983**, *2*, 1319–1325.
- [73] R. Van Veen, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, 589–594.
- [74] P. Jutzi, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 53–54; *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 912–912.
- [75] T. K. Wood, W. E. Piers, B. A. Keay, M. Parvez, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 4009–4012.
- [76] T. K. Wood, W. E. Piers, B. A. Keay, M. Parvez, *Chem. - Eur. J.* **2010**, *16*, 12199–12206.
- [77] G. E. Herberich, H. Ohst, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *307*, C16–C18.
- [78] G. E. Herberich, B. Hessner, M. Hostalek, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *355*, 473–484.
- [79] G. E. Herberich, B. Heßner, M. Hostalek, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 642–643; *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 637–638.
- [80] G. E. Herberich, B. Heßner, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3115–3127; *Chem. Ber.*
- [81] C. Balzereit, H. J. Winkler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2306–2308; *Angew. Chem.* **1994**, *22*, 2394–2396.
- [82] J. Singh, Y. Wang, G. Raabe, *Z. Nat. Forsch. A J. Phys. Sci.* **2010**, *65*, 113–122.
- [83] G. E. Herberich, B. Hessner, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *161*, C36–C40.
- [84] P. L. Timms, in *Adv. Inorg. Chem. Radiochem., Vol. 14* (Eds.: H. J. Emeléus, A. G. Sharpe), Academic Press, **1972**, p. 121–171.
- [85] G. E. Herberich, B. Hessner, N. Klaff, H. Ohst, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *375*, 161–166.
- [86] G. E. Herberich, H. Ohst, *Z. Naturforsch. B* **1983**, *38b*, 1388–1391.
- [87] E. Huheey James, A. Keiter Ellen, L. Keiter Richard, R. Steudel, *Anorganische Chemie, Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, **2012**.
- [88] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 3122–3172; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166–3216.
- [89] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–92.
- [90] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275–311.
- [91] H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494–494.
- [92] D. M. Lemal, R. A. Lovald, K. I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2518–2519.
- [93] V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 4036–4038; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4200–4202.
- [94] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [95] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- [96] D. G. Gusev, *Organometallics* **2009**, *28*, 6458–6461.
- [97] H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 841–861.
- [98] M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2010**, *49*, 8810–8849; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8992–9032.
- [99] M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 256–266.
- [100] S. Roy, K. C. Mondal, J. Meyer, B. Niepötter, C. Köhler, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, B. Dittrich, D. M. Andrada, G. Frenking, H. W. Roesky, *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 9312–9318.
- [101] N. Arnold, H. Braunschweig, P. B. Brenner, M. A. Celik, R. D. Dewhurst, M. Haehnel, T. Kramer, I. Krummenacher, T. B. Marder, *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 12357–12362.
- [102] A. P. Singh, P. P. Samuel, H. W. Roesky, M. C. Schwarzer, G. Frenking, N. S. Sidhu, B. Dittrich, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7324–7329.
- [103] P. P. Samuel, K. C. Mondal, H. W. Roesky, M. Hermann, G. Frenking, S. Demeshko, F. Meyer, A. C. Stückl, J. H. Christian, N. S. Dalal, L. Ungur, L. F. Chibotaru, K.

- Pröpper, A. Meents, B. Dittrich, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2013**, *52*, 11817–11821; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12033–12037.
- [104] K. C. Mondal, P. P. Samuel, Y. Li, H. W. Roesky, S. Roy, L. Ackermann, N. S. Sidhu, G. M. Sheldrick, E. Carl, S. Demeshko, S. De, P. Parameswaran, L. Ungur, L. F. Chibotaru, D. M. Andrada, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 818–823.
- [105] G. Ung, J. Rittle, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, J. C. Peters, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2014**, *53*, 8427–8431; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8567–8571.
- [106] D. S. Weinberger, N. Amin Sk, K. C. Mondal, M. Melaimi, G. Bertrand, A. C. Stückl, H. W. Roesky, B. Dittrich, S. Demeshko, B. Schwederski, W. Kaim, P. Jerabek, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6235–6238.
- [107] D. S. Weinberger, M. Melaimi, C. E. Moore, A. L. Rheingold, G. Frenking, P. Jerabek, G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2013**, *52*, 8964–8967; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9134–9137.
- [108] K. C. Mondal, P. P. Samuel, M. Tretiakov, A. P. Singh, H. W. Roesky, A. C. Stückl, B. Niepötter, E. Carl, H. Wolf, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4736–4743.
- [109] Y. Li, K. C. Mondal, H. W. Roesky, H. Zhu, P. Stollberg, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, D. M. Andrada, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12422–12428.
- [110] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14970–14971.
- [111] C. Jones, A. Sidiropoulos, N. Holzmann, G. Frenking, A. Stasch, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9855–9857.
- [112] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, *321*, 1069–1071.
- [113] M. Y. Abraham, Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, H. F. Schaefer Iii, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Chem. - Eur. J.* **2010**, *16*, 432–435.
- [114] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422.
- [115] J. Böhnke, H. Braunschweig, W. C. Ewing, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. Vargas, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2014**, *53*, 9082–9085; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9228–9231.
- [116] T. Brückner, M. Arrowsmith, M. Heß, K. Hammond, M. Müller, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 6700–6703.
- [117] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, C. Claes, W. C. Ewing, I. Krummenacher, K. Lubitz, C. Schneider, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2016**, *55*, 11271–11275; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 11441–11445.
- [118] W. Schacht, D. Kaufmann, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *331*, 139–152.
- [119] B. Asgarouladi, R. Full, K. J. Schaper, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 34–47; *Chem. Ber.*
- [120] E. Januszewski, A. Lorbach, R. Grewal, M. Bolte, J. W. Bats, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Chem. - Eur. J.* **2011**, *17*, 12696–12705.
- [121] P. Müller, B. Gangnus, H. Pritzkow, H. Schulz, M. Stephan, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *487*, 235–243.
- [122] A. Lorbach, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2010**, *29*, 5762–5765.
- [123] E. von Grotthuss, F. Nawa, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Tetrahedron* **2019**, *75*, 26–30.
- [124] E. von Grotthuss, M. Diefenbach, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2016**, *55*, 14067–14071.
- [125] J. W. Taylor, A. McSkimming, C. F. Guzman, W. H. Harman, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 11032–11035.

- [126] M. Abe, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7011–7088.
- [127] L. Salem, C. Rowland, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 92–111; *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 86–106.
- [128] L. Wang, Y. Fang, H. Mao, Y. Qu, J. Zuo, Z. Zhang, G. Tan, X. Wang, *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 6930–6936.
- [129] A. Deissenberger, E. Welz, R. Drescher, I. Krummenacher, R. D. Dewhurst, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2019**, *58*, 1842–1846; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 1857–1861.
- [130] J. Böhnke, T. Dellermann, M. A. Celik, I. Krummenacher, R. D. Dewhurst, S. Demeshko, W. C. Ewing, K. Hammond, M. Heß, E. Bill, E. Welz, M. I. S. Röhr, R. Mitrić, B. Engels, F. Meyer, H. Braunschweig, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1197–1204.
- [131] E. Welz, J. Böhnke, R. D. Dewhurst, H. Braunschweig, B. Engels, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 12580–12591.
- [132] Z. J. A. Komon, J. S. Rogers, G. C. Bazan, *Organometallics* **2002**, *21*, 3189–3195.
- [133] X. Chen, X.-R. Chen, T.-Z. Hou, B.-Q. Li, X.-B. Cheng, R. Zhang, Q. Zhang, *Sci. Adv.* **2019**, *5*, eaau7728.
- [134] C. A. Jaska, D. J. H. Emslie, M. J. D. Bosdet, W. E. Piers, T. S. Sorensen, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10885–10896.
- [135] T. Knaak, M. Gruber, C. Lindström, M.-L. Bocquet, J. Heck, R. Berndt, *Nano Lett.* **2017**, *17*, 7146–7151.
- [136] J. Böhnke, Julius Maximilians Universität (Würzburg), **2018**.
- [137] A. J. Ashe, W. Butler, H. F. Sandford, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7066–7067.
- [138] G. Maier, J. Henkelmann, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, *22*, 1065–1066; *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 106–1063.
- [139] L. Zhou, L.-Z. Wu, L.-P. Zhang, C.-H. Tung, *Organometallics* **2006**, *25*, 1707–1711.
- [140] J. A. K. Howard, I. W. Kerr, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 2466–2469.
- [141] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- [142] V. Paprocki, Julius-Maximilians-Universität (Würzburg), **2019**.
- [143] J. Böhnke, H. Braunschweig, J. O. C. Jiménez-Halla, I. Krummenacher, T. E. Stennett, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 848–853.
- [144] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1–S19.
- [145] J. Böhnke, H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, W. C. Ewing, I. Fischer, K. Hammond, F. Hupp, J. Mies, H.-C. Schmitt, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1766–1769.
- [146] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422.
- [147] J.-M. Lü, S. V. Rosokha, I. S. Neretin, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16708–16719.
- [148] F. van Bolhuis, C. T. Kiers, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **1978**, *34*, 1015–1016.
- [149] M. L. McKee, M. Balci, H. Kilic, E. Yurtsever, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 2351–2356.
- [150] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [151] T.-L. Wu, C.-H. Yeh, W.-T. Hsiao, P.-Y. Huang, M.-J. Huang, Y.-H. Chiang, C.-H. Cheng, R.-S. Liu, P.-W. Chiu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 14998–15004.
- [152] K. Chernichenko, H. Eckert, G. Erker, T. M. Gilbert, S. Grimme, F. Huang, G. Kehr, M. Leskela, H. Li, G. Lu, I. P. pai, T. Repo, B. Rieger, T. A. Rokob, B. Schirmer, F. Schulz, S. Schwendemann, D. W. Stephan, V. Sumerin, Z.-X. Wang, T. Wiegand, L.

- Zhao, *Frustrated Lewis Pairs I Uncovering and Understanding*, Vol. 332, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2013**.
- [153] J. Böhnke, T. Brückner, A. Hermann, O. F. González-Belman, M. Arrowsmith, J. O. C. Jiménez-Halla, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 5354–5359.
- [154] J. Böhnke, M. Arrowsmith, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10368–10373.
- [155] M.-A. Légaré, G. Bélanger-Chabot, R. D. Dewhurst, E. Welz, I. Krummenacher, B. Engels, H. Braunschweig, *Science* **2018**, *359*, 896–900.
- [156] S. Bieller, F. Zhang, M. Bolte, J. W. Bats, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2004**, *23*, 2107–2113.
- [157] N. E. Sharpless, R. B. Bradley, J. A. Ferretti, *Org. Magn. Reson.* **1974**, *6*, 115–120.
- [158] A. Deißenger, Universität Würzburg (Würzburg), **2019**.
- [159] J. Hicks, M. Juckel, A. Paparo, D. Dange, C. Jones, *Organometallics* **2018**, *37*, 4810–4813.
- [160] G. S. Silverman, P. E. Rakita, *Handbook of Grignard reagents*, **1996**.
- [161] Y. Su, R. Kinjo, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *352*, 346–378.
- [162] P. Müller, S. Huck, H. Köppel, H. Pritzkow, W. Siebert, in *Z. Naturforsch. B*, Vol. 50, **1995**, p. 1476–1484.
- [163] G. K. Oster, N.-L. Yang, *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 2159–2160.
- [164] J. Szczepanski, M. Vala, D. Talbi, O. Parisel, Y. Ellinger, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 4494–4511.
- [165] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003–2005.
- [166] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, I. Krummenacher, A. K. Phukan, K. Radacki, S. Sugawara, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2014**, *53*, 7360–7363; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7488–7491.
- [167] U. S. D. Paul, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 3362–3375; *Eur. J. Inorg. Chem.*
- [168] O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2013**, *52*, 2939–2943; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3011–3015.
- [169] S.-H. Ueng, A. Solovyeu, 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.
- [170] M. Arrowsmith, J. I. Schweizer, M. Heinz, M. Härterich, I. Krummenacher, M. C. Holthausen, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 5095–5103.
- [171] M. Solà, *Front. Chem.* **2013**, *1*, 1–8.
- [172] 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.
- [173] B. Bogdanović, S.-T. Liao, R. Mynott, K. Schlichte, U. Westeppe, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1378–1392.
- [174] R. Kalescky, E. Kraka, D. Cremer, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 223–237.
- [175] K. H. Meyer, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1911**, *379*, 37–78.
- [176] M. Bendikov, H. M. Duong, K. Starkey, K. N. Houk, E. A. Carter, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7416–7417.
- [177] J. Poater, J. M. Bofill, P. Alemany, M. Solà, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 10629–10632.
- [178] T. Stuyver, B. Chen, T. Zeng, P. Geerlings, F. De Proft, R. Hoffmann, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 11291–11351.
- [179] S. S. Eaton, G. R. Eaton, L. Berline, *Biomedical EPR - Part B: Methodology, Instrumentation, and Dynamics*, Springer US, **2005**.
- [180] B. Bleaney, K. D. Bowers, *P. Roy. Soc. A - Math. Phy.* **1952**, *214*, 451–465.
- [181] K. N. Houk, P. S. Lee, M. Nendel, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5517–5521.
- [182] 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.

- [183] M. D. Peeks, T. D. W. Claridge, H. L. Anderson, *Nature* **2017**, *541*, 200–203.
- [184] R. G. Lawler, C. V. Ristagno, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1534–1535.
- [185] H. Braunschweig, T. Kupfer, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10903–10914.
- [186] S. Nakatsuji, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 348–353.
- [187] S. Grimme, C. Diedrich, M. Korth, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 625–629; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 641–645.
- [188] Fritzsche, *Journal für Praktische Chemie* **1867**, *101*, 333–343.
- [189] R. Hütter, W. Keller-Schien, F. Knüsel, V. Prelog, G. C. Rodgers jr, P. Suter, G. Vogel, W. Voser, H. Zähler, *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, 1533–1539.
- [190] T. S. S. Chen, C.-J. Chang, H. G. Floss, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2661–2665.
- [191] A. Sarkar, S. K. Pal, M. E. Itkis, F. S. Tham, R. C. Haddon, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 8245–8256.
- [192] M. Stanoppi, A. Lorbach, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 10394–10398.
- [193] J. D. Dunitz, D. M. Hawley, D. Mikloš, D. N. J. White, Y. Berlin, R. Marušić, V. Prelog, *Helv. Chim. Acta* **1971**, *54*, 1709–1713.
- [194] W. Yang, K. E. Krantz, L. A. Freeman, D. A. Dickie, A. Molino, A. Kaur, D. J. D. Wilson, R. J. Gilliard Jr, *Chem. - Eur. J.* **2019**, *25*, 12512–12516.
- [195] P. Piotrowiak, G. Strati, S. N. Smirnov, J. M. Warman, W. Schuddeboom, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8981–8982.
- [196] G. Briegleb, G. Lind, in *Z. Nat. Forsch. A J. Phys. Sci., Vol. 23*, **1968**, p. 1752–1757.
- [197] R. K. Mohamed, P. W. Peterson, I. V. Alabugin, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7089–7129.
- [198] H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, C. Schneider, S. Ullrich, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2015**, *54*, 10271–10275; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10409–10413.
- [199] 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. Engl.* **2016**, *55*, 5606–5609; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 5697–5700.
- [200] R. Whyman, A. P. Wright, J. A. Iggo, B. T. Heaton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 771–777.
- [201] M. A. Dureen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13559–13568.
- [202] V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 3488–3491; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3568–3571.
- [203] H. Braunschweig, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. K. Phukan, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 1025–1028.
- [204] J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, J. Mies, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2015**, *54*, 13801–13805; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 14006–14010.
- [205] E. O. Fischer, K. Öfele, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 2532–2535.
- [206] J. W. Herndon, in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, **2001**.
- [207] C. A. L. Mahaffy, Pauson, P.L., Rausch, M.D. and Lee, W., in *Inorganic Syntheses, Vol. 19*, **1979**, p. 154–158.
- [208] in *Category I, Organometallics, Vol. Volume 2*, 2003 ed. (Ed.: T. Imamoto), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2003**.
- [209] M. Rosillo, G. Domínguez, J. Pérez-Castells, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1589–1604.
- [210] B. Roland, F. Norbert, K. Thomas, P. Peter, S. Günter, *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40*, 1327–1332.
- [211] D. A. Brown, J. R. Raju, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1617–1620.
- [212] J. W. Taylor, A. McSkimming, M.-E. Moret, W. H. Harman, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 15406–15413.

- [213] J. W. Taylor, A. McSkimming, M.-E. Moret, W. H. Harman, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2017**, *56*, 10413–10417; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 10549–10553.
- [214] F. Hanic, O. S. Mills, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *11*, 151–158.
- [215] B. Rees, P. Coppens, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **1973**, *29*, 2516–2528.
- [216] H.-Y. Cheng, J.-T. Chang, C.-C. Shih, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 2920–2929.
- [217] T. Hashimoto, R. Hoshino, T. Hatanaka, Y. Ohki, K. Tatsumi, *Organometallics* **2014**, *33*, 921–929.
- [218] M. Sircoglou, S. Bontemps, G. Bouhadir, N. Saffon, K. Miqueu, W. Gu, M. Mercy, C.-H. Chen, B. M. Foxman, L. Maron, O. V. Ozerov, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16729–16738.
- [219] C. Belger, B. Plietker, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5419–5421.
- [220] H. Braunschweig, C. Hörl, L. Mailänder, K. Radacki, J. Wahler, *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20*, 9858–9861.
- [221] C.-Y. Tsai, Q. Zhang, Y.-Z. Wang, J. Shyong, H.-L. Chen, D.-J. Liaw, *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 3327–3332.
- [222] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2008**, *64*, 112–122.
- [223] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, *71*, 3–8.
- [224] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, A. Deißberger, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, C. Hörl, J. Mies, J. H. Muessig, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8265–8267.
- [225] D. P. Tate, W. R. Knipple, J. M. Augl, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 433–434.
- [226] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 5705–5709; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5851–5855.
- [227] T. Kitamura, R. Yamada, K. Gondo, N. Eguchi, J. Oyamada, *Synthesis* **2017**, *49*, 2495–2500.
- [228] A. Lorbach, C. Reus, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 3443–3449.
- [229] B. Bogdanović, K. Schlichte, U. Westeppe, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 27–32.

---



## VIII Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Holger Braunschweig bedanken, dass ich die Möglichkeit hatte, meine Dissertation in deinem Arbeitskreis anzufertigen. Danke für die Freiheiten in der Forschung die du uns gewährst, für dein stets offenes Ohr, den Rückhalt in schwierigen Situationen, deine unglaublich ansteckende Begeisterung für Chemie und den herzlichsten Umgang mit deinen Leibeigenen.

Ein großer Dank gilt all den lieben Menschen die mich durch ihre analytischen Fähigkeiten unterstützt haben, den Kristallographen Dr. Krzysztof Radacki, Dr. Jonas Müßig, Dr. Valerie Paprocki, Dr. Alexander Herrmann, Alexander Matler, Dominik Prieschel, Max Rang, Anna Rempel, Benedikt Ritschel und Torsten Thiess. Ich danke Dr. Ivo Krummenacher für die Durchführung der ESR-spektroskopischen und cyclovoltammetrischen Versuche, Dr. Rüdiger Bertermann und Marie-Luise Schäfer für die Durchführung von NMR-Experimenten. Christoph Mahler für die Messung hochauflösender Massenspektren, sowie Sabine Timmroth und Liselotte Michels für die Bestimmungen von Elementaranalyse. Ich danke Dr. Thomas Kupfer für die Anfertigung von Manuskripten und der anregenden Diskussion bei wissenschaftlich Fragen. Ich danke meinem Korrekturkommando, Dr. Valerie Paprocki (und vermutlich Dominic Prieschl), Dr. Julia Schuster und Dr. Krzysztof Radacki und Dr. Rian Dewhurst. Ohne euch wärs wild geworden für den armen Chef. Vielen Dank Dr. Felipe Fantuzzi, Benedikt Ritschel und Merlin Heß für die Anfertigung von quantenchemischen Rechnungen. Ich bedanke mich bei meinen Praktikanten Jürgen Mut und Fabian Glaab. Ich danke der Haustechnik Alfred Schertzer, Alois Ruf, Manfred Reinhart und Wolfgang Obert, die mir die reibungslose Umsetzung meiner Arbeit ermöglichten. Hier dürfen auch die Glasbläser Berthold Fertig, Bernhard Werner und Jonathan Landeck nicht vergessen werden, danke für die Hilfe beim Vertuschen und die philosophisch-konspirativen Ausflüchte aus dem Arbeitsalltag.

Ich danke dir Papa Dr. Justin Wolf, dass du mich mit ins ACII genommen hast und uns den Spaß an der Lehre vermittelt hast. Vor allem für den Blick welcher Scheiß eh net klappt, die Ratschläge zu probater Ernährung, den probaten Syntheseweg für Erdbeereis und dass du uns Hirnheimern gezeigt hast, wie man um die Ecke denkt. Es war mir ein Fest. Ich bedanke mich herzlich bei meinen neuen und alten Laborgumbln Kai Hammond, Marcel Müller und Härterich, Benedikt Ritschel, Alexander Matler/Malter?, Dr. Alexander Herrmann. Natürlich, zum einen für die Unterstützung im Alltag, zum anderen aber viel mehr für die privaten Benefits unseres Zusammenlebens. So musste ich nie meinen schwarzen Humor verstecken. Ich danke

## DANKSAGUNG

---

euch für die vielseitigen kulturellen Eindrücke die wir uns reinrenderten. Für unvergessliche Denkerszenen, Semetschkiorgien und Russen, die die entsprechende Hocke nicht beherrschen, um nur ein paar Lieblingserinnerungen zu nennen. Vielen Dank für die gemeinsame beste Zeit.

Danke der Besetzung des Raums der Vollendung. Ein Dankeschön an die Mittagstisch-, Raucher- und Bier-Connection, Tobias Brückner Felix Lindl Anna Rempel, Dr. Valerie Paprocki, Kai Hammond, Marcel Müller, Dr. Jonas Müßig, Max Rang, Dominic Prieschl, Florian Rauch, Alexander Okorn, Merlin Heß und meinem Lieblingsmitbewohner und brother in nerd crimes Dr. Jens Seufert für die zahllosen fabulösen Diskussionen, Erörterungen und das klären weltbewegender Fragen der Wissenschaft. Vielen Dank an alle, die uns und mich bei der Organisation und Vorbereitung diverser AK-Feste unterstütz haben, nebst den bereits erwähnten, Mr. immer zur Stelle Marcel Härterich und den Chefabbeutler Lukas Englert. Danke an alle regelmäßigen und einmaligen Helfer.

Danke an alle euch geliebten Menschen außerhalb dieses Irrenhauses, die mich während der letzten Jahre ausgehalten haben und immer für mich da waren, sei es auch nur einen Teil des Weges. Seht die Kürze dieser Erwähnung nicht als Wertung eurer Bedeutung.

Am Ende möchte ich meiner Familie danken, die mir das Studium ermöglicht und mich stets unterstützt hat.