

JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT

WÜRZBURG



REAKTIVITÄTSSTUDIEN ZU DIBORANEN(4)

UND

NHC-STABILISIERTEN  $\mu$ -HYDRIDODIBORANEN(5)

DISSERTATION ZUR ERLANGUNG DES  
NATURWISSENSCHAFTLICHEN DOKTORGRADES

**DOMINIC PRIESCHL**

WÜRZBURG 2020



JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT  
WÜRZBURG

REAKTIVITÄTSSTUDIEN ZU DIBORANEN(4)  
UND  
NHC-STABILISIERTEN  $\mu$ -HYDRIDODIBORANEN(5)

DISSERTATION ZUR ERLANGUNG DES  
NATURWISSENSCHAFTLICHEN DOKTORGRADES

VORGELEGT VON  
**DOMINIC PRIESCHL**  
AUS SCHNEEBERG I. ODW.

WÜRZBURG 2020



Eingereicht am: \_\_\_\_\_

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

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig
2. Gutachter: Prof. Dr. Udo Radius

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

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

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums: \_\_\_\_\_

Doktorurkunde ausgehändigt am: \_\_\_\_\_



Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experimente wurden in der Zeit von November 2016 bis Dezember 2019 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Holger Braunschweig durchgeführt.



Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

***„Reaction of Dihalodiboranes(4) with a N-Heterocyclic Silylene: Facile Construction of 1-Aryl-2-Silyl-1,2-Diboraindanes”***

H. Braunschweig, T. Brückner, A. Deußenberger, R. D. Dewhurst, A. Gackstatter, A. Gärtner, A. Hofmann, T. Kupfer, D. Prieschl, T. Thiess, S. R. Wang, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 9491–9494. Lizenznummer: 4850111420344.

***„Alkylideneborate zwitterions and C–C coupling by atypical diboration of electron-rich alkynes”***

J. Böhnke, H. Braunschweig, A. Deußenberger, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, J. O. C. Jiménez-Halla, S. Kachel, H. Kelch, D. Prieschl, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 12132–12135.

***„Bottleable Neutral Analogues of [B<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>-</sup> as Versatile and Strongly Binding η<sup>2</sup> Donor Ligands”***

S. R. Wang, D. Prieschl, J. D. Mattock, M. Arrowsmith, C. Pranckevicius, T. E. Stennett, R. D. Dewhurst, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6347–6351; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 6456–6460. Lizenznummer: 4850120439232.

***„Reactivity of Tetrahalo- and Difluorodiboranes(4) towards Lewis Basic Platinum(0): Bis(boryl), Borylborato, and Doubly Boryl-Bridged Platinum Complexes”***

J. H. Muessig, D. Prieschl, A. Deußenberger, R. D. Dewhurst, M. Dietz, J. O. C. Jiménez-Halla, A. Trumpp, S. R. Wang, C. Brunecker, A. Haefner, A. Gärtner, T. Thiess, J. Böhnke, K. Radacki, R. Bertermann, T. B. Marder, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13056–13063.

**„Pseudodiborenes: hydride-bridged diboranes(5) as two-electron reductants of chalcogens”**

D. Prieschl, M. Dietz, J. H. Muessig, K. Wagner, I. Krummenacher, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 9781–9784.

**„Synthesis of Complex Boron-Nitrogen Heterocycles Comprising Borylated Triazenes and Tetrazenes Under Mild Conditions”**

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.

**„Synthesis of polyheterocyclic 1,1-diboryltriazenes by  $\gamma$ -nitrogen insertion of azides into activated B–B single bonds”**

D. Prieschl, M. Arrowsmith, M. Dietz, A. Rempel, M. Müller, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 5681–5684.

**„Bipyridine as a Redox-Active Borylene Abstraction Agent”**

S. Liu, M.-A. Légaré, J. Seufert, D. Prieschl, A. Rempel, L. Englert, T. Dellermann, V. Paprocki, A. Stoy, H. Braunschweig, *Manuskript eingereicht.*

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

# Abkürzungsverzeichnis

A	=	anionischer Substituent
Å	=	Angström ( $10^{-10}$ m)
Äq.	=	Äquivalent(e)
An	=	Anthracenyl
Ar	=	Aryl
atm	=	Atmosphäre
BAr <sup>Cl</sup> <sub>4</sub>	=	Tetrakis(3,5-dichlorophenyl)borat
br	=	<i>broad/breit</i>
bpy	=	2,2'-Bipyridin
bzw.	=	beziehungsweise
°C	=	Grad Celsius
CAAC	=	1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden
ca.	=	circa
Cat	=	Catechol
CCDC	=	Cambridge Crystallographic Data Centre
cm	=	Zentimeter
COD	=	1,5-Cyclooctadien
Cp*	=	Pentamethylcyclopentadienyl
Cy	=	Cyclohexyl
CV	=	Cyclovoltammetrie
d	=	Dublett
DCD	=	Dewar-Chat-Duncanson
DCM	=	Dichlormethan
DFT	=	Dichtefunktionaltheorie
Dipp	=	Diisopropylphenyl
Dmab	=	1,2-Di(methylamino)benzol
Dur	=	2,3,5,6-Tetramethylphenyl
<i>E</i>	=	Energie
<i>E</i> , <i>E'</i>	=	Hauptgruppenelement
<i>E</i> <sub>1/2</sub>	=	Halbstufenpotential
EDA	=	<i>Energy Decomposition Analysis</i>
Eg	=	Ethylenglykol
Eind	=	1,1,3,3,5,5,7,7-Octaethyl- <i>s</i> -hydrindacen-4-yl
<i>E</i> <sub>pa</sub>	=	Anodisches Peakpotential
<i>E</i> <sub>pc</sub>	=	Kathodisches Peakpotential
Et	=	Ethyl
eV	=	Elektronenvolt
Fc	=	Ferrocen

FWHM	=	<i>Full width at half maximum</i> /Halbwertsbreite
g	=	Gramm
°	=	Grad
h	=	Stunde
HOMO	=	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
hpp	=	1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2 <i>H</i> -pyrimido-[1,2- $\alpha$ ]pyrimidinat
HRMS	=	<i>High Resolution Mass Spectrometry</i>
Hz	=	Hertz
ICy	=	1,3-Dicyclohexylimidazol-2-yliden
<i>i</i> Pr	=	1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden
IDipp	=	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden
IMe	=	1,3-Dimethylimidazol-2-yliden
IMe <sup>Me</sup>	=	1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden
IMes	=	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden
Int	=	Intermediat
<i>i</i> Pr	=	<i>Isopropyl</i>
IR	=	Infrarot
<i>J</i>	=	Kopplungskonstante
K	=	Kelvin
kcal	=	Kilokalorie(n)
L	=	Ligand
LB	=	Lewis-Base
LS	=	Lewis-Säure
LUMO	=	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
<i>m</i>	=	meta
m	=	Multipllett
MBO	=	<i>Mayer Bond Order</i> /Mayer Bindungsordnung
Me	=	Methyl
Mes	=	2,4,6-Trimethylphenyl
mg	=	Milligramm
MHz	=	Megahertz
min	=	Minute
mL	=	Milliliter
mmol	=	Millimol
Nacnac	=	[(NCMe) <sub>2</sub> CH] <sup>-</sup>
nbe	=	Norbornen, Bicyclo[2.2.1]hept-2-en
NHC	=	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NHSi	=	<i>N</i> -heterocyclisches Silylen
NMMO	=	<i>N</i> -Methylmorpholin- <i>N</i> -oxid
NMR	=	Magnetische Kernresonanz
NOCV	=	<i>Natural Orbitals for Chemical Valence</i>

<i>o</i>	=	ortho
<i>p</i>	=	para
Pen	=	Pentyl
Ph	=	Phenyl
Pin	=	Pinakol
Pip	=	Piperidyl
ppm	=	<i>parts per million</i>
Py	=	Pyridin
q	=	Quartett
R, R'	=	beliebiger Rest
RT	=	Raumtemperatur
s	=	Singulett
sept	=	Septett
SIMes	=	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolidin-2-yliden
t	=	Triplett
<i>t</i> Bu	=	<i>tert</i> -Butyl
Tf	=	Triflat
THF	=	Tetrahydrofuran
TMS	=	Trimethylsilyl
TS	=	<i>Transition State</i> /Übergangszustand
Tp	=	Terphenyl
ÜM	=	Übergangsmetall
UV/Vis	=	Ultraviolettes und sichtbares Licht
V	=	Volt
vgl.	=	vergleiche
X	=	Halogenid
xs.	=	excess, Überschuss
Xyl	=	2,6-Dimethylphenyl
z. B.	=	zum Beispiel
$\delta$	=	chemische Verschiebung
3c-2e <sup>-</sup>	=	drei-Zentren-zwei-Elektronen
2c-2e <sup>-</sup>	=	zwei-Zentren-zwei-Elektronen



# Inhaltsverzeichnis

I	Vorbemerkungen.....	1
II	Einleitung .....	3
1	Diborane(4).....	4
1.1	Das B <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -Molekül .....	4
1.2	Dibortetrahalogenide.....	6
1.3	Diaryldihalogendiborane(4) .....	14
2	sp <sup>2</sup> -sp <sup>3</sup> -Diborane .....	21
2.1	Historie anionischer und neutraler Diborane(5).....	21
2.2	Reaktivität von sp <sup>2</sup> -sp <sup>3</sup> -Diboranen .....	28
III	Ergebnisse und Diskussion .....	35
1	Synthese und Reaktivität von Diboranen(4).....	35
1.1	Darstellung und Reaktivität von B <sub>2</sub> (NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>1</b> ).....	35
1.2	Darstellung von F <sub>2</sub> BBAn <sub>2</sub> ( <b>3</b> ) .....	39
1.3	Reaktivität von Diboranen(4) gegenüber Lewis-Basen .....	42
1.3.1	Umsetzungen mit 2,2'-Bipyridin .....	42
1.3.2	Reaktivität gegenüber einem <i>N</i> -heterocyclischen Silylen.....	47
1.4	Bisborylierung von Alkinen.....	55
1.4.1	Reaktivität gegenüber 2-Butin .....	55
1.4.2	Reaktivität gegenüber Bis(piperidyl)acetylen ( <b>XXX</b> ).....	58
1.5	Reaktivität von Diboranen(4) gegenüber Phenylazid .....	67
1.5.1	Reaktivität von 1,2-Diaryl-1,2-dihalogendiboranen(4).....	68
1.5.2	Reaktivität von F <sub>2</sub> BBAn <sub>2</sub> ( <b>3</b> ).....	73
1.5.3	Umsetzung von B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> An <sub>2</sub> ( <b>IIIb</b> ).....	79
1.6	Reaktivität von F <sub>2</sub> BBAr <sub>2</sub> gegenüber niedervalenten Platin(0)- Verbindungen.....	85
2	Reaktivität NHC-stabilsierter sp <sup>2</sup> -sp <sup>3</sup> -Diborane .....	95
2.1	Reaktivität gegenüber Kupfer(I)-Verbindungen .....	95
2.1.1	Darstellung von Kupfer-Diboran-Komplexen.....	96
2.1.2	Quantenchemische Untersuchungen .....	103
2.2	Zink-vermittelte Umlagerungsreaktion.....	109
2.3	Reaktivität als Zweielektronen-Reduktionsmittel.....	113

2.4	Darstellung eines cyclischen Triborans .....	121
2.5	Darstellung bisborylierter Triazene.....	125
2.6	Aktivierung kleiner Moleküle .....	134
2.6.1	Reaktivität gegenüber Kohlenstoffmonoxid .....	134
2.6.2	Reaktivität gegenüber Diwasserstoff.....	143
3	Darstellung eines zwitterionischen Triborans .....	148
IV	Zusammenfassung.....	157
V	Summary .....	169
VI	Experimenteller Teil .....	181
1	Allgemeine Arbeitstechniken .....	181
2	Analytische Methoden.....	181
3	Ausgangsverbindungen .....	183
4	Übersicht nummerierter Verbindungen .....	184
5	Synthesen und Charakterisierungen .....	187
5.1	Synthese neuartiger Diborane(4).....	187
5.2	Reaktivität von Diboranen(4) gegenüber Lewis-Basen .....	190
5.3	Reaktionen mit Alkinen .....	193
5.4	Umsetzungen von Diboranen(4) mit Aziden .....	196
5.5	Reaktivität von $F_2BBAr_2$ gegenüber Platin(0)-Komplexen .....	199
5.6	Darstellung von Kupfer-Diboran-Komplexen .....	202
5.7	Umlagerung mit $ZnBr_2$ .....	206
5.8	Reaktivität von Diboranen(5) gegenüber Chalcogenen .....	207
5.9	Synthese eines cyclischen Triborans.....	213
5.10	Reaktivität von Diboranen(5) gegenüber Aziden .....	214
5.11	Aktivierung kleiner Moleküle .....	223
5.12	Synthese eines zwitterionischen Triborans .....	226
VII	Anhang zur Kristallstrukturanalyse.....	229
VIII	Literaturverzeichnis .....	241

# I Vorbemerkungen

In der eigens angefertigten Arbeit zur Erlangung des akademischen Grades *Master of Science* mit dem Titel „Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität neuer Diborane(4)“ aus dem Jahr 2016, angefertigt am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Holger Braunschweig, wurde bereits über die Reaktivität von Diboranen(4) der Form  $B_2X_2Ar_2$  und  $F_2BBAr_2$  gegenüber Bis(piperidyl)acetylen berichtet.<sup>[1]</sup> Aufgrund unvollständiger Charakterisierungen wurde dieses Themengebiet im Rahmen der vorliegenden Arbeit erneut bearbeitet und findet hier ebenfalls Erwähnung (Kapitel III.1.4.2).

Zusätzlich wurde in der eigenen Masterarbeit die Reaktivität von  $F_2BBMes_2$  gegenüber Platin(0)-Verbindungen untersucht, wobei die im Folgenden als Verbindungen **19** und **22** bezeichneten Komplexe röntgenkristallographisch sowie teilweise NMR-spektroskopisch untersucht werden konnten. Aufgrund ausstehender Analysen und wissenschaftlicher Fragestellungen wurde dieses Themengebiet in der vorliegenden Arbeit weiterführend bearbeitet. Aus Gründen der Vollständigkeit und Übersichtlichkeit werden die bereits erhaltenen Teilergebnisse erneut beschrieben (Kapitel III.1.6).

Die Untersuchungen zu den in den Kapiteln III.1.3.2 und III.2.1 vorgestellten Ergebnissen fanden zum Teil in Kooperation mit *Dr. Sunewang Rixin Wang* statt, weshalb dessen Resultate aus Gründen der Vollständigkeit und Vergleichbarkeit dort auszugsweise Erwähnung finden.



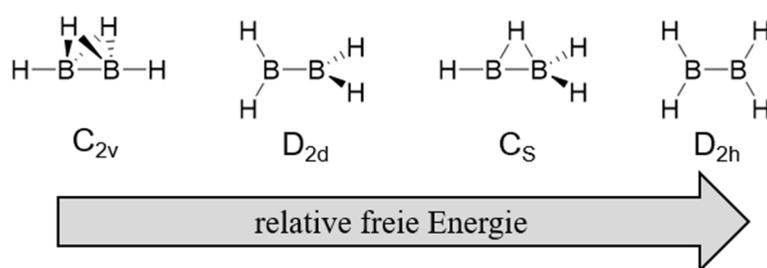
## II Einleitung

Als Element der Gruppe 13 des Periodensystems der Elemente (PSE) besitzt Bor drei Valenzelektronen ( $2s^2 2p^1$ ) und ist als einziger Vertreter dieser Gruppe den Halbmetallen zuzuordnen. Zudem spannt es in der ersten Achterperiode die Brücke zwischen den Metallen Lithium und Beryllium und den Nichtmetallen Kohlenstoff und Stickstoff auf. Interessanterweise ähnelt Bor in seinen Eigenschaften eher den vierwertigen Elementen Silicium (Halbmetall, Schrägbeziehung im PSE) und Kohlenstoff, als dem Beryllium oder den höheren Homologen der Triele. Die vorherrschende Oxidationsstufe +3 bedingt in trivalenten Verbindungen ein Elektronensextett und damit einen Elektronenmangel am Boratom. Zur Valenzabsättigung stehen grundsätzlich drei Möglichkeiten zur Verfügung. Zum einen gelingt die Auffüllung des verbleibenden, unbesetzten  $p_z$ -Orbitals des Boratoms durch Einführung von  $\pi$ -donierenden Resten mit positivem mesomerem Effekt, wie beispielsweise Fluorid, Amino- oder Alkoxy-Gruppen. Hierbei kommt es durch  $\pi$ -Überlapp freier Elektronenpaare der Substituenten mit dem leeren  $p_z$ -Orbital des Borzentrums zur Ausbildung des Elektronenoktetts. Eine weitere Variante der Valenzabsättigung sei am Beispiel des Stamm-Borans  $BH_3$  erklärt, welches als starke Lewis-Säure in monomerer Form unter Normalbedingungen nicht existent ist. Die Stabilisierung wird hier durch Dimerisierung unter Bildung des Diborans(6)  $B_2H_6$  erreicht. Dieses zeigt zwei drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen ( $3c-2e^-$ ), in denen zwei Wasserstoffatome eine verbrückende Position zwischen beiden Borzentren einnehmen und ihr Elektron gleichermaßen mit diesen teilen. Beide Boratome liegen hierbei in einer verzerrt-tetraedrischen Geometrie vor. Die wegweisenden Untersuchungen von *Lipscomb* zur Bindungssituation des  $B_2H_6$  wurden im Jahr 1976 mit dem Nobelpreis für Chemie honoriert.<sup>[2-4]</sup> Eine analoge Dimerisierung von  $BMe_3$  oder weiteren Bortriorganylen wurde bislang nicht beobachtet, was zum einen auf sterische Gründe, zum anderen auf die elektronische Stabilisierung durch Hyperkonjugation zurückzuführen ist. Letztlich gelingt die Valenzabsättigung ebenfalls durch Anlagerung einer Lewis-Base an das Lewis-acide Borzentrum, wobei dieses eine Umhybridisierung von  $sp^2$  zu  $sp^3$  sowie eine Änderung der Geometrie von trigonal-planar zu tetraedrisch erfährt. Die Ausbildung einer  $\sigma$ -Bindung von Donor zu Akzeptor liefert somit das angestrebte Elektronenoktett.<sup>[5]</sup> Auf diesem Wege lässt sich beispielsweise  $BH_3$  sowohl als THF-, als auch als  $SMe_2$ -Addukt nasschemisch einsetzen und zur Reaktion bringen.

# 1 Diborane(4)

## 1.1 Das B<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Molekül

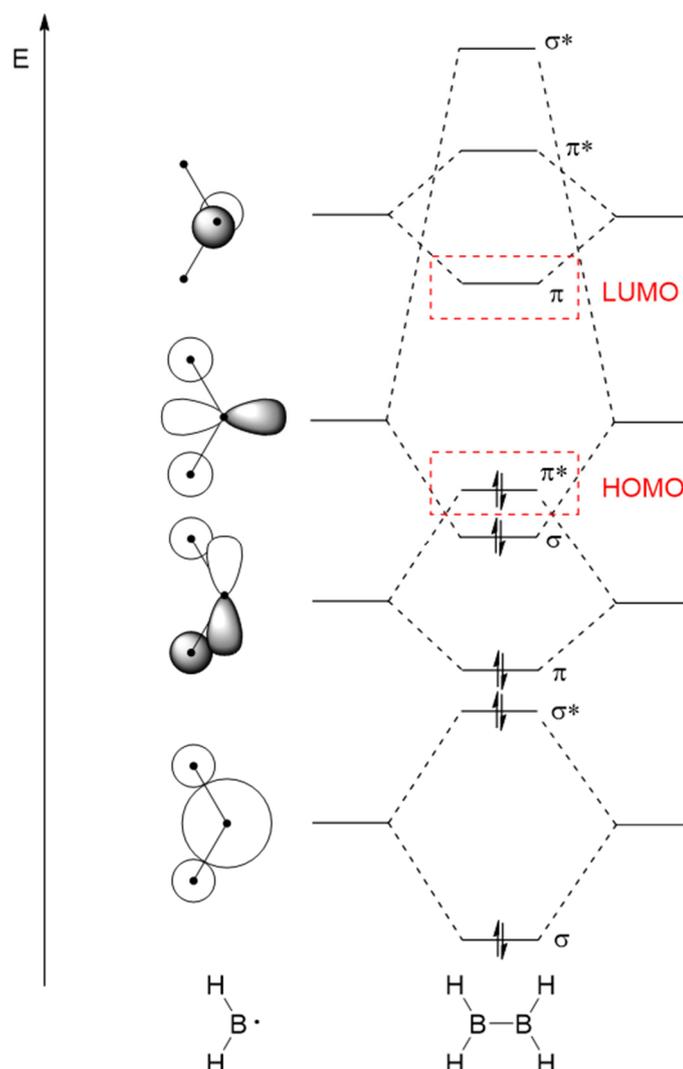
Wie bereits eingangs erwähnt, kommt es im Fall von BH<sub>3</sub> zur spontanen Dimerisierung und Bildung des Diborans(6) B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, welches sich durch drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen auszeichnet. Hierbei weisen beide Borzentren die formale Oxidationsstufe +3 auf, was auf eine fehlende, klassische 2c-2e<sup>-</sup>-Bor-Bor-Bindung hindeutet. Das einfachste Diboran mit einer elektronenpräzisen, homodinuklearen Einfachbindung zweier Boratome stellt das Stamm-Diboran(4) B<sub>2</sub>H<sub>4</sub> dar. In diesem liegen beide Borzentren in der formalen Oxidationsstufe +2 vor. Obgleich B<sub>2</sub>H<sub>4</sub> in freier Form präparativ bislang nicht zugänglich ist, konnte es mittels Photoionisations-Massenspektrometrie nachgewiesen werden.<sup>[6]</sup> Zudem ist das Molekül seit langem Gegenstand theoretischer Untersuchungen.<sup>[7-9]</sup> Arbeiten von *Jemmis* aus dem Jahr 2013 zeigten, dass das energetisch günstigste Konformer von B<sub>2</sub>H<sub>4</sub> jenes mit zwei verbrückenden Wasserstoffatomen sowie zwei gefüllten B-B- $\pi$ -Bindungen in C<sub>2v</sub>-Symmetrie darstellt (**Abbildung 1**, links). Die gestaffelte Anordnung von vier ausschließlich terminal gebundenen Wasserstoffatomen (D<sub>2d</sub>-Symmetrie) liegt lediglich ca. 1.6 kcal/mol höher in Energie, während eine planare Anordnung aller Substituenten (D<sub>2h</sub>-Symmetrie) in Form eines Übergangszustandes am energetisch ungünstigsten ist.<sup>[10]</sup>



**Abbildung 1** Mögliche Konformere des Stamm-Diborans(4) B<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (geordnet nach steigender relativer freier Energie) sowie die dazugehörigen Punktgruppen nach *Jemmis* auf BP86/TZVP-Niveau.<sup>[10]</sup>

Quantenchemische Untersuchungen bezüglich des zweifach reduzierten Diborans(4) B<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>2-</sup> ergaben für das Dilithio-Derivat, bedingt durch Wechselwirkungen der Li<sup>+</sup>-Ionen mit den B-H-Fragmenten, eine planare Geometrie. Dieses, dem Ethen isoelektronische Dianion, besitzt zudem eine Bor-Bor-Doppelbindung mit einer berechneten Bindungslänge von 1.613 Å (6-31G\*).<sup>[11]</sup> Unter Betrachtung des Molekülorbitalschemas von B<sub>2</sub>H<sub>4</sub> in der planaren D<sub>2h</sub>-symmetrischen Anordnung zeigt sich, dass die Linearkombination der beiden unbesetzten

$p_z$ -Orbitale der Fragmente ein freies,  $\pi$ -symmetrisches Molekülorbital ergibt, welches bindenden Charakter besitzt. Die Population dieses LUMOs durch Reduktion bewirkt somit eine Erhöhung der Bor–Bor-Bindungsordnung (**Abbildung 2**).

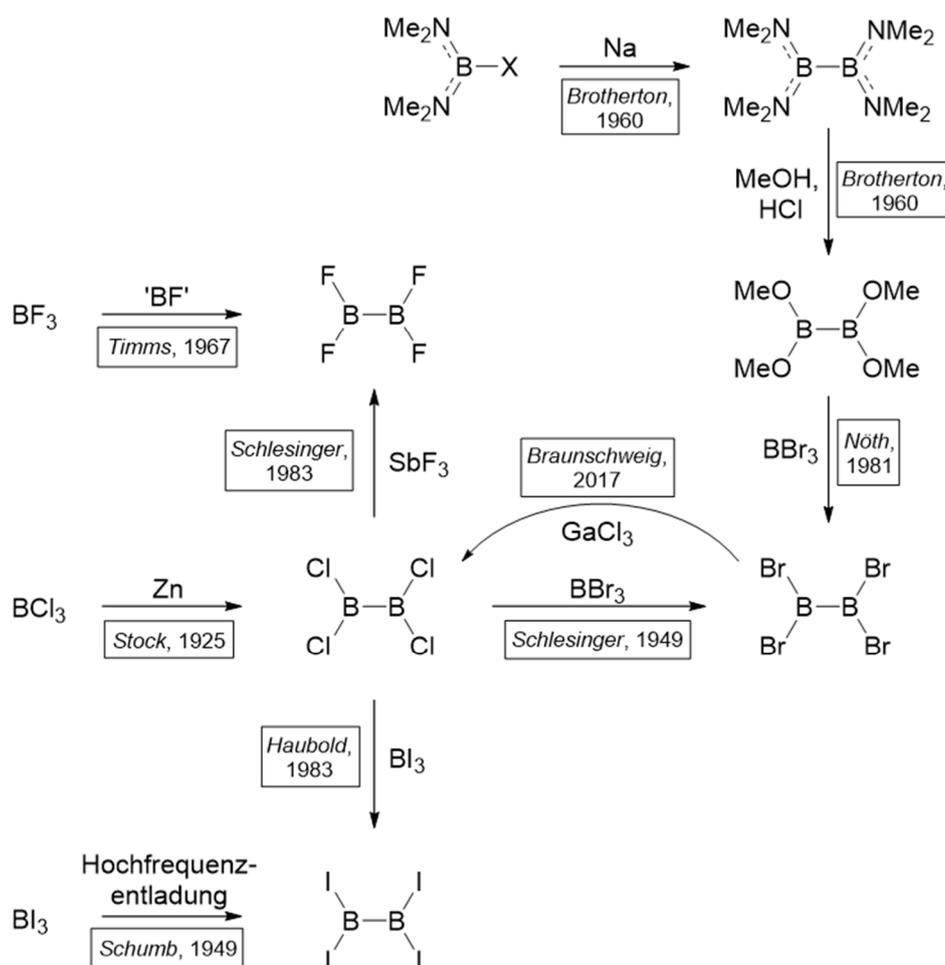


**Abbildung 2** Qualitatives Molekülorbitalschema von  $B_2H_4$  in  $D_{2h}$ -Symmetrie.

Isolierbare Derivate des Stamm-Diborans(4) sind als zweifache Lewis-Addukte der allgemeinen Form  $B_2H_4 \cdot (LB)_2$  ( $LB = \text{Lewis-Base}$ ) bereits seit 1962 durch Spaltung von Triboranen zugänglich.<sup>[12]</sup> Die ersten Vertreter dieser Art basierten auf der Stabilisierung durch Phosphane wie  $PPh_3$  oder  $PF_2R$  ( $R = F, H, NMe_2$ ).<sup>[13-16]</sup> Im Jahr 2007 gelang *Robinson et al.* neben der Synthese des ersten neutralen Diborens zudem die Darstellung eines zweifach NHC-stabilisierten  $B_2H_4$ -Derivats (NHC = *N*-heterocyclisches Carben). Hierbei kommt es während der Reduktion von NHC-stabilisiertem  $BBr_3$  zur radikalischen Abstraktion von Wasserstoffatomen aus dem Reaktionsmedium.<sup>[17]</sup>

## 1.2 Dibortetrahalogenide

Im Gegensatz zu  $B_2H_4$  sind Diborane(4) der Form  $B_2X_4$  ( $X = \text{Halogen}$ ) bereits seit 1925 bekannt und ohne die Stabilisierung durch Lewis-Basen isolierbar. Der entscheidende Schritt in der Synthese von Diboranen(4), d. h. die Knüpfung der B–B-Bindung, gelang hierbei erstmals *Stock*, der durch Reduktion von  $BCl_3$  im Zink-Lichtbogen Dibortetrachlorid ( $B_2Cl_4$ ) als Nebenprodukt isolieren konnte.<sup>[18]</sup> Die gezielte Synthese gelang schließlich *Schlesinger* im Jahr 1949 durch elektrische Glimmentladung von  $BCl_3$  mittels Quecksilber-Elektroden. Ebenfalls konnten die bis dato unbekanntenen Diborane(4), Dibortetrabromid ( $B_2Br_4$ ) und Dibortetrafluorid ( $B_2F_4$ ), durch Umhalogenierung des Chloro-Derivats mit  $BBr_3$  bzw.  $SbF_3$  erfolgreich dargestellt werden.<sup>[19-23]</sup> Eine alternative Syntheseroute zu  $B_2F_4$  konnte *Timms* durch Insertion von BF in eine B–F-Bindung von  $BF_3$  aufzeigen, wobei jedoch ein hoher präparativer Aufwand sowie harsche Bedingungen den synthetischen Zugang erschwerten.<sup>[24]</sup> Das Dibortetraiodid  $B_2I_4$  ließ sich erstmals durch Reduktion von  $BI_3$  mittels Hochfrequenzentladung darstellen,<sup>[25]</sup> wohingegen ein nasschemischer Zugang erst ca. 30 Jahre später durch Halogenaustausch zwischen  $B_2Cl_4$  und  $BI_3$  von *Haubold* etabliert wurde.<sup>[26]</sup> Die Hürde der anfänglichen Bor–Bor-Bindungsknüpfung zu Diboranen(4) des Typs  $B_2X_4$  durch elektrische Reduktion konnte schließlich durch Arbeiten von *Wiberg* und *Ruschmann* aus dem Jahr 1937 umgangen werden. Diese fanden in einer Wurtz-Fittig<sup>[27, 28]</sup> analogen Reaktion, durch Reduktion von  $ClB(OMe)_2$  mit Natriumamalgam, einen einfachen Zugang zu  $B_2(OMe)_4$ ,<sup>[29]</sup> welches sich 1981 als geeignetes Ausgangsmaterial für die Synthese von  $B_2Br_4$  herausstellte. *Nöth* und *Pommerening* zeigten, dass es bei der Umsetzung von  $BBr_3$  mit  $B_2(OMe)_4$  zu einer erschöpfenden Halogenierung kommt, womit die erste, rein nasschemische Synthese eines Dibortetrahalogenids unter Verwendung einfacher Schlenk-Techniken erreicht wurde.<sup>[30]</sup>  $B_2(OMe)_4$  lässt sich ebenfalls durch saure Alkohololyse von  $B_2(NMe_2)_4$  darstellen.<sup>[31]</sup> Dieses zeichnet sich durch eine für Diborane(4) sehr hohe Stabilität aus, was auf die nötige sterische Abschirmung der Borzentren durch die Aminosubstituenten sowie deren  $\pi$ -Donorfähigkeiten zurückzuführen ist. Dieses an Luft handhabbare Diboran(4) wird wiederum nach *Brotherton* durch Hetero-Wurtz-Kupplung von  $XB(NMe_2)_2$  ( $X = Cl, Br$ ) dargestellt.<sup>[32]</sup> Basierend auf diesen Ergebnissen konnte schließlich durch Arbeiten von *Braunschweig* aus dem Jahr 2017 ein einfacher, nasschemischer Zugang zu allen  $B_2X_4$ -Derivaten geschaffen werden. Schlüsselschritt ist hierbei die Umhalogenierung von  $B_2Br_4$  mit  $GaCl_3$  zu  $B_2Cl_4$  (**Schema 1**).<sup>[33]</sup>



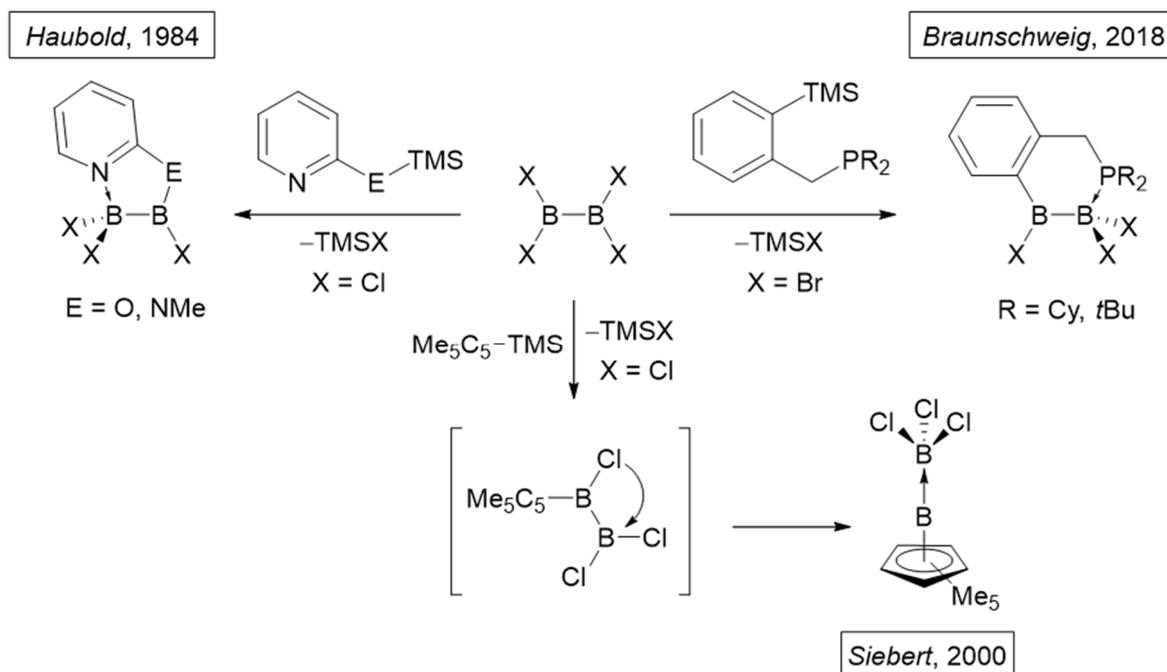
**Schema 1** Synthese von  $B_2(NMe_2)_4$  sowie die Darstellung der Dibortetrahalogenide.

Aufgrund der synthetischen Zugänglichkeit konnten im Gegensatz zu dem Stamm-Diboran(4)  $B_2H_4$  alle Dibortetrahalogenide spektroskopisch auf ihre energetisch günstigste Konformation hin untersucht werden. Hierbei zeigten sich unterschiedliche Geometrien in Abhängigkeit vom Bor-gebundenen Halogen sowie vom Aggregatzustand (fest, flüssig, gasförmig). Dieses Phänomen ist primär auf Hyperkonjugation sowie den  $\pi$ -Wechselwirkungen zu den Halogeniden zurückzuführen. Während  $B_2F_4$ , wie durch Röntgen- und Elektronenbeugungsexperimente sowie Raman- und IR-spektroskopische Untersuchungen belegt wurde, in allen Phasen eine planare  $D_{2h}$ -Geometrie annimmt,<sup>[34-38]</sup> weist  $B_2Cl_4$  in gasförmigem und flüssigem Zustand die gestaffelte ( $D_{2d}$ ),<sup>[38-41]</sup> in festem die planare  $D_{2h}$ -Geometrie auf.<sup>[38, 41-43]</sup> Anders verhält es sich bei  $B_2Br_4$ , welches bedingt durch das höhere Molekulargewicht sowie dem größeren sterischen Anspruch der Halogenide ausschließlich die gestaffelte  $D_{2d}$ -Geometrie einnimmt.<sup>[44, 45]</sup> Für  $B_2I_4$  wurde basierend auf Arbeiten von *Haubold* angenommen, dass es analog zu  $B_2Br_4$  in den diversen Aggregatzuständen als  $D_{2d}$ -Konformer vorliegt.<sup>[26]</sup> Neueste Untersuchungen von *Braunschweig* zeigten jedoch, dass  $B_2I_4$  im Festkörper nicht als diskretes

Molekül, sondern in Form zweier polymerer Konformere vorliegt, welche tetraedrisch koordinierte Borzentren aufweisen.<sup>[46]</sup>

Aufgrund der Gegenwart zweier freier  $p_z$ -Orbitale, welche Diborane(4) als bidentate Lewis-Säuren auszeichnen, einer adressierbaren Bor–Bor-Bindung sowie vier reaktiver B–X-Bindungen zeigen Dibortetrahalogenide eine vielfältige Reaktivität. Dies wird bereits durch ihre vergleichsweise hohe Instabilität deutlich. Während  $B_2F_4$  unter Standardbedingungen als Gas auftritt, liegt  $B_2Cl_4$  als hochgradig pyrophore Flüssigkeit vor, welche bereits bei  $0\text{ °C}$  zu Zersetzung neigt. Gleichfalls müssen  $B_2Br_4$  und  $B_2I_4$  bei  $-40\text{ °C}$  bzw.  $0\text{ °C}$  und unter Lichtausschluss gelagert werden, um deren Zersetzung zu vermeiden.<sup>[47]</sup> Eine Valenzabsättigung und damit einhergehende höhere Stabilität wird erneut durch Einsatz  $\sigma$ -donierender Lewis-Basen erreicht. Im Jahr 1949 berichtete *Schlesinger* erstmals von der Quaternisierung einer oder beider Borzentren in  $B_2Cl_4$  durch Umsetzung mit Dimethyl- oder Diethylether.<sup>[20]</sup> Während neun Jahre später die gleiche Arbeitsgruppe ein äquivalentes Monoetherat von  $B_2F_4$  postulierte,<sup>[19]</sup> berichteten *Wartik* und *Apple* 1958 von einem Monoaddukt von  $B_2Cl_4$  mit Dimethylsulfid.<sup>[48]</sup> Analog lieferte die Umsetzung von  $B_2X_4$  ( $X = Cl, Br, I$ ) mit zwei oder mehr Äquivalenten  $SMe_2$  die entsprechenden Bisaddukte.<sup>[33]</sup> Ein Durchbruch auf dem Gebiet der niedervalenten Bor-Chemie gelang 2012 *Braunschweig* durch Darstellung eines NHC-stabilisierten Bisadduktes von  $B_2Br_4$  und anschließender Reduktion zum ersten Dihalogendiboren und dem ersten Diborin.<sup>[49]</sup> Durch Variation der Lewis-Base war es im gleichen Arbeitskreis möglich ein CAAC-stabilisiertes Diboracumulen<sup>[50]</sup> sowie das erste Phosphan-stabilisierte Diiododiboren darzustellen.<sup>[51]</sup> *Kinjo* konnte durch Einsatz zweier unterschiedlicher Lewis-Basen (CAAC und NHC) ein unsymmetrisch-substituiertes Bisaddukt von  $B_2Br_4$  erhalten und durch anschließende Reduktion erstmals unsymmetrische Diborene zugänglich machen.<sup>[52]</sup>

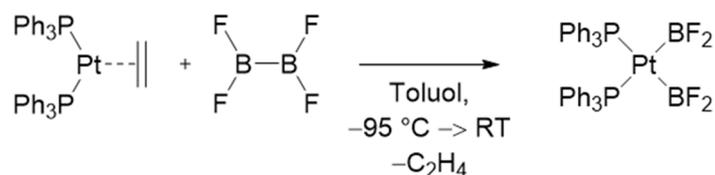
Neben der Reaktivität als Elektrophile zeichnen sich Dibortetrahalogenide ebenfalls durch ihre funktionalisierbaren B–X-Bindungen aus. Eine etablierte Synthesestrategie zur Einführung arylischer oder heteroatomarer Substituenten stellt hierbei die Halogensilan-Eliminierung dar. Durch Umsetzung von  $B_2Cl_4$  mit einem Trimethylsilyl-substituierten Pyridin-Derivat konnte *Haubold* bereits 1984 ein cyclisches Diboran(5) durch  $TMSCl$ -Eliminierung generieren (**Schema 2**, oben links).<sup>[53]</sup> Im Jahr 2018 gelang *Braunschweig* durch Einsatz eines 2-(Trimethylsilyl)benzylphosphans die Vorstufe zu einem unsymmetrischen und cyclischen Diboren (**Schema 2**, oben rechts).<sup>[54]</sup>



**Schema 2** Ausgewählte Beispiele zur Halogensilan-Eliminierung an  $B_2X_4$ .<sup>[53-55]</sup>

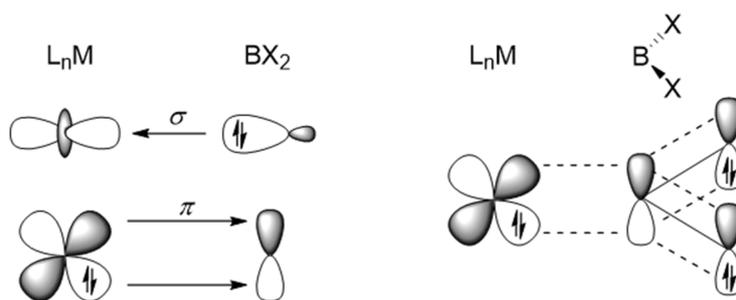
Über ein weiteres Beispiel der Halogensilan-Eliminierung berichtete *Siebert* im Jahr 2000. Die Reaktion von  $B_2Cl_4$  mit  $Me_5C_5-TMS$  führt durch  $TMSCl$ -Eliminierung zur Übertragung einer  $Cp^*$ -Einheit auf  $B_2Cl_4$  und anschließender intramolekularer Chlorid-Wanderung zur Bildung eines Cyclopentadienylborylen-Boran-Addukts (**Schema 2**, unten).<sup>[55]</sup>

Die ersten Untersuchungen zur Reaktivität von Dibortetrahalogeniden gegenüber Übergangsmetall-Verbindungen gehen auf Arbeiten von *Norman* aus dem Jahr 1998 zurück (**Schema 3**). Die Umsetzung von  $B_2F_4$  mit dem niedervalenten Platinkomplex  $[Pt(PPh_3)_2(\eta^2-C_2H_4)]$  resultiert in der Freisetzung von Ethen, einhergehend mit der Aktivierung der Bor-Bor-Bindung unter oxidativer Addition an das Platinzentrum. Der erhaltene Bisborylkomplex  $cis-[Pt(BF_2)_2(PPh_3)_2]$  stellt hierbei das erste Beispiel eines Übergangsmetallkomplexes mit  $BX_2$ -Liganden dar.<sup>[56]</sup>



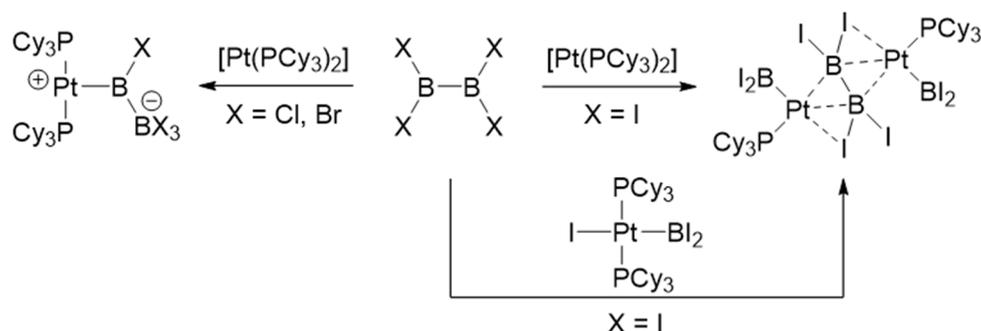
**Schema 3** Darstellung von  $cis-[Pt(BF_2)_2(PPh_3)_2]$  nach *Norman*.<sup>[56]</sup>

Die Bindungssituation in Übergangsmetallborylkomplexen kann mit Hilfe des Dewar-Chatt-Duncanson-Modells (DCD-) beschrieben werden. Dieses basiert auf der Ausbildung einer  $\sigma$ -Hinbindung von einem besetzten,  $sp^2$ -hybridisierten Orbital des Bors in ein unbesetztes d-Orbital des Übergangsmetalls (z. B.  $d_{z^2}$ ) sowie der konzertierten  $\pi$ -Rückbindung von einem besetzten d-Orbital in das vakante p-Orbital des Boratoms (**Abbildung 3**, links). Die  $\sigma$ -Hinbindung besitzt hierbei den größeren Bindungsanteil und letztere steht in direkter Konkurrenz zu  $\pi$ -Wechselwirkungen mit den Substituenten des Borylliganden (**Abbildung 3**, rechts).



**Abbildung 3** Darstellung des Dewar-Chatt-Duncanson-Modells zur Bindungsbeschreibung der  $L_nM-BX_2$ -Bindung.

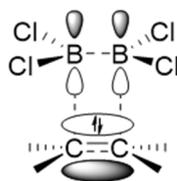
Während die Umsetzung von  $B_2F_4$  mit  $[Pt(PCy_3)_2]$  den analogen *cis*-Bisborylkomplex *cis*- $[Pt(BF_2)_2(PCy_3)_2]$  liefert, zeigten die höheren Homologe der Dibortetrahalogenide, aufgrund labilerer B–X-Bindungen, ein gänzlich anderes Reaktionsverhalten gegenüber niedervalenten Platinverbindungen. Die Umsetzung von  $B_2Cl_4$  und  $B_2Br_4$  mit  $[Pt(PCy_3)_2]$  führt zur Ausbildung zwitterionischer Borylboratokomplexe (**Schema 4**, links),<sup>[57]</sup> während die Reaktion von  $[Pt(PCy_3)_2]$  mit  $B_2I_4$  unter anderem einen  $[B_2I_4]^{2-}$ -verbrückten Bisplatin(II)-komplex liefert. Eine selektive Synthese dieses zweikernigen Komplexes gelang schließlich durch Umsetzung von  $B_2I_4$  mit  $[Pt(BI_2)I(PCy_3)_2]$  (**Schema 4**, rechts).<sup>[58]</sup>



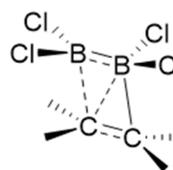
**Schema 4** Reaktivität von  $B_2X_4$  ( $X = Cl, Br, I$ ) gegenüber  $[Pt(PCy_3)_2]$  nach Braunschweig.<sup>[57, 58]</sup>

Die Aktivierung der Bor–Bor-Bindung in Dibortetrahalogeniden lässt sich ebenfalls durch Umsetzung mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen erzielen. Die ersten Arbeiten hierzu gehen zurück auf *Schlesinger* aus dem Jahr 1954, welcher zeigte, dass  $B_2Cl_4$  bereits bei  $-80\text{ °C}$  mit Ethylen reagiert und eine Verbindung der Formel  $Cl_2BC_2H_4BCl_2$  liefert.<sup>[22]</sup> Hierbei kommt es zur Spaltung der B–B-Einfachbindung sowie zur Bisborylierung der C=C-Doppelbindung. Während selbige Arbeitsgruppe diese Bisborylierung auf weitere Substrate wie Propen, Butadien und 4-Chlorbuten übertragen konnte,<sup>[23]</sup> gelang *Chambers* und *Holliday* 1965 die 1,2-Addition von  $B_2Cl_4$  an die C≡C-Dreifachbindung von Acetylen.<sup>[59]</sup> *Siebert* realisierte in späteren Arbeiten die zweite Addition des Diborans(4) an das entstandene bisborylierte Ethen  $Cl_2BCH=CHBCl_2$ , wobei Temperaturen von  $100\text{ °C}$  benötigt wurden.<sup>[60]</sup> Die anfänglich ablaufende 1,2-Addition des Diborans(4) entlang ungesättigter C–C-Bindungen verläuft stereoselektiv zum entsprechenden *cis*-konfigurierten Produkt, weshalb ursprünglich von einem konzertierten Mechanismus über einen viergliedrigen Übergangszustand ausgegangen wurde (**Abbildung 4**, links). Dieser kann mit Hilfe der *Woodward-Hoffmann*-Regeln erklärt werden. So sind sowohl das LUMO vom Diboran(4) (**Abbildung 2**), als auch das HOMO von Ethen Molekülorbitale von  $\pi$ -Symmetrie, was einen Symmetriehalt der Orbitale gewährleistet.<sup>[61-63]</sup> Aktuellere Arbeiten von *Bo* und *Brown* postulierten jedoch einen unsymmetrischen Übergangszustand, in welchem ein annähernd tetraedrisch umgebenes,  $sp^3$ -hybridisiertes Boratom mit beiden Kohlenstoffatomen des Olefins wechselwirkt, während das benachbarte Borzentrum die ursprüngliche trigonale Geometrie nahezu beibehält und lediglich mit einem Kohlenstoffatom in Wechselwirkung tritt.<sup>[64]</sup> Der zugrundeliegende Mechanismus geht demzufolge stufenweise vonstatten (**Abbildung 4**, rechts).

Konzertierter Mechanismus



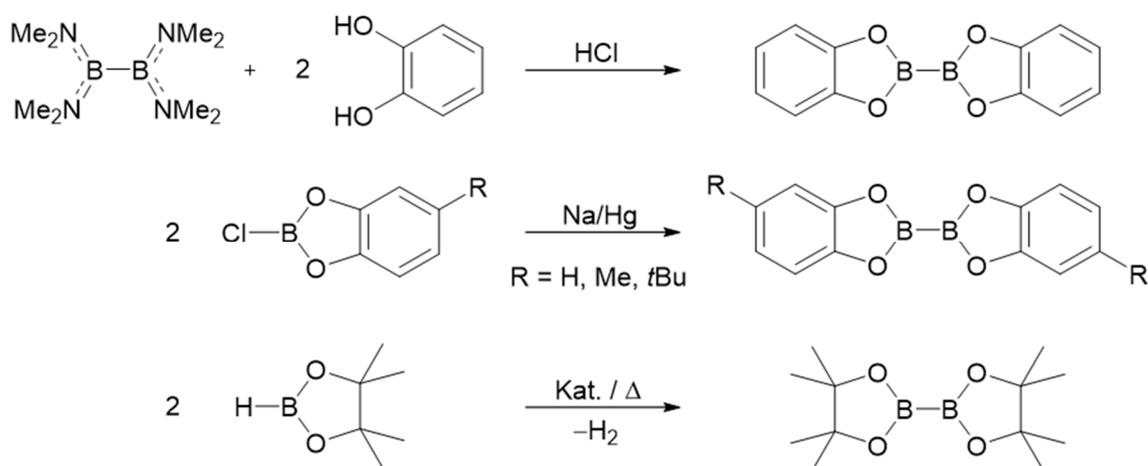
Stufenweiser Mechanismus



**Abbildung 4** Schematische Darstellung der postulierten Übergangszustände der 1,2-Addition von  $B_2Cl_4$  an ungesättigte Kohlenwasserstoffe nach *Rudolph* (links) und *Bo* und *Brown* (rechts).

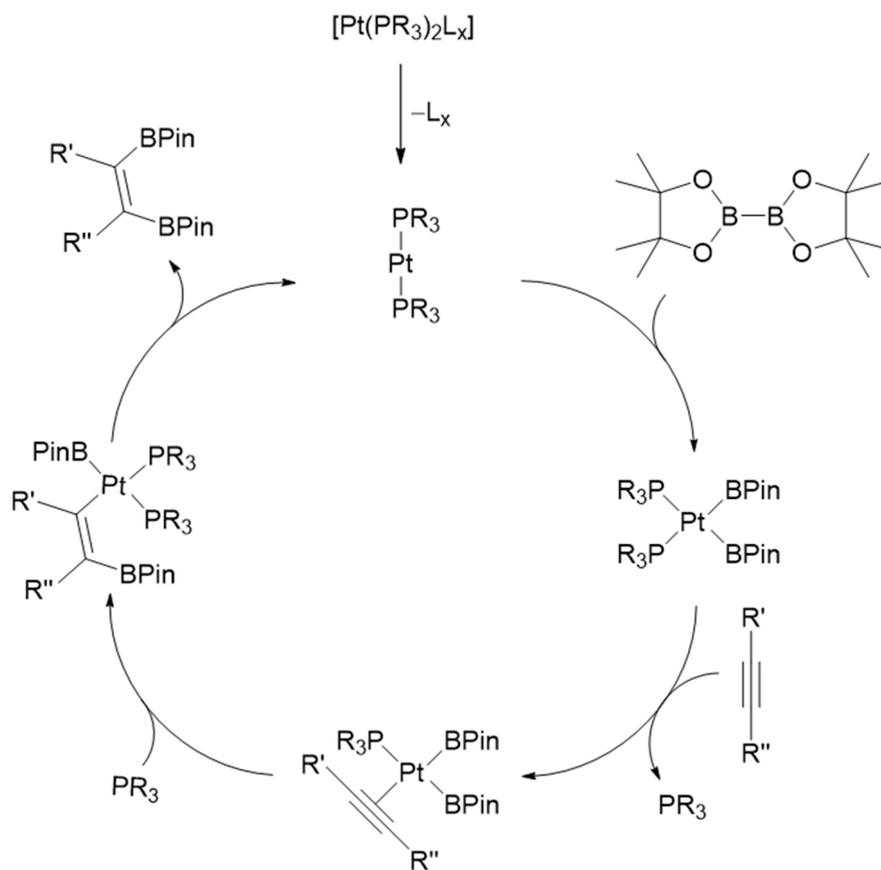
Obwohl  $B_2F_4$  analoge Bisborylierungsreaktionen eingeht, erweist sich dieses als wesentlich reaktionsträger, was auf die erhöhte  $\pi$ -Elektronendichte beider Borzentren und die damit einhergehende verringerte Lewis-Acidität zurückzuführen ist. Aufgrund der Gegenwart

reaktiver B–X-Bindungen sind die beschriebenen Substanzen oftmals luft- und hydrolyseempfindlich, weshalb aktuelle Forschungen häufig auf stabilere Diboran(4)-Spezies ausgerichtet sind. Hierbei erwiesen sich Tetraalkoxydiborane(4) der Form  $B_2(OR)_4$  als geeignet. Diese lassen sich grundsätzlich durch Zugabe von Alkoholen zu  $B_2(NMe_2)_4$ <sup>[31, 65-70]</sup> oder auch durch Reduktion der entsprechenden Monohalogenborane synthetisieren.<sup>[71]</sup> Alternativ können  $B_2Pin_2$  sowie  $B_2Cat_2$  durch Metall-katalysierte Dehydrokupplung dargestellt werden (**Schema 5**).<sup>[72-74]</sup>



**Schema 5** Darstellungsmethoden von Tetraalkoxydiboranen(4).

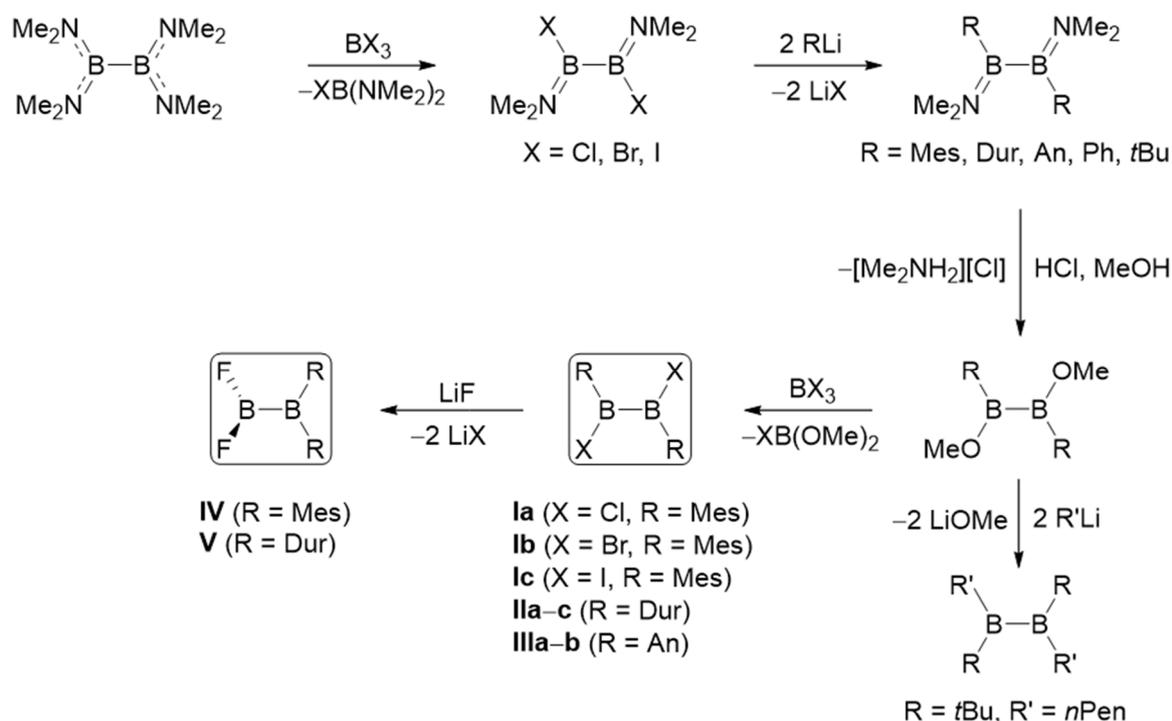
Bedingt durch die höhere Stabilität sowie die geringere Lewis-Acidität sind Diborane(4) der Form  $B_2(OR)_4$  generell weniger reaktiv, weshalb in Bisborylierungsreaktionen ungesättigter Substrate oftmals der Einsatz von Katalysatoren erforderlich wird. Hierbei stellt die oxidative Addition der Bor–Bor-Bindung an das Metallzentrum unter Ausbildung von *cis*-Bisborylkomplexen den elementaren Schlüsselschritt dar.<sup>[75, 76]</sup> **Schema 6** zeigt einen allgemeinen Katalysezyklus der Platin-vermittelten Diborierung von Alkinen mit  $B_2Pin_2$ . Nach anfänglicher oxidativer Addition des Diborans(4) an das katalytisch aktive Platin(0)-Zentrum und Bildung des *cis*-Bisborylkomplexes kommt es im zweiten Schritt zur Anlagerung des ungesättigten Substrats an das Metallzentrum. Nach dessen Insertion in eine Platin–Bor-Bindung folgt abschließend eine reduktive Eliminierung unter Bildung des entsprechenden *cis*-konfigurierten Alkens sowie die Regenerierung des Katalysators.



**Schema 6** Postulierter Katalysezyklus der Platin-vermittelten Diborierung von Alkinen.

## 1.3 Diaryldihalogendiborane(4)

Durch das Zusammenspiel elektronisch stabilisierender und/oder sterisch abschirmender Amino- bzw. Arylsubstituenten mit reaktiven B–X-Bindungen ergeben sich Diboran(4)-Spezies mit hohem Reaktivitätspotential. Im Jahr 1964 fand *Nöth*, dass es bei der Umsetzung von  $B_2(NMe_2)_4$  mit  $BX_3$  ( $X = Cl, Br, I$ ) zur Substitution zweier Aminofunktionen durch zwei Halogenide und zur Bildung von Diboranen(4) des Typs  $B_2(NMe_2)_2X_2$  kommt, wodurch der Zugang zu hochgradig funktionalisierbaren Diboranen(4) geschaffen wurde (**Schema 7**).

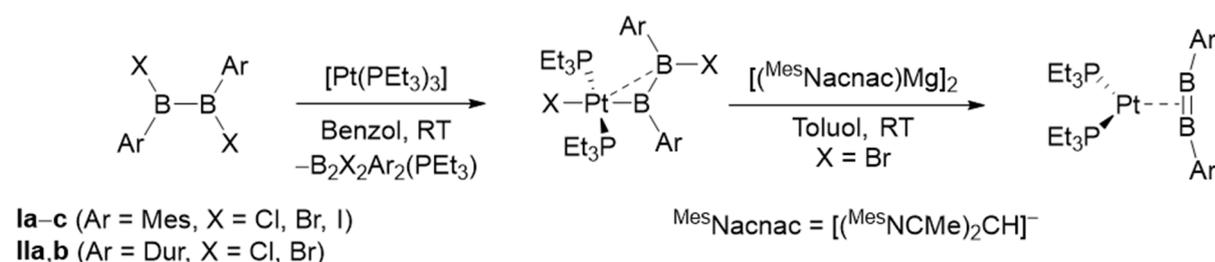


**Schema 7** Darstellung von Diaryldihalogendiboranen(4).

Bereits die 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dihalogendiborane(4) zeichnen sich durch eine vielfältige Reaktivität aus. So ist beispielsweise die Umsetzung mit Platin(0)-Komplexen im Falle der Bromid- und Iodid-substituierten Vertreter oftmals nicht mit der Aktivierung der Bor–Bor-Bindung verbunden, sondern mit der oxidativen Addition einer B–X-Bindung.<sup>[77, 78]</sup> Gleichsam führt die Zugabe von Lewis-Basen wie NHCs oder CAACs nicht zur Bildung von  $sp^2$ – $sp^3$ -Diboranen (s. Kapitel II.2), sondern aufgrund der  $\pi$ -Wechselwirkung der Aminosubstituenten mit den vakanten  $p_z$ -Orbitalen der Borzentren unter Freisetzung eines Halogenidions zur Bildung basenstabilisierter Borylboreniumionen der Form  $[(\text{Me}_2\text{N})\text{XBB}(\text{NMe}_2)(\text{LB})][\text{X}]$ .<sup>[79, 80]</sup>

Durch einfache Salzeliminierungen mit Lithiumorganylen lassen sich Aryl- (Mes, Dur, An, Ph) sowie Alkylsubstituenten (*t*Bu) einführen, wobei sich die erhaltenen 1,2-Diamino-1,2-diorganylborane(4) teilweise sogar durch Luft- und Hydrolysebeständigkeit auszeichnen. Durch Reduktion von  $B_2(NMe_2)_2Ph_2$  mit elementarem Lithium gelang es *Power* im Jahr 1992, ein dianionisches Diboran(4) darzustellen. Die Festkörperstruktur der erhaltenen Verbindung zeigte eine für Diborane kurze Bor–Bor-Bindung von 1.631(9) Å, wodurch die in **Abbildung 2** beschriebene Erhöhung der Bindungsordnung durch Population des LUMOs experimentell bestätigt werden konnte.<sup>[81]</sup> Nach Substitution der Aminogruppen durch Methoxyfunktionalitäten via saurer Methanolyse und anschließender Umsetzung der entstandenen Diaryldimethoxydiborane(4) mit Trihalogenboranen lassen sich Diborane(4) der Typs  $B_2X_2Ar_2$  (**I–III**, X = Cl, Br, I) isolieren. Deren direkte Darstellung ist ebenfalls durch Reaktion der Diaminodiaryldiborane(4) mit  $BX_3$  möglich, wobei jedoch die Substitution der Methoxygruppen nahezu quantitativ verläuft.

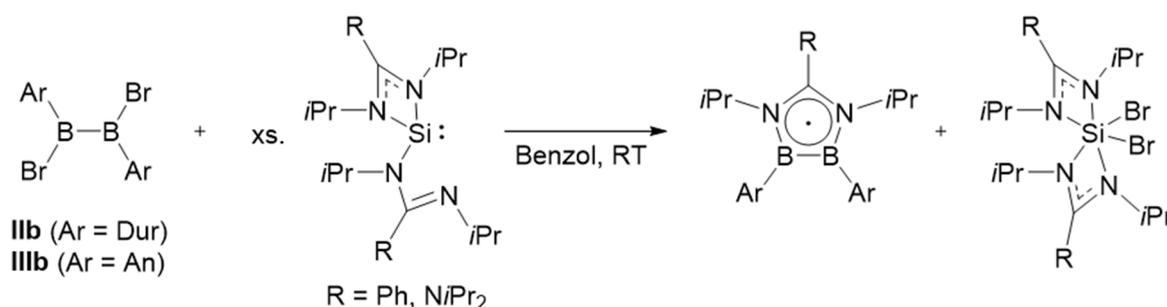
Wie bereits in Kapitel II.1.2 einleitend erwähnt, stellt die oxidative Addition einer Bor–Bor-Bindung an ein Platin(0)-Zentrum einen Schlüsselschritt in der Übergangsmetall-katalysierten Bisborylierung ungesättigter Olefine dar. Arbeiten im Arbeitskreis *Braunschweig* offenbarten bereits grundlegende Unterschiede im Reaktionsverhalten von  $B_2X_2Ar_2$  gegenüber niedervalenten Platinverbindungen im Vergleich zu  $B_2X_4$  oder auch  $B_2(OMe)_4$ . Diborane(4) des Typs  $B_2X_2Ar_2$  (X = Cl, Br, I) reagieren unabhängig von der Natur des gebundenen Halogenids bzw. des Arylsubstituenten unter oxidativer Addition der B–X-Bindung mit Platin(0)-Komplexen. Die erhaltenen *trans*-Diboran(4)yl-Komplexe zeichnen sich durch dative  $\beta$ -Wechselwirkungen des Platinkerns mit dem zweiten Boratom der Diboran(4)yl-Einheit aus.<sup>[77]</sup> Diese Koordination des zweiten Boratoms ermöglichte zudem den reduktiven Zugang zu den ersten  $\pi$ -Diboren-Platin-Komplexen *cis*- $[(Et_3P)_2Pt(\eta^2-B_2Ar_2)]$  (Ar = Mes, Dur; **Schema 8**).<sup>[77, 82, 83]</sup>



**Schema 8** Darstellung von *trans*-Diboran(4)yl-Komplexen sowie deren Reduktion zu *cis*- $[(Et_3P)_2Pt(\eta^2-B_2Ar_2)]$  nach *Braunschweig*.<sup>[77, 82, 83]</sup>

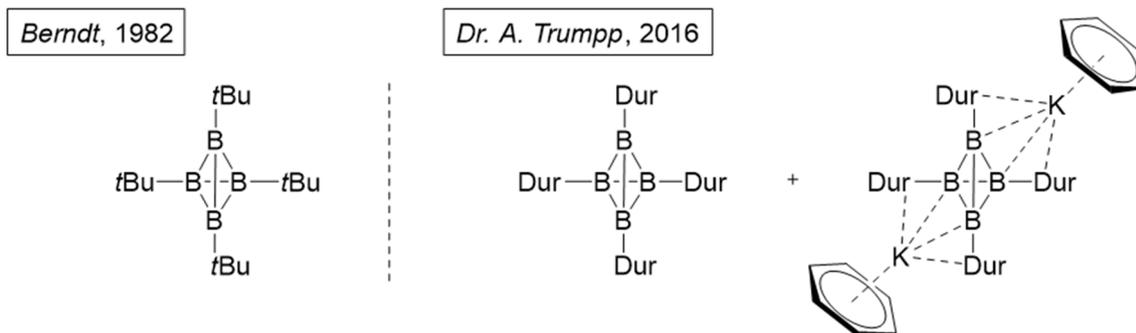
Während verwandte  $\pi$ -Alkin-Platin-Komplexe aufgrund der Wechselwirkung des besetzten  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals des Metalls mit dem LUMO des Alkins (antibindendes  $\pi^*$ -Orbital) eine coplanare Ausrichtung in Bezug auf die P–Pt–P-Ebene aufweisen, zeigen diese  $\pi$ -Diboren-Komplexe eine orthogonale Anordnung. Hierbei erfolgt die analoge Wechselwirkung mit den entarteten, einfach-besetzten SOMOs des Diborens, woraus eine Erhöhung der B–B-Bindungsordnung resultiert.<sup>[82]</sup>

Ebenfalls zeigten Arbeiten aus der Arbeitsgruppe *Braunschweig*, dass Diborane(4) des Typs  $B_2Br_2Ar_2$  (**IIb**, **IIIb**) durch Umsetzung mit elektronenreichen Bis(amidinato)- und Bis(guanidinato)silylenen einen redox-aktiven Ligandentransfer eingehen (**Schema 9**). Die hierbei gebildeten Diboran-zentrierten Radikale werden formal als nicht-aromatische  $5\pi$ -Elektronensysteme beschrieben.<sup>[84]</sup>



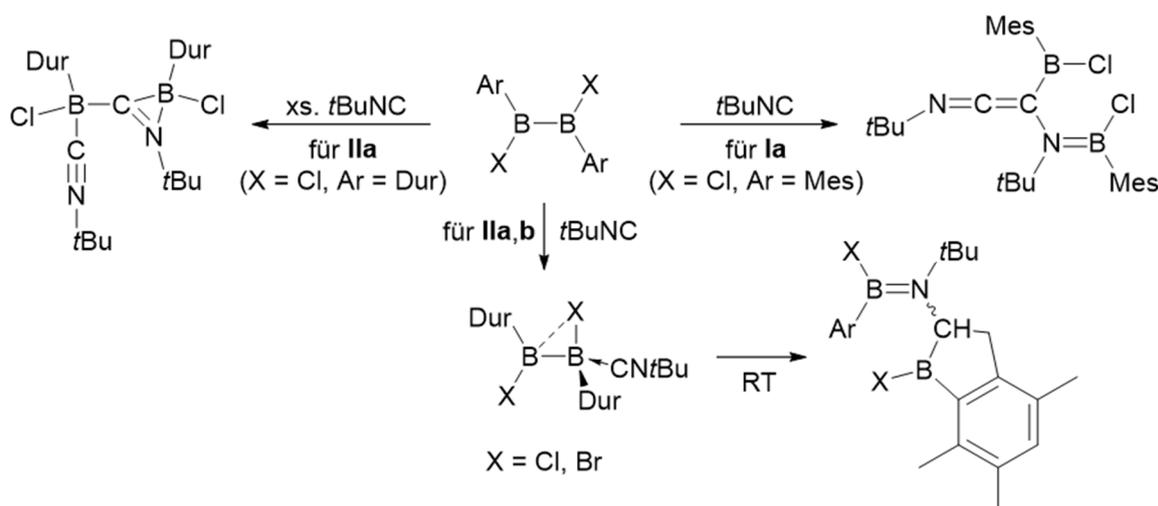
**Schema 9** Umsetzungen von Diaryldibromdiboranen(4) mit Bis(amidinato)- und Bis(guanidinato)silylenen nach *Braunschweig*.<sup>[84]</sup>

Aufgrund der unbesetzten  $p_z$ -Orbitale sind Diborane(4) zudem anfällig für Reduktionschemie. Bereits 1982 fand *Berndt*, dass die Reduktion von  $B_2Cl_2tBu_2$  mit einer Na/K-Legierung zu dem Tetraeder  $B_4tBu_4$  führt (**Abbildung 5**, links).<sup>[85]</sup> Aufbauend auf diesen Ergebnissen gelang es *Dr. Alexandra Trumpp* durch Reduktion von  $B_2Br_2Dur_2$  (**IIb**) mit  $KC_8$ , die ersten Aryl-substituierten Tetraedrane darzustellen. Die bei dieser Reaktion entstandenen Produkte sind ein *hypercloso*- $Dur_4B_4$  sowie ein *closo*- $[Dur_4B_4][K \cdot C_6H_6]_2$  Tetraeder (**Abbildung 5**, rechts).<sup>[86]</sup>



**Abbildung 5** Durch Reduktion von Diboranen(4) des Typs  $B_2X_2R_2$  dargestellte Tetrahedrane nach *Berndt*<sup>[85]</sup> (links) und *Dr. Alexandra Trumpp*<sup>[86]</sup> (rechts).

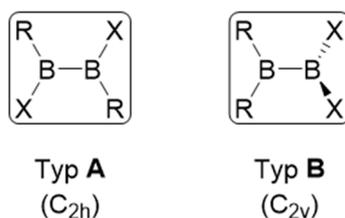
Während  $B_2Br_4$  mit  $tBuNC$  ein einfaches Bisaddukt bildet,<sup>[87]</sup> erwies sich die Reaktivität von Diaryldihalogenidiboranen(4) gegenüber  $tBuNC$  als wesentlich facettenreicher.<sup>[88]</sup> Die äquimolare Umsetzung von **IIa,b** resultierte hierbei in Halogen-verbrückten  $sp^2$ - $sp^3$ -Diboranen (s. Kapitel II.2), welche aufgrund hoher Instabilität unter B–B-Bindungsspaltung und Aktivierung einer C–H-Bindung zu 1-Boraindanen umlagerten (**Schema 10**, unten). Durch Variation der eingesetzten Äquivalente an Isonitril bzw. Variation der Bor-gebundenen Substituenten konnten zwei Intermediate des zur Bildung der 1-Boraindane berechneten Reaktionsmechanismus isoliert und charakterisiert werden (**Schema 10**, oben).



**Schema 10** Reaktivität von  $B_2X_2Ar_2$  gegenüber  $tBuNC$  nach *Braunschweig*.<sup>[88]</sup>

Durch einfache Umhalogenierungsreaktionen mit einem Überschuss LiF können zudem Fluoridsubstituenten in  $B_2Cl_2Mes_2$  (**Ia**) und  $B_2Cl_2Dur_2$  (**IIa**) eingeführt werden (**Schema 7**). Interessanterweise zeigen alle bisher erwähnten Diborane(4) ein Inversions-symmetrisches

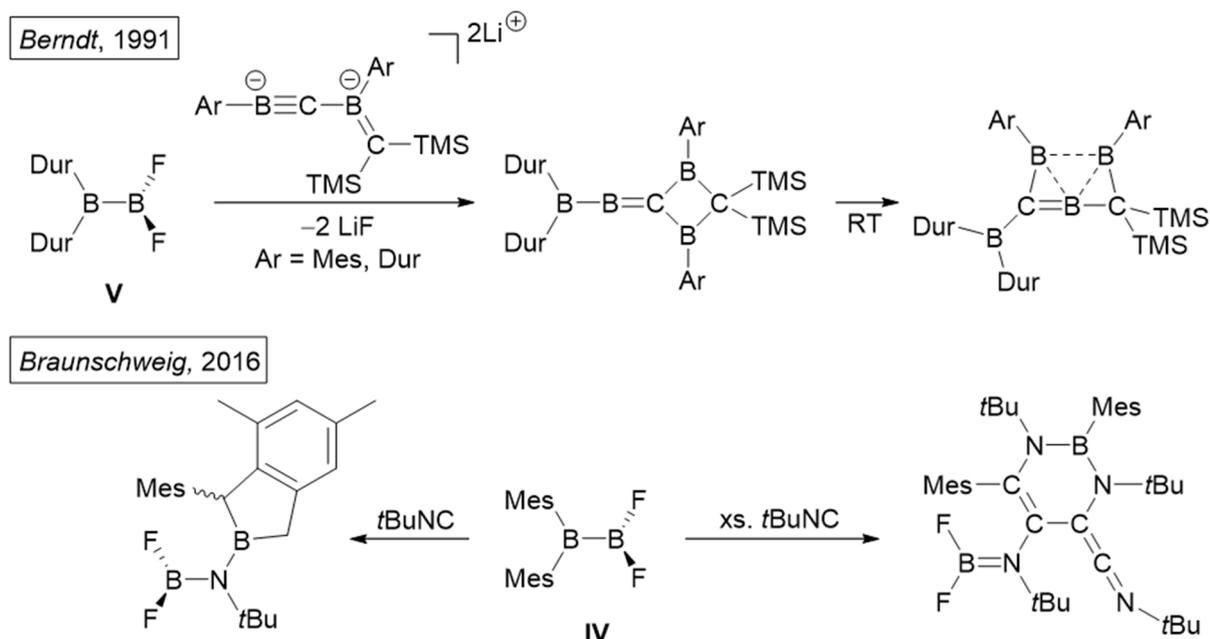
1,2-Dihalogen-1,2-diorganyl-Substitutionsmuster (Typ **A**) mit  $C_{2h}$ -Symmetrie, während es im Falle der Difluordiborane(4) zu einer Umlagerung der Substituenten ( $C_{2v}$ -Symmetrie) und zur Bildung von 1,1'-Diaryl-2,2'-difluordiboranen(4) (Typ **B**) kommt (**Abbildung 6**).



**Abbildung 6** Darstellung der Substituentenverteilung in  $B_2X_2R_2$  (Typ **A**) und  $R_2BBX_2$  (Typ **B**).

Quantenchemische Rechnungen von *Dr. Alexander Damme* auf B3LYP-Niveau befassten sich mit dem sterischen und elektronischen Einfluss der Substituenten auf die energetische Lage der jeweiligen Konfigurationstypen von  $B_2X_2R_2$ .<sup>[83]</sup> Hierbei konnte gezeigt werden, dass Amino- sowie *tert*-Butyl-substituierte Diborane(4), unabhängig vom Bor-gebundenen Halogenid, stets das symmetrische 1,2-Substitutionsmuster (Typ **A**) aufweisen. Lediglich im Falle von  $B_2F_2Ar_2$  ( $Ar = Mes, Dur$ ) und  $B_2Cl_2Mes_2$  wird die 1,1'-Substitution (Typ **B**) energetisch zugänglich, was für die beiden Fluor-Derivate spektroskopisch und im Falle von  $F_2BBDur_2$  (**V**) ebenfalls röntgenkristallographisch bestätigt werden konnte. Diese Diborane(4) des Typs **B** werden im Folgenden als unsymmetrische Diborane(4) bezeichnet. Obgleich energetisch zugänglich, konnte  $Cl_2BBMes_2$  (Typ **B**) experimentell bislang nicht nachgewiesen werden, einzig die  $C_{2h}$ -symmetrische Anordnung der Substituenten (Typ **A**) wurde beobachtet.<sup>[89]</sup>

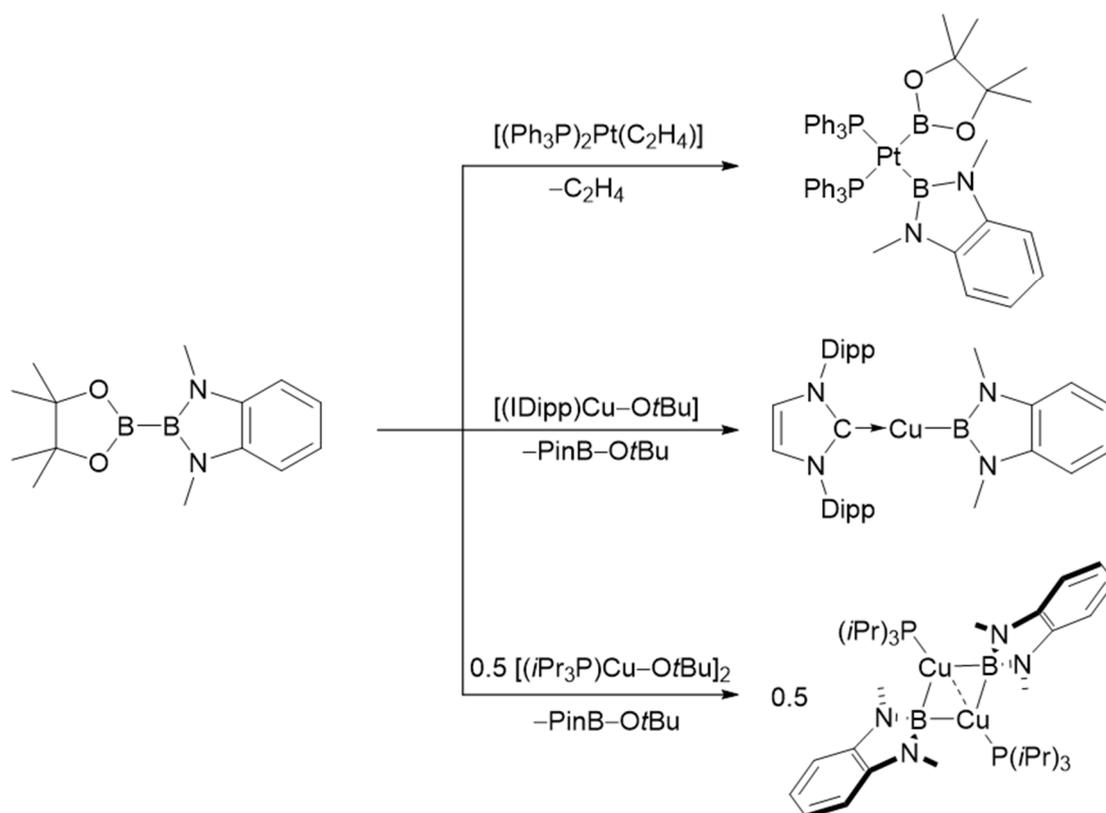
Obwohl diese  $C_{2v}$ -symmetrischen Difluordiborane(4) **IV** ( $Ar = Mes$ ) und **V** ( $Ar = Dur$ ) bereits seit 1991 in der Literatur bekannt sind, beschränkt sich deren Reaktivität bislang auf wenige Beispiele. Die Umsetzung mit einer Dilithiumverbindung liefert beispielsweise ein Methylenboran, welches aufgrund von Instabilität in Lösung in einer Folgereaktion zu einem cyclischen Methylenboran reagiert (**Schema 11**, oben).<sup>[90]</sup> Im Gegensatz zu den symmetrischen Derivaten verlief die Reaktion von  $F_2BBMes_2$  (**IV**) mit äquimolaren Mengen *t*BuNC zu einem 2-Boraindan, während die Umsetzung mit einem Überschuss an *t*BuNC einen sechsgliedrigen  $C_3N_2B$ -Heterocyclus ergab (**Schema 11**, unten).<sup>[88]</sup>



**Schema 11** Reaktivitäten unsymmetrischer Difluordiborane(4) (IV, V) nach *Berndt*<sup>[90]</sup> (oben) und *Braunschweig*<sup>[88]</sup> (unten).

Unsymmetrische Diborane(4) sind bereits seit 1980 durch Arbeiten von *Berndt* bekannt, dem beispielsweise ausgehend von  $B_2(OMe)_4$  die Darstellung von  $(tBu)_2BB(tBu)(nPen)$  gelang.<sup>[91]</sup> Durch Einsatz entsprechender Lithiumorganyle konnte *Power* im Jahr 1992  $(Mes)_2BB(Mes)(Ph)$ <sup>[92]</sup> synthetisieren. In Letzterem war die Substitution durch einen vierten Mesitylliganden vermutlich aus sterischen Gründen nicht möglich. Erst kürzlich realisierten *Lin* und *Yamashita* die Darstellung von  $B_2(o-Tol)_4$  durch Umsetzung von  $B_2Cat_2$  mit vier Äquivalenten des entsprechenden *ortho*-Tolylgrignard-Reagenzes.<sup>[93]</sup> Der gleichen Arbeitsgruppe gelang durch Umsetzung von  $B_2Pin_2$  mit drei Äquivalenten  $MesMgBr$  bereits 2014 die Darstellung des unsymmetrischen Diborans(4)  $PinBB(Mes)_2$ , welches sich durch eine vielfältige Reaktivität, insbesondere gegenüber kleinen Molekülen wie Kohlenmonoxid und Isonitrilen, auszeichnete.<sup>[94-98]</sup> Im selben Jahr gelang *Kleeberg* durch oxidative Addition der Bor-Bor-Bindung unsymmetrischer Diborane(4) der Form  $PinBB[NR]_2C_6H_4$  die Darstellung der ersten unsymmetrischen Bisborylplatinkomplexe (**Schema 12**, oben). Die entsprechenden Diborane(4) wurden durch Reaktion von Pinakol, 1,2-Diaminobenzol und  $B_2(NMe_2)_4$  sowie anschließender Deprotonierung mit  $tBuLi$  und Umsetzung mit geeigneten Elektrophilen dargestellt. Gleichzeitig lieferte die Reaktion von  $PinBBDmab$  ( $Dmab = 1,2$ -Di(methylamino)benzol) mit  $[(IDipp)Cu-OtBu]$  unter Eliminierung von  $PinB-OtBu$  den entsprechenden Diaminoborylkupferkomplex (**Schema 12**, mitte). Die Selektivität dieser Reaktion wurde mit der höheren Lewis-Acidität der  $BPin$ -Einheit

begründet.<sup>[99]</sup> Im Jahr 2017 gelang es selbiger Arbeitsgruppe durch Umsetzung der dimeren Spezies  $[(iPr_3P)Cu-OtBu]_2$  mit zwei Äquivalenten PinBBDmab einen zweifach Boryl-verbückten, dinuklearen Kupferkomplex zu isolieren (**Schema 12**, unten).<sup>[100]</sup>

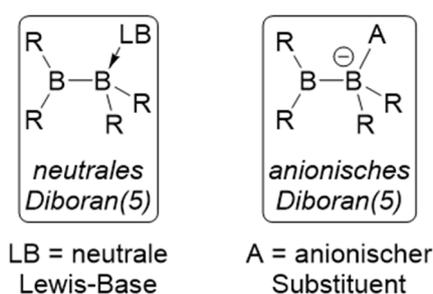


**Schema 12** Reaktivität von PinBBDmab gegenüber  $[(Ph_3P)_2Pt(C_2H_4)]$ ,  $[(IDipp)Cu-OtBu]$  und  $[(iPr_3P)Cu-OtBu]_2$  nach Kleeberg.<sup>[99, 100]</sup>

## 2 $sp^2$ - $sp^3$ -Diborane

### 2.1 Historie anionischer und neutraler Diborane(5)

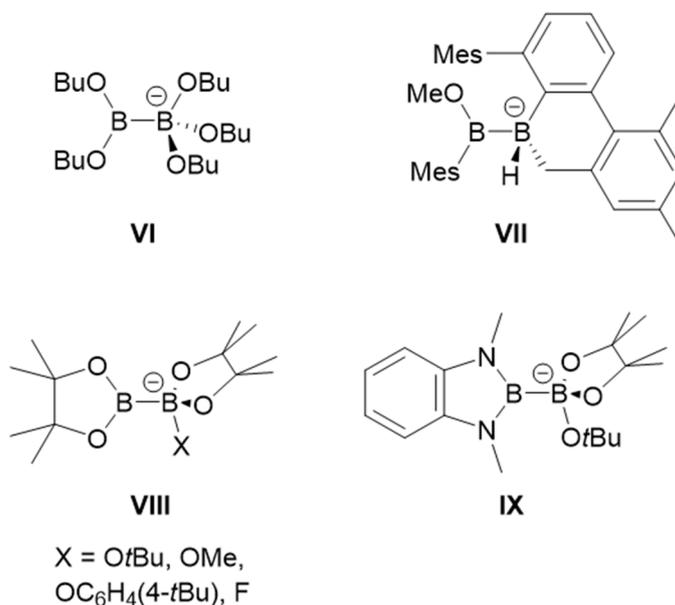
Aufgrund der beiden unbesetzten  $p_z$ -Orbitale in Diboranen(4) ist eine der wichtigsten Reaktivitäten dieser Verbindungsklasse die Umsetzung mit Lewis-Basen. Durch Quaternisierung lediglich eines der beiden Borzentren werden sogenannte  $sp^2$ - $sp^3$ -Diborane erhalten, die aufgrund ihrer insgesamt fünf gebundenen Substituenten auch Diborane(5) genannt werden. Je nach Art des zugefügten Reagenzes werden  $sp^2$ - $sp^3$ -Diborane grundsätzlich in neutrale und anionische Vertreter unterteilt. Erstere werden durch den Einsatz neutraler Zweielektronen-Donoren wie beispielsweise NHCs oder Phosphane unter Ausbildung einer dativen Bindung erhalten, während Letztere durch Ausbildung einer kovalenten Bindung mit einem anionischen Substrat wie beispielsweise einem Alkoholat gebildet werden und formal als Salze vorliegen (**Abbildung 7**).



**Abbildung 7** Allgemeine Darstellung neutraler (links) und anionischer Diborane(5) (rechts).

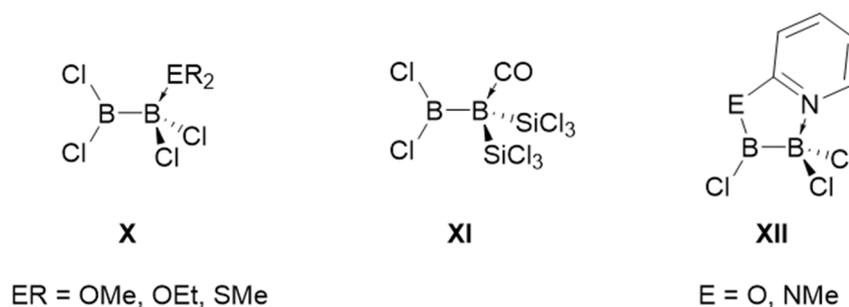
Ein derartiges Borat wurde erstmals 1970 in der Literatur diskutiert, wobei *Musgrave* durch Umsetzung von  $B_2(OBu)_4$  mit  $LiOBu$  die Bildung von  $Li[B_2(OBu)_5]$  (**VI**) postulierte (**Abbildung 8**). Der erste eindeutige Nachweis gelang *Power*, welcher im Rahmen von Reduktionsversuchen an  $(2,6-Mes_2-C_6H_3)(OMe)BB(OMe)(R)$  ( $R = OMe, Mes$ ) mit Lithium in Diethylether eine Überreduktion zu einem kurzlebigen Borylanion mit anschließender C–H- oder C–C-Bindungsaktivierung beobachtete (**VII**).<sup>[101]</sup> Die Gruppen um *Lin*, *Kleeberg* und *Marder* beschäftigten sich zwischen 2009 und 2015 intensiv mit der Reaktivität von  $B_2(OR)_4$  gegenüber Nucleophilen und konnten im Laufe dieser Studien eine Vielzahl anionischer  $sp^2$ - $sp^3$ -Diborane synthetisieren und strukturell vergleichen (**VIII**). Hierbei zeigte sich, dass Alkoxide, Aryloxide sowie Fluorid geeignete Substrate zur Monoquaternisierung von  $B_2Pin_2$  darstellen.<sup>[102, 103]</sup> *Kleeberg* konnte zudem durch Umsetzung des bereits in Kapitel II.1.3

vorgestellten, unsymmetrischen Diborans(4) PinBBDMab mit  $[K(18-C-6)OtBu]$  und der Isolierung des entsprechenden Salzes **IX** die BPin-Einheit als die Lewis-acidere Stelle identifizieren.<sup>[99]</sup>



**Abbildung 8** Ausgewählte Beispiele anionischer  $sp^2$ - $sp^3$ -Diborane. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird auf eine Darstellung der entsprechenden Kationen verzichtet.

Das Konzept der neutralen Diborane(5) geht auf frühe Untersuchungen zur Reaktivität von  $B_2Cl_4$  zurück, wobei die in Kapitel II.1.2 bereits erwähnten Monoaddukte mit Dimethyl- oder Diethylether von *Schlesinger* sowie das Dimethylsulfid-Addukt von *Wartik* und *Apple* die ersten Beispiele darstellen (**X**, **Abbildung 9**).

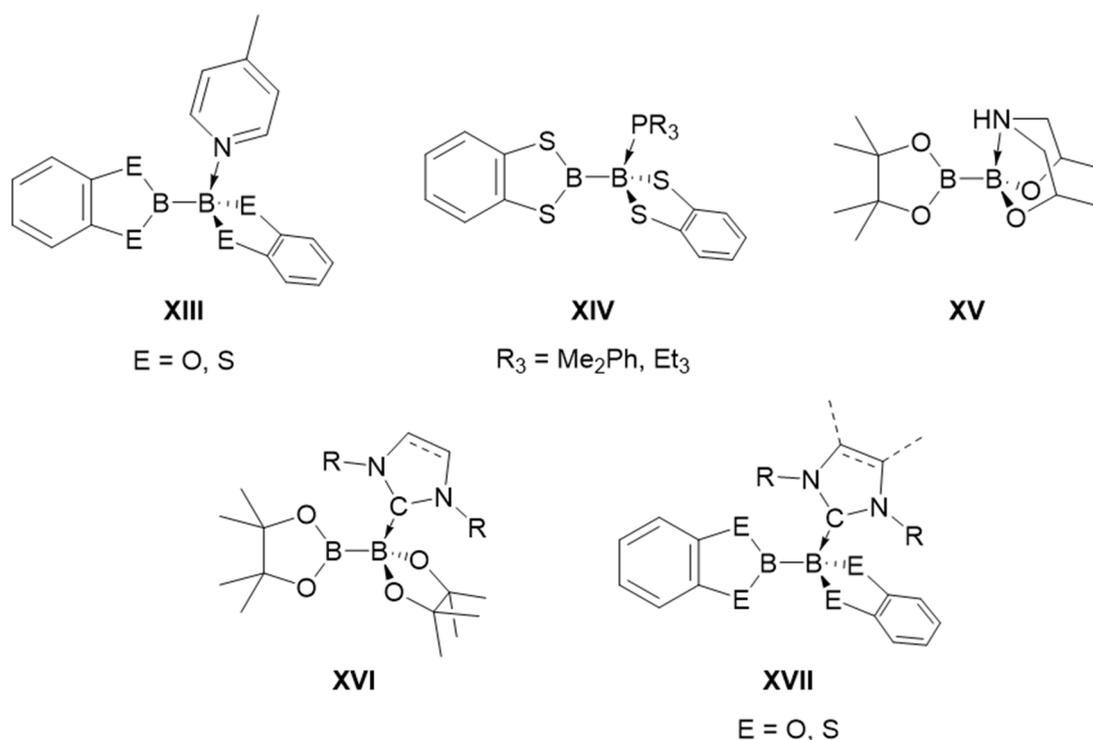


**Abbildung 9** Frühe Beispiele neutraler  $sp^2$ - $sp^3$ -Diborane.

Das erste vollständig charakterisierte neutrale Diboran(5) konnte im Zuge von Kokondensationsstudien von *Timms* 1972 vorgestellt werden.<sup>[104]</sup> Durch Kondensation von  $B_2Cl_4$  und  $SiCl_2$  bei  $-196\text{ °C}$  unter einer Atmosphäre aus Kohlenstoffmonoxid konnte das

Diboran(5)  $\text{Cl}_2\text{BB}(\text{SiCl}_3)_2\text{CO}$  (**XI**) dargestellt werden, dessen  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanzen bei  $\delta = 70$  und  $-20$  ppm in der Region eines dreifach ( $\delta = 70$  ppm) bzw. eines vierfach koordinierten ( $\delta = -20$  ppm) Boratoms liegen und sich somit im typischen Bereich von  $\text{sp}^2$ - $\text{sp}^3$ -Diboranen befinden. Durch Verwendung von  $\text{B}_2\text{F}_4$  in Gegenwart von  $\text{PF}_3$  konnten darüber hinaus die Diborane(5)  $\text{F}_2\text{BB}(\text{Si}_2\text{F}_5)(\text{SiF}_3)\text{PF}_3$  und  $\text{F}_2\text{BB}(\text{SiCl}_3)\text{PF}_3$  erhalten werden. Das in **Schema 2** bereits dargestellte Produkt der Halogensilan-Eliminierung an  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  von *Haubold* aus dem Jahr 1984 stellt das erste Beispiel eines neutralen, cyclischen  $\text{sp}^2$ - $\text{sp}^3$ -Diborans dar (**XII**). Dessen Festkörperstruktur belegt zudem die für Diborane(5) erwartete Planarität des  $\text{sp}^2$ -hybridisierten sowie die tetraedrische Umgebung des Basen-stabilisierten Boratoms.<sup>[53]</sup>

Die ersten strukturell charakterisierten, acyclischen Diborane(5) wurden von *Marder* und *Norman* in Form von Pyridyl- (**XIII**, **Abbildung 10**) und Phosphan-stabilisierten (**XIV**) Addukten von  $\text{B}_2\text{Cat}_2$  und  $\text{B}_2\text{Scat}_2$  in Arbeiten aus den Jahren 1995 und 1997 vorgestellt.<sup>[105, 106]</sup> Die Röntgenstrukturanalyse des 4-Methylpyridin-Addukts von  $\text{B}_2\text{Cat}_2$  ließ darüber hinaus den ersten Vergleich der Festkörperstrukturen eines  $\text{sp}^2$ - $\text{sp}^3$ -Diborans mit dem entsprechenden "freien" Diboran(4) zu, wobei durch die Monoquaternisierung eine Aufweitung der Bor-Bor-Bindung von  $1.678(3)$  Å im  $\text{B}_2\text{Cat}_2$ <sup>[67]</sup> auf  $1.713(4)$  Å beobachtet wurde.



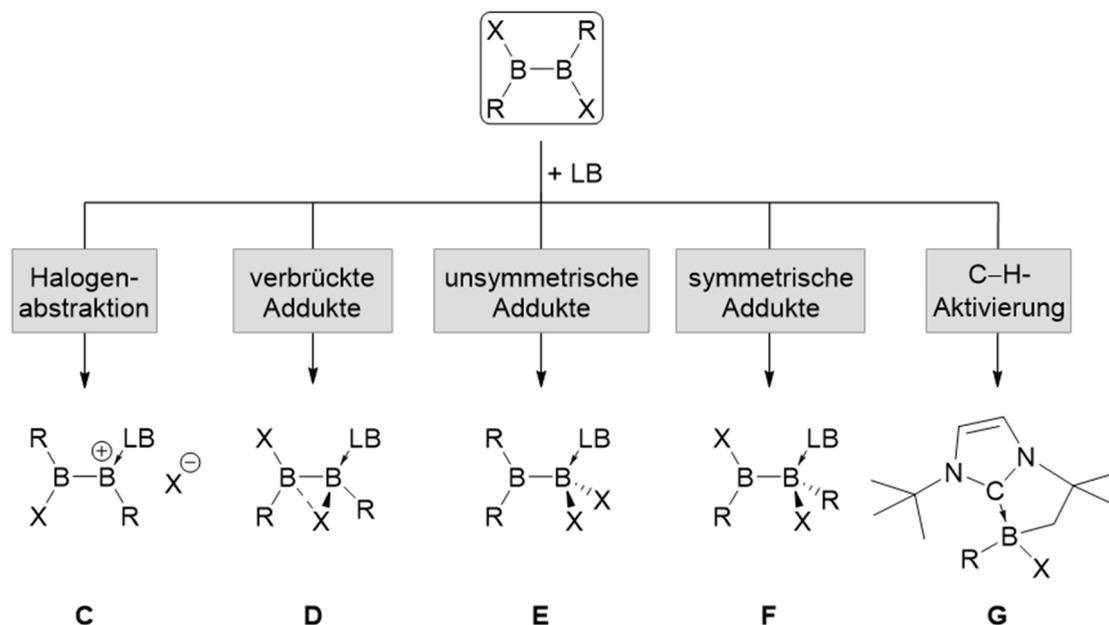
**Abbildung 10** Ausgewählte Beispiele neutraler Diborane(5).

Im Jahr 2009 eröffnete *Santos* durch Umsetzung von  $B_2Pin_2$  mit einem Aminodiol den Zugang zu einem  $sp^2$ – $sp^3$ -Diboran mit intramolekularer, dativer  $N \rightarrow B$ -Bindung (**XV**). Dieses konnte zudem erfolgreich als Überträger einer formalen “ $BPin^-$ “-Einheit in Kupfer-katalysierten  $\beta$ -Borylierungsreaktionen elektronenarmer Olefine eingesetzt werden.<sup>[107-109]</sup> Eine nähere Erläuterung dieser Reaktion erfolgt in Kapitel II.2.2 „Reaktivität von  $sp^2$ – $sp^3$ -Diboranen“.

Ebenfalls im Jahr 2009 berichtete *Hoveyda* von einer formalen Hydroborierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen mit  $B_2Pin_2$  in Gegenwart katalytischer Mengen einer Alkoxidbase und Imidazoliumsalzen, wobei eine *in situ* Deprotonierung der Imidazoliumsalze vorgeschlagen wird.<sup>[110, 111]</sup> Die entstehenden NHCs führen durch Adduktbildung mit  $B_2Pin_2$  zu dessen Aktivierung (**XVI**), was letztlich die  $\beta$ -Borylierung der  $C=C$ -Doppelbindung bewirkt. Obgleich die Bildung dieser neutralen  $sp^2$ – $sp^3$ -Diborane quantenchemisch unterstützt wurde, konnten diese nicht isoliert werden. Erst im Jahr 2012 gelang es *Hodgkinson, Lin* und *Marder* das zuvor als effektivstes Borylierungsreagenz beschriebene  $PinBBPin(ICy)$  ( $ICy = N,N'$ -Dicyclohexylimidazol-2-yliden) zu isolieren und vollständig zu charakterisieren.<sup>[112]</sup> Interessanterweise wurde in Lösung hierbei ein schneller Austausch des NHCs zwischen den beiden Boratomen festgestellt.

Ein NHC-Addukt des Lewis-acideren  $B_2Cat_2$ ,  $CatBBCat(IMes)$  ( $IMes = N,N'$ -(2,4,6-Trimethylphenyl)imidazol-2-yliden), wurde 2013 erstmals von *Byrce* beschrieben, wobei die verminderte Stärke der Bor–Bor-Bindung und die daraus resultierende höhere Reaktivität der Diborane(5) verglichen mit entsprechenden Diboranen(4) in dieser Arbeit durch Bestimmung der  $^1J_{BB}$ -Kopplungen spektroskopisch belegt wurde.<sup>[113, 114]</sup> Weitere NHC-Addukte von  $B_2Cat_2$  (**XVII**) und deren Reaktivitäten, darunter auch überraschende Ringöffnungsreaktionen des  $N$ -heterocyclischen Carbens, wurden in den darauffolgenden Jahren von *Marder, Ingleson, Radius* und *Braunschweig* beschrieben.<sup>[103, 115-118]</sup> Bei Verwendung von CAAC, einem im Vergleich zu NHCs stärkeren  $\sigma$ -Donor sowie besseren  $\pi$ -Akzeptor, führten die Umsetzungen mit Tetraalkoxydiboranen(4) ( $B_2Cat_2$ ,  $B_2Pin_2$ ,  $B_2Neop_2$ ,  $B_2Eg_2$ ) hingegen jeweils ausschließlich zur oxidativen Addition der Bor–Bor-Bindung an das Carbenkohlenstoffatom.<sup>[119]</sup>

Im Gegensatz zu  $B_2X_4$  und  $B_2(OMe)_4$  ist die Reaktivität von Diboranen(4) des Typs  $B_2X_2R_2$  gegenüber Lewis-Basen weitaus komplexer. Diese wurde vor allem von der Arbeitsgruppe um *Braunschweig* intensiv untersucht (**Abbildung 11**).

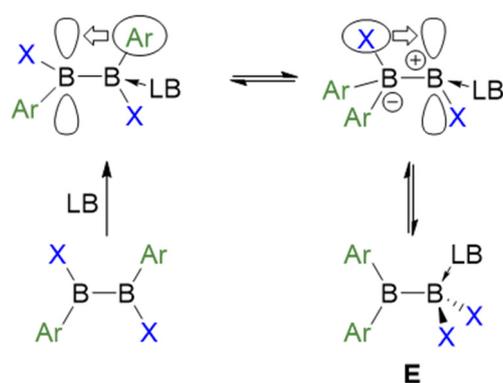


**Abbildung 11** Übersicht über die möglichen Reaktionsprodukte der Umsetzungen symmetrischer Diborane(4) des Typs  $B_2X_2R_2$  mit Lewis-Basen.

Wie bereits in Kapitel II.1.3 erwähnt, führt die Umsetzung von NHCs oder CAAC mit 1,2-Diamino-1,2-dihalogenidiboranen(4) ( $R = NMe_2$ ) nicht zur Bildung von Diboranen(5), sondern unter Abstraktion eines Halogenidions zur Bildung von Basen-stabilisierten Borylboreniumionen **C** ( $LB = IDipp$  (*N,N'*-(2,6-*Diisopropylphenyl*)imidazol-2-yliden), IMes, SIMes (*N,N'*-(2,4,6-*Trimethylphenyl*)imidazol-2-yliden), CAAC). Hierbei ist die Bildung dieser Salze unabhängig vom sterischen Anspruch des eingesetzten Carbens, was die Isolierung des Borylboreniumions [*t*Bu( $NMe_2$ )BB( $NMe_2$ )(*i*Me)][Br] belegt.<sup>[79, 80]</sup>

Anders verhält es sich bei Umsetzung der 1,2-Diaryl-1,2-dihalogenidiborane(4) ( $R = Ar$ , **I–III**) mit Lewis-Basen. Hier ist die Art des Reaktionsprodukts deutlich vom sterischen Anspruch der eingesetzten Base abhängig. Unter Verwendung reiner  $\sigma$ -Donoren (Phosphane, Pyridinderivate) mit geringem sterischem Anspruch kommt es zwar zur Bildung von Diboranen(5), jedoch nimmt das Halogenid des  $sp^3$ -hybridisierten Boratoms eine verbrückende Position zwischen beiden Borzentren ein (Typ **D**;  $LB = PMe_3$ , Py, 4-MePy, 3,5-Me<sub>2</sub>Py).<sup>[79, 80, 120, 121]</sup> Diese verbrückende Anordnung äußert sich in einer signifikanten Hochfeldverschiebung des <sup>11</sup>B-NMR-Signals des  $sp^2$ -hybridisierten Boratoms um ca. 30 ppm im Vergleich zum Edukt

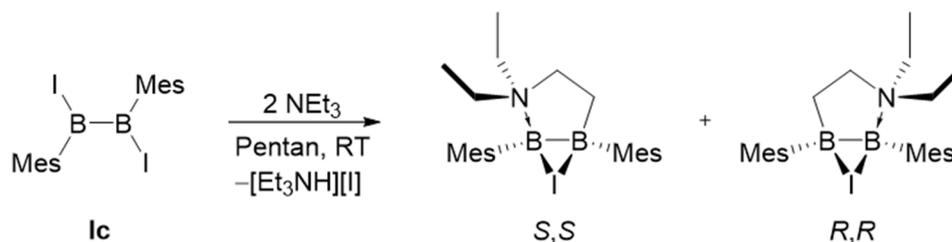
(vgl.  $B_2Br_2Mes_2(PMe_3)$ :  $\delta = 56.5$  ppm;  $B_2Br_2Mes_2$ :  $\delta = 86$  ppm), was auf die zusätzliche Elektronendichte durch das verbrückende Halogenid zurückzuführen ist. Zudem lässt sich die räumliche Nähe des verbrückenden Halogenids zum  $sp^2$ -hybridisierten Boratom durch Festkörperstrukturen verifizieren (z. B.  $B_2Br_2Mes_2(PMe_3)$ :  $B \cdots Br = 2.6197(19)$  Å). Die Erhöhung des sterischen Anspruchs des eingesetzten Phosphans ermöglicht neben der Bildung eines Addukts des Typs **D** zusätzlich die Bildung eines zweiten Konstitutionsisomers (Typ **E**). Bereits  $PEt_3$  lieferte nach Zugabe zu  $B_2Br_2Mes_2$  ein Isomerenverhältnis von 85:15 (**D**:**E**), wobei dieses durch Verwendung sterisch noch anspruchsvollerer Phosphane wie  $PMeCy_2$  auf die Seite des Typ **E**-Addukts verschoben werden konnte (25:75). Carbene (SIMes, IDipp, CAAC) bilden hingegen ausschließlich Addukte des Typs **E**, welche sich durch ein unsymmetrisches Substitutionsmuster der Diboran-Einheit auszeichnen. *Braunschweig* beschrieb die hierbei ablaufende Migration der Substituenten als anorganische Wagner-Meerwein-Umlagerung (**Abbildung 12**).<sup>[79, 122]</sup>



**Abbildung 12** Vorgeschlagener Mechanismus der Lewis-Basen-induzierten, anorganischen Wagner-Meerwein-Umlagerung nach *Braunschweig*.<sup>[79]</sup>

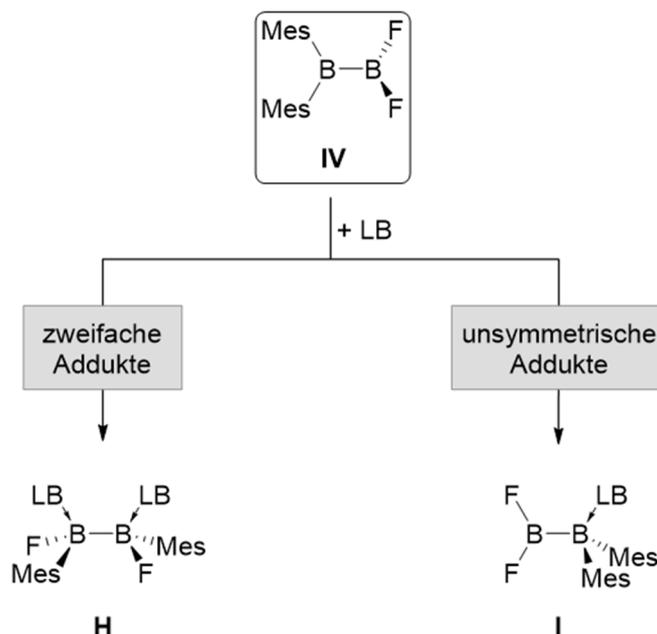
Eine einfache Addukt-Bildung unter Beibehalt der symmetrischen Anordnung der Substituenten (**Abbildung 11**, Typ **F**;  $LB = PMe_3, PEt_3, IMes, SIMes$ ) ist bisher lediglich für das Diboran(4)  $B_2Cl_2tBu_2$  beschrieben, wobei sich hier die Wahl der Lewis-Base als entscheidend erwies.<sup>[79]</sup> So war die Umsetzung von  $B_2Cl_2tBu_2$  mit 4-Methylpyridin sogar mit der Spaltung der Bor–Bor-Bindung und Bildung des Monoboran-Addukts  $Cl_2B(tBu)(4-MePy)$  verbunden.<sup>[80]</sup> Ein ähnliches Monoboran-Addukt wurde bei Einsatz von  $ItBu$  (*N,N'*-Ditertbutylimidazol-2-yliden) erhalten, wobei unter formaler HCl-Eliminierung zusätzlich eine C–H-Aktivierung stattfindet (**Abbildung 11**, Typ **G**;  $R = tBu, X = Cl$ ). Auch die Umsetzung von  $B_2I_2Mes_2$  (**Ic**) mit zwei Äquivalenten  $NEt_3$  verläuft unter Eliminierung von

[Et<sub>3</sub>NH][I] über eine C–H-Aktivierung und Bildung eines racemischen, bicyclischen Diborans(5) (**Schema 13**).<sup>[123]</sup>



**Schema 13** Umsetzung von B<sub>2</sub>I<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub> (**Ic**) mit NEt<sub>3</sub> nach *Braunschweig*.<sup>[123]</sup>

Im Gegensatz hierzu wurden für das unsymmetrische Difluordiboran(4) F<sub>2</sub>BBMes<sub>2</sub> (**IV**) bis dato lediglich zwei Addukt-Typen aufgefunden (**Abbildung 13**).



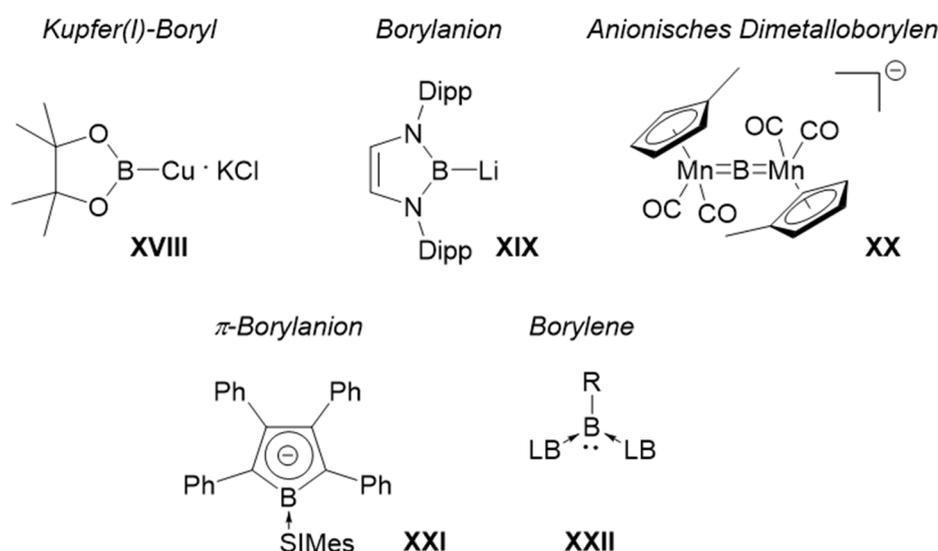
**Abbildung 13** Übersicht über die Reaktionsprodukte der Umsetzungen des unsymmetrischen Diborans(4) F<sub>2</sub>BBMes<sub>2</sub> (**IV**) mit Lewis-Basen.

Durch Umsetzung von F<sub>2</sub>BBMes<sub>2</sub> (**IV**) mit 0.9 Äquivalenten DMAP (*N,N'*-Dimethylpyridin-4-amin) gelang es *Braunschweig*, unter zahlreichen Nebenprodukten, ein zweifaches Addukt des Typs **H** zu isolieren und vollständig zu charakterisieren. Eine gesteigerte Selektivität sowie bessere Ausbeuten konnten letztlich durch Verwendung von zwei Äquivalenten DMAP erzielt werden. Auffallend ist hierbei, dass die Bildung von **H** mit einer erneuten Umlagerung der Substituenten von unsymmetrischer hin zu symmetrischer Anordnung verknüpft ist.

Der Einsatz kleiner Phosphane ermöglichte die Darstellung von Monoaddukten des Typs **I** (LB = PMe<sub>3</sub>, P(OMe)<sub>3</sub>), wobei die sterisch überfrachtete BMes<sub>2</sub>-Einheit von der Lewis-Base adressiert wurde. Gestützt durch quantenchemische Berechnungen wurde diese Beobachtung auf elektronische Effekte zurückgeführt.<sup>[124]</sup>

## 2.2 Reaktivität von sp<sup>2</sup>-sp<sup>3</sup>-Diboranen

Aufgrund der vielfältigen Möglichkeiten zur Umwandlung in andere funktionelle Gruppen wie beispielsweise Halogenide, Alkohole oder Azid- sowie Nitrilfunktionen,<sup>[76, 103, 125, 126]</sup> ist die Bor-Kohlenstoff-Bindung in Organoboronsäureestern für die Synthesechemie von großer Bedeutung. Sie dient darüber hinaus in der Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktion zur Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen.<sup>[75, 127, 128]</sup> Wegen des hierin begründeten Interesses an bororganischen Verbindungen stellt die rationale Synthese dieser Verbindungsklasse ein weiterhin intensiv untersuchtes Forschungsgebiet dar. Neben der in Kapitel II.1.2 angeschnittenen Übergangsmetall-vermittelten Borylierung ungesättigter Substrate bieten sich zur Knüpfung der essentiellen B-C-Bindung nukleophile Borverbindungen an. Isolierbare sowie handhabbare Bor-zentrierte Nucleophile sind jedoch bis dato auf nur wenige Beispiele beschränkt. Ausgewählte Vertreter sind in **Abbildung 14** dargestellt.



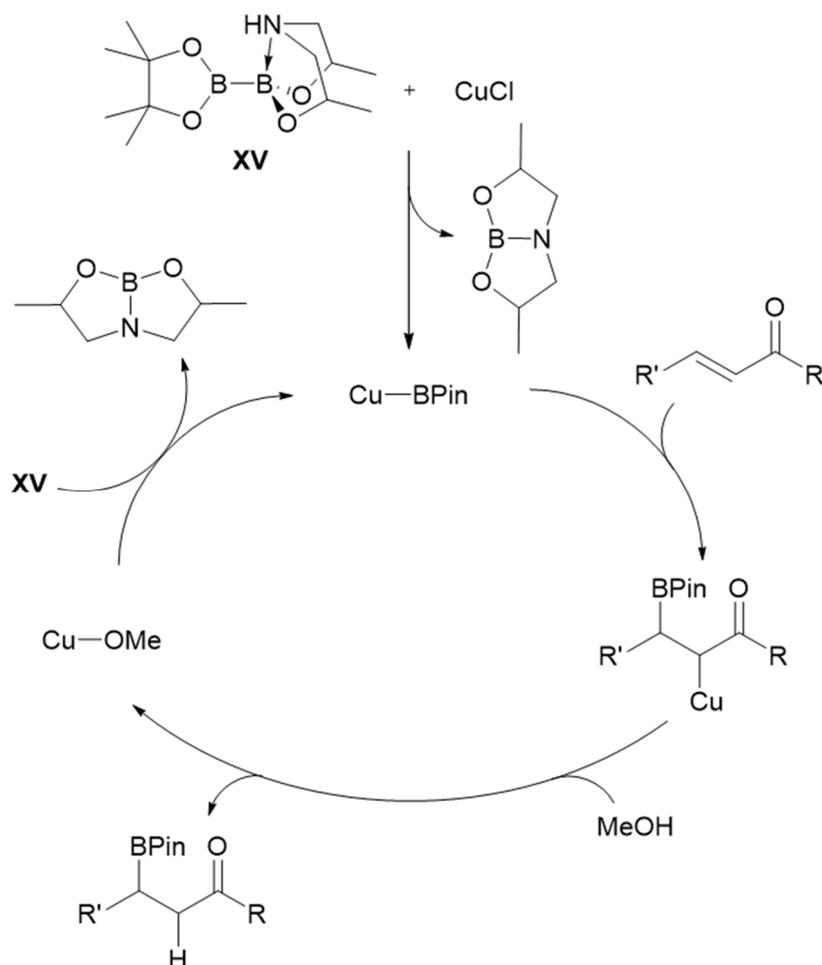
**Abbildung 14** Ausgewählte Beispiele nukleophiler Borverbindungen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird auf eine Darstellung eventueller Kationen verzichtet.

Bereits im Jahr 2000 konnte *Miyaura* zeigen, dass Kupfer(I)-Boryl-Spezies der Form **XVIII**, generiert aus  $B_2Pin_2$ ,  $CuCl$  und  $KOAc$ , zur  $\beta$ -Borylierung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonylverbindungen sowie zur Borylierung terminaler Alkine dienen können.<sup>[129-131]</sup> Angelehnt an die Struktur *N*-heterocyclischer Carbene konnten *Yamashita* und *Nozaki* 2006 das erste Borylanion **XIX** durch Reduktion eines cyclischen Diaminobromborans beschreiben.<sup>[132, 133]</sup> Im Zuge von Studien zu Übergangsmetall-stabilisierten Borylenkomplexen gelang der Arbeitsgruppe um *Braunschweig* 2008 die Darstellung des anionischen Dimetalloborylens **XX**<sup>[134]</sup> und kurze Zeit später die des  $\pi$ -Borylanions **XXI**<sup>[135]</sup> sowie einiger CAAC-stabilisierter Cyanohydroboryl- und Dihydroborylanionen.<sup>[136, 137]</sup> Durch Verwendung mehrerer elektronenziehender Cyanosubstituenten konnten die Arbeitsgruppen um *Finze*, *Bernhardt*, *Willner* und *Bertrand* zusätzlich ein Tricyanoboratdianion<sup>[138-140]</sup> sowie ein CAAC-stabilisiertes Dicyanoborylanion darstellen.<sup>[141]</sup> *Finze* und *Braunschweig* realisierten zudem, ebenfalls basierend auf elektronenziehenden (Pseudo-)halogenidsubstituenten, dianionische Diborane(6).<sup>[142, 143]</sup> Im Jahr 2011 konnte schließlich *Bertrand* durch Synthese eines zweifach CAAC-stabilisierten BH-Fragments die Substanzklasse der nukleophilen Borverbindungen auf Borylene (**XXII**) erweitern.<sup>[144]</sup>

Der praktische Nutzen dieser Verbindungen ist jedoch einerseits durch den hohen synthetischen Aufwand, andererseits durch das teilweise sehr spezielle Substitutionsmuster am Borzentrum stark beschränkt. Eine elegante Alternative hierzu stellen  $sp^2$ - $sp^3$ -Diborane dar. Durch Quaternisierung eines der beiden Boratome in Diboranen(4) kommt es zur Polarisierung der Bor-Bor-Bindung, sowie zur Erhöhung der Nukleophilie des  $sp^2$ -hybridisierten Boratoms, wodurch die Einführung eines Borylfragments an ein Metallzentrum oder ein organisches Elektrophil erheblich erleichtert wird. Bereits der in **Abbildung 14** dargestellte Kupferborylkomplex **XVIII** wird vermeintlich durch Bildung des intermediären  $sp^2$ - $sp^3$ -Diborans  $[B_2Pin_2OAc]^-$  und anschließender Übertragung der BPin-Einheit durch Bindungsmetathese auf das Metallzentrum erhalten. Die Umsetzung des Borylkomplexes mit einem organischen Substrat resultiert letztlich in der Bildung des gewünschten Organoboronsäureesters.

Durch den Einsatz des intramolekular stabilisierten Diborans(5) **XV** (**Abbildung 10**) gelang *Santos* im Jahr 2009 die selektive, Kupfer-katalysierte  $\beta$ -Borylierung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Substrate ohne Zugabe einer externen Base. Im vorgeschlagenen Katalysezyklus kommt es aufgrund der aktivierten Bor-Bor-Bindung zunächst zur Übertragung der  $sp^2$ -hybridisierten BPin-Einheit auf das Metallzentrum, wodurch ein Kupferborylkomplex sowie das bicyclische Boran  $NB\{OCH(Me)CH_2\}_2$  generiert wird. Durch Reaktion des Borylkomplexes mit dem

ungesättigten Substrat wird ein Organocuprat gebildet, welches durch Protonolyse mittels Alkoholen den Organoboronsäureester sowie einen Kupfer-Alkoxykomplex liefert. Letzterer reagiert mit dem Diboran(5) **XV**, um so die katalytisch aktive Kupferborylspezies zu regenerieren (**Schema 14**).<sup>[107]</sup>

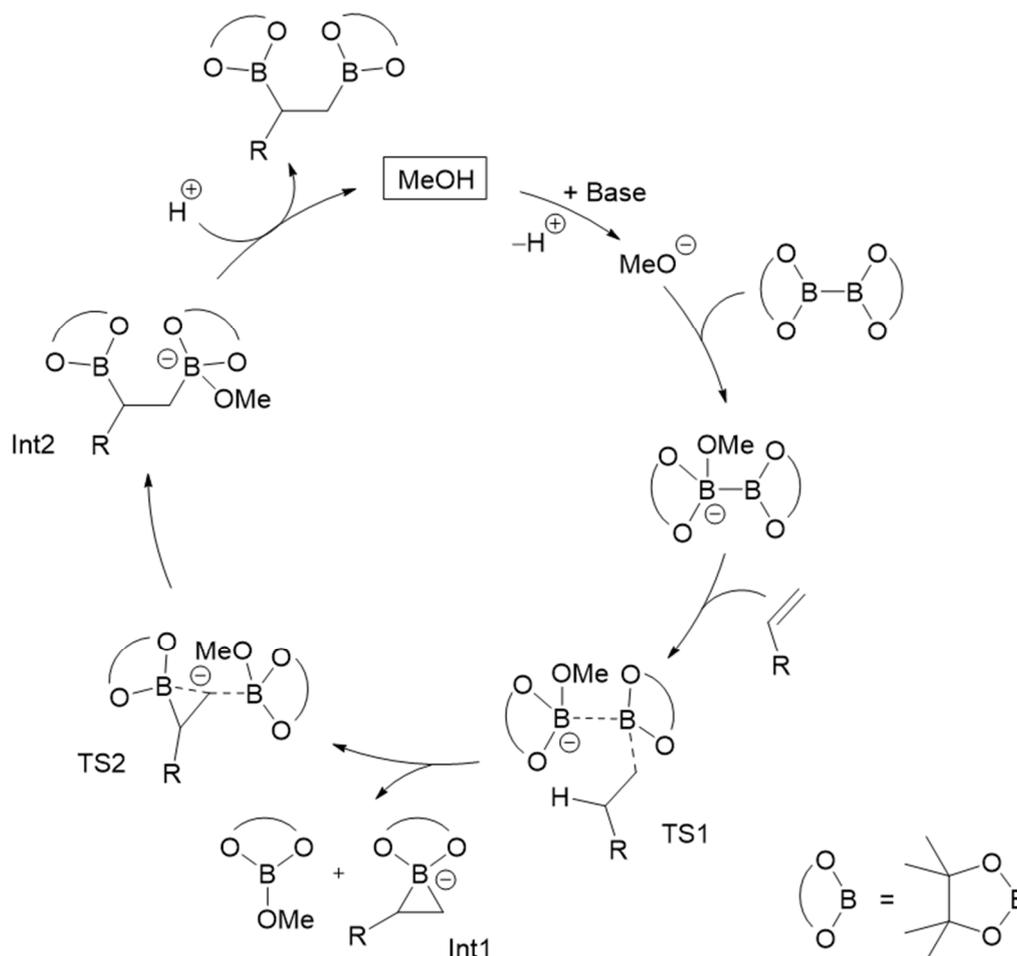


**Schema 14** Vorgeschlagener Katalysezyklus der Kupfer-katalysierten  $\beta$ -Borylierung durch **XV** nach Santos.<sup>[107]</sup>

Ebenfalls im Jahr 2009 gelang der Arbeitsgruppe um Hoveyda die erste Übergangsmetall-freie  $\beta$ -Borylierung diverser cyclischer und acyclischer  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Ketone und Ester. Einzig der Einsatz katalytischer Mengen eines Gemisches aus einem Imidazoliumsalz und der Base  $\text{NaOtBu}$  ermöglichte die *in situ* Generierung des freien NHCs und dessen Adduktbildung mit  $\text{B}_2\text{Pin}_2$  (**XVI**, **Abbildung 9**), wodurch das Diboran ausreichend für die Übertragung einer nukleophilen BPin-Einheit aktiviert wird.<sup>[110]</sup> Ein Jahr darauf berichtete Fernández von der Phosphan-induzierten  $\beta$ -Borylierung acyclischer Enone, wobei eine Kombination aus  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  als Base und  $\text{MeOH}$  als Additiv nahezu quantitative Umsätze erlaubte.<sup>[145]</sup> In späteren Arbeiten schlugen die Autoren einen alternativen Verlauf dieser Reaktion vor, in dem das eingesetzte

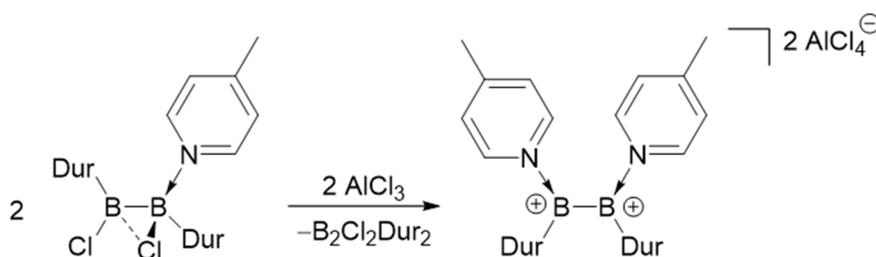
Phosphan zur Aktivierung des Substrats beiträgt und ein Phosphoniumenolat bildet, welches die Deprotonierung des Methanols und anschließende Bildung des anionischen Diborans(5)  $[\text{B}_2\text{Pin}_2\text{OMe}]^-$  bewirkt.<sup>[146]</sup>

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen gelang *Fernández* im Jahr 2011 die Alkoxid-gestützte, Übergangsmetall-freie Diborierung von Alkenen, darunter Vinylarene und andere terminale Alkene. Basierend auf DFT-Berechnungen schlugen die Autoren hierfür einen Katalysezyklus vor, in dem Methanol zunächst deprotoniert wird und mit dem Diboran(4) *in situ* das zuvor erwähnte anionische  $\text{sp}^2$ - $\text{sp}^3$ -Diboran generiert. Das Diboran(5) reagiert anschließend mit dem eingesetzten Substrat zu dem Übergangszustand TS1, welcher entweder direkt zu TS2 umlagert oder das Intermediat Int1 ausbildet. Abschließende Protonierung der Intermediate Int1 oder Int2 liefert entweder das hydroborierte oder diborierte Produkt (**Schema 15**).<sup>[103, 147]</sup>



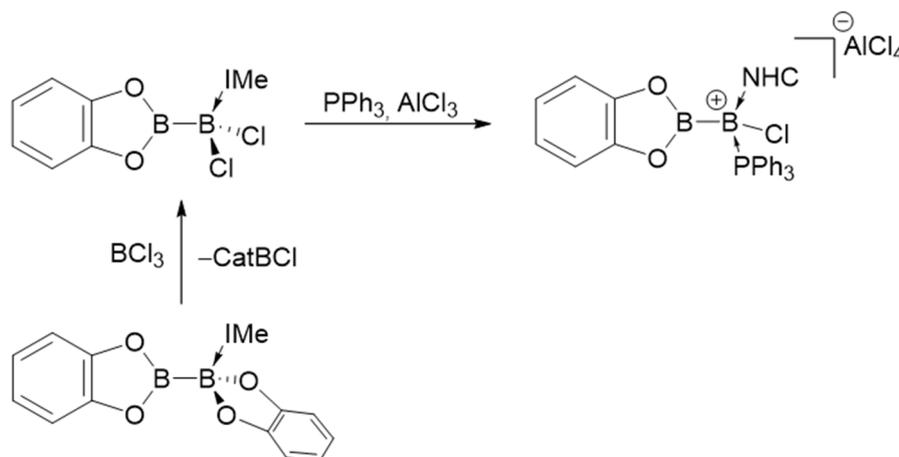
**Schema 15** Vorgeschlagener Katalysezyklus der Alkoxid-gestützten, Übergangsmetall-freien Diborierung von Alkenen nach *Fernández* (TS = Übergangszustand, Int = Intermediat).<sup>[147]</sup>

Neben dem Einsatz in Borylierungsreaktionen sind Beispiele für weitere Reaktivitäten von Diboranen(5) eher selten. Unterstützt durch die Lewis-Basen-Stabilisierung gelingt die Halogenidabstraktion in  $sp^2$ - $sp^3$ -Diboranen durch eine Aluminium(III)-Spezies in Pyridylstabilisierten, Halogenid-verbrückten Vertretern des Typs **D** (**Abbildung 11**, S. 25). Hierbei kommt es bei äquimolarer Umsetzung mit  $AlCl_3$  zu einer formalen Komproportionierungsreaktion und neben der Bildung des entsprechenden Diborans(4) zur Entstehung von zweifach Lewis-Basen-stabilisierten 1,2-Bis(borenium)dikationen (**Schema 16**).<sup>[80]</sup>



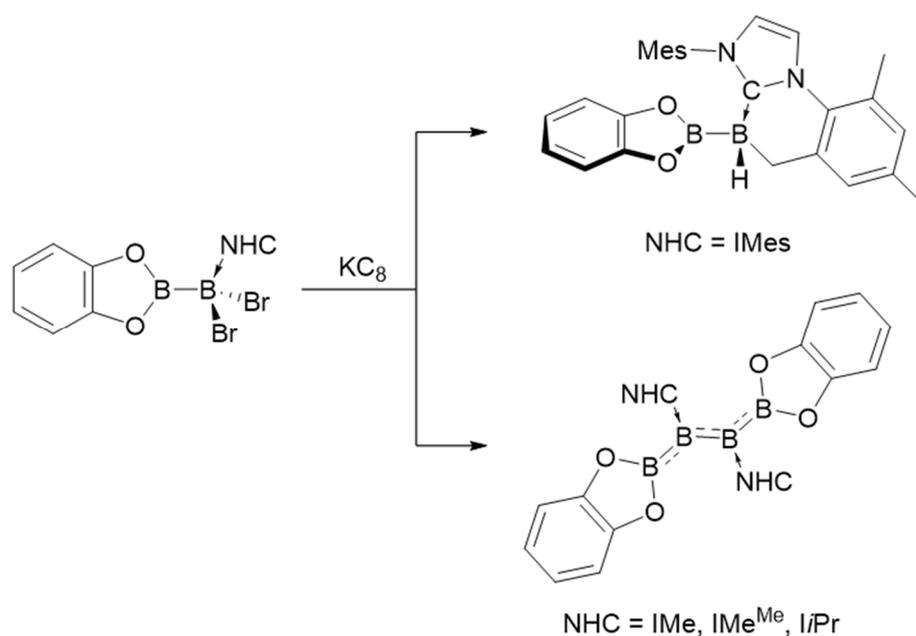
**Schema 16** Darstellung des ersten 1,2-Bis(borenium)dikations nach *Braunschweig*.<sup>[80]</sup>

Ein weiteres Beispiel stellt die Reaktion von NHC-Addukten von  $B_2Cat_2$  mit Bortrihalogeniden dar. Arbeiten der Gruppe um *Ingleson* zeigten, dass die äquimolare Umsetzung von  $B_2Cat_2(NHC)$  ( $NHC = IMe$  ( $N,N'$ -Dimethylimidazolin-2-yliden),  $IMes$ ,  $IDipp$ ) mit  $BCl_3$  unter Eliminierung von  $ClBCat$  zum selektiven Austausch der Catecholeinheit des quaternisierten Boratoms durch zwei Chloridsubstituenten führt (**Schema 18**). In Gegenwart von  $PPh_3$  konnte zudem durch Halogenidabstraktion mit  $AlCl_3$  ein Lewis-Basen-stabilisiertes, kationisches Diboran(5) dargestellt werden.<sup>[148]</sup>



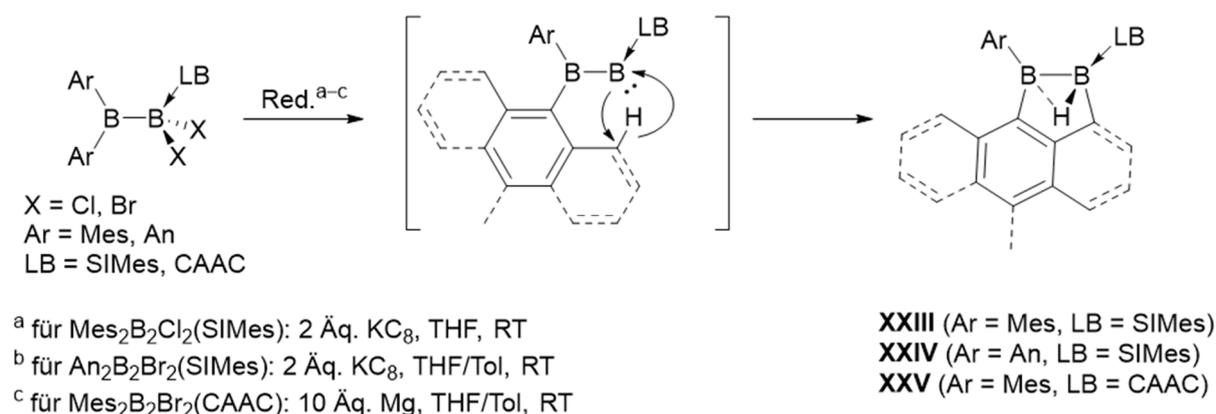
**Schema 17** Catechol/Halogenid-Austausch und anschließende Halogenidabstraktion nach *Ingleson*.<sup>[148]</sup>

Die Arbeitsgruppen um *Ingleton* und *Braunschweig* konnten im Jahr 2018 den beschriebenen Catechol/Halogenid-Austausch erfolgreich auf Bromidsubstituenten übertragen sowie die erhaltenen 1,1'-Dibromdiborane(5) auf deren Reduktionschemie hin untersuchen. Während im Falle des sterisch anspruchsvollen IMes-Addukts von  $\text{CatB}_2\text{Br}_2$  nach Reduktion eine C–H-Aktivierung an einem Mesitylsubstituenten des NHCs beobachtet wurde (**Schema 18**, oben), resultierte die Reduktion der sterisch weniger anspruchsvollen Addukte  $\text{CatB}_2\text{Br}_2(\text{NHC})$  (NHC = IMe,  $\text{IMe}^{\text{Me}}$  (1,2,3,4-Tetramethylimidazol-2-yliden), *i*Pr (*N,N'*-Diisopropylimidazol-2-yliden)) in der Bildung Boryl-substituierter Diborene (**Schema 18**, unten).<sup>[118]</sup>



**Schema 18** Reduktion von  $\text{CatB}_2\text{Br}_2(\text{NHC})$  nach *Braunschweig*.<sup>[118]</sup>

Die in **Schema 18** gezeigten Boryl-substituierten Diborene stellen hierbei die ersten Vertreter ihrer Art dar. Als Folge der in **Abbildung 12** (S. 26) dargestellten anorganischen Wagner-Meerwein-Umlagerung sind auch die unsymmetrischen Addukte von  $\text{B}_2\text{X}_2\text{Ar}_2$  (Typ E, **Abbildung 11**, S. 25) potentielle Vorstufen für diese Art der Diborene, welche isoelektronisch zum Butadiendikation sind. Aufgrund der zur Stabilisierung der Diboran(4)-Vorstufen benötigten sterisch anspruchsvollen Arylsubstituenten (Mes, Dur, An) führt die Reduktion dieser Addukte jedoch nicht zur Homokupplung, sondern zur C–H-Aktivierung der *ortho*-ständigen Funktionalität des Bor-gebundenen Aromaten (**Schema 19**). Die Autoren postulierten hierbei ein intermediär gebildetes, hochreaktives Boraborylen, welches sowohl die C–H-Bindung eines  $\text{sp}^3$ -, als auch eines  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatoms aktiviert.<sup>[80, 122, 149]</sup>



**Schema 19** Reduktion von  $\text{Ar}_2\text{B}_2\text{X}_2(\text{LB})$  (Ar = Mes, An; X = Cl, Br; LB = SIMes, CAAC) nach Braunschweig.<sup>[80, 122, 149]</sup>

Die erhaltenen neutralen Diborane(5) **XXIII–XXV** zeichnen sich durch ein cyclisches Grundgerüst sowie ein im Festkörper zwischen beiden Borzentren unsymmetrisch verbrücktes Wasserstoffatom aus. Im Falle von **XXIII** zeigten 2D-NMR-spektroskopische Untersuchungen in Lösung keine Korrelation zwischen dem Wasserstoffatom und dem dreifach koordinierten Borzentrum, weshalb auf ein im Wesentlichen terminal gebundenes Wasserstoffatom in Lösung (z. B. **XXIII**:  $\delta = 0.81$  ppm) geschlossen wurde.

Die Festkörperstrukturen der Diborane(5) **XXIII–XXV** offenbarten eine Verkürzung sowohl der Bor–Carben-, als auch der Bor–Bor-Bindungen im Vergleich zu den entsprechenden Edukten (z. B. **XXIII**: B–C 1.553(3) Å, B–B 1.670(3) Å;  $\text{Mes}_2\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{SIMes})$ : B–C 1.653(2) Å, B–B 1.774(3) Å). Das wohl auffälligste Merkmal dieser Verbindungen ist in deren ungewöhnlichen Geometrie gegeben. Obgleich vierfach substituiert zeigt beispielsweise das SIMes-stabilisierte Boratom in **XXIII** eine Winkelsumme von  $\Sigma\angle_{\text{B}} = 357.5^\circ$ , was eine trigonal-planare Anordnung andeutet. Das Wasserstoffatom ist über der nahezu planaren  $\text{B}_2\text{C}_4$ -Einheit lokalisiert, was eine genaue Klassifizierung dieser  $\text{sp}^2$ – $\text{sp}^3$ -Diborane bislang erschwerte.

### III Ergebnisse und Diskussion

Die im Folgenden dargestellten Untersuchungen befassen sich zunächst mit der Synthese neuartiger Diborane(4) und anschließend mit der Reaktivität von Diaryldihalogenidboranen(4) gegenüber diversen Substraten. Im Zuge dessen wird die teils identische, teils unterschiedliche Reaktivität symmetrischer ( $B_2X_2Ar_2$ ) und unsymmetrischer ( $F_2BBAr_2$ ) Diaryldihalogenidborane(4) herausgearbeitet.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird die Reaktivität der SIMes-stabilisierten, Wasserstoffverbrückten Diborane(5) **XXIII** und **XXIV** beleuchtet. Hierbei zeigt sich z. B. durch eine für Diborane neuartige Koordination an Übergangsmetalle, durch den Einsatz als Zweielektronen-Reduktionsmittel sowie durch die Aktivierung kleiner Moleküle eine Pseudodiboren-artige Natur dieser elektronenreichen Diborane(5).

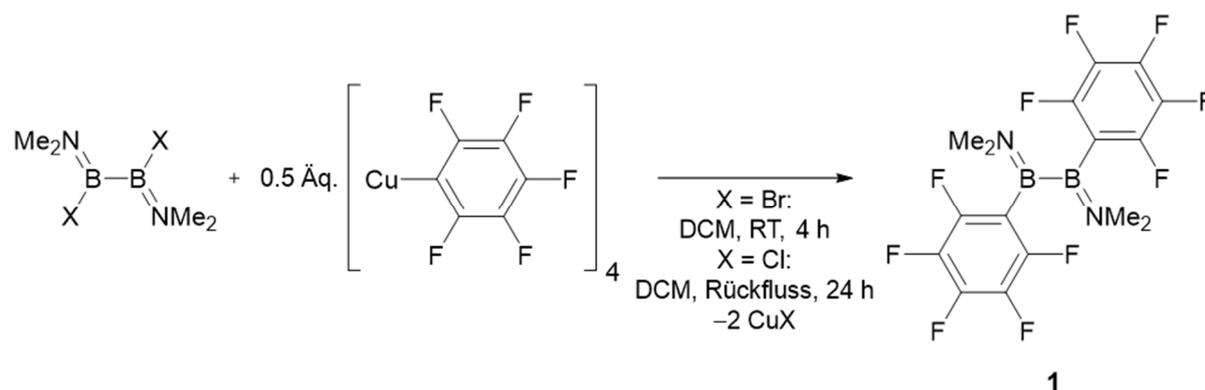
Ein abschließendes Kapitel befasst sich mit der Synthese eines CAAC- und IMe-stabilisierten Triborans, dessen Bindungssituation mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen untersucht wird.

#### 1 Synthese und Reaktivität von Diboranen(4)

##### 1.1 Darstellung und Reaktivität von $B_2(NMe_2)_2(C_6F_5)_2$ (**1**)

Um die in **Schema 19** beschriebene C–H-Aktivierung bei der Reduktion von Diboranen(5) zu umgehen, sollten im Rahmen dieser Arbeit Arylsubstituenten untersucht werden, die keine kohlenwasserstoffhaltigen *ortho*-Funktionalitäten aufweisen, jedoch weiterhin eine ausreichende sterische sowie elektronische Stabilisierung ermöglichen. Hierbei fiel die Wahl auf den perfluorierten Phenylrest  $C_6F_5$ , der durch einfache Salzeliminierung mittels der tetrameren Cu(I)-Spezies  $[Cu(C_6F_5)]_4$  eingeführt werden sollte.

Während die direkten Umsetzungen von  $B_2Cl_4$  sowie der zweifach Lewis-Basen-stabilisierten Vertreter  $B_2Cl_4(SMe_2)_2$  und  $B_2Cl_4(PMe_3)_2$  mit 0.5 Äquivalenten  $[Cu(C_6F_5)]_4$  unter diversen Reaktionsbedingungen lediglich unselektive Reaktionen ergaben, liefert die Reaktion von  $B_2Br_2(NMe_2)_2$  mit 0.5 Äquivalenten  $[Cu(C_6F_5)]_4$  bei Raumtemperatur in Dichlormethan nach Aufarbeitung das Produkt der doppelten Salzeliminierung  $B_2(NMe_2)_2(C_6F_5)_2$  (**1**, **Schema 20**). Dieses wird in Form eines grauen Feststoffes in einer Ausbeute von 80% isoliert.

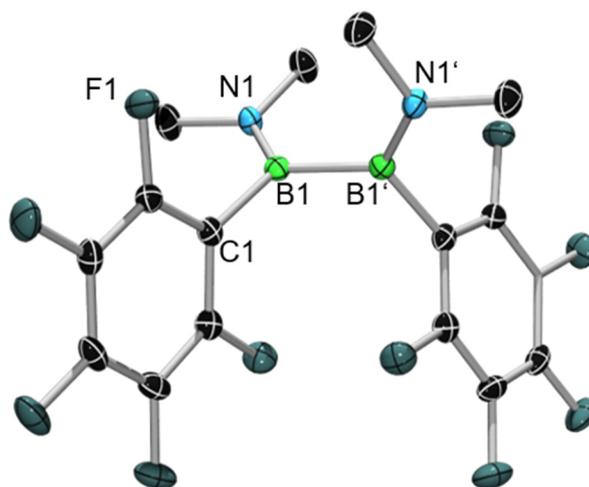


**Schema 20** Darstellung von  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  (**1**).

Alternativ kann auch  $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$  als Edukt eingesetzt werden, wobei hier längere Reaktionszeiten (24 Stunden) und höhere Temperaturen (Rückfluss) benötigt werden. Die isolierte Ausbeute an **1** sinkt zudem auf 60%.

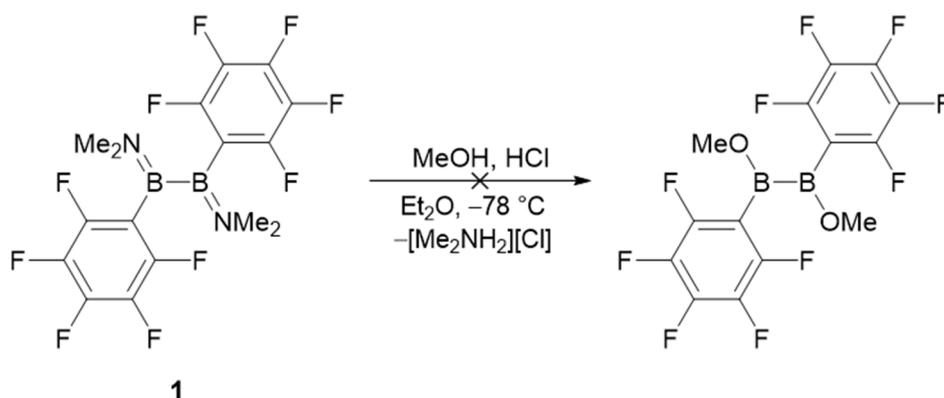
Das Diboran(4) **1** zeigt im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei  $\delta = 43.0$  ppm, welches im Vergleich zum Edukt  $\text{B}_2\text{Br}_2(\text{NMe}_2)_2$  ( $\delta = 37.7$  ppm) um ca. 5 ppm tieffeldverschoben erscheint. Im Vergleich zu Derivaten des Typs  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Ar}_2$  ( $\text{Ar} = \text{Mes}, \text{Ph}$ ) wird die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanz von **1** hingegen bei höherem Feld beobachtet ( $\text{Ar} = \text{Mes}$ :  $\delta = 50.2$  ppm;  $\text{Ar} = \text{Ph}$ :  $\delta = 49.3$  ppm).  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen für die jeweils chemisch äquivalenten *ortho*-, *meta*- und *para*-ständigen Fluoratome die erwarteten Aufspaltungsmuster eines Multipletts bei  $\delta = -134.1$  ppm, eines Triplets bei  $\delta = -155.1$  ppm sowie eines weiteren Multipletts bei  $\delta = -161.9$  ppm.

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **1** konnten aus einer gesättigten Dichlormethanolösung bei Raumtemperatur erhalten werden (**Abbildung 15**). Die B1–B1'-Bindungslänge liegt mit  $1.720(2)$  Å im typischen Bereich einer Bor–Bor-Einfachbindung, während die B1–N1-Bindung mit  $1.380(2)$  Å den für Aminosubstituierte Diborane typischen Doppelbindungscharakter aufweist. Auch die B1–C1-Bindung ( $1.601(2)$  Å) befindet sich im zu erwartenden Bereich arylierter Diborane(4).<sup>[150]</sup>



**Abbildung 15** Molekülstruktur von  $B_2(NMe_2)_2(C_6F_5)_2$  (**1**) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. Symmetrieäquivalente Positionen sind mit ' gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: B1–B1' 1.720(2), B1–N1 1.380(2), B1–C1 1.601(2).

Zur Substitution der Aminofunktionalitäten durch Methoxygruppen wurde das Diboran(4) **1** in Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[150]</sup> mit Methanol und etherischer HCl bei  $-78\text{ °C}$  umgesetzt.  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen jedoch lediglich Signale ( $\delta = 37, 30, 18\text{ ppm}$ ) die im Vergleich zum Edukt (**1**:  $\delta = 43.0\text{ ppm}$ ) zu höherem Feld verschoben sind, weshalb hier von B–B-Bindungsspaltung zu einem nicht identifizierbaren Gemisch aus Monoboranen ausgegangen werden muss (**Schema 21**).

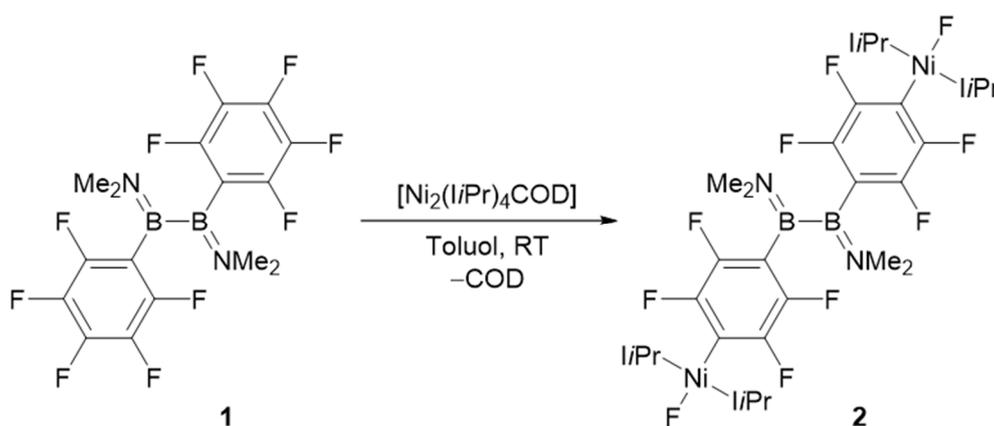


**Schema 21** Umsetzung von  $B_2(NMe_2)_2(C_6F_5)_2$  (**1**) mit Methanol und etherischer HCl.

Im Jahr 2005 gelang der Arbeitsgruppe um *Radius* die Aktivierung einer C–F-Bindung von Hexafluorbenzol mit dem Nickel(0)-Komplex  $[Ni_2(IiPr)_4COD]$ . Das hierbei isolierte Produkt  $[(F_5C_6)Ni(IiPr)_2F]$  wies eine  $^{19}\text{F}$ -NMR-Resonanz des Nickel-gebundenen Fluoratoms bei einer

chemischen Verschiebung von  $\delta = -373.7$  ppm auf. In den darauffolgenden Jahren gelang der gleichen Arbeitsgruppe zudem die Nickel-basierte C–F-Aktivierung an Aromaten diverser Fluorierungsgrade sowie die Aufdeckung der vielfältigen Funktionalisierbarkeit der erhaltenen Produkte.<sup>[151-159]</sup>

Die äquimolare Umsetzung von **1** mit dem dinuklearen Komplex  $[\text{Ni}_2(\text{I}i\text{Pr})_4\text{COD}]$  in Toluol bei Raumtemperatur resultiert in einer zweifachen C–F-Aktivierung in *para*-Position des perfluorierten Aromaten (**2**, **Schema 22**).



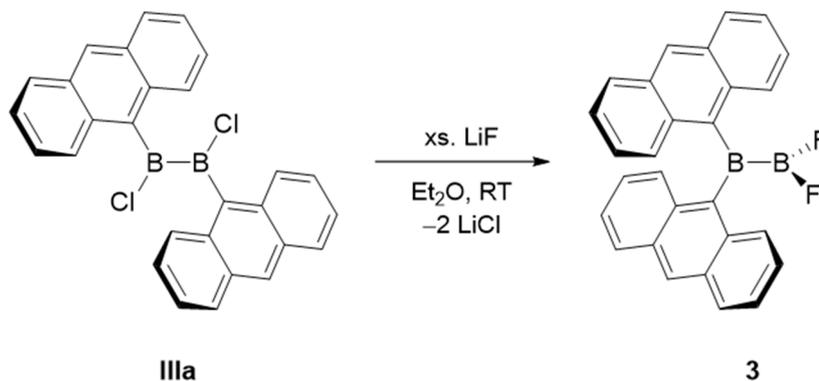
**Schema 22** Umsetzung von  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  (**1**) mit äquimolaren Mengen des dinuklearen Ni(0)-Komplexes  $[\text{Ni}_2(\text{I}i\text{Pr})_4\text{COD}]$ .

Nach Aufarbeitung kann Verbindung **2** in Form eines gelben Feststoffs in einer Ausbeute von 59% isoliert werden.  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen eine Resonanz bei  $\delta = 44.1$  ppm, die lediglich geringfügig gegenüber **1** ( $\delta = 43.0$  ppm) verschoben ist, was auf einen nur geringen Einfluss des *para*-ständigen Substituenten auf die elektronischen Eigenschaften des Arylliganden hinweist. Das  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt bei  $\delta = -119.2$  und  $-119.3$  ppm zwei Dubletts mit Kopplungskonstanten von  $^3J_{\text{FF}} = 15.4$  Hz sowie bei  $\delta = -137.07$  und  $-137.14$  ppm Dubletts mit Kopplungskonstanten von  $^3J_{\text{FF}} = 13.3$  Hz. Zusätzlich ist bei  $\delta = -367.3$  ppm ein Singulett detektierbar, welches den Nickel-gebundenen Fluoratomen zugeordnet werden kann. Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten lassen auf eine erfolgreiche zweifache C–F-Aktivierung der *para*-Positionen in **1** schließen. Die Existenz von **2** wird ferner durch hochauflösende Massenspektrometrie bestätigt. Die Synthese des zweikernigen Komplexes **2** stellt hierbei das erste Beispiel einer C–F-Aktivierung an einem Diboranyl-substituierten Aromaten dar und eröffnet potentielle Möglichkeiten zur weiteren Funktionalisierung von Diboranen(4).

## 1.2 Darstellung von F<sub>2</sub>BBAn<sub>2</sub> (**3**)

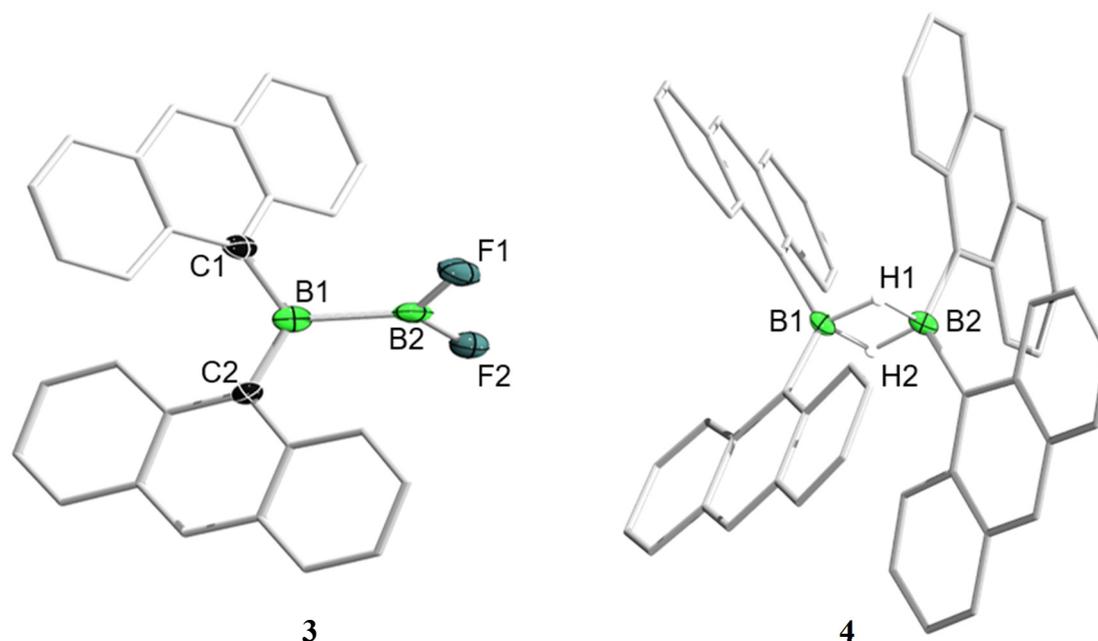
Obwohl das 1,1'-Substitutionsmuster (Typ **B**, **Abbildung 6**, S. 18) von B<sub>2</sub>X<sub>2</sub>Ar<sub>2</sub> einzigartig und besonders interessant ist, sind in der Literatur bis dato lediglich zwei Beispiele unsymmetrischer Difluordiborane(4) bekannt (F<sub>2</sub>BBMes<sub>2</sub> (**IV**), F<sub>2</sub>BBDur<sub>2</sub> (**V**))<sup>[90]</sup>, wobei nur F<sub>2</sub>BBDur<sub>2</sub> (**V**) im Festkörper untersucht werden konnte.<sup>[160]</sup>

Ausgehend von B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>An<sub>2</sub> (**IIIa**) lässt sich analog der literaturbekannten Synthesevorschrift von *Hunold* das 1,1'-Difluordiboran(4) **3** darstellen.<sup>[89]</sup> Die Umsetzung von **IIIa** mit einem Überschuss LiF in Diethylether liefert **3** in Form eines roten Feststoffs in 90% Ausbeute (**Schema 23**). Das Diboran(4) **3** zeigt erwartungsgemäß für die beiden unterschiedlich substituierten Borzentren zwei Resonanzen im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum bei  $\delta = 81.7$  und 30.9 ppm, wobei Letzteres der BF<sub>2</sub>-Einheit zugeordnet werden kann. <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopische Untersuchungen lassen eine breite Resonanz bei  $\delta = -53.5$  ppm erkennen. Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten sind in guter Übereinstimmung mit den beiden literaturbekannten 1,1'-Diaryl-2,2'-difluordiboranen(4) F<sub>2</sub>BBMes<sub>2</sub> (**IV**,  $\delta(^{11}\text{B}) = 84, 28$  ppm) und F<sub>2</sub>BBDur<sub>2</sub> (**V**,  $\delta(^{11}\text{B}) = 87, 28$  ppm;  $\delta(^{19}\text{F}) = -58.4$  ppm).



**Schema 23** Synthese von F<sub>2</sub>BBAn<sub>2</sub> (**3**).

Durch Kristallisation aus einer gesättigten Lösung von **3** in Et<sub>2</sub>O bei Raumtemperatur konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden (**Abbildung 16**, links). Das Difluordiboran(4) **3** zeigt eine Bor–Bor-Bindungslänge von 1.710(4) Å, welche in einem vergleichbaren Bereich wie die des Edukts **IIIa** (1.683(2) Å) und F<sub>2</sub>BBDur<sub>2</sub> (1.697(3) Å) liegt. Zudem sind die B–C-Abstände mit 1.548(3) Å (B1–C1) und 1.570(3) Å (B1–C2) sowie die B–F-Bindungslängen mit 1.324(3) Å (B2–F1) und 1.329(3) Å (B2–F2) ähnlich zu den in F<sub>2</sub>BBDur<sub>2</sub> gefundenen (B–C: 1.554(2), 1.593(2); B–F: 1.331(2), 1.328(2) Å).



**Abbildung 16** Molekülstrukturen von  $F_2BBAn_2$  (**3**, links) und  $\mu\text{-H}_2\text{-B}_2An_4$  (**4**, rechts) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, im Falle von **4** mit Ausnahme von H1 und H2, sowie ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Die Bor-gebundenen Wasserstoffatome in **4** konnten durch die entsprechende Restelektronendichte lokalisiert werden. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: **3**: B1–B2 1.710(4), B2–F1 1.324(3), B2–F2 1.329(3), B1–C1 1.548(3), B1–C2 1.570(3); **4**: B1–H1 1.30(2), B1–H2 1.30(2), B2–H1 1.22(2), B2–H2 1.25(2), B1–B2 1.855(3).

Verbindung **3** erweist sich als thermodynamisch instabil und zersetzt sich über einen längeren Zeitraum in Lösung bereits bei einer Temperatur von  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ . Als eines der Zersetzungsprodukte konnte  $\mu\text{-H}_2\text{-B}_2An_4$  (**4**) mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden (**Abbildung 16**, rechts). Dieses zeigt im Festkörper zwei verbrückende Wasserstoffatome zwischen zwei  $BAn_2$ -Fragmenten, weshalb von zwei  $3c\text{-}2e^-$ -Bindungen (analog des Stammdiborans(6)  $B_2H_6$ ) ausgegangen werden kann. Die Wasserstoffatome H1 und H2 sind höchstwahrscheinlich auf Abstraktionen aus dem Lösungsmittel während des Zersetzungsprozesses von **3** zurückzuführen.

Der Ursprung der intensiven roten Färbung des 1,1'-Difluordiborans(4) **3** kann durch UV/Vis-Spektroskopie untersucht werden. Das UV/Vis-Absorptionsspektrum einer Benzollösung von **3** zeigt hierbei intensiv-strukturierte Banden mit lokalen Maxima zwischen  $\lambda = 326$  und  $379\text{ nm}$ , welche Absorptionen der Anthracenylsubstituenten zugeordnet werden können<sup>[121]</sup> sowie ein Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\text{max}} = 501\text{ nm}$  (**Abbildung 17**).

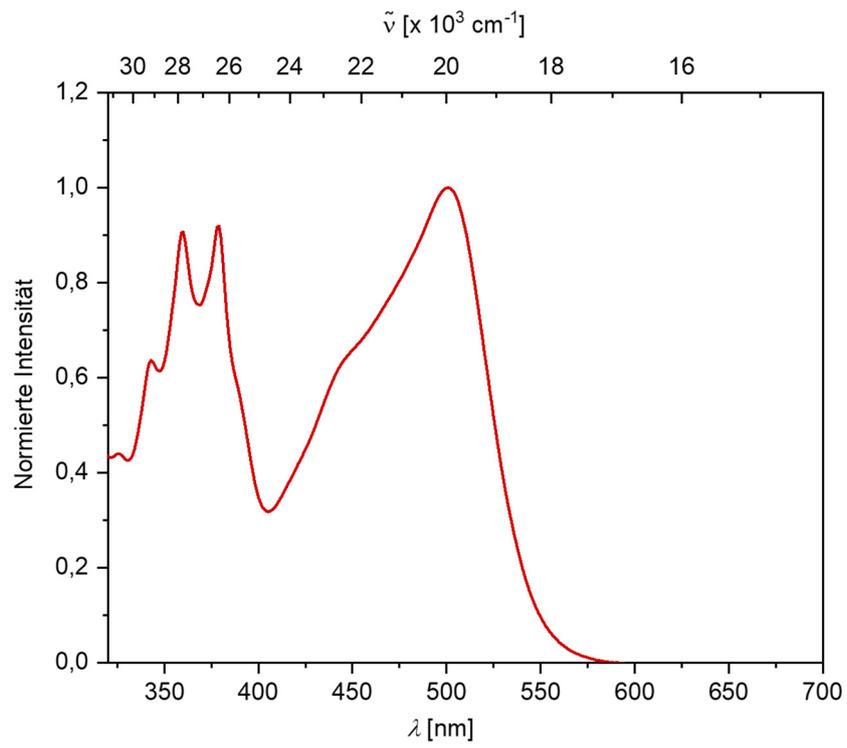


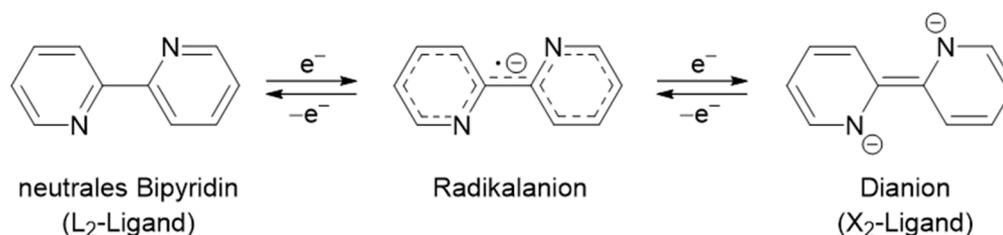
Abbildung 17 UV/Vis-Absorptionsspektrum von F<sub>2</sub>BBAn<sub>2</sub> (3) in Benzol.

### 1.3 Reaktivität von Diboranen(4) gegenüber Lewis-Basen

#### 1.3.1 Umsetzungen mit 2,2'-Bipyridin

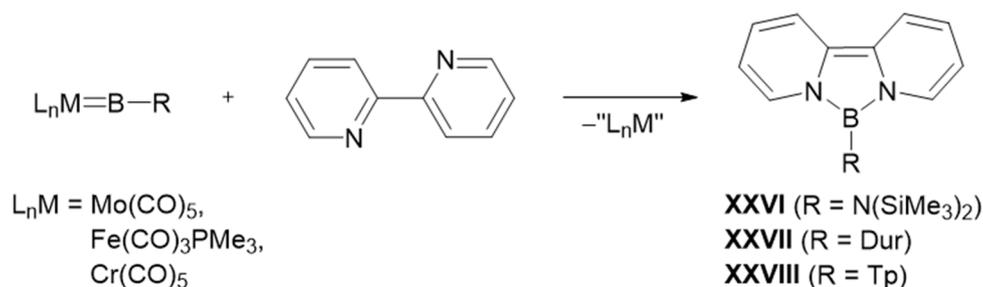
Bereits in den Jahren 1995 und 1997 konnten *Marder* und *Norman* zeigen, dass  $B_2Cat_2$  und  $B_2Scat_2$  mit Pyridin-Basen sowohl Mono-, als auch Bisaddukte ausbilden (**Abbildung 10**, S. 24).<sup>[105, 106]</sup> Dementsprechend bildet die bidentate Lewis-Base 2,2'-Bipyridin (2,2'-bpy) mit  $B_2Scat_2$  ein 1,2-Bisaddukt.<sup>[161]</sup>

Während die Reaktion von  $B_2X_2Ar_2$  mit monodentaten Pyridin-Basen zu Halogen-verbrückten Addukten des Typs **D** (**Abbildung 11**, S. 25) führte, liefert 2,2'-Bipyridin ein gänzlich anderes Reaktionsprodukt. Grundsätzlich ist 2,2'-Bipyridin durch Aufnahme von zwei Elektronen befähigt, ein stabiles Dianion zu bilden und findet daher als redoxaktiver Ligand breite Anwendung in der Übergangsmetallchemie.<sup>[162-164]</sup> Durch die Koordination an ein Übergangsmetall wird mittels Ladungstransfer vom Metall zum Liganden die dianionische Form ausgebildet, wodurch eine Transformation vom  $L_2$ - zum  $X_2$ -Liganden stattfindet (**Abbildung 18**).<sup>[165]</sup>



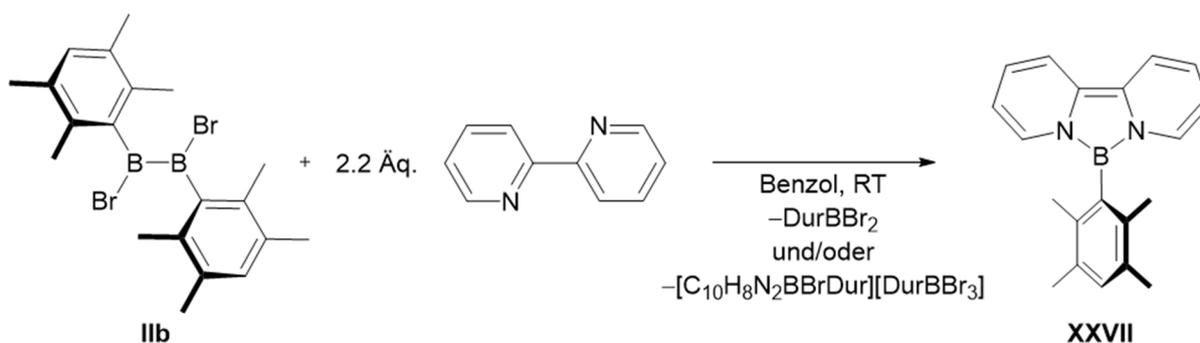
**Abbildung 18** Reduktionsstufen von 2,2'-Bipyridin.

Vorarbeiten im Arbeitskreis *Braunschweig* konnten bereits zeigen, dass es bei der Umsetzung von 2,2'-Bipyridin mit terminalen Übergangsmetall-Borylen-Komplexen der Form  $L_nM=B-R$  ( $M = Mo, Fe, Cr$ ) zu einer formalen 2-Elektronen-Redoxreaktion kommt, wodurch tricyclische Diazaborfluoren-Derivate gebildet werden (**XXVI–XXVIII**).<sup>[166]</sup> Hierbei wird formal die  $M=B$ -Bindung gespalten und das entstandene  $B-R$ -Fragment auf 2,2'-Bipyridin übertragen, was mit der Oxidation des Boratoms von +1 auf +3, sowie der Reduktion von 2,2'-Bipyridin einhergeht (**Schema 24**).



**Schema 24** Umsetzung von terminalen Übergangsmetall-Borylen-Komplexen mit 2,2'-Bipyridin nach Braunschweig.<sup>[167]</sup>

Im Gegensatz zu Borylenkomplexen liegen die Boratome in Diboranen(4) in der formalen Oxidationsstufe +2 vor. Dennoch resultiert die Umsetzung von B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Dur<sub>2</sub> (**IIb**) mit 2.2 Äquivalenten 2,2'-Bipyridin in Benzol bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden in der Bildung einer tiefroten Lösung und eines farblosen Feststoffs. <sup>11</sup>B-NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösung zeigen ein charakteristisches Signal bei  $\delta = 23$  ppm, welches Verbindung **XXVII** zugeordnet werden kann. Durch Kristallisation aus Hexan lässt sich **XXVII** in Form eines roten Feststoffs mit einer Ausbeute von 78% isolieren (**Schema 25**). Die erhaltenen <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den aus Vorarbeiten bekannten Daten überein.<sup>[167]</sup>

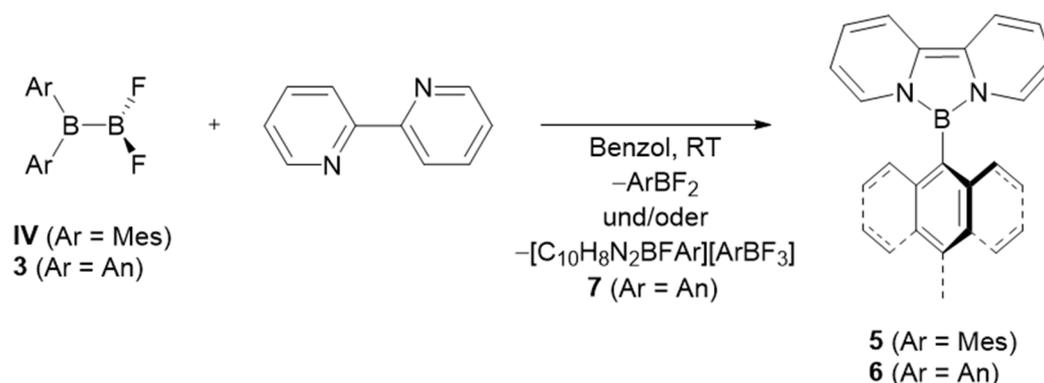


**Schema 25** Alternative Darstellung des Duryl-substituierten Diazaborafluorene-Derivats **XXVII**.

Bedingt durch dessen geringe Löslichkeit bleibt die Natur des gebildeten, farblosen Feststoffs unbekannt, wobei die Stöchiometrie der Reaktion auf das Boreniumsalz [C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>BBrDur]<sup>+</sup>[DurBBr<sub>3</sub>]<sup>-</sup> hinweist. Dessen Bildung geht vermutlich auf die Reaktion von DurBBr<sub>2</sub>, dem Disproportionierungsprodukt von **IIb**, mit freiem 2,2'-Bipyridin zurück.<sup>[168]</sup> Die Struktur von **XXVII** im Festkörper konnte bereits von *Dr. Siyuan Liu* aufgeklärt werden. Diese zeigt B–N-Bindungslängen (1.436(3), 1.435(3) Å) im typischen Bereich kovalenter B–N-Bindungen mit  $\pi$ -Bindungscharakter. Die C–C-Bindung, welche die beiden Pyridin-

Ringe verbindet, ist mit 1.387(3) Å signifikant kürzer als in freiem 2,2'-Bipyridin (1.488 Å),<sup>[169]</sup> weshalb dieser Bindung C=C-Doppelbindungscharakter zukommt. Gleichzeitig lassen sich innerhalb der Pyridin-Ringe alternierende C–C-Doppel- und C–C-Einfachbindungen erkennen.

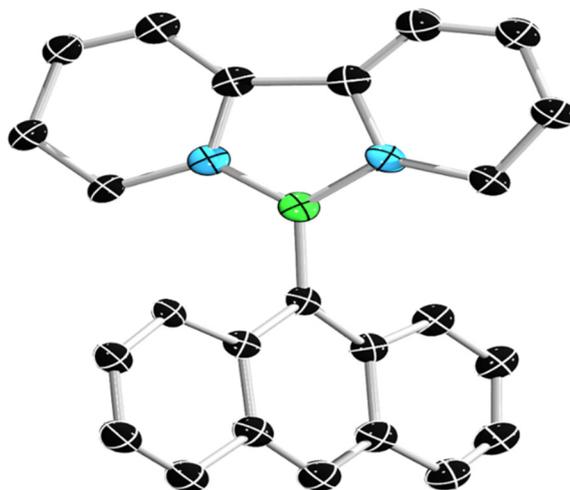
Die äquimolaren Umsetzungen der unsymmetrischen Difluordiborane(4) **IV** (Ar = Mes) und **3** (Ar = An) mit 2,2'-Bipyridin in Benzol bei Raumtemperatur resultieren ebenfalls in der Spaltung der Bor–Bor-Bindung und der Bildung der analogen, tiefroten Verbindungen **5** (Ar = Mes) und **6** (Ar = An; **Schema 26**). Durch Kristallisation aus einer gesättigten Hexanlösung bei –30 °C konnte **5** in Form roter Kristalle in einer Ausbeute von 50% isoliert werden. Die Verbindungen **5** und **6** zeigen die charakteristischen <sup>11</sup>B-NMR-Signale der tricyclischen Verbindungen bei  $\delta = 22.8$  (**5**) und 23.0 (**6**) ppm.



**Schema 26** Darstellung der tricyclischen Verbindungen **5** und **6** durch Oxidation von **IV** und **3** mit 2,2'-Bipyridin.

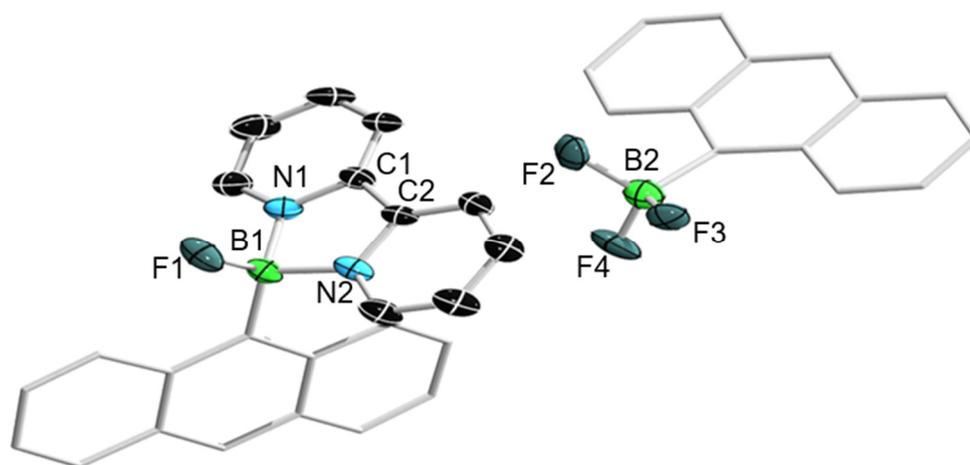
Eine Einkristall-röntgenstrukturanalytische Untersuchung der Festkörperstruktur von **5** konnte bereits von *Dr. Jens Seufert* durchgeführt werden. Diese zeigt zu **XXVII** analoge B–N- (1.437(2), 1.435(2) Å) und C–C-Bindungslängen (Bipyridin-Brücke: 1.374(2) Å). Die Darstellung von **5** gelang hierbei durch die Umsetzung des symmetrischen Diborans(4)  $\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2$  (**1a**) mit 2,2'-Bipyridin, wobei weitere Analysen aufgrund nicht abtrennbarer Nebenprodukte ausblieben.

Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Hexanlösung von **6** konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die ermittelte Festkörperstruktur bestätigt die Konstitution von **6** als Anthracenyl-substituiertes Diazaborfluoren-Derivat, eine Diskussion der erhaltenen Strukturparameter ist jedoch aufgrund der mangelnden Qualität der Daten nicht möglich (**Abbildung 19**).



**Abbildung 19** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **6**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht abgebildet. Die Qualität der erhaltenen Festkörperstrukturdaten ist für eine Diskussion der Bindungslängen und –winkel nicht ausreichend.

Des Weiteren konnten im Verlauf der Reaktion von  $F_2BBAn_2$  (**3**) mit 2,2'-Bipyridin Einkristalle des entstehenden Nebenprodukts **7** (**Schema 26**) gewonnen werden. Eine Röntgenstrukturanalyse belegt dessen vermutete Identität als Boreniumsalz (**Abbildung 20**).

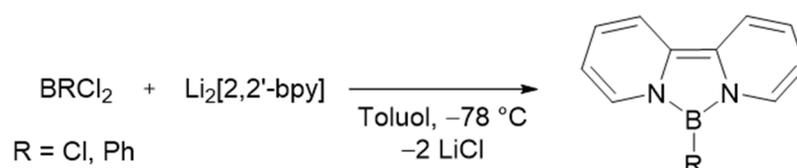


**Abbildung 20** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **7**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome sowie ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: B1–N1 1.604(4), B1–N2 1.597(4), B1–F1 1.378(4), C1–C2 1.465(4), B2–F2 1.440(4), B2–F3 1.424(5), B2–F4 1.373(4), N1–B1–N2 95.1(2).

2,2'-Bipyridin agiert hierbei als bidentate Lewis-Base und bildet ein Bisaddukt mit einem Anthracenyl- und Fluorid-substituierten Boreniumzentrum B1. Die B–N-Bindungslängen sind mit 1.604(4) Å (B1–N1) und 1.597(4) Å (B1–N2) somit im erwarteten Bereich dativer

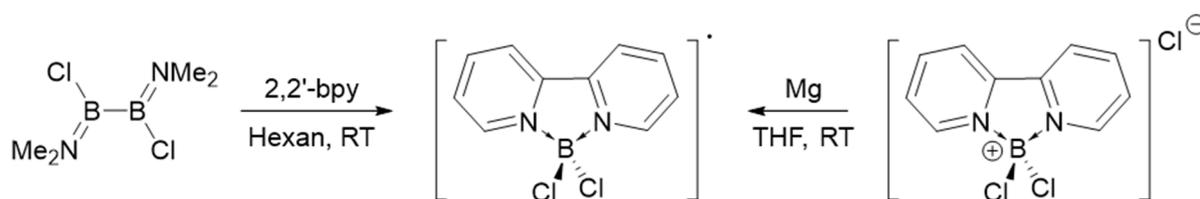
B–N-Bindungen.<sup>[80]</sup> Die C1–C2-Bindung ist mit 1.465(4) Å deutlich länger als in der kovalent gebundenen Spezies **XXVII** und zeigt dementsprechend Einfachbindungscharakter. Die B1–F1-Bindung ist mit 1.378(4) Å im Vergleich zum freien Diboran(4) **3** (1.324(3), 1.329(3) Å) leicht aufgeweitet. Die B–F-Bindungen des  $[\text{F}_3\text{BAn}]^-$ -Anions (1.440(4), 1.424(5), 1.373(4) Å) sind noch länger, was auf die verringerte  $\pi$ -Rückbindung zum elektronisch bereits abgesättigten Boratom B2 zurückzuführen ist.

Über Derivate der Verbindungen **XXVI–XXVIII**, **5** und **6** berichteten *Norman* und *Russell* bereits 2010. Durch Salzeliminierungsreaktion von  $\text{BRCl}_2$  ( $\text{R} = \text{Cl}, \text{Ph}$ ) mit zweifach-reduziertem  $\text{Li}_2[2,2'\text{-bpy}]$  konnten die entsprechenden Diazaborafluorene ( $\text{R} = \text{Cl}, \text{Ph}$ ) erhalten und auf ihre Aromatizität hin untersucht werden (**Schema 27**).<sup>[170]</sup>



**Schema 27** Darstellung von Diazaborafluorenen durch Salzeliminierung nach *Norman* und *Russell*.<sup>[170]</sup>

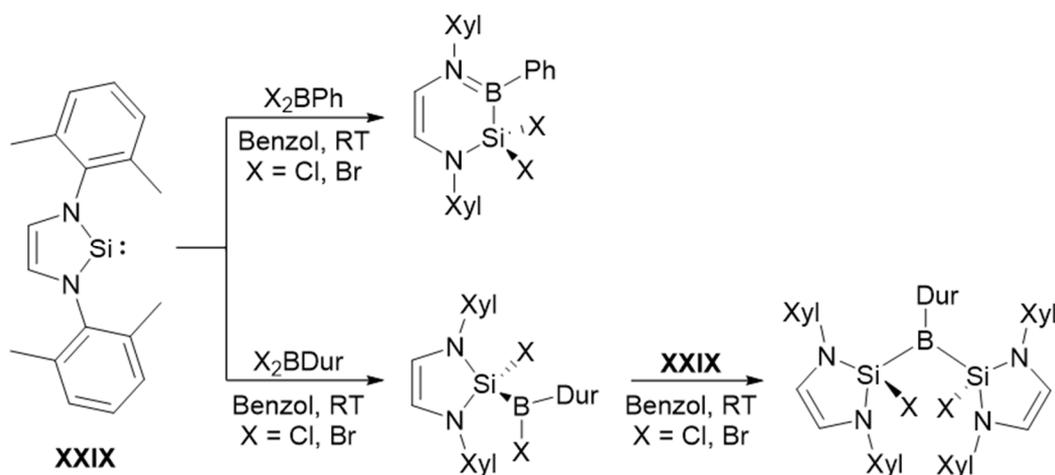
Den gleichen Arbeitsgruppen gelang durch Umsetzung von  $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$  mit 2,2'-Bipyridin zudem die Darstellung eines persistenten  $[\text{BCl}_2(\text{bpy})]$ -Radikals.<sup>[171]</sup> Dieses wird ebenfalls durch Reduktion von  $[\text{BCl}_2(\text{bpy})]\text{Cl}$  mit elementarem Magnesium, bzw. als Nebenprodukt bei der Umsetzung von  $\text{BCl}_3$  mit  $\text{Li}_2[\text{bpy}]$  gebildet (**Schema 28**).



**Schema 28** Darstellung des persistenten  $[\text{BCl}_2(\text{bpy})]$ -Radikals nach *Norman* und *Russell*.<sup>[171]</sup>

### 1.3.2 Reaktivität gegenüber einem *N*-heterocyclischen Silylen

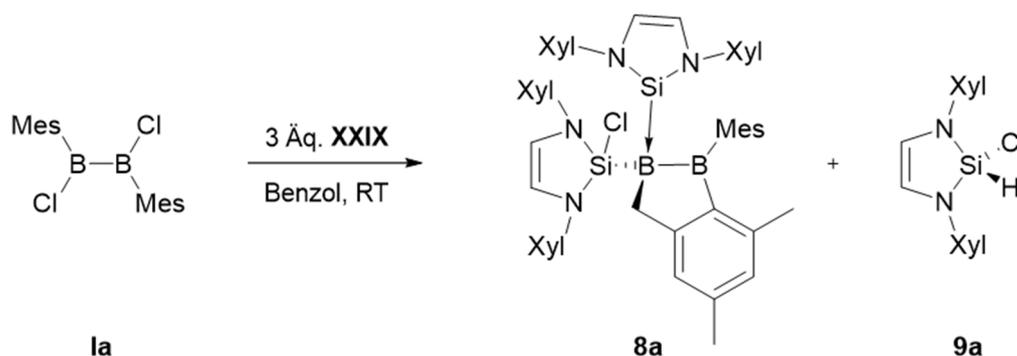
Während die Reaktivität von Diboranen(4) gegenüber Carbenen bereits intensiv untersucht wurde (siehe Kapitel II.2.1), sind bezüglich der höheren Homologen, den Silylenen, nur wenige Beispiele bekannt. Das in **Schema 9** (S. 16) gezeigte Beispiel der Umsetzung von Silylenen mit 1,2-Diaryl-1,2-dibromdiboranen(4) ist mit einem redoxaktiven Ligandentransfer des Silylenrückgrats auf die Diboraneinheit und der Bildung von Diboranradikalen verbunden.<sup>[84]</sup> Die NHC-verwandten *N*-heterocyclischen Silylene (NHSi) finden heutzutage oftmals als Liganden in der Übergangsmetallchemie, in katalytischen Prozessen sowie als geeignete Substrate zur Aktivierung kleiner Moleküle Anwendung.<sup>[172-178]</sup> Grundsätzlich sind NHSis unter anderem aufgrund des kleineren N–E–N-Winkels (E = C, Si) schwächere  $\sigma$ -Donoren und bessere  $\pi$ -Akzeptoren als NHCs.<sup>[179]</sup> In der Bor-Chemie finden sich im Wesentlichen Umsetzungen von NHSis mit Monoboranen, wobei bereits eine vielfältige Reaktivität aufgedeckt wurde. So konnte *Denk* im Jahr 1996 zeigen, dass es bei der Umsetzung eines *tert*-Butyl-substituierten NHSi mit  $B(C_6F_5)_3$  zunächst zur Bildung eines Lewis-Addukts kommt, welches mit einer relativen Halbwertszeit von einem Monat unter Migration eines  $C_6F_5$ -Substituenten schließlich zu einem Silylboran umlagert.<sup>[180]</sup> *Braunschweig* konnte diese Reaktivität auf Aryldihalogenborane ausweiten, wobei ein Xylyl-substituiertes NHSi (**XXIX**) eingesetzt wurde. Je nach sterischem Anspruch des Bor-gebundenen Arylsubstituenten wurden hier 1,2-Silaborinine oder Silylborane erhalten (**Schema 29**).<sup>[181]</sup>



**Schema 29** Reaktivität von Aryldihalogenboranen gegenüber dem NHSi **XXIX** nach *Braunschweig*.<sup>[181]</sup>

Die Reaktion eines Silylborans mit einem weiteren Äquivalent NHSi (**XXIX**) bzw. von  $X_2BDur$  ( $X = Cl, Br$ ) mit zwei Äquivalenten NHSi **XXIX** ermöglichte die Synthese von Bis(silyl)boranen.<sup>[181]</sup>

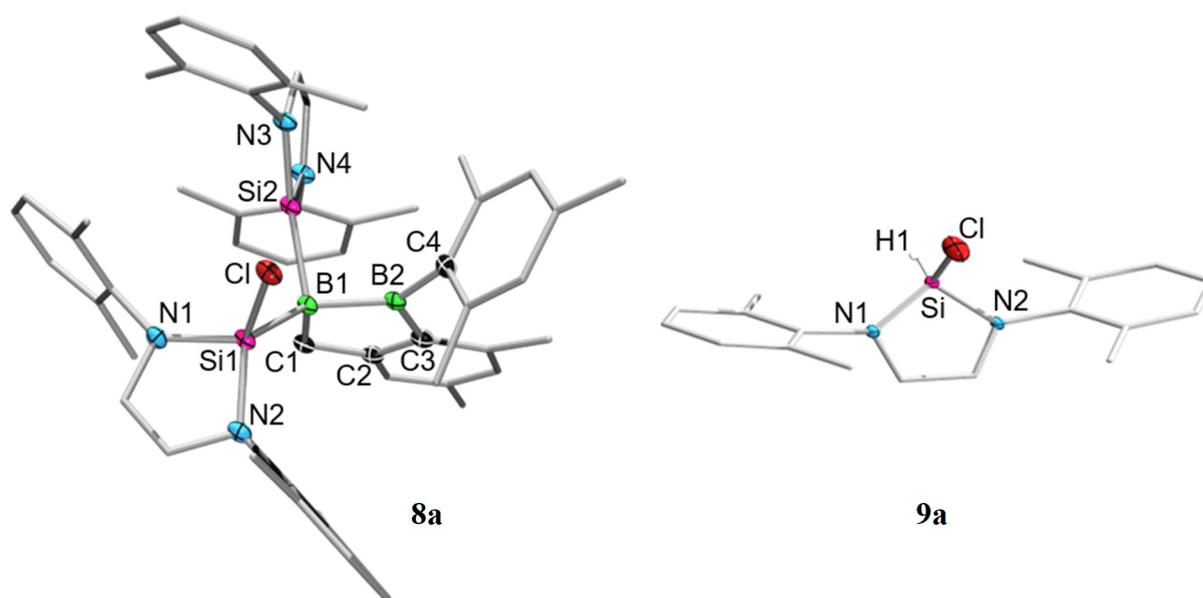
An diese Studien anknüpfend wurde  $B_2Cl_2Mes_2$  (**1a**) in Benzol mit äquimolaren Mengen an **XXIX** umgesetzt. Neben einem sofort auftretenden Farbumschlag der Reaktionslösung von fahlgelb nach rot wurde im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum der Lösung neben einer schwachen Resonanz bei  $\delta = -23.2$  ppm nur das Signal des freien Diborans(4) **1a** bei  $\delta = 86.2$  ppm detektiert. Ein vollständiger Umsatz konnte mit drei Äquivalenten des Silylens **XXIX** erzielt werden. Durch Kristallisation aus Benzol konnte **8a** in Form roter Kristalle in einer Ausbeute von 84% erhalten werden (**Schema 30**). Verbindung **8a** zeigt zusätzlich zu der bereits beobachteten  $^{11}B$ -NMR-Resonanz bei  $\delta = -23.2$  ppm ein breites, tieffeldverschobenes Signal bei  $\delta = 97.1$  ppm. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum weist zusätzlich zu dem Signal der vier aromatischen Mesityl-Protonen ein Multiplett bei  $\delta = 6.95$ – $6.91$  ppm mit einer Integration von zwölf auf, welches den Xylylsubstituenten von zwei Äquivalenten des *N*-heterocyclischen Silylens **XXIX** zugeordnet werden kann. Darüber hinaus ist bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 2.70$  ppm ein Singulett mit einer Integration von zwei zu beobachten, welches in HSQC-NMR-Experimenten eine Kopplung zu einem breiten  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Signal einer  $CH_2$ -Einheit bei  $\delta = 26.5$  ppm zeigt.



**Schema 30** Umsetzung von  $B_2Cl_2Mes_2$  (**1a**) mit drei Äquivalenten des *N*-heterocyclischen Silylens **XXIX**.

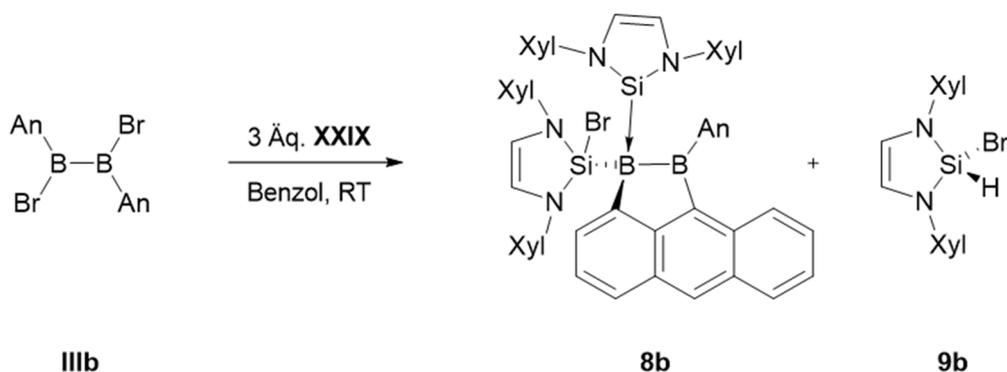
Durch die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle konnte **8a** als NHSi-stabilisiertes 2-Silyl-1,2-diboraindan identifiziert werden, dessen Struktur im Einklang mit den Ergebnissen der NMR-spektroskopischen Untersuchungen ist (**Abbildung 21**, links). Die Festkörperstruktur von **8a** zeigt, dass neben der Ausbildung einer koordinativen Silicium–Bor-Bindung, die Insertion eines Silylens in eine B–Cl-Bindung sowie eine

C–H-Aktivierung an einer der *ortho*-CH<sub>3</sub>-Gruppen eines Mesitylsubstituenten stattfindet. Zusätzlich war die Reaktion mit einer anorganischen Wagner-Meerwein-Umlagerung verbunden, wie sie bereits bei den Umsetzungen von B<sub>2</sub>X<sub>2</sub>Ar<sub>2</sub> mit sterisch anspruchsvollen Lewis-Basen (NHCs, Phosphanen) beobachtet wurde.<sup>[79]</sup> Die dative B–Si-Bindung (B1–Si2) ist mit 1.969(2) Å kürzer als die kovalente B–Si-Bindung (B1–Si1 1.998(3) Å), während die B1–B2-Bindung mit 1.766(4) Å im Vergleich zum Edukt (**1a**: 1.680(2) Å) erheblich verlängert ist. Verbindung **8a** ähnelt in seiner Konstitution dem von *Braunschweig* durch Reduktion dargestellten SIMes-stabilisierten Diboran(5) **XXIII** (Schema 19, S. 34). Dieses zeigt mit 1.670(3) Å jedoch eine deutlich kürzere B–B-Bindung. Die neugeknüpfte B1–C1-Bindung ist mit 1.657(3) Å deutlich länger als die B2–C3- (1.561(4) Å) und B2–C4-Bindung (1.583(3) Å). Während des Kristallisationsvorgangs von **8a** fielen zudem einige farblose Kristalle an, deren Röntgenstrukturanalyse das formale HCl-Insertionsprodukt **9a** (Abbildung 21, rechts) zeigt, was den Verbleib des zur vollständigen Umsetzung benötigten dritten Äquivalents des Silylens **XXIX** erklärt.



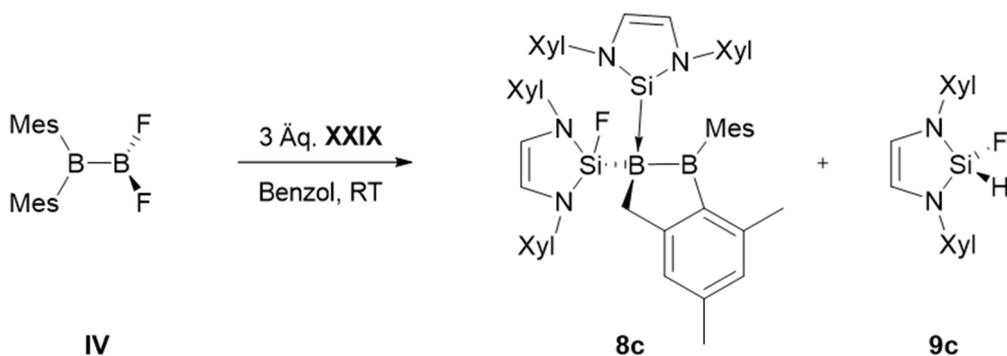
**Abbildung 21** Molekülstrukturen von **8a** (links) und **9a** (rechts) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, mit Ausnahme von H1 (**9a**), sowie ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Das Silicium-gebundene Wasserstoffatom H1 in **9a** konnte durch die entsprechende Restelektronendichte lokalisiert werden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: **8a**: B1–B2 1.766(4), B1–Si1 1.998(3), B1–Si2 1.969(2), B1–C1 1.657(3), B2–C3 1.561(4), B2–C4 1.583(3), Si1–Cl 2.131(1), Si1–B1–Si2 110.8(1), B2–B1–C1 101.4(2), B1–B2–C3 103.6(2), B1–Si1–Cl 104.75(8),  $\Sigma_{Si2}$  357.4(3); **9a**: Si–Cl 2.068(8).

In Kooperation mit *Dr. Sunewang Rixin Wang* konnte ebenfalls das Anthracenyl-substituierte Diboran(4)  $B_2Br_2An_2$  (**IIIb**) in einer analogen Reaktion mit drei Äquivalenten des *N*-heterocyclischen Silylens **XXIX** zur Reaktion gebracht werden. Das erhaltene Produkt **8b** zeigt vergleichbare  $^{11}B$ -NMR-Signale bei  $\delta = 96.1$  und  $-17.3$  ppm. Hierbei kommt es erneut zu einer Umlagerung eines Anthracenylsubstituenten, der Bildung eines Lewis-Addukts, der Insertion eines Silylens in eine B–Br-Bindung sowie zur Aktivierung einer C–H-Bindung eines  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatoms (**Schema 31**). Die Molekülstruktur von **8b** konnte von *Dr. Sunewang Rixin Wang* auch im Festkörper bestimmt werden (**Abbildung 22**, rechts).



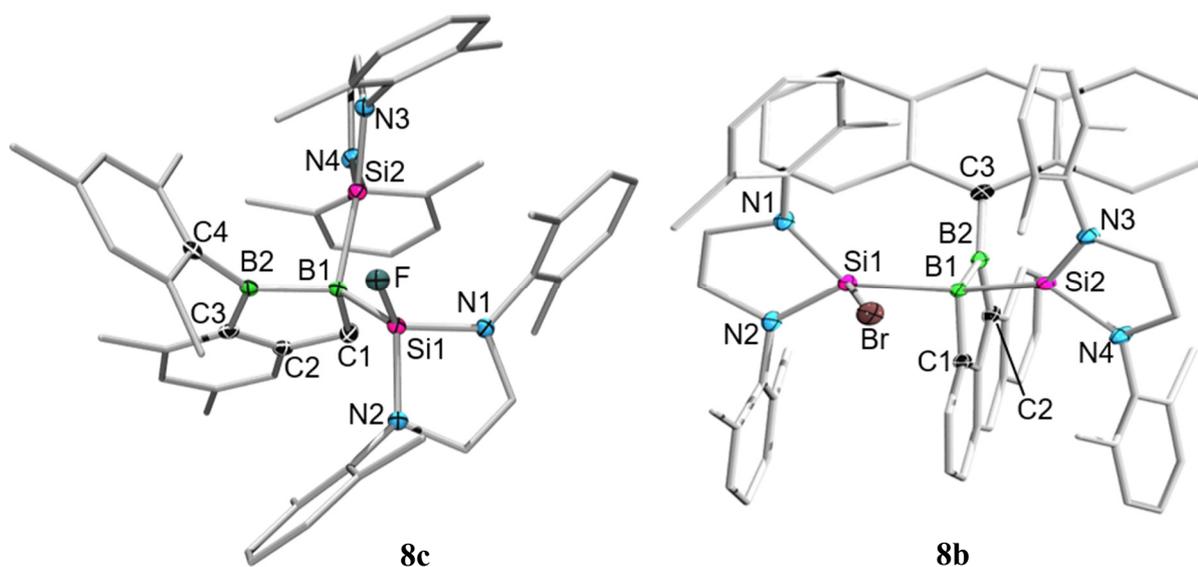
**Schema 31** Umsetzung von  $B_2Br_2An_2$  (**IIIb**) mit drei Äquivalenten des *N*-heterocyclischen Silylens **XXIX** nach *Dr. Sunewang Rixin Wang*.

Obwohl die B–F-Bindung zu den stärksten E–E'-Einfachbindungen zählt, wird auch diese durch Umsetzung des unsymmetrischen Diborans(4)  $F_2BBMes_2$  (**IV**) mit drei Äquivalenten des *NHSi* **XXIX** zu Gunsten einer Si–F-Bindung gespalten (**Schema 32**). Das 1,2-Diboraindan **8c** wird in Form eines roten Feststoffs in einer Ausbeute von 36% erhalten und zeigt analog zu **8a** und **8b**  $^{11}B$ -NMR-Resonanzen bei  $\delta = 98.4$  und  $-18.8$  ppm. Im  $^{19}F\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ist das erwartete Signal des Silicium-gebundenen Fluoratoms bei  $\delta = -72.4$  ppm ersichtlich.



**Schema 32** Umsetzung von  $F_2BBMes_2$  (**IV**) mit drei Äquivalenten des *N*-heterocyclischen Silylens **XXIX**.

Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Benzol/Pentan-Lösung konnten geeignete Kristalle von **8c** für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (**Abbildung 22**, links).



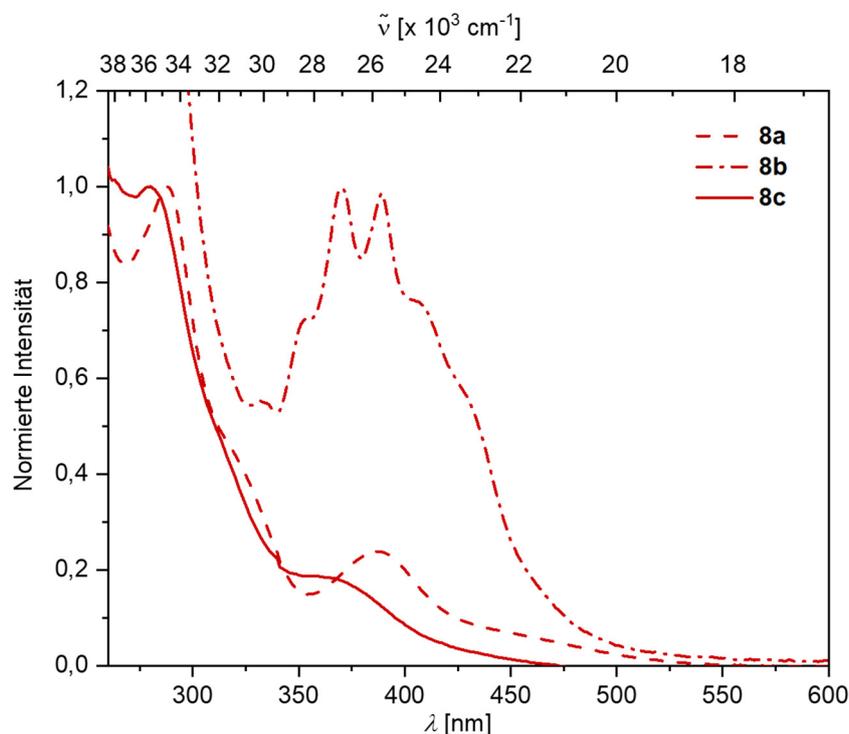
**Abbildung 22** Molekülstrukturen von **8c** (links) und **8b** (rechts) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome sowie ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: **8c**: B1–B2 1.756(4), B1–Si1 1.991(3), B1–Si2 1.947(2), B1–C1 1.653(4), B2–C3 1.555(4), B2–C4 1.583(3), Si1–F 1.609(2), Si1–B1–Si2 112.2(1), B2–B1–C1 101.7(2), B1–B2–C3 103.7(2), B1–Si1–F 107.5(1),  $\Sigma_{Si2}$  358.1(3); **8b**: B1–B2 1.749(4), B1–Si1 2.003(3), B1–Si2 1.982(3), B1–C1 1.644(4), B2–C2 1.560(4), B2–C3 1.570(4), Si1–Br 2.3626(9), Si1–B1–Si2 113.1(1), B2–B1–C1 99.3(2), B1–B2–C3 104.7(2), B1–Si1–Br 101.64(8),  $\Sigma_{Si2}$  359.8(3).

Die Festkörperstrukturen von **8c** (links) und **8b** (rechts) zeigen ähnliche Parameter wie **8a**, darunter vergleichbare Bor–Bor- (**8c**: 1.756(4); **8b**: 1.749(4) Å) und kovalente B1–Si1-Bindungen (**8c**: 1.991(3); **8b**: 2.003(3) Å). Letztere sind ebenfalls in guter Übereinstimmung mit literaturbekannten Silaboranen<sup>[182, 183]</sup> sowie einem sechsgliedrigen Silaborinin.<sup>[181]</sup> Die dative B1–Si2-Bindungslänge hingegen zeigt einen Trend zu kürzeren Abständen bei kleinerem bzw. elektronegativerem Halogenatom (**8c**: 1.947(2) Å; **8a**: 1.969(2) Å; **8b**: 1.982(3) Å). Drastische Unterschiede lassen sich erwartungsgemäß in den Si1–X-Bindungslängen erkennen, wobei die starke Silicium–Fluor-Bindung mit 1.609(2) Å um ca. 0.75 Å kürzer ist als die Si1–Br1-Bindung (2.3629(9) Å) in **8b** (**Tabelle 1**).

**Tabelle 1** Übersicht der relevanten Bindungslängen [Å] und –winkel [°] der Produkte **8a**, **8b** und **8c**. Die Verbindungen sind nach steigender Ordnungszahl des Silicium-gebundenen Halogenatoms geordnet.

Verbindung	Bindungslängen [Å] und –winkel [°]				
	B1–B2	B1–Si1	B1–Si2	Si1–X	Si1–B1–Si2
<b>8c</b> (X = F)	1.756(4)	1.991(3)	1.947(2)	1.609(2)	112.2(1)
<b>8a</b> (X = Cl)	1.766(4)	1.998(3)	1.969(2)	2.131(1)	110.8(1)
<b>8b</b> (X = Br)	1.749(4)	2.003(3)	1.982(3)	2.3626(9)	113.1(1)

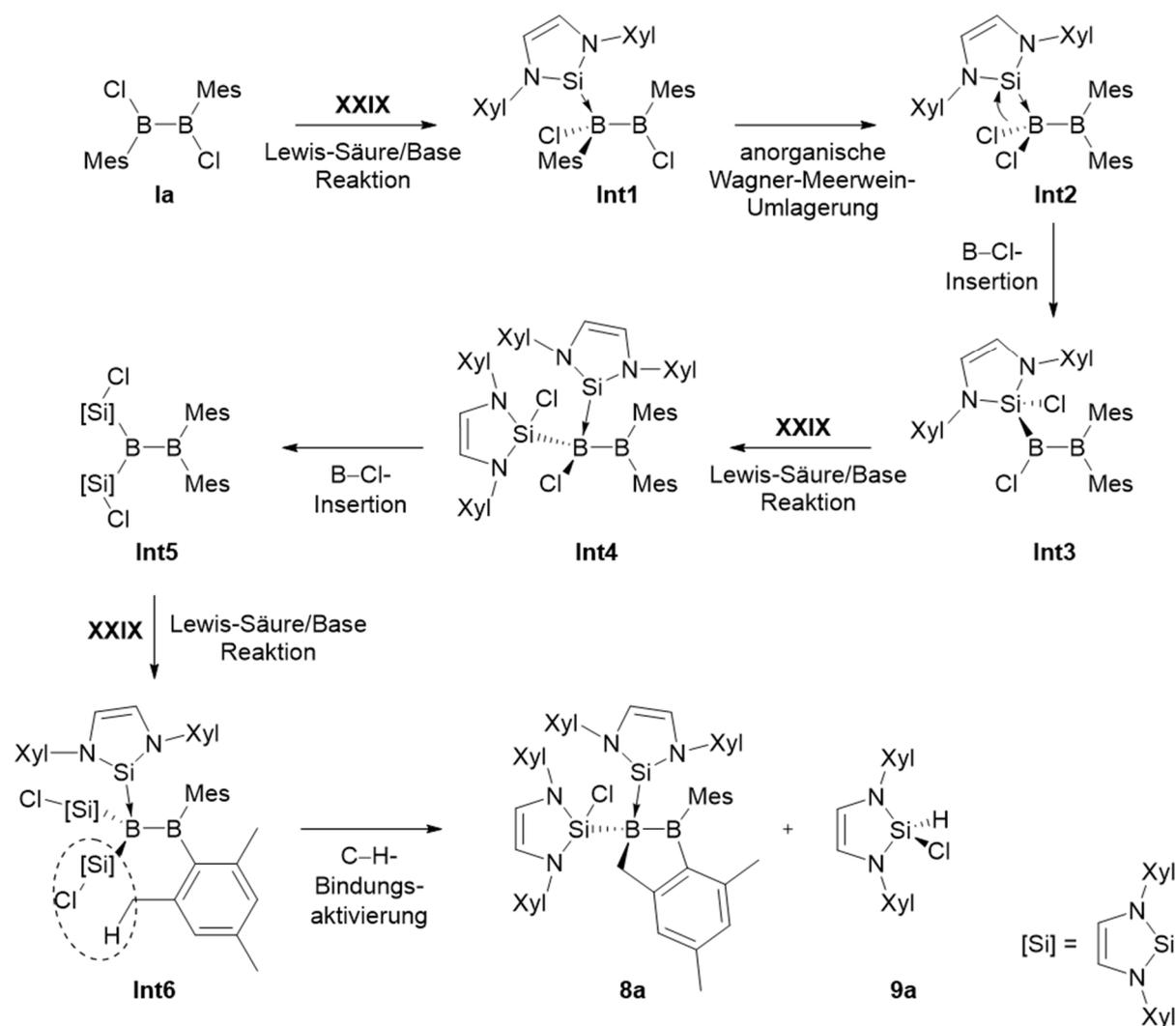
Die Tatsache, dass Organosilylborane Absorptionen im sichtbaren Bereich zeigen, wurde bereits in früheren Studien einem erheblichen Ladungstransfer vom Siliciumatom auf das Boratom der Si–B-Bindung zugeschrieben.<sup>[184]</sup> Während das strukturell verwandte  $sp^2$ – $sp^3$ -Diboran **XXIII** lediglich eine schwach-gelbe Farbe im Festkörper zeigt, liegen die dargestellten Verbindungen **8a–c** als rote Feststoffe vor. UV/Vis-absorptionsspektroskopische Untersuchungen der Verbindungen **8a** und **8c** in Pentan zeigen hierbei langwellige Absorptionsbanden mit lokalen Maxima bei  $\lambda = 389$  (**8a**) und  $\lambda = 367$  nm (**8c**, **Abbildung 23**).



**Abbildung 23** Überlagerung der UV/Vis-Absorptionsspektren der Verbindungen **8a** (gestrichelt), **8b** (Strich-Punkte) und **8c** (durchgezogene Linie) in Pentan bzw. THF (**8b**).

Aufgrund der ausgeprägten Absorptionsbanden der Anthracenylsubstituenten lässt das UV/Vis-Absorptionsspektrum von **8b** (in THF) lediglich eine schwache Schulter bei  $\lambda = 408$  nm erkennen. Ein Vergleich der langwelligen Absorptionsbanden zeigt eine bathochrome Verschiebung mit Abnahme der Elektronegativität des Silicium-gebundenen Halogenids ( $\lambda(\text{Br}) > \lambda(\text{Cl}) > \lambda(\text{F})$ ), wobei auf die, der Löslichkeiten der Verbindungen geschuldeten, Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel verwiesen wird.

Basierend auf vorangegangenen Untersuchungen und den hier vorgestellten Ergebnissen wird am Beispiel von Verbindung **8a** ein Reaktionsmechanismus postuliert (**Schema 33**).



**Schema 33** Postulierter Mechanismus der Bildung von **8a** und **9a**.

Demnach besteht der erste Schritt in einer Adduktbildung des Lewis-basischen Silylens **XXIX** mit einem Borzentrum (**Int1**). Analog der Umsetzung von Diboranen(4) mit sterisch anspruchsvollen NHCs kommt es anschließend zu einer anorganischen Wagner-Meerwein

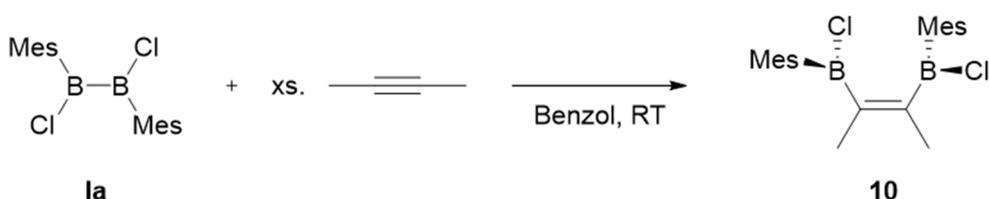
Umlagerung (**Int2**). Nach Insertion des Siliciumatoms in eine B–Cl-Bindung (**Int3**) wird erneut ein Lewis-Addukt mit einem zweiten Äquivalent NHSi ausgebildet (**Int4**). Ähnlich zur Reaktion sterisch anspruchsvoller Dihalogenborane mit zwei Äquivalenten des Silylens **XXIX** folgt hierauf eine zweite B–Cl-Insertion unter Bildung eines 1,1-Dimesityl-2,2-disilyldiborans(4) (**Int5**). Nach Adduktbildung mit dem dritten Äquivalent NHSi und anschließender Eliminierung des Nebenprodukts **9a** könnte das Intermediat **Int6** letztendlich unter C–H-Aktivierung in das Produkt **8a** umgewandelt werden.

## 1.4 Bisborylierung von Alkinen

Wie bereits Eingangs erwähnt, ist die Mono- und Bisborylierung ungesättigter Substrate weiterhin Gegenstand intensiver Forschungen. Beispiele für die Bisborylierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit  $B_2X_2Ar_2$  sind jedoch immer noch selten. Lediglich *Berndt* berichtete im Jahr 1991 über die Umsetzung von  $B_2Cl_2Dur_2$  (**IIa**) mit Dicyclopropylacetylen zum entsprechenden *cis*-Bisborylalken.<sup>[185]</sup> Erst kürzlich gelang es der Arbeitsgruppe um *Braunschweig*, diese Reaktivität auf ein verwandtes Dialan,  $Al_2Br_2(\eta^5-Cp^*)_2$ , zu übertragen. Die Reaktion mit 2-Butin resultiert hier ebenfalls in der Aktivierung der Al–Al-Bindung, es kommt jedoch zur Bildung des *trans*-konfigurierten Alkens.

### 1.4.1 Reaktivität gegenüber 2-Butin

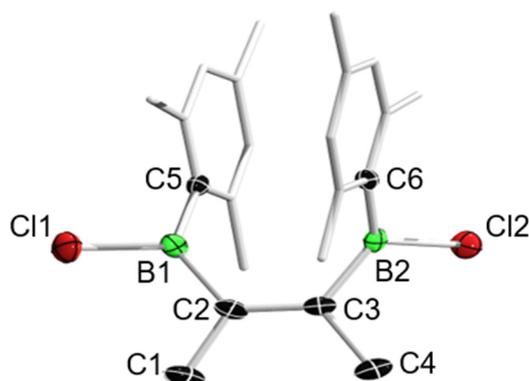
Die Umsetzung von  $B_2Cl_2Mes_2$  (**Ia**) mit einem Überschuss 2-Butin in Benzol zeigt nach 16 Stunden bei Raumtemperatur einen vollständigen Umsatz zu Verbindung **10** mit einer  $^{11}B$ -NMR-Resonanz bei  $\delta = 64.1$  ppm. Diese ist im Vergleich zu der des Edukts ( $\delta = 85$  ppm) um ca. 20 ppm zu höherem Feld verschoben. Durch Kristallisation aus Hexan bei  $-30$  °C kann das *cis*-bisborylierte Alken **10** in Form farbloser Kristalle in einer Ausbeute von 47% isoliert werden (**Schema 34**).



**Schema 34** Synthese des bisborylierten Alkens **10**.

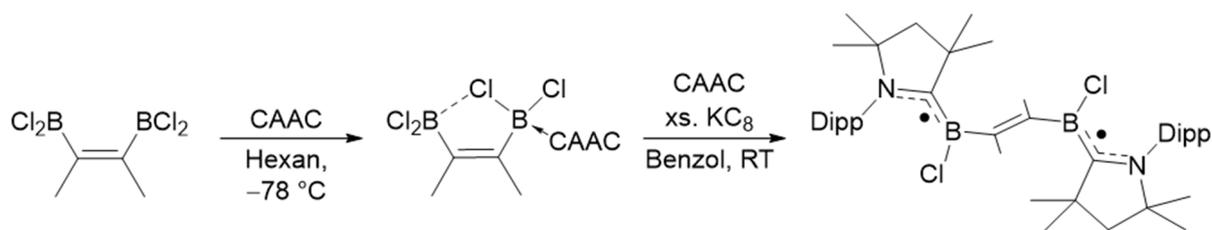
Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **10** belegt die Bisborylierung der C–C-Dreifachbindung von 2-Butin, wobei beide Boryl-Einheiten im erhaltenen 2,3-Diborylbut-2-en in *cis*-Konfiguration angeordnet sind (**Abbildung 24**). Durch die Spaltung der B–B-Bindung erfahren die B–C-Bindungen zu den Mesitylresten (B1–C5 1.553(3) Å; B2–C6 1.563(3) Å) sowie die B–Cl-Bindungen (B1–Cl1 1.795(2) Å; B2–Cl2 1.787(2) Å) keine signifikante Veränderung im Vergleich zu **Ia**.<sup>[150]</sup> Die C–C-Doppelbindung (C2–C3 1.350(3) Å) sowie die neugeknüpften Bor–Kohlenstoff-Bindungen (B1–C2 1.561(3) Å;

B2–C3 1.553(3) Å) sind im Rahmen der experimentellen Genauigkeit identisch zu anderen literaturbekannten bisborylierten Alkenen.<sup>[186, 187]</sup>



**Abbildung 24** Molekülstruktur von **10** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome sowie ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: B1–Cl1 1.795(2), B1–C2 1.561(3), C2–C3 1.350(3), C2–C1 1.527(3), B2–C3 1.553(3), C3–C4 1.522(2), B2–Cl2 1.787(2), B1–C5 1.553(3), B2–C6 1.563(3), B1–C2–C3 124.2(2).

Kürzlich konnte *Braunschweig* zeigen, dass die Umsetzung von  $B_2Cl_4$  mit 2-Butin analog den in Kapitel II.1.2 gezeigten Reaktionen ein bisboryliertes Alken liefert.<sup>[188]</sup> Die Zugabe äquimolarer Mengen CAAC führt anschließend zur Stabilisierung eines der beiden Borzentren (**Schema 35**).

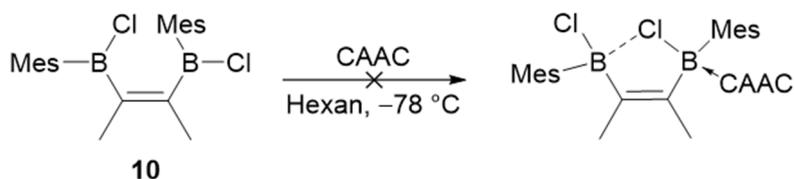


**Schema 35** Darstellung eines neutralen, Bor-basierten Biradikals nach *Braunschweig*.<sup>[188]</sup>

In diesem einfach-stabilisierten Diborylalken nimmt ein Chloridsubstituent des  $sp^3$ -hybridisierten Boratoms eine verbrückende Position zwischen beiden Borzentren ein, was somit ebenfalls zur Stabilisierung des benachbarten Boratoms beiträgt. Die Reduktion dieses Monoaddukts mit  $KC_8$  in Gegenwart eines weiteren Äquivalents CAAC lieferte ein ungewöhnliches neutrales, Bor-basiertes Biradikal, in welchem die zu den Boreinheiten senkrecht ausgerichtete olefinische Brücke eine Delokalisierung zwischen beiden

B–CAAC- $\pi$ -Systemen verhindert. DFT-Berechnungen für dieses System zeigten im Grundzustand einen offenschaligen Singulett-Charakter.

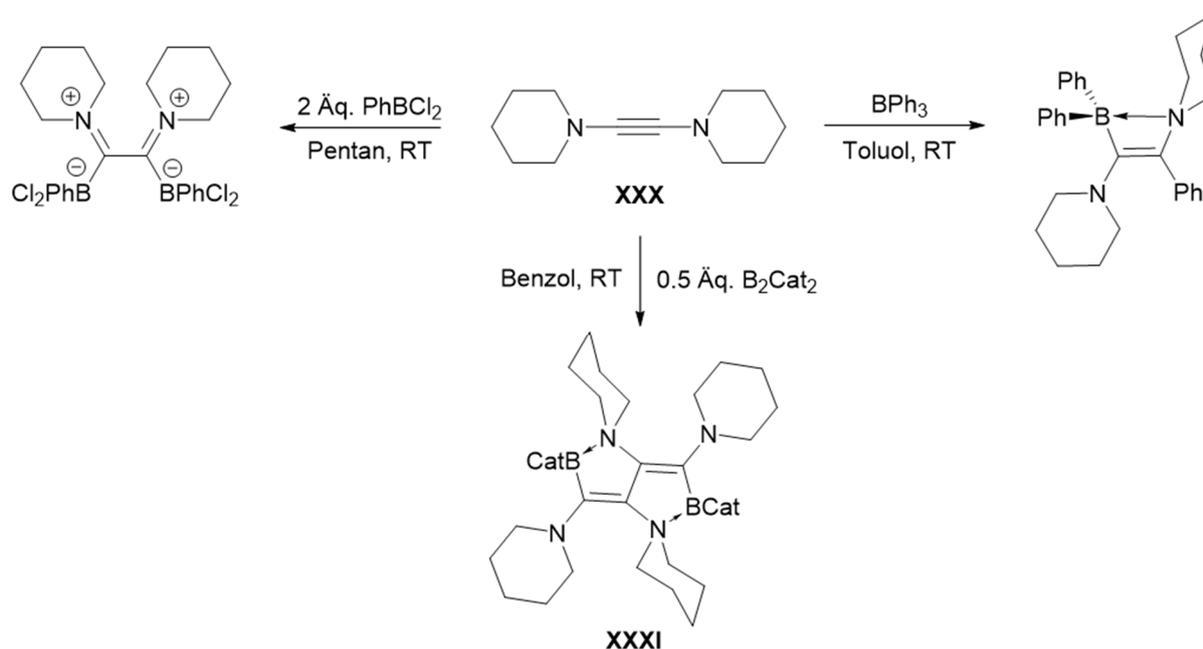
Analog zu diesen Ergebnissen würde demnach Adduktbildung und anschließende Reduktion des bisborylierten Alkens **10** ein Mesityl-substituiertes Biradikal liefern, welches interessante Vergleiche zulassen würde. Auf dem von *Braunschweig* beschriebenen Weg war es jedoch nicht möglich, ein CAAC-Addukt von **10** darzustellen (**Schema 36**), was möglicherweise auf eine ungünstige Kombination aus sterischem Anspruch und positiven induktiven Effekten der Substituenten zurückzuführen ist.



**Schema 36** Versuchte Synthese eines CAAC-Addukts von **10**.

1.4.2 Reaktivität gegenüber Bis(piperidyl)acetylen (**XXX**)

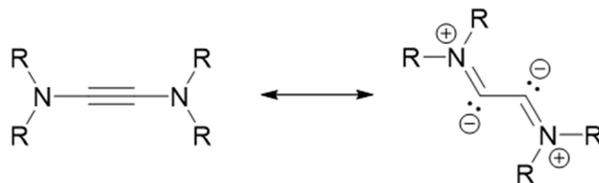
Durch Vorarbeiten im Arbeitskreis *Braunschweig* konnte bereits die Reaktivität des elektronenreichen Bis(piperidyl)acetylens (**XXX**) gegenüber Monoboranen sowie gegenüber  $B_2Cat_2$  aufgeklärt werden. Im Falle halogener Monoborane (z. B.  $PhBCl_2$ ) wurde eine zwitterionische Verbindung gebildet, in der das Alkin zweifach boryliert vorliegt (**Schema 37**, oben links).<sup>[189]</sup> Umsetzung mit  $BPh_3$  lieferte unter B–C-Bindungsaktivierung hingegen eine *cis*-1,2-Carboborierung der C–C-Dreifachbindung. Hierbei wurde in Lösung nach kurzer Zeit jedoch *cis/trans*-Isomerisierung und Bildung eines intramolekularen Lewis-Paars zwischen einer *syn*-ständigen Piperidylgruppe mit der benachbarten Boryleinheit beobachtet (**Schema 37**, oben rechts).<sup>[189]</sup> Die Umsetzung von **XXX** mit 0.5 Äquivalenten  $B_2Cat_2$  war indes mit Bildung eines komplexen Produktgemisches verbunden, wobei lediglich Verbindung **XXXI** durch fraktionierende Kristallisation isoliert werden konnte. Diese zeigt ein durch C–C-Kupplung entstandenes, zentrales *trans*-Butadiengerüst, wobei in 1- und 4-Position Catecholborylgruppen gebunden sind. Diese bilden jeweils Lewis-Paare mit einer Piperidylgruppe aus (**Schema 37**, unten).<sup>[190]</sup>



**Schema 37** Reaktivität von PipCCPip (**XXX**) gegenüber Boranen (oben) sowie gegenüber  $B_2Cat_2$  (unten) nach *Braunschweig*.<sup>[189, 190]</sup>

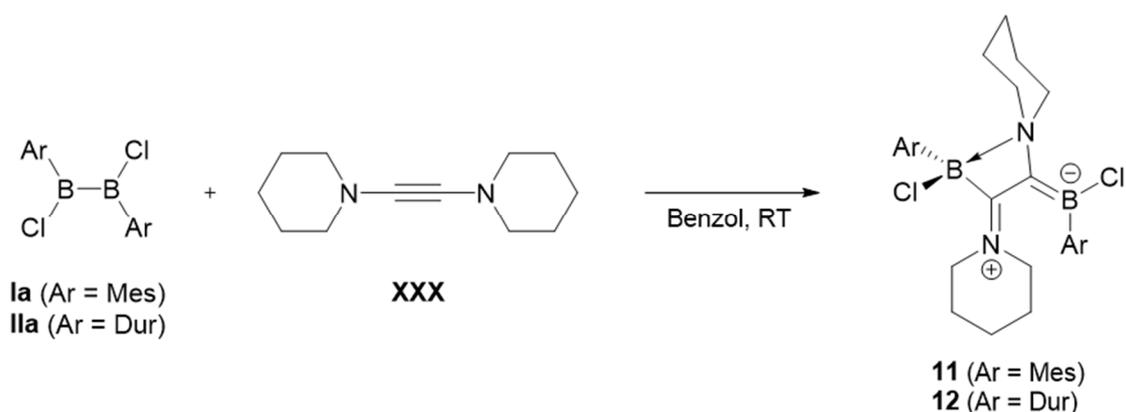
Die für Alkine überraschende Reaktivität dieses Aminoacetylens **XXX** erscheint durch Betrachtung der mesomeren Grenzstrukturen einleuchtend. Durch die Konjugation der freien

Elektronenpaare der Aminofunktionen mit der Dreifachbindung wird die Elektronendichte der Kohlenstoffatome deutlich erhöht, wodurch ein vicinaler, dicarbenoider Charakter entsteht (**Abbildung 25**).



**Abbildung 25** Mesomere Grenzstrukturen allgemeiner Diaminoacetylene.

Die Umsetzungen der 1,2-Diaryl-1,2-dihalogenidborane(4) **Ia** und **IIa** mit äquimolaren Mengen **XXX** führt zu wesentlich selektiveren Reaktionen als bei  $B_2Cat_2$ . In beiden Fällen wird B–B-Bindungsspaltung und Bisborylierung des Alkins beobachtet (**Schema 38**).



**Schema 38** Reaktivität der 1,2-Diaryl-1,2-dichloridborane(4) **Ia** (Ar = Mes) und **IIa** (Ar = Dur) gegenüber PipCCPip (**XXX**).

Die Verbindungen **11** und **12** können als gelbe Feststoffe in moderaten Ausbeuten von 68% bzw. 62% isoliert werden und zeigen im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum jeweils ein Signal bei  $\delta = 48.5$  ppm (**11**) bzw.  $\delta = 48.7$  ppm (**12**), welches im Vergleich zu den Edukten um ca. 40 ppm zu höherem Feld verschoben vorliegt, sowie je eine höherfrequente Resonanz bei  $\delta = 7.6$  ppm (**11**) bzw.  $\delta = 7.8$  ppm (**12**), welche im Bereich vierfach koordinierter Borzentren liegt. Aufgrund der Farbigkeit der Verbindungen wurde exemplarisch für **11** ein UV/Vis-Absorptionsspektrum in Dichlormethan aufgenommen. Dieses zeigt ein Maximum bei einer Wellenlänge von  $\lambda_{max} = 330$  nm (**Abbildung 26**).

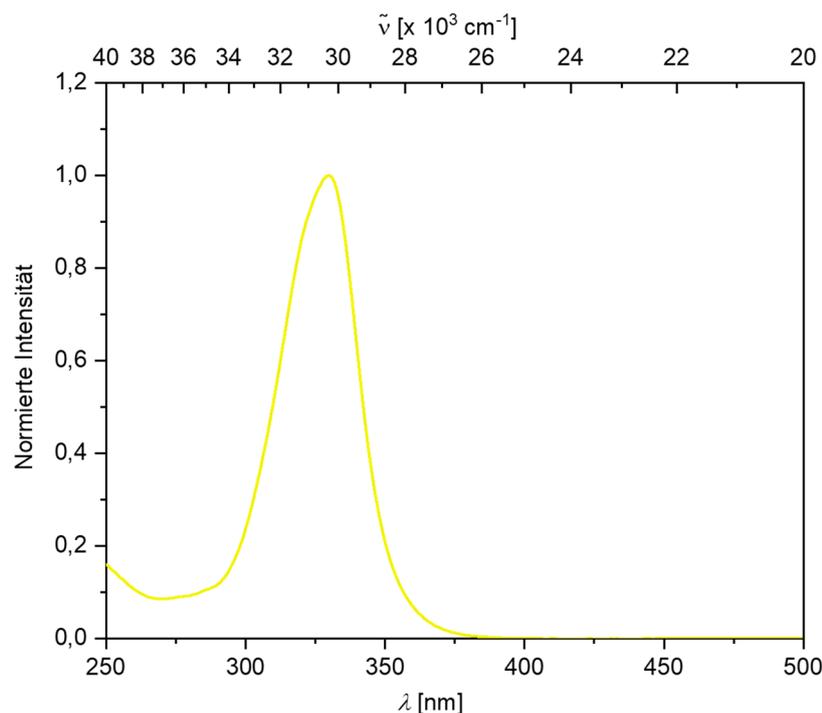


Abbildung 26 UV/Vis-Absorptionsspektrum von **11** in Dichlormethan.

Durch langsames Abdampfen gesättigter Pentanlösungen von **11** und **12** konnten für Röntgenstrukturanalysen geeignete Einkristalle erhalten werden (Abbildung 27).

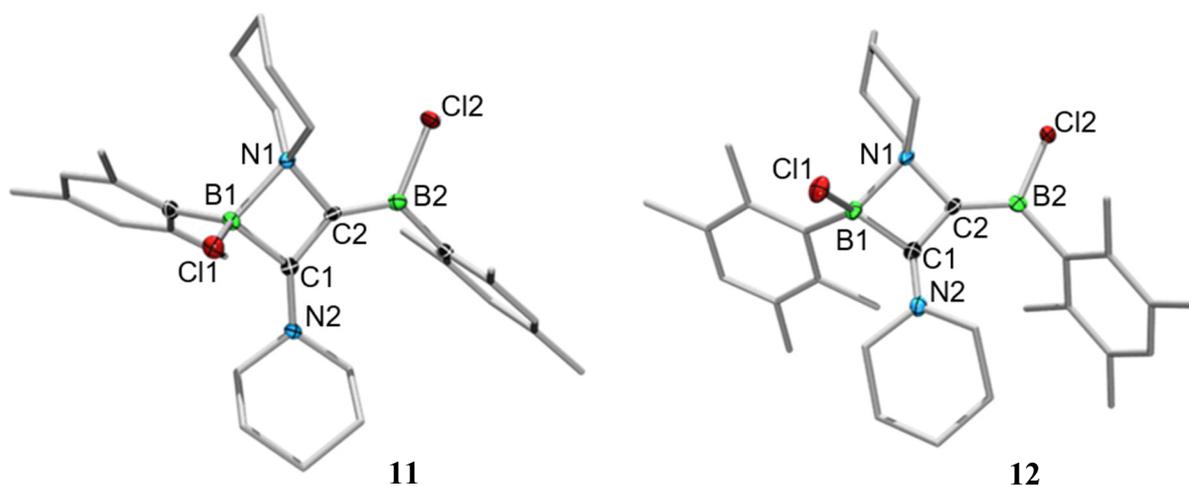
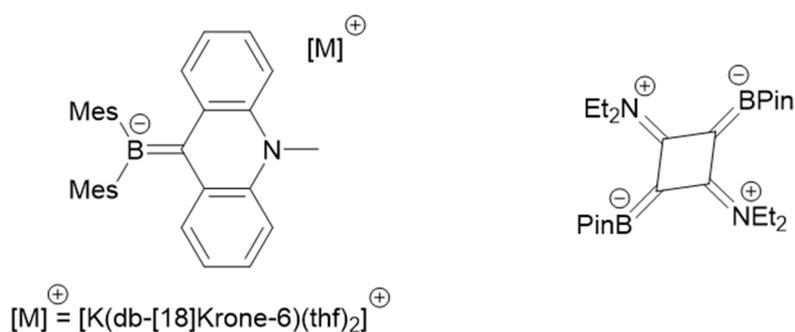


Abbildung 27 Molekülstrukturen von **11** (links) und **12** (rechts) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome sowie ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **11**: B1–N1 1.700(3), B1–C1 1.609(3), B2–C2 1.483(3), C1–N2 1.319(3), C1–C2 1.411(3), B1–C1–C2 95.2(2), N1–C2–C1 95.2(2), N2–C1–C2–B2 9.7(5); **12**: B1–N1 1.703(2), B1–C1 1.609(2), B2–C2 1.492(2), C1–N2 1.320(2), C1–C2 1.402(2), B1–C1–C2 95.3(1), N1–C2–C1 95.5(1), N2–C1–C2–B2 19.4(3).

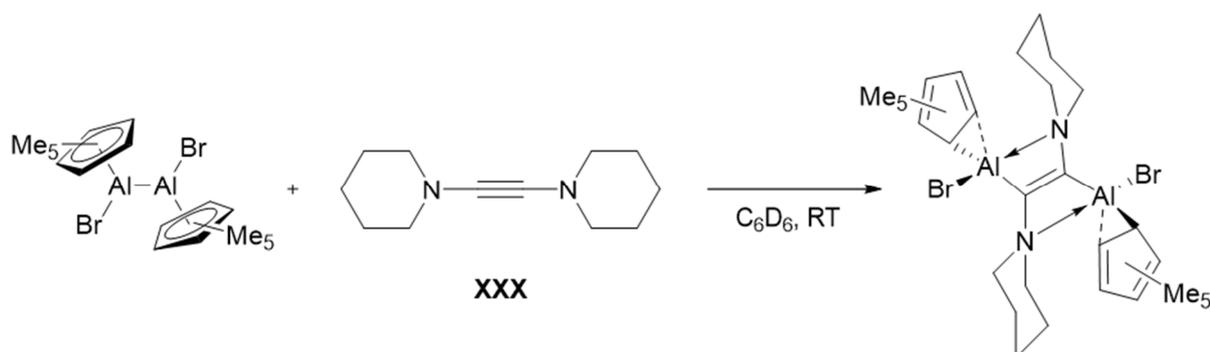
Die ermittelten Festkörperstrukturen bestätigen die *trans*-selektive 1,2-Diborierung der C–C-Dreifachbindung und die Ausbildung intramolekularer Lewis-Säure/Base-Paare. Die dativen B1–N1-Bindungen zeigen Längen von 1.700(3) Å (**11**) bzw. 1.703(2) Å (**12**) und sind damit deutlich länger als beispielsweise im 4-Methylpyridin-Addukt von B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub> (1.609(2) Å).<sup>[80]</sup> Die B1–C1-Bindungen (**11**: 1.609(3) Å; **12**: 1.609(2) Å) sind hingegen im erwarteten Bereich für B–C-Einfachbindungen. Die verbleibenden N2R<sub>2</sub>- und B2R<sub>2</sub>-Einheiten und deren Substituenten liegen mit N2-C1-C2-B2-Torsionswinkeln von 9.7(5)° (**11**) bzw. 19.4(3)° (**12**) annähernd in einer Ebene und zeigen kurze N2–C1- (**11**: 1.319(3) Å; **12**: 1.320(2) Å) und B2–C2-Bindungen (**11**: 1.483(3) Å; **12**: 1.492(2) Å). Die C1–C2-Abstände (**11**: 1.411(3) Å; **12**: 1.402(2) Å) sind größer als in typischen C–C-Doppelbindungen. Dieses BCCN-Motiv in Kombination mit der coplanaren Anordnung der B2- und N2-gebundenen Substituenten lässt auf ein Alkylidenborat-Iminium Zwitterion schließen. *Gabbai* und Mitarbeiter berichteten von einer vergleichbaren B–C-Bindungslänge (1.462(8) Å) in Verbindung mit einer ähnlichen <sup>11</sup>B-NMR-Resonanz bei δ = 40 ppm in einem Alkylidenborat (**Abbildung 28**, links).<sup>[191]</sup> Die Bindungslängen der BCCN-Einheit ähneln ebenfalls den Parametern in dem ungewöhnlichen Cyclobutadien *cyclo*-C<sub>4</sub>(BPin)<sub>2</sub>(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (B–C 1.505(3), 1.504(4) Å; N–C 1.318(3), 1.326(3) Å; C–C 1.461(2), 1.468(2) Å) von *Yamashita* und Mitarbeitern (**Abbildung 28**, rechts).<sup>[192]</sup>



**Abbildung 28** Beispiele von Alkylidenboraten nach *Gabbai* (links) und *Yamashita* (rechts).<sup>[191, 192]</sup>

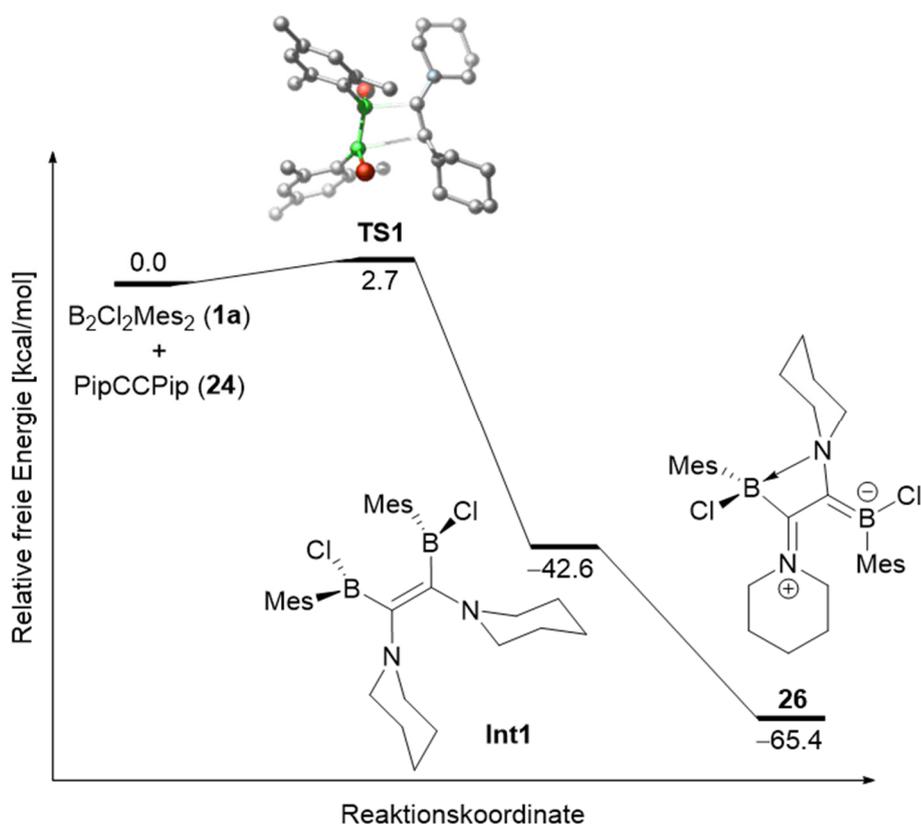
Interessanterweise zeigte das Dialan Al<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-Cp\*)<sub>2</sub> erneut ein leichtes Abweichen des Reaktionsverhaltens gegenüber Bis(piperidyl)acetylen (**XXX**). Zwar führte die Umsetzung ebenfalls zur Aktivierung der Al–Al-Bindung, jedoch nicht zur Bildung einer zwitterionischen Verbindung, sondern zur Ausbildung eines zweiten internen Lewis-Addukts innerhalb des *trans*-konfigurierten Alkens (**Schema 39**). Dieser Unterschied wird auch durch das

Vorhandensein einer diskreten C–C-Doppelbindung mit einer Länge von 1.324(4) Å im Festkörper verdeutlicht (vgl.: **11**: C1–C2 1.411(3) Å; **12**: C1–C2 1.402(2) Å).<sup>[193]</sup>



**Schema 39** Umsetzung von  $\text{Al}_2\text{Br}_2(\eta^5\text{-Cp}^*)_2$  mit **XXX** nach Braunschweig.<sup>[193]</sup>

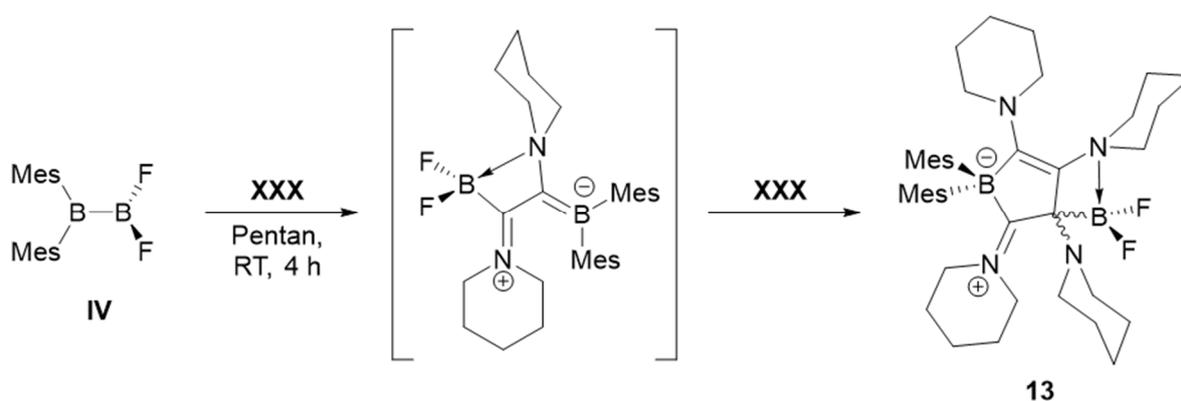
Um einen Einblick in den Reaktionsmechanismus zu erhalten, wurden in Kooperation mit *Dr. Jiménez-Halla* DFT-Rechnungen auf D3-PBE0/6-311+G(d)-Niveau durchgeführt. Das vollständige Energieprofil am Beispiel der Umsetzung von  $\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2$  (**1a**) mit PipCCPip (**XXX**) ist in **Abbildung 29** dargestellt.



**Abbildung 29** Energieprofil der Reaktion von  $\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2$  (**1a**) mit PipCCPip (**XXX**) berechnet auf D3-PBE0/6-311+G(d)-Niveau. Farbcodierung in **TS1**: grün = Bor, grau = Kohlenstoff, blau = Stickstoff, rot = Chlor.

Demnach weist der erste Schritt eine Energiebarriere  $\Delta G$  von lediglich 2.7 kcal/mol für die Anlagerung des Alkins an die B–B-Bindung auf (im Falle von  $B_2Cl_2Dur_2$  beträgt diese Energiebarriere 6.4 kcal/mol), was zur Ausbildung des *Z*-Olefins **Int1** in einer stark exergonischen Reaktion führt ( $\Delta G = -42.6$  kcal/mol, vgl.:  $-40.7$  kcal/mol für  $B_2Cl_2Dur_2$ ). Durch Rotation um die C–C-Bindung kommt es schließlich zur Bildung des Produkts **11**, welches energetisch um 22.8 kcal/mol tiefer liegt als **Int1** (21.7 kcal/mol für **12**). Im Gegensatz zur Reaktion von PipCCPip mit  $B_2Cat_2$  (**XXXI**) ist eine Anlagerung eines zweiten Alkins an **Int1** aufgrund der sterischen Abschirmung der B–C-Bindungen durch die Mesitylgruppen nicht möglich.

Eine NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsmischung des unsymmetrisch substituierten Diborans(4)  $F_2BBMes_2$  (**IV**) mit äquimolaren Mengen an PipCCPip (**XXX**) zeigt  $^{11}B$ -NMR-Resonanzen bei  $\delta = 56$  und 4 ppm. Die ähnliche chemische Verschiebung im Vergleich zu den Produkten **11** und  $\mathbf{12}$  lässt auf eine analoge Konstitution des Produkts schließen. Zudem erscheint das Signal bei  $\delta = 4$  ppm in Form eines Triplets mit einer Kopplungskonstante von  $^1J_{BF} = 69$  Hz, welches auf eine vierfach koordinierte  $BF_2$ -Einheit schließen lässt. Diese Spezies erweist sich jedoch als instabil. Nach kürzester Zeit wird indes die Bildung der neuen Verbindung **13** sowie die Resonanzen für das Edukt **IV** im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum beobachtet. Der Einsatz zweier Äquivalente des Alkins liefert hingegen einen vollständigen Umsatz zu **13** (Schema 40).

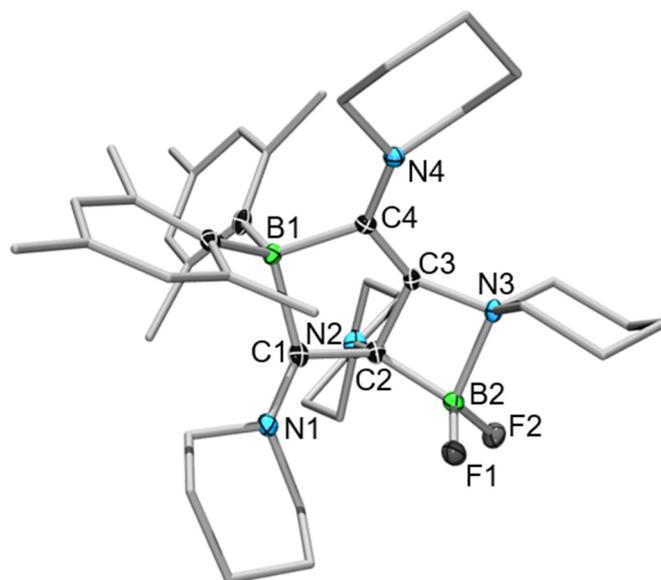


**Schema 40** Synthese von **13** einschließlich des postulierten Intermediats.

Durch Umkristallisation aus Dichlormethan bei  $-30$  °C kann **13** in Form eines farblosen Feststoffs in einer Ausbeute von 16% isoliert werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen

offenbaren zwei hochfeldverschobene Signale im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 5.8$  und  $-4.8$  ppm, beide im Bereich vierfach koordinierter Borzentren, sowie zwei breite Resonanzen im  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, welche durch  $^{11}\text{B}$ -Entkopplung in zwei Dubletts bei  $\delta = -141.0$  und  $-147.0$  ppm, jeweils mit Kopplungskonstanten von  $^2J_{\text{FF}} = 48$  Hz, aufspalten.

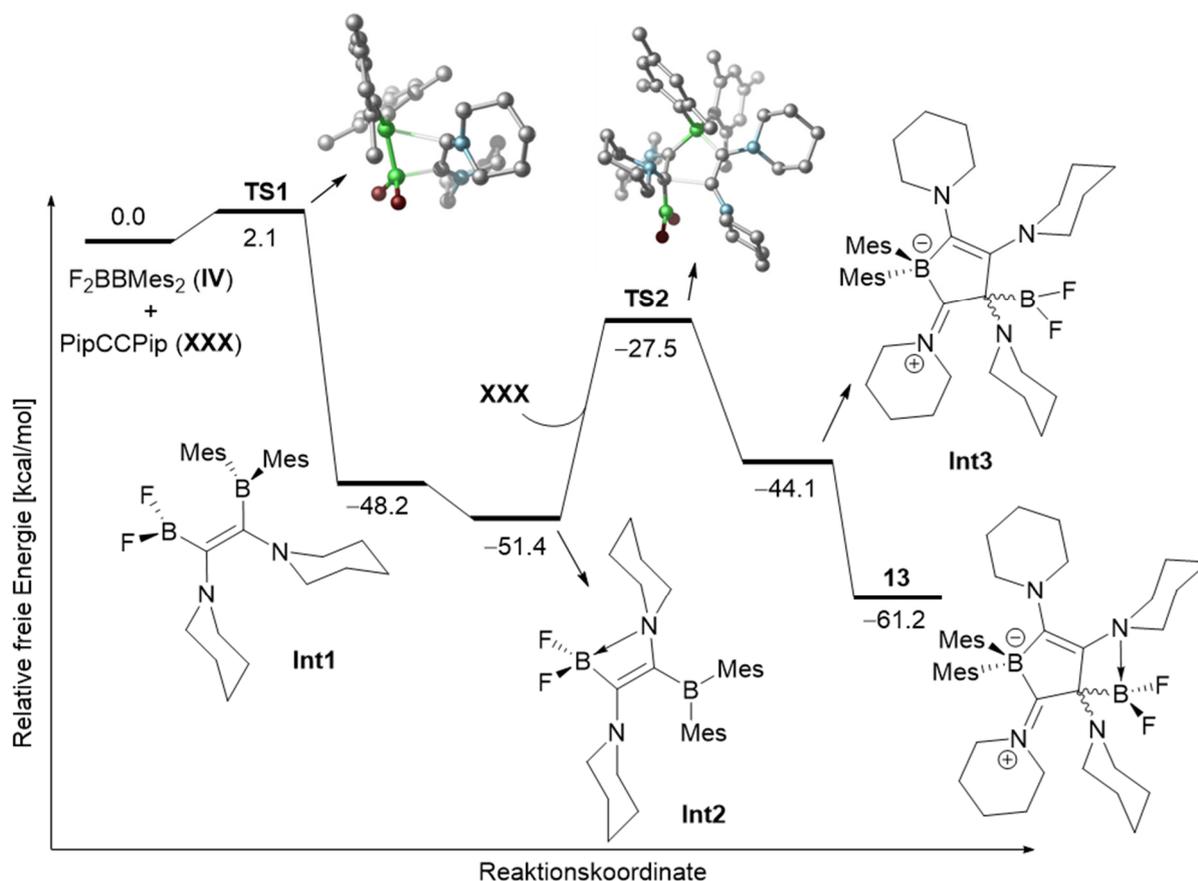
Durch Kristallisation aus einer gesättigten Pentanlösung konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse von **13** erhalten werden. Die ermittelte Festkörperstruktur zeigt das Produkt einer doppelten Alkininsertion sowie einer C–C-Kupplung (**Abbildung 30**).



**Abbildung 30** Molekülstruktur von **13** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome sowie ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: C1–N1 1.309(2), C1–C2 1.530(2), C2–N2 1.497(2), B1–C1 1.714(2), B1–C4 1.704(2), C4–N4 1.395(2), C4–C3 1.363(2), C3–C2 1.511(2), C2–B2 1.640(2), B2–N3 1.699(2), B2–F1 1.381(2), B2–F2 1.380(2), C1–B1–C4 93.17(9), N3–C3–C2 100.4(1), C3–C2–B2 86.2(1).

Im Gegensatz zu **XXXI**, dem Produkt der Umsetzung von  $\text{B}_2\text{Cat}_2$  mit PipCCPip, kommt es hier somit nicht zur 1,4-, sondern zu einer 1,2-Diborierung der zentralen  $\text{C}_4$ -Einheit, was letztendlich eine [3.2.0]-bicyclische Struktur sowie eine intramolekulare dative  $\text{N} \rightarrow \text{B}$ -Bindung (B2–N3: 1.699(2) Å) bedingt. Die kurze N1–C1-Bindung (1.309(2) Å), in Kombination mit der coplanaren Anordnung der Substituenten dieser N1C1-Einheit und der tetraedrischen Umgebung von B1, lassen auf ein Borat-Iminium-Zwitterion schließen. Die C3–C4-Bindungslänge innerhalb des fünfgliedrigen  $\text{BC}_4$ -Cyclus liegt mit 1.363(2) Å im Bereich einer C–C-Doppelbindung.

DFT-Rechnungen auf D3-PBE0/6-311+G(d)-Niveau von *Dr. Jiménez-Halla* geben Hinweise auf einen möglichen Mechanismus der Reaktion (**Abbildung 31**).

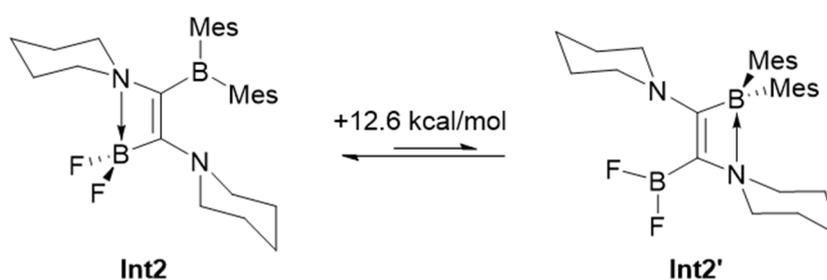


**Abbildung 31** Energieprofil der Reaktion zwischen  $F_2BBMes_2$  (**IV**) mit PipCCPip (**XXX**) berechnet auf D3-PBE0/6-311+G(d)-Niveau. Farbcodierung der Übergangszustände **TS1** und **TS2**: grün = Bor, grau = Kohlenstoff, blau = Stickstoff, dunkelrot = Fluor.

Analog der Reaktion von  $B_2Cl_2Mes_2$  (**Ia**) mit PipCCPip (**XXX**, **Abbildung 29**) verläuft die Reaktion zwischen  $F_2BBMes_2$  (**IV**) und PipCCPip (**XXX**) über eine Anlagerung des Alkins an die B–B-Bindung, was zu deren Bruch und zur Ausbildung des *Z*-Olefins **Int1** führt (**Abbildung 31**). Der Übergangszustand **TS1** zeigt hierbei eine sehr geringe Energiebarriere von 2.1 kcal/mol, während die Bildung von **Int1** stark exergonisch ist (–48.2 kcal/mol). Analog des berechneten Reaktionsmechanismus für die Bildung von **11** und **12** geht das *Z*-Olefin eine Isomerisierung zum *E*-Isomer (**Int2**) ein, welches energetisch um 3.2 kcal/mol tiefer liegt und bei Reaktionskontrollen  $^{11}B$ -NMR-spektroskopisch beobachtet werden konnte. Durch Spaltung der vorliegenden  $N \rightarrow BF_2$ -Wechselwirkung kommt es mit einer berechneten Energiebarriere von 23.9 kcal/mol zur 1,3-Cycloaddition eines zweiten Äquivalents **XXX** entlang der C–CBMes<sub>2</sub>-Einheit (**TS2**) und in einem endergonen Schritt (7.3 kcal/mol) zur

Bildung des zwitterionischen Alkylidenborats **Int3**. Durch abschließende Adduktbildung zwischen der  $\text{BF}_2$ - und einer Piperidyl-Einheit wird das bicyclische Produkt **13** gebildet, welches um 17.1 kcal/mol energetisch tiefer liegt als **Int3**.

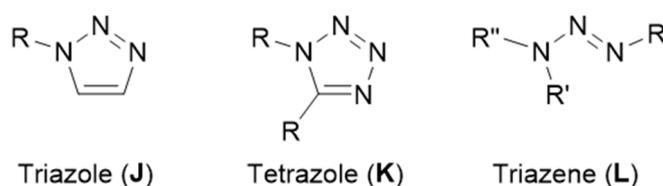
Bei genauerer Betrachtung des Intermediats **Int2** fällt auf, dass durch Rotation um die C–C-Achse aufgrund des unsymmetrischen Substitutionsmusters prinzipiell zwei Isomere in *E*-Konfiguration (**Int2** und **Int2'**) denkbar sind (**Abbildung 32**). Die Rechnungen zeigen jedoch, dass das  $\text{N} \rightarrow \text{BMes}_2$ -Isomer **Int2'** energetisch um 12.6 kcal/mol ungünstiger ist als das  $\text{N} \rightarrow \text{BF}_2$ -Isomer **Int2**. Dies ist vermutlich auf die sterische Hinderung zwischen der Piperidyl- und der  $\text{BMes}_2$ -Gruppe zurückzuführen.



**Abbildung 32** Energetischer Vergleich beider möglicher Isomere des Intermediats **Int2**.

## 1.5 Reaktivität von Diboranen(4) gegenüber Phenylazid

Trotz ihrer vermeintlich hochenergetischen Natur zeigen organische Azide eine breite synthetische Anwendung.<sup>[194]</sup> Sie kommen beispielsweise in Cycloadditionen wie der bekannten Huisgen-Reaktion zum Einsatz, liefern durch Reduktion entsprechende Amine oder bilden durch Freisetzung von Distickstoff Nitrene als hochreaktive Intermediate.<sup>[195-197]</sup> Gleichzeitig dienen Azide als Vorstufen in der Synthese pharmakologisch wichtiger Bioisostere wie 1,2,3-Triazole (**Abbildung 33, J**) und Tetrazole (**K**).<sup>[198, 199]</sup> Die den Aziden eng verwandten Triazene (**L**) zeigen eine vergleichbare Vielfalt bezüglich ihrer Reaktivität, beispielsweise in Cycloadditionen, als Schutzgruppen für Aminfunktionalitäten oder als Quellen von Diazoniumsalzen.<sup>[200]</sup> Die letztgenannte Eigenschaft befähigt Triazene sogar der Alkylierung der DNA, was in der Entwicklung von Antikrebsmitteln von entscheidender Bedeutung ist.

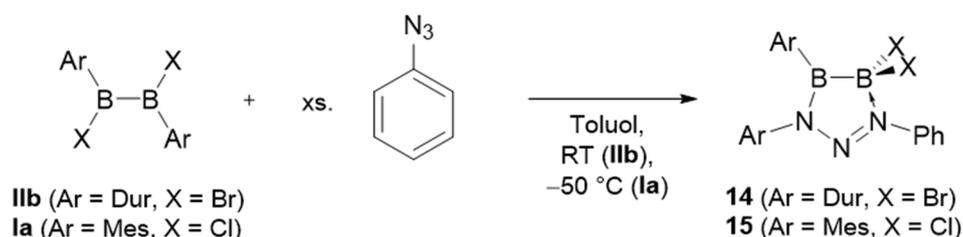


**Abbildung 33** Exemplarische Darstellung pharmakologisch relevanter Polystickstoffverbindungen.

In der Borchemie resultiert die Umsetzung borhaltiger Verbindungen mit organischen Aziden oder auch die Reaktivität von Azidoboranen selbst, oftmals in der Bildung von Aminoboranen oder B,N-Heterocyclen.<sup>[201-210]</sup> Einen Sonderfall stellt hierbei die Reaktion von Borolen mit Aziden dar, wobei je nach sterischem Anspruch der Reaktanden diverse Produkte, darunter 1,2-Azaborinine und Azo-Farbstoffe, gebildet werden.<sup>[211-216]</sup> Die Reaktivität von Diboranen gegenüber Aziden hingegen ist bis dato kaum untersucht und beschränkt sich auf die Umsetzung mit  $\text{TMSN}_3$ . Es zeigte sich, dass Diamino-substituierte 1,2-Dihalogenidiborane(4) unter TMSX-Eliminierung stabile 1,2-Diazidodiborane(4) bilden,<sup>[217]</sup> während die reaktiveren Diborane(4) des Typs  $\text{B}_2\text{X}_2\text{Ar}_2$  ebenfalls *via* TMSX-Eliminierung und Spaltung der Bor-Bor-Bindung transiente Boryliminoborane bilden. Diese konnten in Form ihrer Dimerisierungsprodukte, den 1,3-Diaza-2,4-diborininen, oder durch [2+3]-Cycloadditionen mit freiem Azid als Tetrazaborole nachgewiesen werden.<sup>[218]</sup> Um den Reaktionspfad der TMSX-Eliminierung auszuschließen, wurde im Folgenden die Reaktivität von  $\text{B}_2\text{X}_2\text{Ar}_2$  gegenüber Phenylazid untersucht.

## 1.5.1 Reaktivität von 1,2-Diaryl-1,2-dihalogendiboranen(4)

Die Umsetzung von  $B_2Br_2Dur_2$  (**IIb**) mit einem Überschuss an Phenylazid in Toluol bei Raumtemperatur führte innerhalb weniger Minuten zu einer Farbänderung von farblos nach orange. Eine Gasentwicklung, die auf die Freisetzung von Distickstoff unter Bildung von Nitrenen hindeuten würde, wurde nicht beobachtet.  $^{11}B$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionsmischung zeigten eine Vielzahl neuer Resonanzen zwischen  $\delta = 60$  und  $-2$  ppm, was auf eine unselektive Reaktion hinweist. Nach Aufarbeitung konnte jedoch **14** in Form eines orangefarbenen Feststoffs in einer Ausbeute von 51% isoliert werden (**Schema 41**).

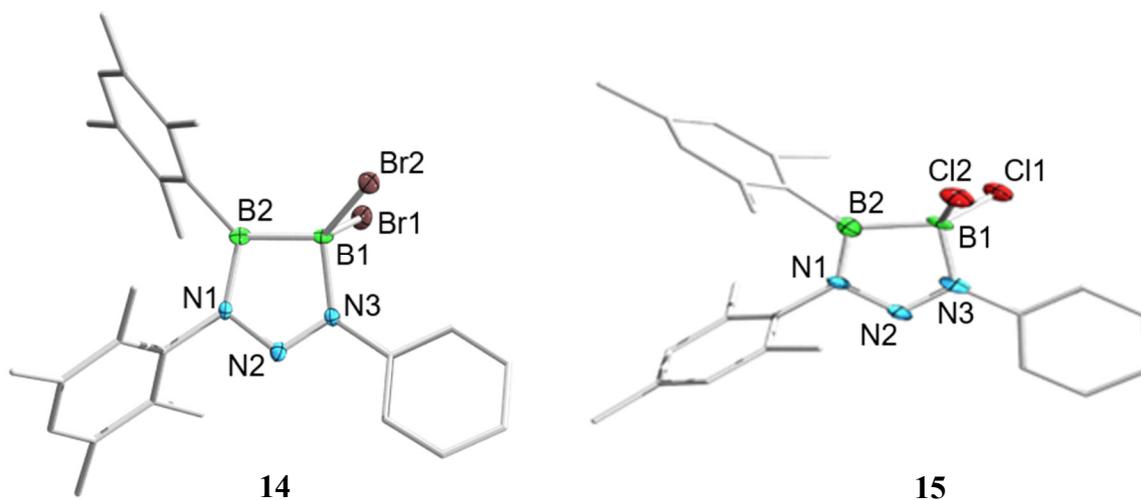


**Schema 41** Darstellung der Heterocyklen **14** und **15** durch Umsetzung von **IIb** und **Ia** mit  $PhN_3$ .

Das  $^{11}B$ -NMR-Spektrum von **14** zeigt zwei Signale bei  $\delta = 61.7$  und  $-2.2$  ppm, was auf eine unsymmetrische Verbindung schließen lässt. Gleichzeitig liegen die Signale in den Bereichen eines dreifach sowie eines vierfach koordinierten Boratoms.

Durch Kristallisation aus einer gesättigten Benzollösung konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (**Abbildung 34**, links). Die Festkörperstruktur von **14** zeigt einen fünfgliedrigen Heterocyclen, welcher am besten als Triazen beschrieben werden kann. In diesem sind die Positionen 1 und 3 jeweils an Boratome eines  $sp^2$ - $sp^3$ -Diborans gebunden, die Bor-Bor-Einfachbindung bleibt somit intakt. Die N-N-Bindungslängen des Triazenfragments sind vergleichbar mit literaturbekannten Triazenen<sup>[219]</sup> und zeigen eine lange (N1-N2 1.360(3) Å) sowie eine kurze (N2-N3 1.274(4) Å) Bindung, was einer Doppelbindung zwischen N2 und N3 entspricht. Die B-N-Abstände zeigen signifikante Unterschiede und entsprechen mit einer Bindungslänge von 1.469(5) Å einer kovalenten Einfachbindung zwischen B2 und N1 sowie einer dativen Bindung zwischen B1 und N3 (1.582(5) Å). Demzufolge kann **14** als boryliertes Triazen beschrieben werden, welches durch das freie Elektronenpaar an N3, dem  $\alpha$ -Stickstoffatom des Azids, ein internes Lewis-Säure-Base-Addukt mit der  $BBr_2$ -Einheit des Diborans ausbildet. Die

Bor–Bor-Bindung liegt mit 1.681(5) Å im erwarteten Bereich für Diborane, wie zum Beispiel der Ausgangsverbindung  $B_2Br_2Dur_2$  (**IIb**; 1.668(5) Å), ist jedoch erheblich kürzer als in anderen  $sp^2$ – $sp^3$ -Diboranen, wie beispielsweise dem SIMes-Addukt des Edukts  $Dur_2BB(SIMes)Br_2$  (1.762(4) Å). Die Bor–Brom-Abstände (B1–Br1: 2.030(3) Å, B1–Br2: 1.999(4) Å) sind erwartungsgemäß länger als die in  $B_2Br_2Dur_2$  (**IIb**; 1.940(3) Å, 1.943(3) Å), jedoch etwas kürzer als in  $Dur_2BB(SIMes)Br_2$  (2.083(3) Å, 2.061(3) Å).



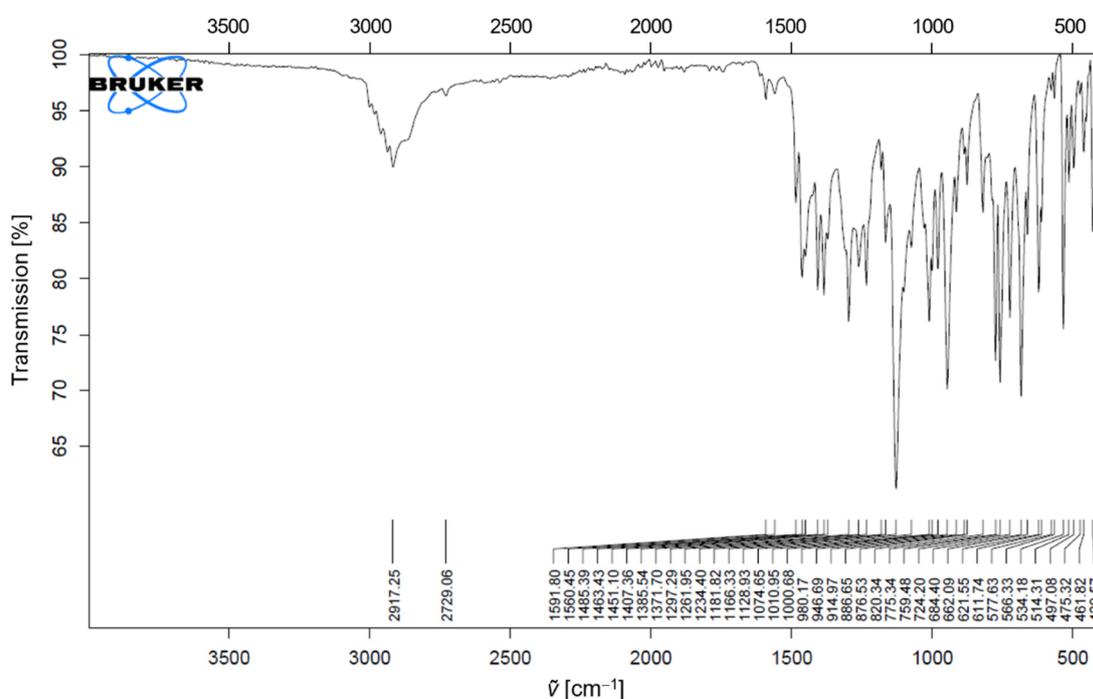
**Abbildung 34** Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von **14** (links) und **15** (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Die Qualität der erhaltenen Festkörperstrukturdaten von Verbindung **15** ist für eine Diskussion der Bindungslängen und –winkel nicht ausreichend, und dient lediglich dem Konnektivitätsbeweis. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **14**: B1–B2 1.681(5), B1–N3 1.582(5), B2–N1 1.469(5), N1–N2 1.360(3), N2–N3 1.274(4), B1–Br1 2.030(3), B1–Br2 1.999(4), N1–N2–N3 111.9(2).

Zur Überprüfung des Einflusses der Bor-gebundenen Halogenide auf die beschriebene Reaktion, wurde zusätzlich  $B_2Cl_2Mes_2$  (**Ia**) mit Phenylazid umgesetzt. Um die Bildung von Nebenprodukten zu minimieren und um höhere Ausbeuten zu erzielen, wurde die Reaktion bei  $-50\text{ °C}$  und mit einem lediglich geringen Überschuss (1.1 Äq.) Phenylazid durchgeführt. Hierbei kommt es zwar zu einer analogen Reaktion, jedoch zu keiner erkennbaren Steigerung der Selektivität. Nach Aufarbeitung kann **15** in Form orangefarbener Kristalle in einer Ausbeute von 55% erhalten werden (**Schema 41**). Die  $^{11}B$ -NMR-Resonanz des dreifach-gebundenen Boratoms weist eine chemische Verschiebung von  $\delta = 63.4$  ppm auf, während die des vierfach koordinierten Borzentrums bei  $\delta = 5.9$  ppm aufgefunden wird. Letztere ist im Vergleich zu **14** zu tieferem Feld verschoben, was auf eine geringere

elektronische Absättigung durch die Chlorid- im Vergleich zu den Bromidsubstituenten zurückzuführen ist.

Durch Kristallisation aus einer gesättigten Hexanlösung bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  konnten geeignete Kristalle für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse an **15** erhalten werden. Obwohl die Qualität der erhaltenen Festkörperstrukturdaten nicht für eine Diskussion der Bindungsparameter ausreicht, kann diese als Konnektivitätsbeweis angegeben werden (**Abbildung 34**, rechts) und bestätigt somit die Bildung eines borylierten Triazens.

Die Festkörper-IR-Spektren von **14** und **15** lassen keine exakte Zuordnung der N–N-Schwingungen zu, wie in **Abbildung 35** am Beispiel des IR-Spektrums von **14** gezeigt ist.



**Abbildung 35** Festkörper-IR-Spektrum von **14**.

UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen in Acetonitril zeigen für die Verbindungen **14** und **15** jeweils ein Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 278$  (**14**) bzw.  $284\text{ nm}$  (**15**) sowie ein weiteres bei  $\lambda = 375$  (**14**) bzw.  $324\text{ nm}$  (**15**, **Abbildung 36**).

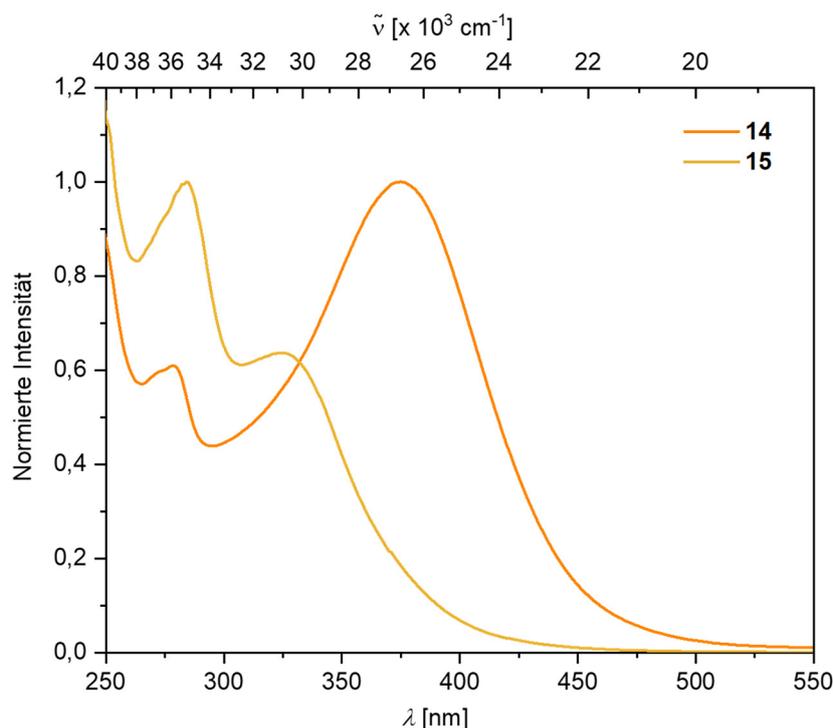
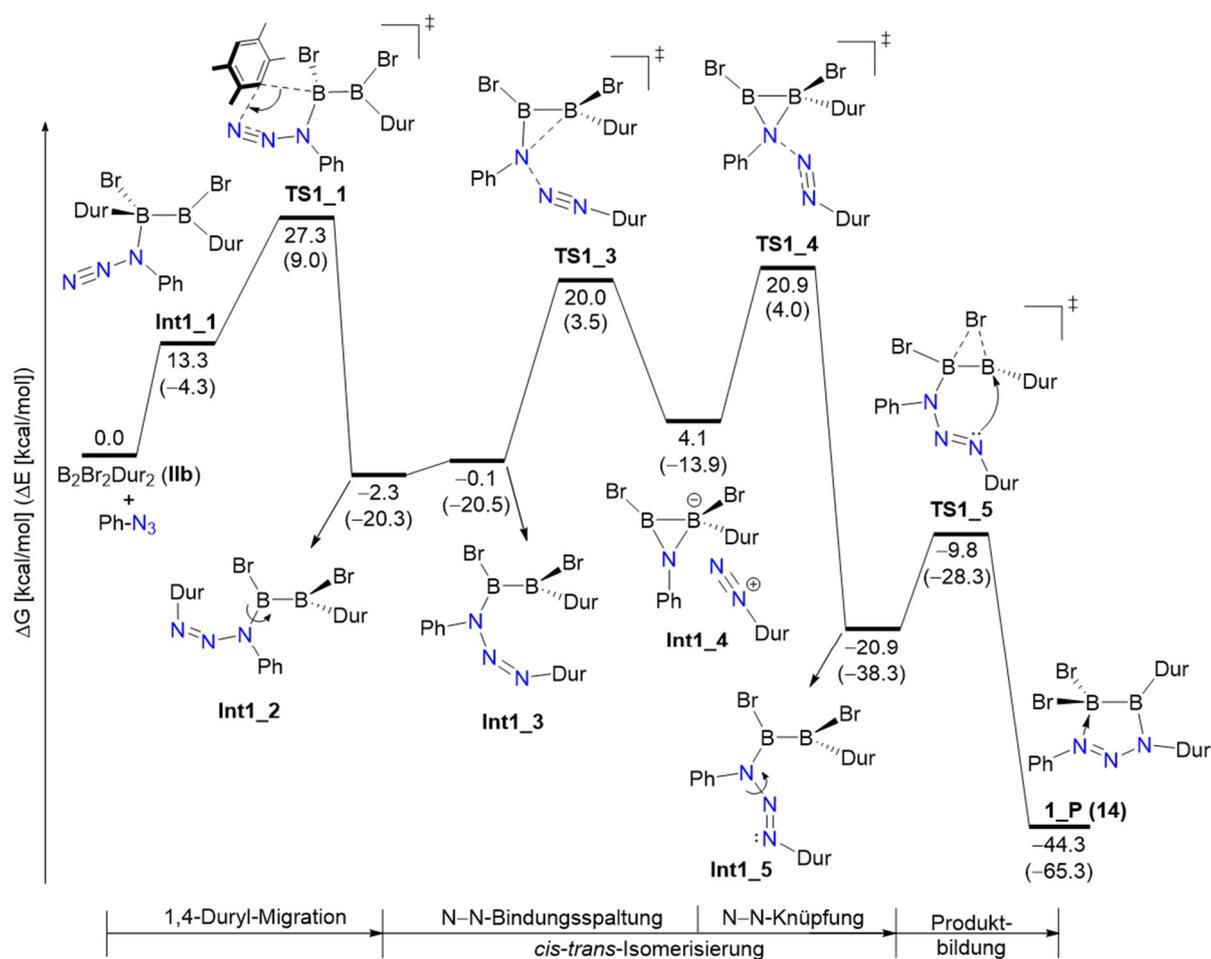


Abbildung 36 UV/Vis-Absorptionsspektren von **14** und **15** in Acetonitril.

Die Bildung von **14** und **15** beinhaltet erneut eine anorganische Wagner-Meerwein-Umlagerung, die anschließende Wanderung Bor-gebundener Arylsubstituenten zum terminalen  $\gamma$ -Stickstoffatom des Azids sowie eine 1,2-Halogenverschiebung. Zur Aufklärung des zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus wurden in Kooperation mit *Prof. Dr. Zhenyang Lin* und *Xueying Guo* quantenchemische Rechnungen am Beispiel von **14** auf M06-2X-Niveau durchgeführt (Abbildung 37). Demnach erfolgt zunächst eine Adduktbildung zwischen dem  $\alpha$ -Stickstoffatom des Phenylazids und einer BDurBr-Einheit (**Int1\_1**). Die schwächeren Bindungen des vierfach koordinierten Boratoms in **Int1\_1** im Vergleich zu denen des  $sp^2$ -hybridisierten Boratoms bedingt hierbei die nachfolgende Wanderung der Durylgruppe zum  $\gamma$ -Stickstoff des Azids. Mit einer Energiebarriere von 27.3 kcal/mol entspricht dies dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Eine zweistufige *cis-trans*-Isomerisierung des entstandenen Boryltriazens **Int1\_2** führt mit einer Gesamtenergiebarriere von 23.2 kcal/mol zur Bildung des Boryltriazens **Int1\_5**. Der erste Schritt beinhaltet den Bruch der  $\alpha$ -N- $\beta$ -N-Bindung und die Bildung eines Ionenpaares zwischen einem anionischen  $B_2N$ -Dreiring und einem Duryldiazoniumion (**Int1\_4**). Elektrophiler Angriff des Duryldiazoniumions an das Stickstoffatom des dreigliedrigen Heterocyclus liefert das *trans*-Isomer **Int1\_5**. Aufgrund sterischer Überfrachtung ist eine Inversion des Duryl-gebundenen Stickstoffatoms in **Int1\_3** stark gehindert, was zur beschriebenen Spaltung der

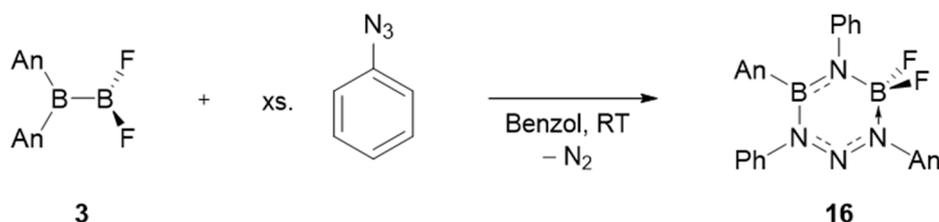
N–N-Bindung führt. Abschließende Ausbildung eines internen N→B-Addukts mit gleichzeitiger 1,2-Halogenwanderung liefert letztlich das Produkt **1\_P** (**14**).



**Abbildung 37** Berechnetes Gibbs-Energieprofil der Reaktion von  $B_2Br_2Dur_2$  (**IIb**) mit Phenylazid zur Bildung von **14** (**1\_P**) auf M06-2X-Niveau. Die relativen freien Gibbs-Energien und elektronischen Energien (in Klammern) sind in kcal/mol angegeben.

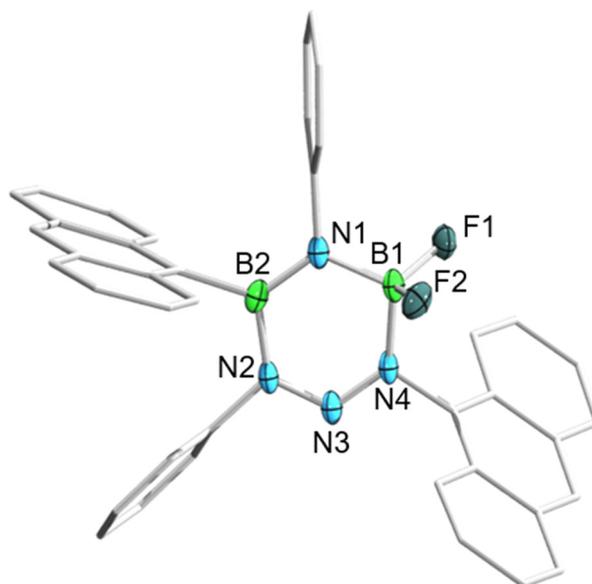
1.5.2 Reaktivität von  $F_2BBAn_2$  (**3**)

Die Umsetzung von  $F_2BBAn_2$  (**3**) mit einem Überschuss an Phenylazid (mind. 2.2 Äq.) in Benzol bei Raumtemperatur resultiert in einer Farbänderung der Reaktionslösung von rot nach orange.  $^{11}B$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen unter anderem zwei im Vergleich zur Ausgangsverbindung hochfeldverschobene Signale bei  $\delta = 31.5$  und  $1.0$  ppm, was auf einen Bruch der Bor–Bor-Bindung hindeutet. Gleichzeitig lassen sich im  $^{19}F\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zwei Resonanzen bei  $\delta = -136.96$  und  $-137.04$  ppm detektieren. Nach Aufarbeitung konnte Verbindung **16** in Form eines gelben Feststoffs in einer Ausbeute von 51% erhalten werden (Schema 42).



Schema 42 Darstellung des Heterocyclus **16** durch Umsetzung von  $F_2BBAn_2$  (**3**) mit  $PhN_3$ .

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **16** konnten durch langsames Abdampfen einer gesättigten Benzollösung erhalten werden (Abbildung 38). Die Festkörperstruktur zeigt erneut ein Boryl-substituiertes Triazen, wobei die Bor–Bor-Bindung in diesem Falle durch Insertion eines Phenylnitrens gebrochen wurde. Diese B–N–B-Einheit ähnelt der Spaltung eines Dialans durch Phenylazid, worüber *Braunschweig* im Jahr 2018 berichtete.<sup>[193]</sup> Innerhalb der  $N_3$ -Kette lassen sich unterschiedliche Bindungslängen erkennen, jedoch zeigen sowohl der  $N_2$ – $N_3$ -Abstand mit  $1.331(2)$  Å als auch der  $N_3$ – $N_4$ -Abstand mit  $1.281(2)$  Å Doppelbindungscharakter an. Das  $\gamma$ -Stickstoffatom  $N_4$  bildet analog zu **14** und **15** eine dative Bindung zum  $sp^3$ -hybridisierten Boratom  $B_1$  aus ( $B_1$ – $N_4$   $1.603(2)$  Å), welches folglich eine tetraedrische Geometrie einnimmt. Im Gegensatz dazu befindet sich die  $B_2$ – $N_2$ -Bindung mit  $1.491(2)$  Å im typischen Bereich von Bor–Stickstoff-Einfachbindungen. Eine Valenzabsättigung erfährt  $B_2$  durch das freie Elektronenpaar an  $N_1$ , welches zu einer Bindung mit Doppelbindungscharakter führt und eine Länge von  $1.382(2)$  Å aufweist. Die  $B_1$ – $N_1$ -Bindung ist mit  $1.514(2)$  Å um ca.  $0.13$  Å länger als der Abstand zwischen  $B_2$  und  $N_1$  und muss dementsprechend als Einfachbindung angesehen werden.



**Abbildung 38** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **16**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–N1 1.514(2), B2–N1 1.382(2), B1–N4 1.603(2), B2–N2 1.491(2), N2–N3 1.331(2), N3–N4 1.281(2), B1–F1 1.375(2), B1–F2 1.392(5), N4–B1–N1 106.2(1), N4–B1–F2 105.9(1), N4–B1–F1 108.5(1). Ausgewählte Torsionswinkel [°]: N1–B2–N2–N3 –4.2(2), B2–N2–N3–N4 8.7(2), N2–N3–N4–N1 5.0(2), N3–N4–B1–N1 –19.6(2), B1–N1–B2–N2 23.2(2). Winkel zwischen der N1–B1–N4- und der B2–N2–N3-Ebene [°]: 19.3.

Das vierfach koordinierte Boratom B1 liegt deutlich außerhalb der N1–B2–N2–N3–N4-Ebene, was durch den Neigungswinkel zwischen der N1–B1–N4- und der B2–N2–N3-Ebene von 19.3° veranschaulicht wird. Ein ähnliches BNBNNN-Motif berichtete *Paetzold* im Jahr 1988, wobei dessen experimenteller Ansatz, die Umsetzung eines Diazadiboretidins mit einem Azodicarbonsäurediethylester, gänzlich anders war.<sup>[220]</sup>

Analog den Verbindungen **14** und **15** lassen IR-spektroskopische Studien an **16** keine Zuordnung der N–N-Schwingung zu (**Abbildung 39**).

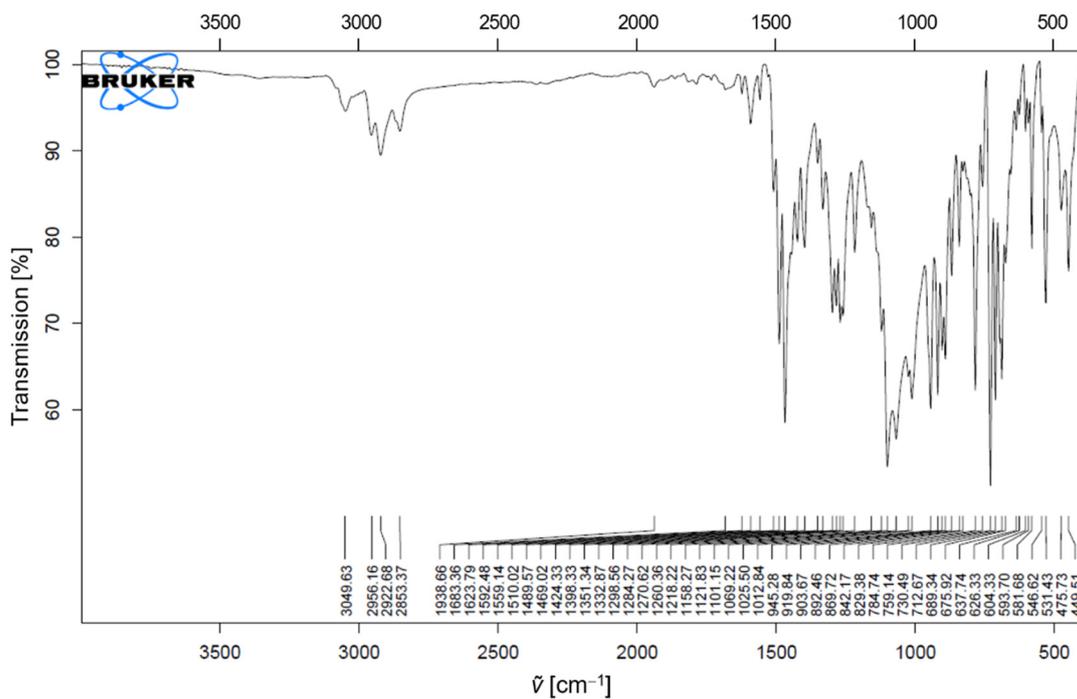


Abbildung 39 Festkörper-IR-Spektrum von **16**.

UV/Vis-spektroskopische Analysen von **16** in Acetonitril zeigen fein strukturierte Banden zwischen  $\lambda = 333$  und  $386$  nm, welche den Absorptionen des Anthracenylsubstituenten zugeordnet werden können (Abbildung 40).<sup>[121]</sup>

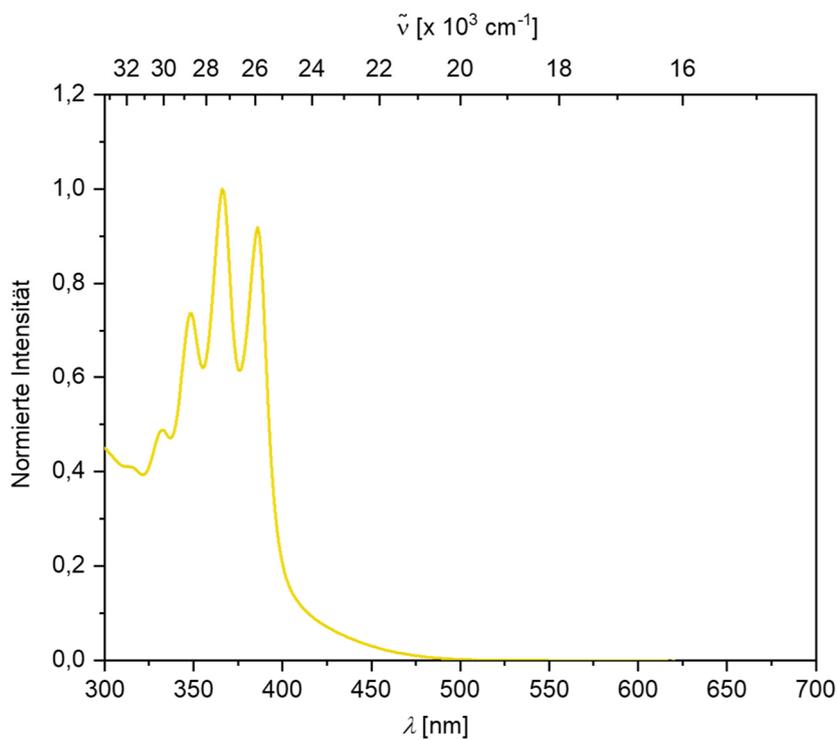
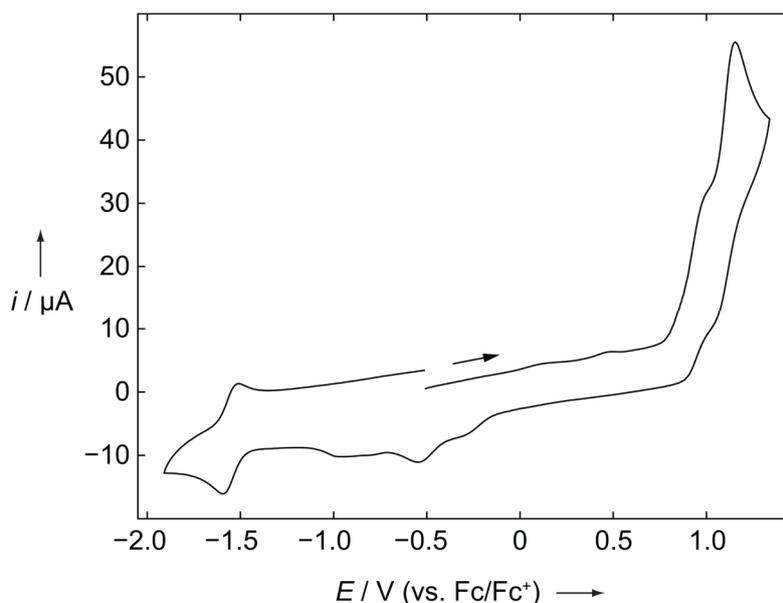


Abbildung 40 UV/Vis-Absorptionsspektrum von **16** in Acetonitril.

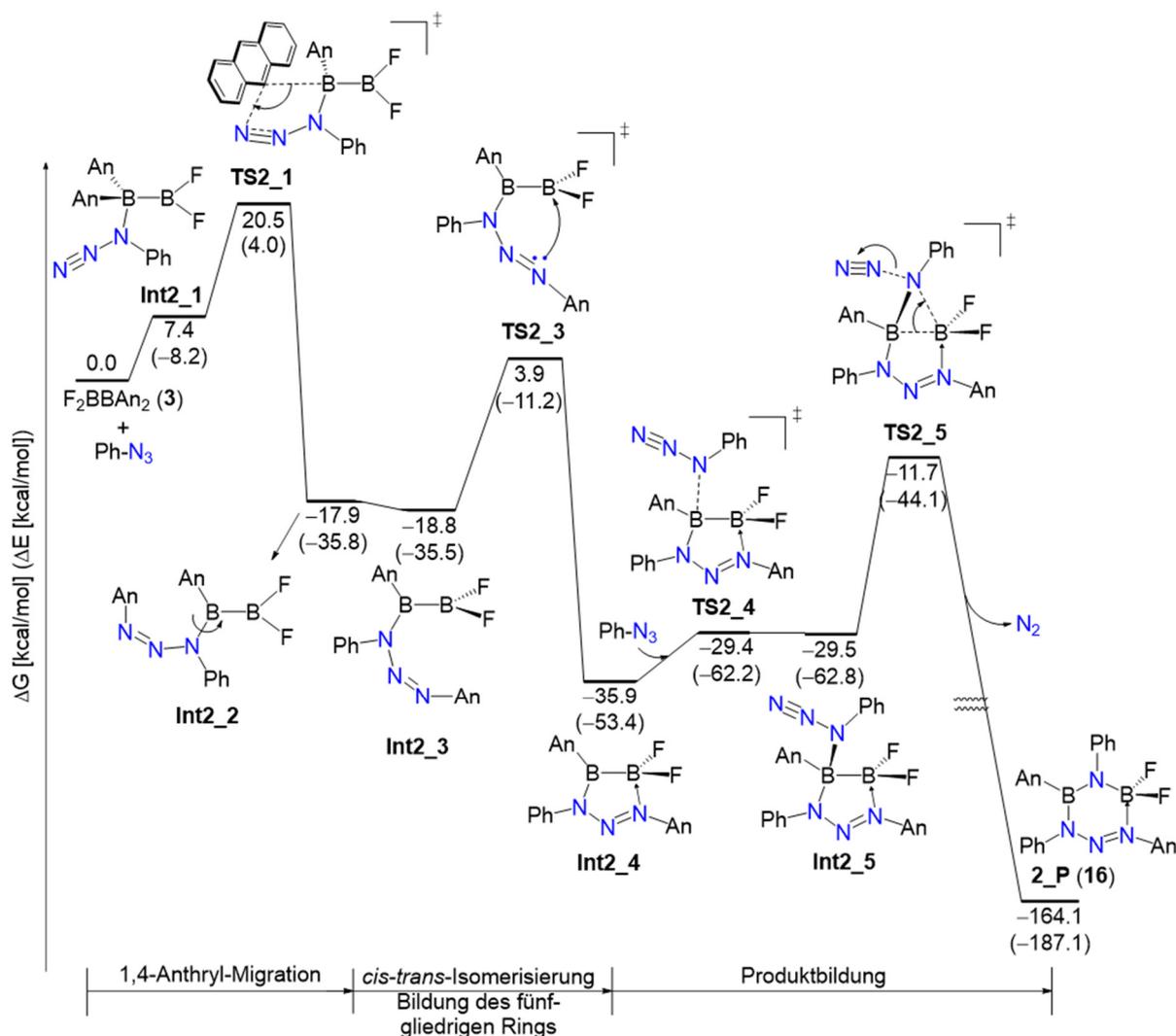
Zur Untersuchung des Redoxverhaltens des sechsgliedrigen Heterocyclus **16** wurden cyclovoltammetrische Messungen durchgeführt (**Abbildung 41**). Als Lösungsmittel wurde Acetonitril und als Elektrolyt  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  verwendet. Das Cyclovoltammogramm zeigt einen reversiblen Redoxprozess bei  $E_{1/2} = -1.55 \text{ V}$  (vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) und zwei irreversible Redoxwellen bei  $E_{\text{pa}} = +1.00 \text{ V}$  und  $+1.15 \text{ V}$ . Weitere Redoxwellen zwischen  $E = 0$  und  $-1 \text{ V}$  sind auf elektroaktive Produkte der anfänglichen Oxidation zurückzuführen.



**Abbildung 41** Cyclovoltammogramm von **16** in  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $0.1 \text{ M } [\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ ) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $250 \text{ mV/s}$ .

Bei genauerer Betrachtung der Substituentenanordnung in **16** fällt auf, dass im Gegensatz zu den fünfgliedrigen Heterocyclen **14** und **15** nun das  $\alpha$ -Stickstoffatom eine kovalente Bindung zu der B-Aryl-Einheit ausbildet, während der  $\gamma$ -Stickstoff das interne Lewis-Addukt formt. Quantenchemische Rechnungen auf M06-2X-Niveau, welche in Kooperation mit *Prof. Dr. Zhenyang Lin* und *Xueying Guo* angefertigt wurden, zeigen, dass der erste Schritt des zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus (**Abbildung 42**) dem von **14** (**Abbildung 37**) ähnelt. Demnach kommt es zunächst zum nukleophilen Angriff des  $\alpha$ -Stickstoffatoms an das Borzentrum der  $\text{BAN}_2$ -Einheit (**Int2\_1**) und anschließend zur Wanderung eines Anthrylsubstituenten zum terminalen Stickstoffatom des Azids (**Int2\_2**). Mit einer Energiebarriere von  $\Delta G = 20.5 \text{ kcal/mol}$  erweist sich dieser Schritt als thermodynamisch etwas günstiger als die Duryl-Wanderung in **14** (**Abbildung 37**; **TS1\_1**,  $27.3 \text{ kcal/mol}$ ). Der bevorzugte nukleophile Angriff einer Lewis-Base, in diesem Fall das  $\alpha$ -Stickstoffatom des

Azids, an eine sterisch gehinderte Diarylboryleinheit eines unsymmetrischen Difluordiborans(4) wurde bereits 2016 von *Braunschweig* beschrieben und auf Basis experimenteller sowie quantenchemischer Untersuchungen durch elektronische Effekte erklärt (s. S. 27, **Abbildung 13**).<sup>[160]</sup> Die *cis-trans*-Isomerisierung des gebildeten Triazens **Int2\_2** sowie die Bildung eines Lewis-Säure-Base-Paares resultiert in dem fünfgliedrigen Heterocyclus **Int2\_4**.

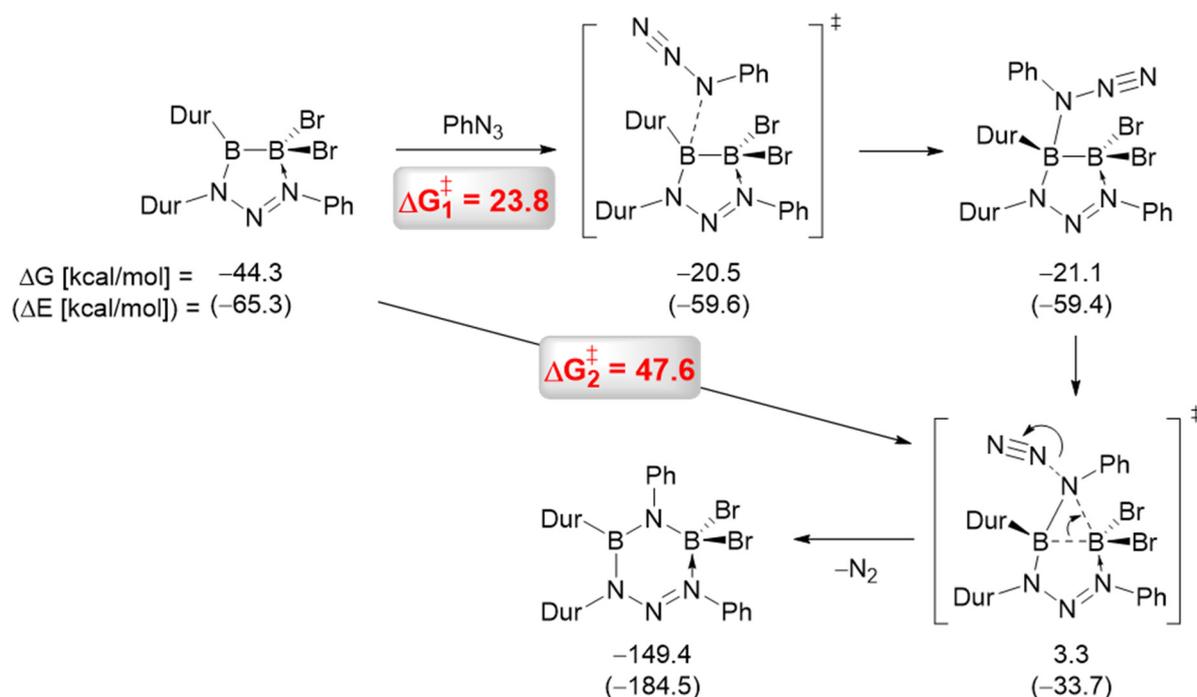


**Abbildung 42** Berechnetes Gibbs-Energieprofil der Reaktion von F<sub>2</sub>BBAn<sub>2</sub> (3) mit Phenylazid zur Bildung von **16** (**2\_P**) auf M06-2X-Niveau. Die relativen freien Gibbs-Energien und elektronischen Energien (in Klammern) sind in kcal/mol angegeben.

Im Gegensatz zu der in **Abbildung 37** beschriebenen *cis-trans*-Isomerisierung liegt hier ein einstufiger Prozess zu Grunde. Dies lässt sich durch die geringere sterische Überfrachtung der BF<sub>2</sub>- und NNN-An-Einheiten im Vergleich zu den BBrDur- und NNN-Dur-Einheiten in **14** erklären, die somit eine B···N-Wechselwirkung ermöglichen (**TS2\_3**). Diese führt letztendlich

zur Bildung von **Int2\_4**. In diesem Zusammenhang wurde ebenfalls ein kürzerer Abstand zwischen den BF<sub>2</sub>- und N-An-Einheiten (**Int2\_3**) als zwischen den BDurBr- und N-Dur-Einheiten in **14** (**Int1\_3**, **Abbildung 37**) sowie kürzere (Ph)N–N- und längere N=N(Ar)-Bindungslängen in **Int2\_3** als in **Int1\_3** gefunden, was zusätzlich gegen die Beteiligung eines Diazoniumions spricht. Der Angriff eines zweiten Äquivalents PhN<sub>3</sub> an das dreifach koordinierte Borzentrum liefert das Intermediat **Int2\_5**, von welchem, durch N<sub>2</sub>-Eliminierung und Ringinsertion des entstandenen Nitrens, der sechsgliedrige Heterocyclus **2\_P** (**16**) gebildet wird. Dieser letzte Schritt verläuft stark exergonisch (134.6 kcal/mol), mit einer Energiebarriere von 24.2 kcal/mol (von **Int2\_4** nach **TS2\_5**).

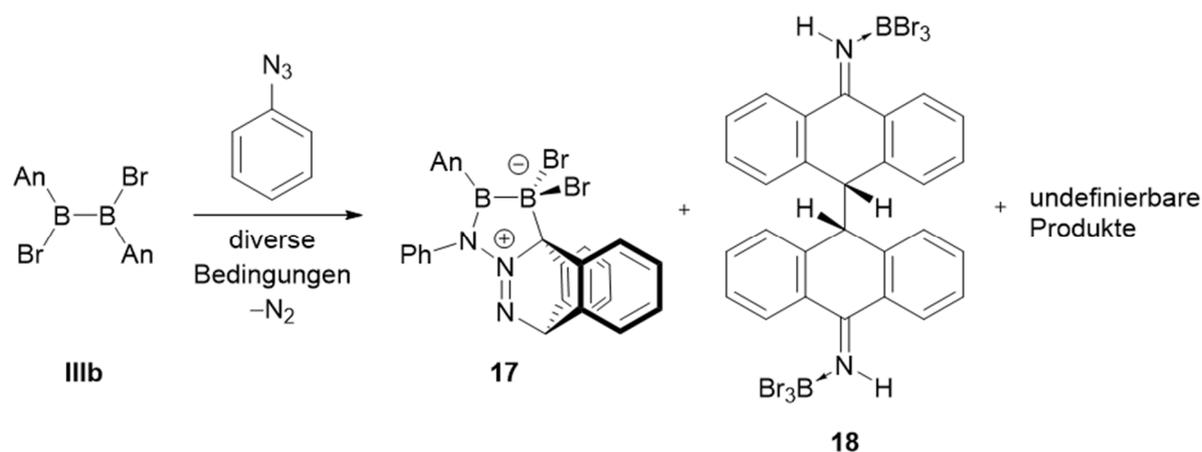
Die Tatsache, dass eine analoge Reaktion von **14** und **15** mit einem zweiten Äquivalent Phenylazid ausbleibt, wird der höheren, lokalen sterischen Abschirmung der Duryl- bzw. Mesitylsubstituenten in **14** bzw. **15** zugeschrieben. Dies führt für die hypothetische Adduktbildung von Phenylazid am fünfgliedrigen Ring von **14** zu einer hohen Energiebarriere von  $\Delta G = 23.8$  kcal/mol, während ein äquivalenter Schritt bei der Bildung von **Int2\_5** quasi thermoneutral (6.4 kcal/mol) abläuft (**Schema 43**). Experimentell zeigte sich ebenfalls keine weitere Reaktion zwischen **15** und PhN<sub>3</sub>, weder unter thermischer Einwirkung, noch photolytischer Behandlung.



**Schema 43** Berechnetes Gibbs-Energieprofil der hypothetischen Reaktion von **14** mit Phenylazid auf M06-2X-Niveau. Die relativen freien Gibbs-Energien und elektronischen Energien (in Klammern) sind in kcal/mol unter den Strukturen angegeben.

### 1.5.3 Umsetzung von $B_2Br_2An_2$ (**IIIb**)

Die Isolierung der Verbindungen **14–16** zeigt, dass neben dem Substitutionsmuster des eingesetzten Diborans(4) auch die Natur der Bor-gebundenen Halogenide und Arylsubstituenten von entscheidender Bedeutung für die Reaktivität gegenüber Phenylazid ist. Die Kombination aus  $C_{2h}$ -symmetrischem 1,2-Substitutionsmuster, migrationswilligen Bromidsubstituenten sowie Anthracenylliganden führt für das Diboran(4)  $B_2Br_2An_2$  (**IIIb**) zu einer sehr unselektiven Reaktion mit Phenylazid (**Schema 44**).

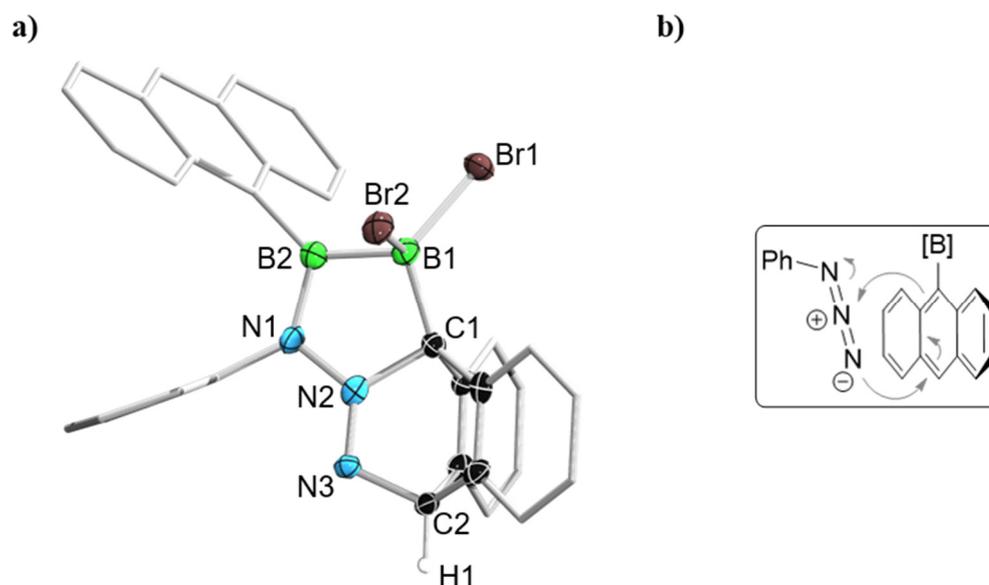


**Schema 44** Umsetzung von  $B_2Br_2An_2$  (**IIIb**) mit Phenylazid.

Weder eine Variation der Stöchiometrie (1, 1.2, 2–4 Äq.  $PhN_3$ ), noch unterschiedliche Reaktionsbedingungen ( $-78\text{ °C}$ ,  $-50\text{ °C}$ , RT) und Lösungsmittel (Benzol, Toluol, Hexan) führten zu einer Steigerung der Selektivität, wobei stets eine Gasentwicklung zu beobachten war ( $N_2$ -Freisetzung). In  $^{11}B$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurde eine Vielzahl an Resonanzen zwischen  $\delta = 64.1$  und  $-13.1$  ppm beobachtet. Aufgrund dessen blieb die Isolierung eines analysereinen Produkts erfolglos. Durch fraktionierende Kristallisationsvorgänge konnten jedoch zwei der entstehenden Produkte (**17**, **18**) röntgenkristallographisch nachgewiesen werden.

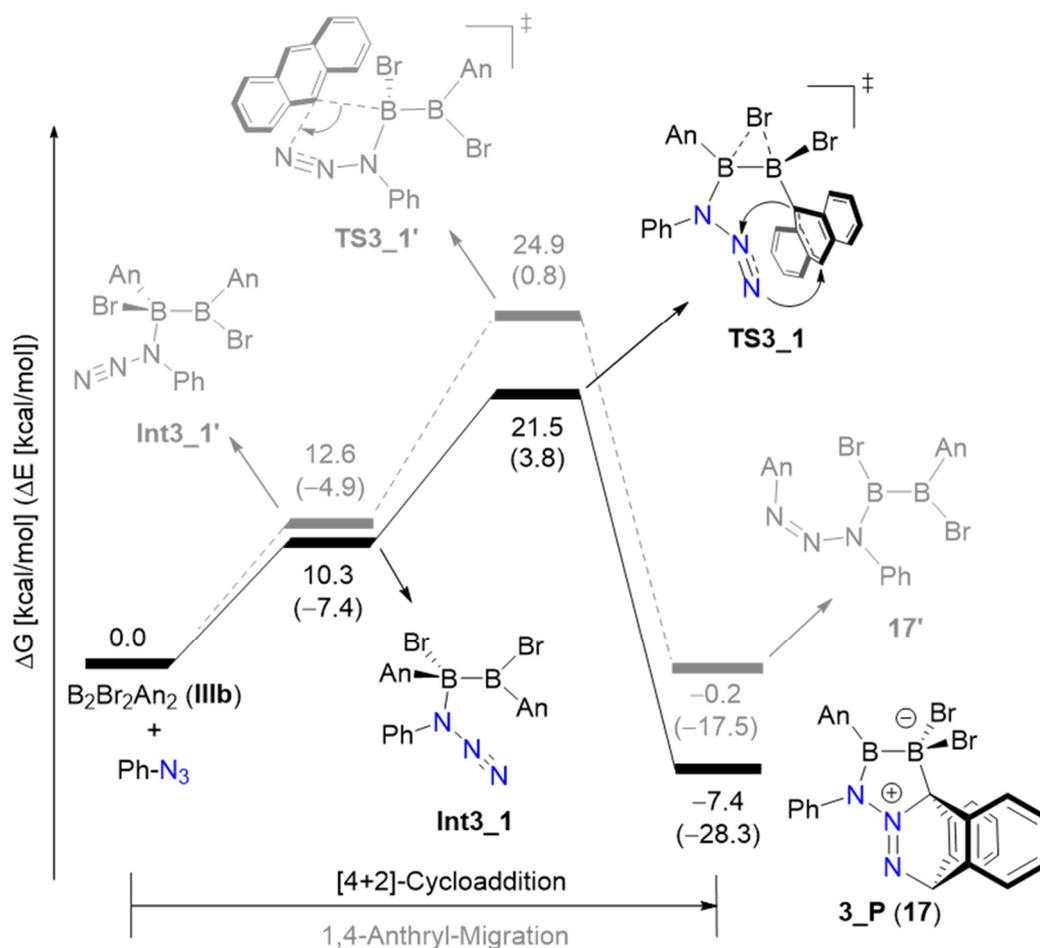
Die Festkörperstruktur von **17** ist in **Abbildung 43 (a)** dargestellt und zeigt ein Triazenium-Analogon. Statt der vollständigen Wanderung eines Anthrylsubstituenten zum  $\gamma$ -Stickstoffatom des Azids, wie in **14–16** beobachtet, geht im Falle von **17** die terminale  $N_2$ -Einheit ( $\gamma$ - und  $\beta$ -Stickstoffatom) offenbar eine Diels-Alder-artige [4+2]-Cycloaddition am zentralen  $C_6$ -Ring eines Anthrylsubstituenten ein. Durch diese Cycloaddition wird eine zwitterionische Verbindung erhalten, in welcher das Boratom B1 aufgrund der vier

kovalent-gebundenen Substituenten als Boratanion vorliegt, während das  $\beta$ -Stickstoffatom N2 des ehemaligen Azids das Iminiumkation bildet. Die Qualität der erhaltenen Festkörperstrukturdaten reicht jedoch nicht aus, um Bindungsparameter zu diskutieren. Eine schematische Darstellung der möglicherweise ablaufenden [4+2]-Cycloaddition ist in **Abbildung 43 (b)** dargestellt. Hierbei fungiert eine Resonanzstruktur der Azidfunktion als Dienophil, während der zentrale Sechsering des Anthracens das Dien repräsentiert.



**Abbildung 43** a) Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **17**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, mit Ausnahme von H1, sowie ausgewählte Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Aufgrund der unzureichenden Qualität der erhaltenen Festkörperstrukturdaten wird auf eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel verzichtet; b) Schematische Darstellung der [4+2]-Cycloaddition zwischen einer Azidfunktion und dem zentralen C<sub>6</sub>-Ring eines Anthracenylsubstituenten zur Bildung von **17**.

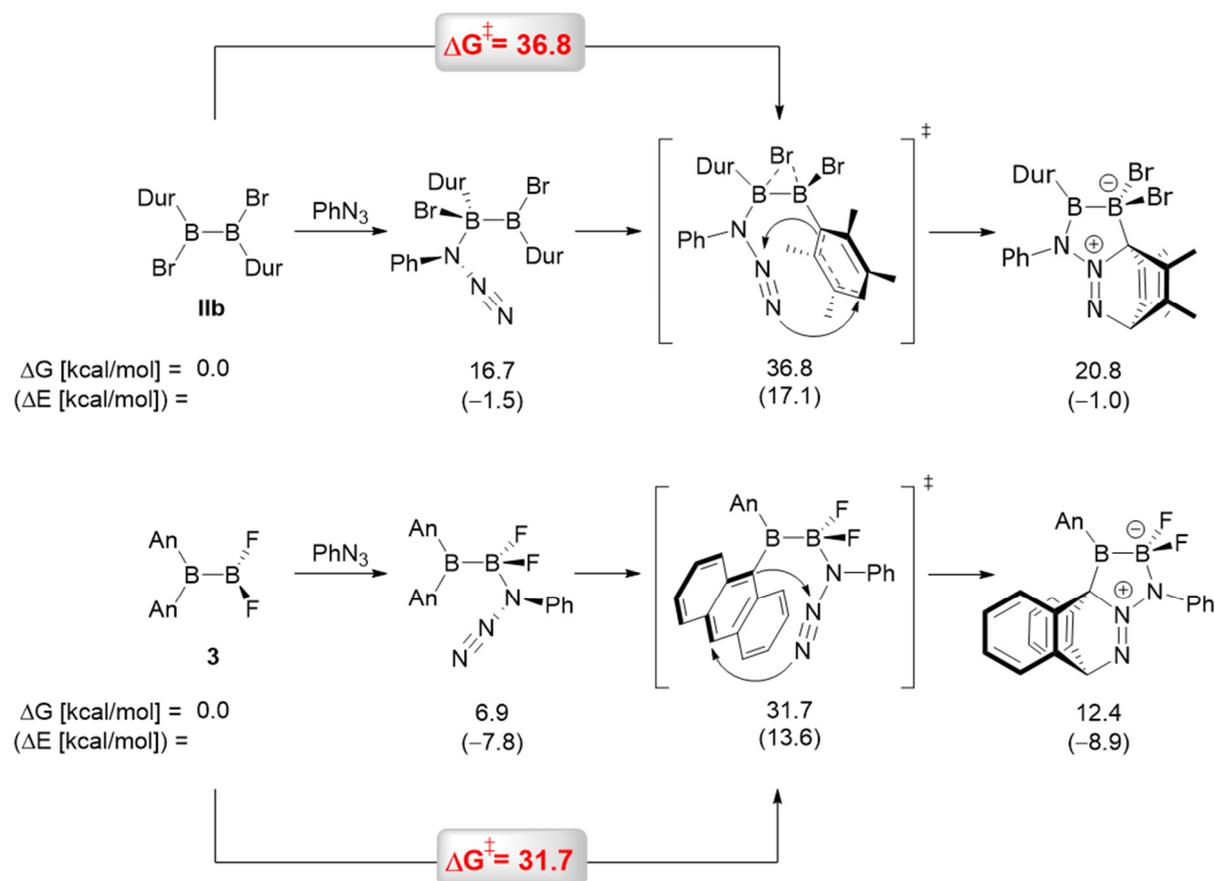
Quantenchemische Untersuchungen in Kooperation mit *Prof. Dr. Zhenyang Lin* und *Xueying Guo* zeigten, dass die Aktivierungsenergie der beobachteten Diels-Alder-artigen Cycloaddition tatsächlich um 3.4 kcal/mol kleiner ist, als jene der vollständigen Anthrylwanderung auf das terminale Stickstoffatom des Azids (**Abbildung 44**, die hypothetisch ablaufende 1,4-Anthrylwanderung ist in grau dargestellt). Verbindung **17 (3\_P)** scheint darüber hinaus um  $\Delta G = 7.2$  kcal/mol thermodynamisch stabiler zu sein als das mutmaßliche Produkt **17'**.



**Abbildung 44** Vergleich der berechneten Gibbs-Energieprofile der Reaktion von  $B_2Br_2An_2$  (**IIIb**) mit Phenylazid zur Bildung des Cycloadditionsprodukts **17** (**3\_P**, in schwarz dargestellt) mit der hypothetisch ablaufenden 1,4-Anthryl-Migration (in grau dargestellt) auf M06-2X-Niveau. Die relativen freien Gibbs-Energien und elektronischen Energien (in Klammern) sind in kcal/mol angegeben.

Auch wenn die [4+2]-Cycloaddition zur Dearomatisierung des zentralen Sechsrings des Anthrylsubstituenten führt, scheint dieser Prozess mit einer Energiebarriere von  $\Delta G = 21.5$  kcal/mol energetisch relativ gut zugänglich zu sein. Im Gegensatz dazu geht eine (hypothetische) analoge Dearomatisierung eines Durylsubstituenten in  $B_2Br_2Dur_2$  (**IIb**) mit einer signifikant höheren Energiebarriere von  $\Delta G = 36.8$  kcal/mol einher (**Schema 45**, oben). Aufgrund des Vorhandenseins von Anthrylsubstituenten in dem unsymmetrischen Diboran(4)  $F_2BBAn_2$  (**3**) ist für dessen Reaktion mit Phenylazid ebenfalls ein alternativer Reaktionspfad, einschließlich einer Cycloaddition, denkbar (**Schema 45**, unten). Demnach müsste im ersten Schritt ein nukleophiler Angriff des  $\alpha$ -Stickstoffatoms des Azids an die  $BF_2$ -Einheit erfolgen, was zu einem Übergangszustand führen würde, der mit  $\Delta G = 31.7$  kcal/mol eine wesentlich höhere Energiebarriere besitzt als der für die beschriebene 1,4-Anthrylwanderung (20.5 kcal/mol). Die in **Abbildung 44** im Übergangszustand **TS3\_1** abgebildete konzertierte

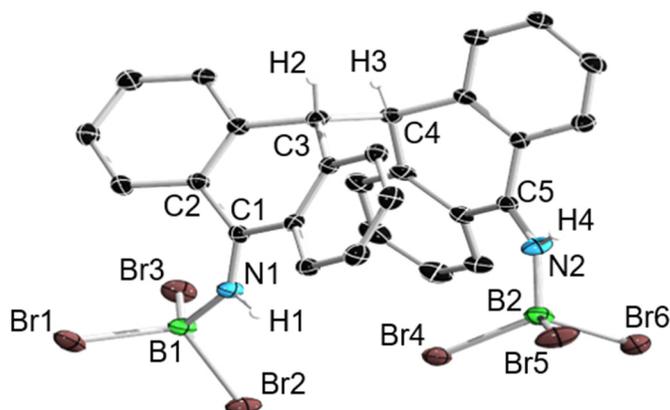
Bromidwanderung verringert, aufgrund der im Vergleich zur B–F-Bindung labileren B–Br-Bindung und der höheren Polarisierbarkeit des Bromidsubstituenten, weiter die Energiebarriere. Zusätzlich befindet sich das  $sp^3$ -hybridisierte Boratom nach erfolgter Bromidwanderung in einem koordinativ abgesättigten Zustand, was zu einer vergrößerten Elektronendichte des Anthrylsubstituenten sowie zur Stabilisierung des Produkts **17** (**3\_P**) und des Übergangszustands **TS3\_1** führt.



**Schema 45** Berechnetes Gibbs-Energieprofil der hypothetischen [4+2]-Cycloadditionen von **IIb** (oben) und **3** (unten) mit Phenylazid auf M06-2X-Niveau. Die relativen freien Gibbs-Energien und elektronischen Energien (in Klammern) sind in kcal/mol angegeben und stehen unterhalb der Strukturen.

Die mangelhafte Reproduzierbarkeit und erfolglose Isolierung von **17** deutet auf eine kinetisch instabile Verbindung hin, welche möglicherweise anfällig für  $\text{N}_2$ -Eliminierung und Folgereaktionen sein könnte. So ist beispielsweise die Bildung von Verbindung **18** als eines der Zersetzungsprodukte möglich (**Schema 44**). Durch langsames Abdampfen einer Benzollösung der Reaktionsmischung konnten wiederholt Kristalle von **18** erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

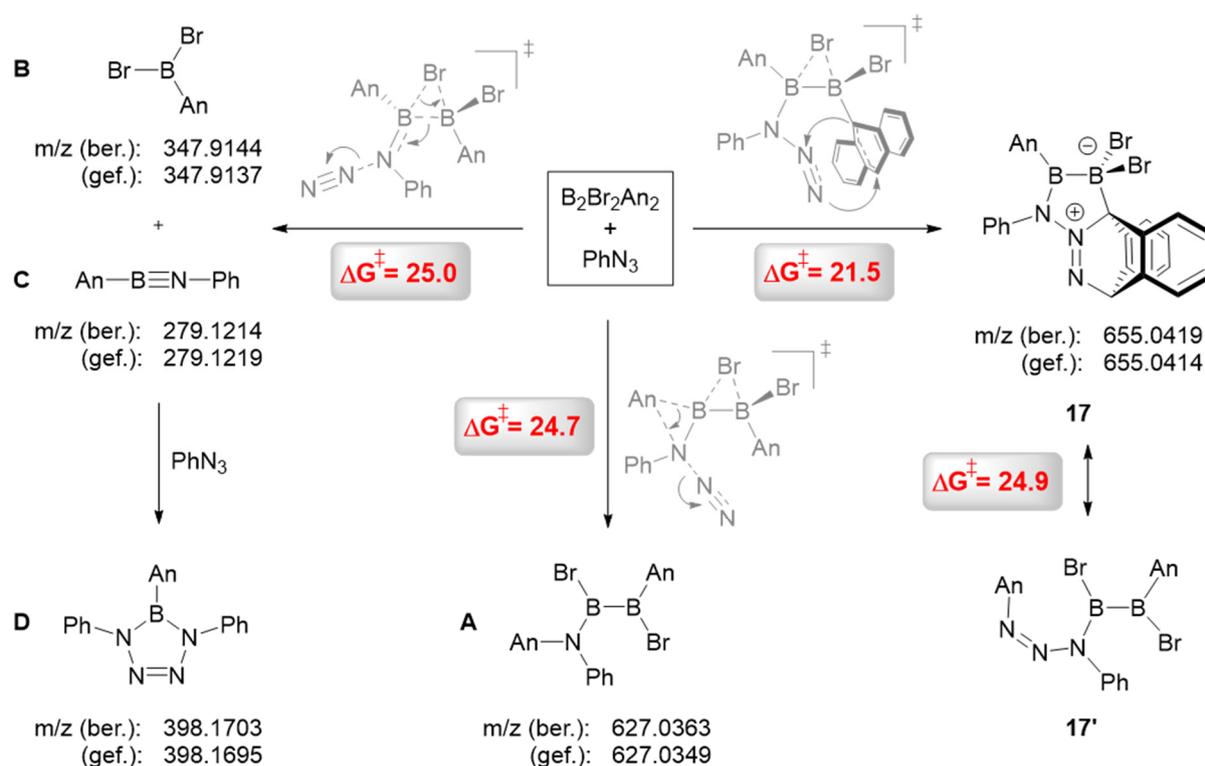
Die Festkörperstruktur von **18** zeigt ein C–C-verknüpftes Bis(anthryl)imin, welches ein doppeltes BBr<sub>3</sub>-Addukt ausbildet (**Abbildung 45**). Die C–N-Bindungslängen zeigen mit 1.313(4) Å (C1–N1) und 1.308(3) Å (C5–N2) das Vorhandensein von Iminfunktionalitäten an, während die Abstände zwischen den Stickstoff- und Boratomen mit 1.556(4) Å (N1–B1) und 1.553(4) Å (N2–B2) auf dative Bindungen hindeuten. Die neu geknüpfte C3–C4-Bindung (1.596(4) Å) kann als relativ lange C–C-Einfachbindung beschrieben werden.



**Abbildung 45** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **18**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, mit Ausnahme von H1–H4, nicht abgebildet. Die Stickstoff-gebundenen Wasserstoffatome konnten durch die entsprechende Restelektronendichte lokalisiert werden. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: C1–C2 1.459(4), C3–C4 1.596(4), C1–N1 1.313(4), C5–N2 1.308(3), N1–B1 1.556(4), N2–B2 1.553(4), B1–Br1 2.016(5), B1–Br2 1.991(4), B1–Br3 2.037(4), B2–Br4 2.009(4), B2–Br5 2.010(4), B2–Br6 2.031(5),

Verbindung **18** ist offenbar das Produkt einer radikalischen Kupplungsreaktion. Hinweise dafür sind die C–C-Bindungsknüpfung zweier Anthrylgruppen sowie das Vorhandensein der Imin-gebundenen Wasserstoffatome H1 und H4, welche vermutlich aus einer H-Abstraktion vom Reaktionsmedium stammen. Die BBr<sub>3</sub>-Einheiten belegen zudem die Disproportionierung und vollständige Zersetzung der Diboran(4)-Vorstufe **IIIb**.

Zusätzlich zu den in **Abbildung 44** beschriebenen Reaktionspfaden der Umsetzung von **IIIb** mit PhN<sub>3</sub> wurden durch quantenchemische Rechnungen mindestens zwei weitere, thermodynamisch zugängliche Pfade lokalisiert, was erneut die geringe Selektivität der Reaktion erklärt. Mittels hochauflösender Massenspektrometrie an der Reaktionsmischung konnten mehrere der durch die Berechnungen vorgeschlagenen Produkte detektiert werden. Eine Übersicht der möglichen Reaktionsprodukte sowie dazugehörige berechnete und gefundene Molekulargewichte sind in **Schema 46** dargestellt.

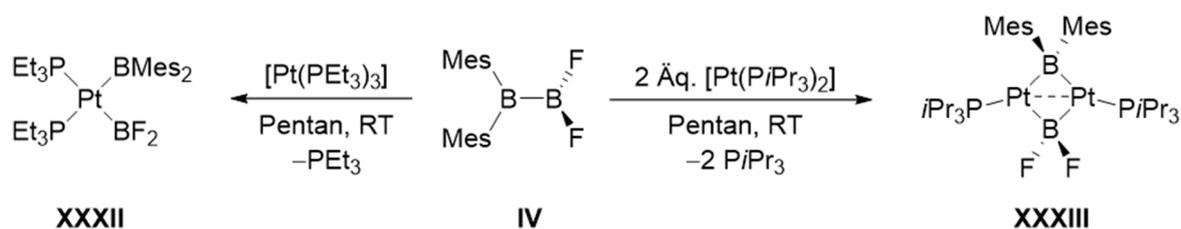


**Schema 46** Strukturformeln des kristallographisch beobachteten Produkts **17** sowie dessen Konstitutionsisomers **17'** und durch Berechnungen postulierter Produkte (**A–D**) sowie deren berechnete und durch hochauflösende Massenspektrometrie gefundene Molekulargewichte. Zusätzlich sind die relativen freien Gibbs-Energiebarrieren in kcal/mol und die entsprechenden Übergangszustände (grau), berechnet auf M06-2X-Niveau, angegeben.

Neben dem kristallographisch beobachteten Produkt **17** und/oder dessen Konstitutionsisomer **17'** (rechts) konnte Verbindung **A** detektiert werden (unten). Mit einer Energiebarriere von  $\Delta G = 24.7$  kcal/mol wäre dies das Produkt einer 1,2-Anthrylwanderung und zusätzlicher  $N_2$ -Freisetzung. Durch Adduktbildung mit dem  $\alpha$ -Stickstoffatom und anschließender Bor–Bor-Bindungsspaltung sowie  $N_2$ -Eliminierung würden das 9-Anthryldibromboran **B** und das Iminoboran **C** gebildet werden (links,  $\Delta G = 25.0$  kcal/mol). Durch Cycloaddition des Iminoborans **C** mit freiem Phenylazid könnte es zur Bildung des 5-(9-Anthryl)-1,4-diphenyl-2,3-dihydro-tetrazaborols **D** (links unten) kommen, was einer klassischen Reaktivität von Iminoborane[n] entspricht.<sup>[221-223]</sup>

## 1.6 Reaktivität von $F_2BBAr_2$ gegenüber niedervalenten Platin(0)-Verbindungen

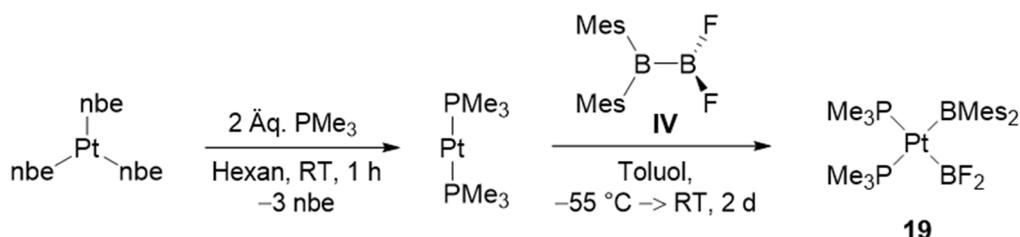
Vorarbeiten von *Dr. Alexandra Trumpp* machten deutlich, dass die Umsetzung des  $C_{2v}$ -symmetrischen  $F_2BBMes_2$  (**IV**) mit Platin(0)-Verbindungen in Abhängigkeit des sterischen Anspruchs der Platin-gebundenen Phosphanliganden zu unterschiedlichen Produkten führt.<sup>[57, 86]</sup> Für  $[Pt(PEt_3)_3]$  wurde die Aktivierung der B–B-Einfachbindung und Bildung des unsymmetrischen *cis*-Bisborylkomplexes *cis*- $[(Et_3P)_2Pt(BF_2)(BMes_2)]$  (**XXXII**) beobachtet (**Schema 47**, links). Durch Steigerung des sterischen Anspruchs der Phosphanliganden ( $PiPr_3$ ) konnten zudem erste Hinweise auf einen dinuklearen Platinkomplex erhalten werden (**XXXIII**, **Schema 47**, rechts). Diese Befunde stehen im Gegensatz zur Reaktivität  $C_{2h}$ -symmetrischer Diaryldihalogenidiborane(4) gegenüber Platin(0)-Verbindungen (s. Kapitel II.1.3), was vermutlich auf die starken B–F-Bindungen zurückzuführen ist, wodurch die Aktivierung der Bor–Bor-Bindung im Vergleich zu einer Aktivierung der Bor–Halogen-Bindungen begünstigt wird.



**Schema 47** Darstellung von *cis*- $[(Et_3P)_2Pt(BF_2)(BMes_2)]$  (**XXXII**, links) sowie des dinuklearen Komplexes  $\{[(iPr_3P)Pt]_2(\mu-BMes_2)(\mu-BF_2)\}$  (**XXXIII**, rechts) nach *Dr. Alexandra Trumpp*.

Da der dinukleare Platinkomplex **XXXIII** bis dato lediglich NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte, wurde bereits in der eigenen Masterarbeit die zu Grunde liegende Reaktion eingehender untersucht. Zwar konnten zu diesem Zeitpunkt die Platin-Verbindungen **19** und **22** röntgenkristallographisch sowie zum Teil NMR-spektroskopisch untersucht werden, eine vollständige Charakterisierung gelang jedoch nicht. Aus diesem Grund sowie wegen weiterer wissenschaftlicher Fragestellungen wurde dieses Themengebiet in der vorliegenden Arbeit erneut aufgegriffen. Aus Gründen der Vollständigkeit und Übersichtlichkeit werden die in der Masterarbeit erhaltenen Teilergebnisse hier mit aufgeführt.

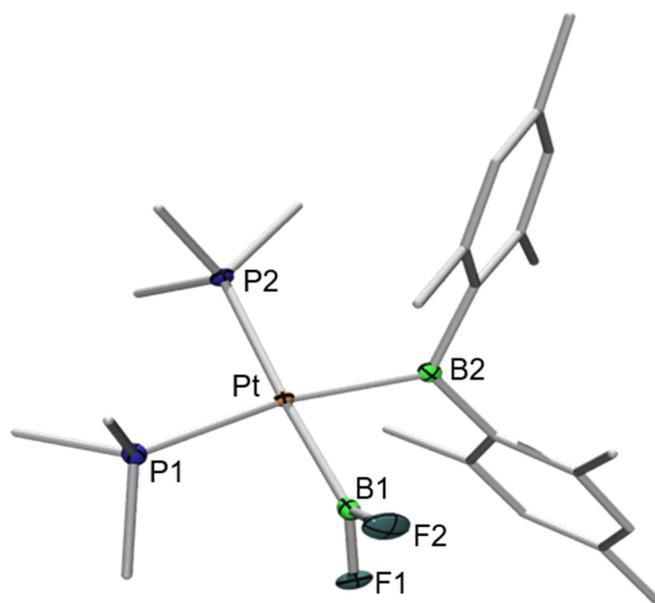
Die Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{nbe})_3]$  mit zwei Äquivalenten  $\text{PMe}_3$  und Entfernung des freigewordenen Norbornens unter vermindertem Druck generiert den semistabilen  $\text{Pt}(0)$ -Komplex  $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2]$  (**Schema 48**).<sup>[224]</sup> Anschließende äquimolare Reaktion mit  $\text{F}_2\text{BBMes}_2$  (**IV**) liefert vergleichbare NMR-spektroskopische Parameter wie **XXXII**. Aufgrund der hohen Löslichkeit wird *cis*- $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{BF}_2)(\text{BMes}_2)]$  (**19**) jedoch lediglich in 28%iger Ausbeute in Form gelber Kristalle isoliert.



**Schema 48** Synthese von *cis*- $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{BF}_2)(\text{BMes}_2)]$  (**19**).

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **19** zeigt ein Multipllett bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = -19.4$  ppm ( $^1J_{\text{PPt}} = 1648$  Hz) sowie ein Dublett bei  $\delta = -20.8$  ppm ( $^1J_{\text{PPt}} = 812$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 29$  Hz). Die  $^1J_{\text{PPt}}$ -Kopplungen weisen hierbei die bis dato kleinsten jemals beobachteten Kopplungskonstanten in *cis*-Bisborylplatinkomplexen auf. Aufgrund des unsymmetrischen Substitutionsmusters werden im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zwei Signale bei  $\delta = 105.5$  und  $43.4$  ppm detektiert, wobei beide im Vergleich zu **IV** ( $\delta = 84, 28$  ppm) zu tieferem Feld verschoben sind. Das  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **19** steht ebenfalls in Einklang mit *cis*- $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{BF}_2)_2]$  und zeigt ein Tripllett bei  $\delta = -28.2$  ppm mit einer Kopplungskonstante von  $^2J_{\text{FPt}} = 975$  Hz.

Für eine Röntgenstrukturanalyse von **19** konnten geeignete Einkristalle durch Kristallisation aus Pentan bei  $-35$  °C erhalten werden (**Abbildung 46**). Die Festkörperstruktur bestätigt die oxidative *cis*-Addition der Bor–Bor-Einfachbindung und offenbart ein nahezu quadratisch-planares Platin(II)-Zentrum ( $\Sigma_{\text{Pt}} = 360.3^\circ$ ). Die Pt–B1-Bindung ist mit  $2.036(4)$  Å im Vergleich zur Pt–B2-Bindung ( $2.098(3)$  Å) etwas verkürzt. Zudem ist der Winkel P1–Pt–P2 mit  $97.62(3)^\circ$  signifikant größer als der B1–Pt–B2-Winkel ( $78.66(13)^\circ$ ). Eine Bor–Bor-Interaktion kann aufgrund des B1–B2-Abstandes von  $2.621(4)$  Å ausgeschlossen werden.



**Abbildung 46** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **19**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Pt–P1 2.3476(8), Pt–P2 2.3394(11), Pt–B1 2.036(4), Pt–B2 2.098(3), B1–B2 2.621(4), B1–F1 1.343(4), B1–F2 1.348(3), P1–Pt–P2 97.62(3), P1–Pt–B1 86.47(9), B1–Pt–B2 78.66(13), B2–Pt–P2 97.51(8), P2–Pt–B1 175.57(9), P1–Pt–B2 163.07(8), F1–B1–F2 110.1(3).

Trotz der unterschiedlichen *trans*-ständigen Borylliganden sind die Platin–Phosphor-Bindungen mit 2.3476(8) Å (Pt–P1) und 2.3394(11) Å (Pt–P2) annähernd identisch und vergleichbar mit denen in *cis*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(BF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (2.3902(10) Å) oder in *cis*-[(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(BF<sub>2</sub>)(BMes)<sub>2</sub>] (**XXXII**; 2.3494(7) Å, 2.3591(7) Å). Die B1–F-Bindungen (B1–F1 1.343(4) Å; B1–F2 1.348(3) Å) und der F1–B1–F2-Winkel (110.1(3)°) zeigen auch keine Auffälligkeiten und sind mit den Strukturparametern von *cis*-[(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(BF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (B–F: 1.327(6) Å, 1.33(7) Å; F–B–F: 110.8(5)°) oder **XXXII** (B–F: 1.341(3) Å, 1.350(3) Å; F–B–F: 110.5(2)°) vergleichbar.

Das UV/Vis-Absorptionsspektrum von **19** in Pentan weist ein Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\text{max}} = 255$  nm sowie zwei längerwellige Absorptionsbanden bei  $\lambda = 301$  und 393 nm auf (**Abbildung 47**). Ähnliche Befunde wurden für *cis*-[(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(BF<sub>2</sub>)(BMes)<sub>2</sub>] (**XXXII**) beschrieben, welches Absorptionsbanden bei  $\lambda = 258$ , 303 und 394 nm zeigt.

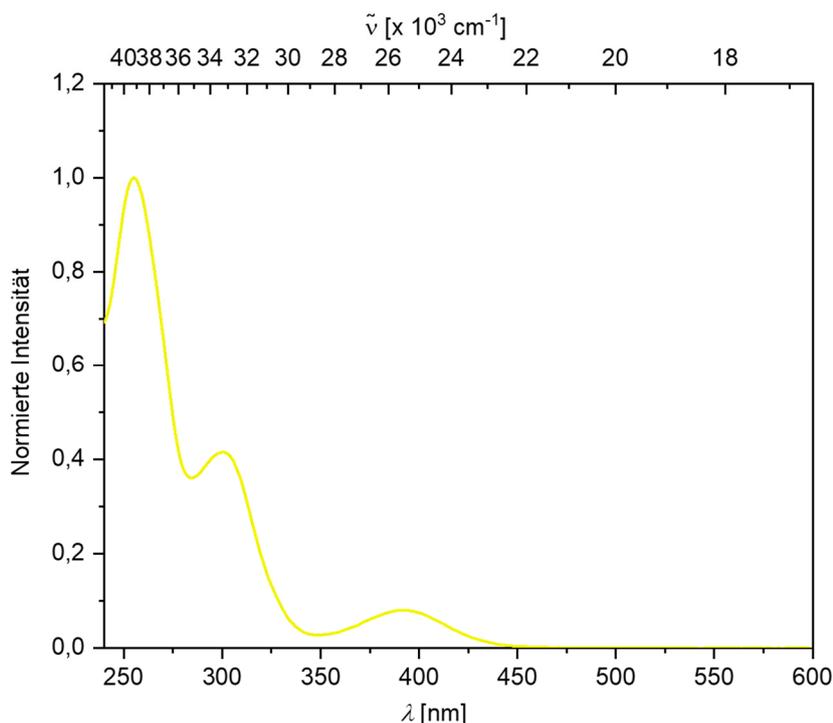
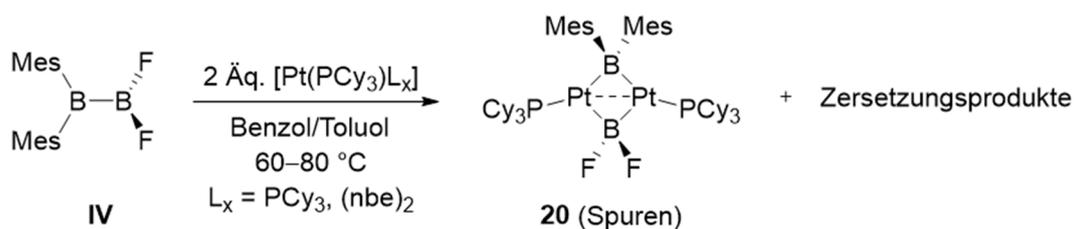


Abbildung 47 UV/Vis-Absorptionsspektrum von **19** in Pentan.

Wie eingangs bereits erwähnt, konnte *Dr. Alexandra Trumpp* durch Umsetzung von  $F_2BBMes_2$  (**IV**) mit zwei Äquivalenten  $[Pt(PiPr_3)_2]$  erste Hinweise auf die Bildung des dinuklearen Platinkomplexes  $[{(iPr_3P)Pt}_2(\mu-BMes_2)(\mu-BF_2)]$  (**XXXIII**) erhalten. Aufgrund des sehr komplexen  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrums höherer Ordnung sowie fehlender röntgen-diffraktometrischer Daten blieb dessen Konstitution bislang jedoch eher spekulativ. Als Alternative zu  $[Pt(PiPr_3)_2]$  wurde  $F_2BBMes_2$  (**IV**) mit zwei Äquivalenten  $[Pt(PCy_3)_2]$  umgesetzt (**Schema 49**).

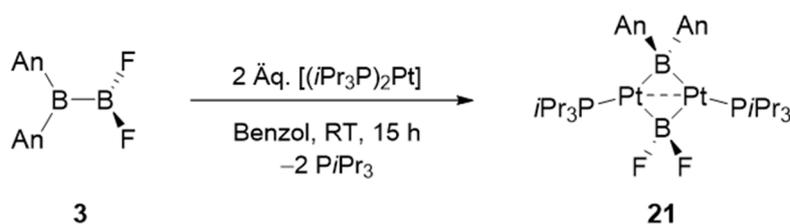


Schema 49 Versuchte Synthese von  $[{(Cy_3P)Pt}_2(\mu-BMes_2)(\mu-BF_2)]$  (**20**).

Obwohl **XXXIII** bereits bei Raumtemperatur gebildet wird, konnte die Bildung des analogen zweikernigen Komplexes  $[{(Cy_3P)Pt}_2(\mu-BMes_2)(\mu-BF_2)]$  (**20**) erst bei 60 °C NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden ( $\delta(^{31}P) = 64.9$  ppm, Spektrum höherer Ordnung;

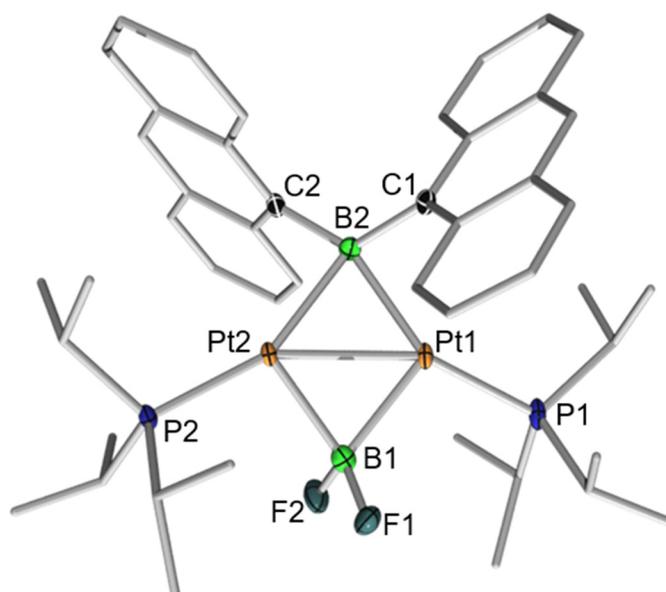
$\delta(^{19}\text{F}) = -44.9$  ppm). Vollständiger Umsatz konnte jedoch weder durch verlängerte Reaktionszeiten, noch durch weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur auf  $80\text{ }^\circ\text{C}$  erreicht werden, was möglicherweise auf sterische Überfrachtung durch die Cyclohexylsubstituenten zurückzuführen ist. Die Gegenwart von nicht umgesetztem Startmaterial und einer großen Anzahl undefinierter Zersetzungsprodukte verhinderte hierbei die Isolierung des Komplexes **20**. Es sei angemerkt, dass das eingesetzte Diboran(4) **IV** thermisch über einen längeren Zeitraum nicht stabil ist, was zum Teil die vielfältigen Zersetzungsprozesse erklärt. Um während der Reaktion die Freisetzung Lewis-basischer Phosphane zu unterdrücken, wurde  $\text{F}_2\text{BBMes}_2$  (**IV**) auch mit zwei Äquivalenten  $[(\text{Cy}_3\text{P})\text{Pt}(\text{nbe})_2]$  umgesetzt. Obwohl dieser Komplex zwei labil gebundene Norbornenliganden trägt, werden weiterhin erhöhte Temperaturen von  $80\text{ }^\circ\text{C}$  benötigt, weshalb die Isolierung des angestrebten Produkts **20** erneut nicht möglich war.

Erst die Umsetzung des Anthracenyl-substituierten Diborans(4)  $\text{F}_2\text{BBAn}_2$  (**3**) mit zwei Äquivalenten  $[\text{Pt}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  lieferte nach 15 Stunden bei Raumtemperatur den dinuklearen Komplex **21** in 27%iger Ausbeute in Form eines roten Feststoffs (**Schema 50**).



**Schema 50** Synthese von  $[(i\text{Pr}_3\text{P})\text{Pt}]_2(\mu\text{-BAn}_2)(\mu\text{-BF}_2)$  (**21**).

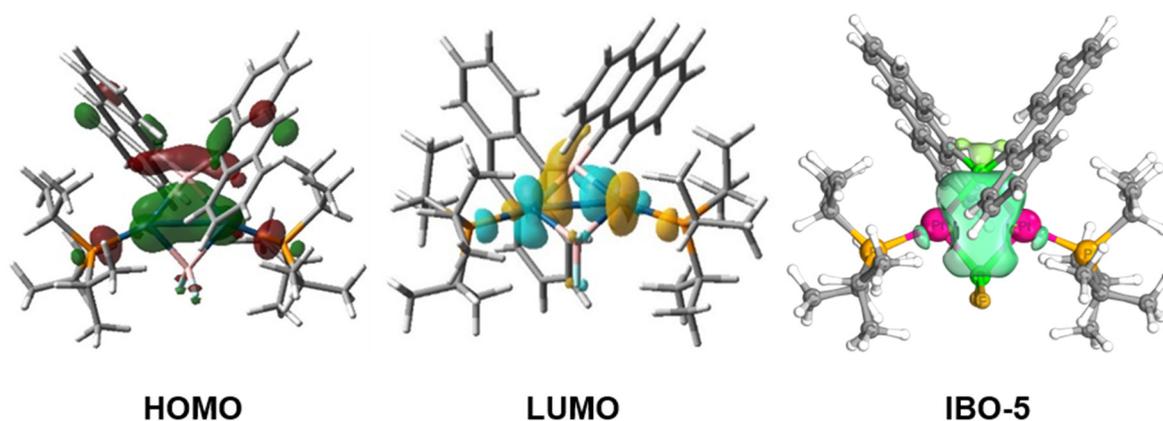
Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten ähneln denen von **XXXIII** (**Schema 47**, S. 85). Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von **21** weist neben einer breiten Resonanz der  $\text{BAn}_2$ -Einheit bei  $\delta = 86$  ppm ein Multiplett von  $\delta = 20.5$  bis  $10.2$  ppm auf, welches der  $\text{BF}_2$ -Einheit zuzuordnen ist. Während das  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Multiplett von  $\delta = -40.0$  bis  $-42.9$  ppm zeigt, wird im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Spektrum höherer Ordnung bei  $\delta = 78.2$  ppm beobachtet. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Benzollösung von **21** konnten geeignete Kristalle für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (**Abbildung 48**). Das Grundgerüst des dinuklearen Bisborylkomplexes **21** ähnelt einem planaren Rhombus, dessen vier Kanten nahezu identische Längen aufweisen.



**Abbildung 48** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **21**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome sowie ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Pt1–Pt2 2.6630(7), Pt1–P1 2.2741(12), Pt2–P2 2.2778(12), B1–Pt1 2.113(5), B1–Pt2 2.111(5), B2–Pt1 2.122(4), B2–Pt2 2.140(5), B1–F1 1.373(6), B1–F2 1.365(5), B1–Pt1–B2 102.35(18), B1–Pt2–B2 101.81(18), Pt1–B1–Pt2 78.2(2), Pt1–B2–Pt2 77.33(15), B1–Pt1–Pt2 50.87(13), B2–Pt1–Pt2 51.64(12), B1–Pt1–P1 104.7(1), B2–Pt1–P1 151.7(1).

Die Pt–B-Bindungen (B1–Pt1 2.113(5) Å, B1–Pt2 2.111(5) Å, B2–Pt1 2.122(4) Å, B2–Pt2 2.140(5) Å) sind hierbei länger als in dem Bisborylkomplex *cis*-[(Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(BF<sub>2</sub>)(BMes<sub>2</sub>)] (**19**, 2.036(4) Å, 2.098(3) Å) bzw. dem Borylen-verbrückten Komplex [(OC)<sub>2</sub>(Me<sub>3</sub>P)Fe(μ-CO)(μ-BDur)Pt(PCy<sub>3</sub>)] (1.976(4) Å),<sup>[225]</sup> jedoch kürzer als in einem verwandten [B<sub>2</sub>I<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-verbrückten, dinuklearen Platin(II)-Komplex (2.202(4) Å, 2.220(5) Å).<sup>[58]</sup> Während die B1–F-Bindungen in **21** mit 1.373(6) Å (B1–F1) und 1.365(5) Å (B1–F2) ebenfalls etwas länger sind als in **19**, liegt der F1–B1–F2-Winkel mit 110.2(4)° im erwarteten Bereich. Beide Pt–P-Bindungen (Pt1–P1 2.2741(12) Å; Pt2–P2 2.2778(12) Å) sind kürzer als die der *cis*-Bisborylkomplexe **XXXII** und **19**, wobei die P–Pt–B-Winkel (B1–Pt1–P1 104.7(1)°; B2–Pt1–P1 151.7(1)°) jedoch eine starke Abwinkelung der Phosphane hin zum sterisch weniger anspruchsvollen BF<sub>2</sub>-Liganden andeuten. Der Platin–Platin-Abstand (2.6630(7) Å) ist vergleichbar mit dem in [Pt<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>] (2.651(2) Å),<sup>[226]</sup> jedoch kürzer als in dem A-Frame-Komplex [Pt<sub>2</sub>(μ-HgCl<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>] (2.7119(8) Å).<sup>[227]</sup>

Um einen genaueren Einblick in die elektronische Struktur von **21** sowie dessen Bindungssituation zu erhalten, wurden in Kooperation mit *Dr. Jiménez-Halla* quantenchemische Rechnungen auf M06-L/(6-311+G(d))-Niveau angestellt. Das HOMO (**Abbildung 49**, links), welches das nukleophile Zentrum des Moleküls verkörpert, ist auf der dreigliedrigen Pt1-Pt2-B2-Einheit lokalisiert. Im Gegensatz dazu entspricht das LUMO (**Abbildung 49**, Mitte) dem antibindenden Orbital des Pt1-Pt2-B2-Fragments, welches den elektrophilen Anteil von **21** widerspiegelt.



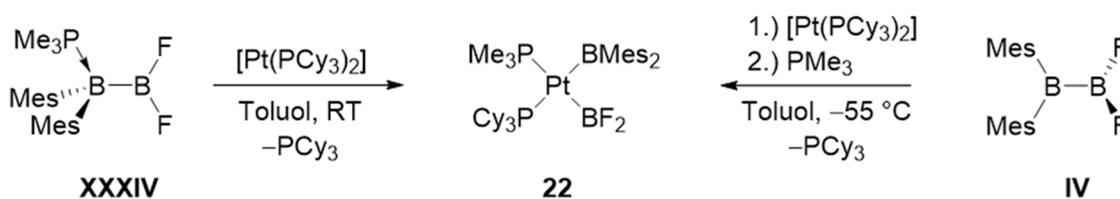
**Abbildung 49** HOMO (links) und LUMO (mitte, M06-L/(6-311+G(d))-Niveau) sowie IBO-5 (rechts, PBE0/def2-svp-Niveau) von Verbindung **21**.

Diese Befunde unterscheiden sich somit grundlegend von denen des von *Kleeberg* dargestellten Bis( $\mu$ -boryl)-verbrückten Komplexes  $[(iPr_3P)CuB(Dmab)]_2$  (**Schema 12**, S. 20), welcher in den Orbitalen HOMO, HOMO–5, HOMO–11 und HOMO–16 Mehrzentrenbindungscharakter innerhalb der  $B_2Cu_2$ -Einheit aufweist.<sup>[100]</sup> Während all diese Molekülorbitale beträchtliche Bor- und Kupfer-Beteiligungen zeigen, sind diese symmetrisch und umspannen beide verbrückten Boryl-Gruppen. Analyse der intrinsischen Bindungsorbitale (IBOs) von **21** (PBE0/def2-svp-Niveau) lieferte ein Orbital (IBO-5), welches Beiträge mehrerer Zentren des  $Pt_2B_2$ -Kerns aufweist (**Abbildung 49**, rechts). Aufgrund der Asymmetrie der beiden Boryleinheiten erfährt dieses eine stärkere Beteiligung des Boratoms der  $BA_{N_2}$ -Einheit (52%) im Vergleich zur  $BF_2$ -Einheit (25%).

Auf M06-L/(6-311+G(d))-Niveau berechnete Wiberg Bindungsindizes zeigen Durchschnittswerte der Pt-B-Wechselwirkungen von 0.65 und bestätigen den Bis( $\mu$ -boryl)-verbrückten Bindungsmodus in **21**, während die Pt-Pt-Wechselwirkung einen eher sehr geringen Wert (0.29) aufweist. Beide Platinzentren zeigen atomare Ladungen von

$-0.248$ , während die Boratome mit  $-0.072$  ( $\text{BAn}_2$ -Einheit) und  $+0.958$  ( $\text{BF}_2$ -Einheit) deutlich unterschiedliche Ladungen besitzen.

Wie eingangs erwähnt, war eine Isolierung des dinuklearen  $\text{PCy}_3$ -Komplexes **20** aufgrund der unselektiven Reaktion von  $\text{F}_2\text{BBMes}_2$  (**IV**) mit  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  oder  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)\text{nbe}_2]$  nicht möglich. Aus diesem Grund wurde die Synthesestrategie geändert und das verwandte  $\text{sp}^2$ – $\text{sp}^3$ -Diboran  $\text{F}_2\text{BBMes}_2(\text{PMe}_3)$  (**XXXIV**)<sup>[160]</sup> mit  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  umgesetzt. Die aktivierte Bor–Bor-Bindung von **XXXIV** könnte zu einer erhöhten Reaktivität im Vergleich zum freien Diboran(4) **IV** führen und somit die benötigten hohen Reaktionstemperaturen umgehen. Tatsächlich verläuft die äquimolare Umsetzung von **XXXIV** mit  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  bereits bei Raumtemperatur, wobei im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung freies  $\text{PCy}_3$  ( $\delta = 9.1$  ppm) beobachtet wurde. Nach Aufarbeitung und Kristallisation aus einer gesättigten Hexanlösung konnten wenige gelbe Kristalle von **22** erhalten werden (**Schema 51**, links). In Anbetracht der geringen Ausbeuten (16%) bei der Synthese des Phosphanaddukts **XXXIV** bietet die äquimolare Umsetzung des freien Diborans(4) **IV** mit  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  bei  $-55$  °C in Toluol und anschließender Zugabe von 0.9 Äquivalenten  $\text{PMe}_3$  einen besseren synthetischen Zugang zu **22** (**Schema 51**, rechts). Nach Aufarbeitung kann hierdurch **22** in Form eines gelben Feststoffs in einer Ausbeute von 30% isoliert werden.

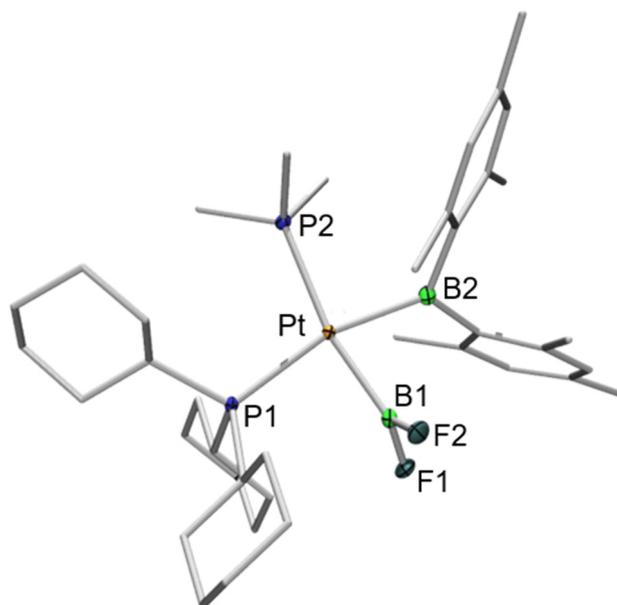


**Schema 51** Unterschiedliche Darstellungsmethoden des heteroleptischen Bisborylkomplexes  $\text{cis}-[(\text{Me}_3\text{P})(\text{Cy}_3\text{P})\text{Pt}(\text{BF}_2)(\text{BMes}_2)]$  (**22**).

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **22** zeigt ein Dublett bei  $\delta = 37.7$  ppm ( $^1J_{\text{PPt}} = 971$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 29$  Hz) und ein Multipllett bei  $\delta = -22.0$  ppm ( $^1J_{\text{PPt}} = 1545$  Hz), was auf die Bildung eines *cis*-Bisborylkomplexes hindeutet. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum werden zwei Resonanzen bei  $\delta = 106.2$  und  $42.4$  ppm detektiert, wobei letztere der  $\text{BF}_2$ -Einheit zugeordnet werden kann. Diese bedingt im  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **22** zudem ein breites Signal bei  $\delta = -28.3$  ppm. Um genauere Informationen über die Konstitution von **22** in Lösung zu erhalten, wurden 2D-NMR-Experimente durchgeführt.  $^{31}\text{P}/^1\text{H}$ -HMQC-Experimente offenbarten hierbei eine Korrelation des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals bei  $\delta = -22.0$  ppm mit lediglich einer Resonanz im

$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 0.98$  ppm. Aufgrund der Integration dieses Signals (9 H) wird dieses dem  $\text{PMe}_3$ -Liganden zugeordnet. Darüber hinaus erfahren beide  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanzen durch  $\{^{19}\text{F}\}$ -Entkopplung eine signifikante Verschärfung, was starke Phosphor-Fluor-Wechselwirkungen andeutet.

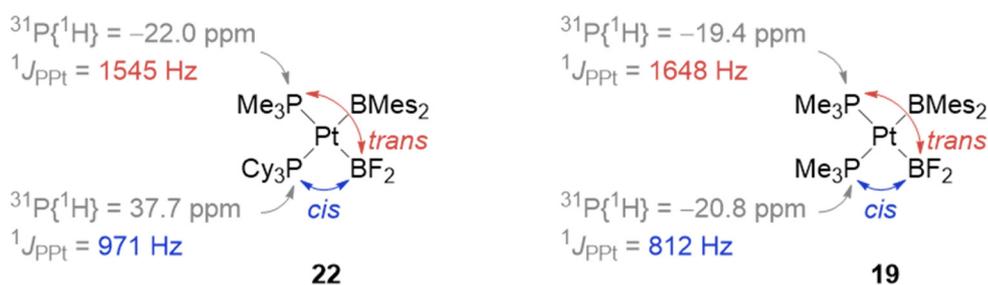
Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigte die vermutete Konstitution von **22** als heteroleptischen *cis*-Bisborylkomplex im Festkörper (**Abbildung 50**). Obwohl die mangelhafte Qualität der erhaltenen Festkörperstrukturdaten lediglich einen Konnektivitätsbeweis zulässt, ist die *cis*-/*trans*-Ständigkeit der Phosphan- und Borylliganden eindeutig. Durch die *trans*-ständige Anordnung des  $\text{BMes}_2$ -Substituenten zum sterisch anspruchsvollen  $\text{PCy}_3$ -Liganden wird ebenfalls eine Minimierung der elektrostatischen Abstoßung gewährleistet.



**Abbildung 50** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **22**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Die Qualität der erhaltenen Festkörperstruktur ist für eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel nicht ausreichend.

Die durch  $^{31}\text{P}/^1\text{H}$ -HMQC-Experimente erfolgte Zuordnung der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanz bei  $\delta = -22.0$  ppm zum  $\text{PMe}_3$ -Liganden und dessen *trans*-Anordnung zum  $\text{BF}_2$ -Substituenten im Festkörper ermöglicht somit eine vollständige Zuteilung der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale auch in *cis*- $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{BF}_2)(\text{BMes}_2)]$  (**19**, **Abbildung 51**). Unter Berücksichtigung der Größe der  $^1J_{\text{PPt}}$ -Kopplungskonstanten kann die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanz von **19** bei  $\delta = -19.4$  ppm ( $^1J_{\text{PPt}} = 1648$  Hz) der zum  $\text{BF}_2$ -Substituenten *trans*-ständigen  $\text{PMe}_3$ -Einheit zugeordnet

werden, was auf den geringeren *trans*-Einfluss der BF<sub>2</sub>-Einheit im Vergleich zum BMes<sub>2</sub>-Substituenten zurückzuführen ist.



**Abbildung 51** Vergleich der *cis/trans*-Ständigkeit in **22** (links) und **19** (rechts) mit dazugehörigen  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen und  $^1J_{\text{PPt}}$ -Kopplungskonstanten.

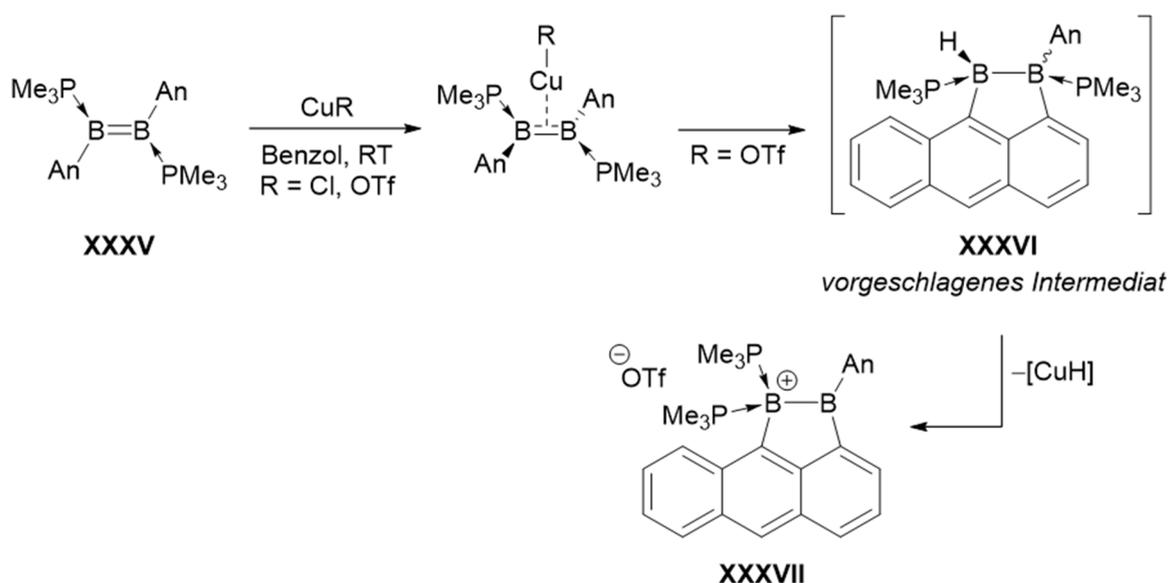
Ähnliche Ligandenaustauschreaktionen wurden bereits in den Jahren 1999 und 2000 von Norman, Orpen und Mitarbeitern bei den Umsetzungen von *cis*-[(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(BR<sub>x</sub>)<sub>2</sub>] (R = Cat, X = 1; R = F, x = 2) mit mindestens zwei Äquivalenten PCy<sub>3</sub> beobachtet. Hierbei konnten die gemischt Phosphan-stabilisierten Komplexe *cis*-[(Ph<sub>3</sub>P)(Cy<sub>3</sub>P)Pt(BR<sub>x</sub>)<sub>2</sub>] dargestellt werden. Wird *cis*-[(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(BCat)<sub>2</sub>] mit zwei Äquivalenten eines Phosphans PR'<sub>3</sub> geringeren sterischen Anspruchs umgesetzt (PR'<sub>3</sub> = PMe<sub>3</sub>, PEt<sub>3</sub>, PMe<sub>2</sub>Ph, PMePh<sub>2</sub>, P(OEt)<sub>3</sub>), so wird ein vollständiger Austausch der Phosphanliganden beobachtet.<sup>[228, 229]</sup>

## 2 Reaktivität NHC-stabilsierter $sp^2$ - $sp^3$ -Diborane

### 2.1 Reaktivität gegenüber Kupfer(I)-Verbindungen

Arbeiten von *Braunschweig* aus den Jahren 2012 bis 2017 zeigten, dass niedervalente Borverbindungen mit Bor–Bor-Mehrfachbindungen stabile side-on Komplexe mit Silber(I)-chlorid<sup>[230]</sup> sowie mit Kupfer(I)-Derivaten ausbilden.<sup>[231]</sup> Während die Koordination in Münzmetall- $\pi$ -Olefin-Komplexen mittels des Dewar-Chatt-Duncanson-Modells beschrieben werden kann, dominieren in  $\pi$ -Diboren- und -Diborin-Komplexen elektrostatische Wechselwirkungen.<sup>[231, 232]</sup>

Das Phosphan-stabilisierte Diboren **XXXV** koordiniert ebenfalls side-on an CuCl. Im Gegensatz dazu ist der durch Umsetzung mit der elektrophileren Kupfer(I)-Spezies [(CuOTf)<sub>2</sub>·PhMe] zunächst gebildete  $\pi$ -Komplex instabil und zersetzt sich unter Hydroarylierung der B–B-Doppelbindung zu Verbindung **XXXVII**. Den Autoren zufolge erfolgt hierbei zunächst eine C–H-Aktivierung an einem Anthrylsubstituenten, wobei das postulierte Intermediat **XXXVI** unter formaler Kupferhydrideliminierung das Produkt **XXXVII** liefert (**Schema 52**).<sup>[233]</sup>



**Schema 52** Darstellung von **XXXVII** durch CuOTf-vermittelte Hydroarylierung des Diborens **XXXV** nach *Braunschweig*.<sup>[233]</sup>

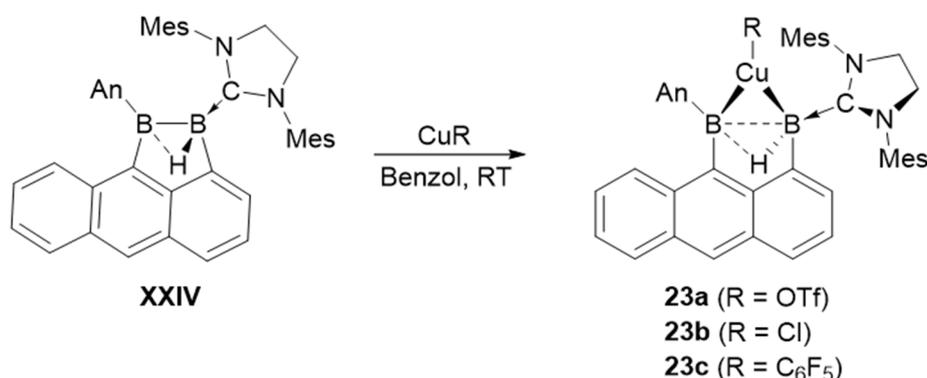
Das Intermediat **XXXVI** ähnelt in seiner Konstitution dem bereits erwähnten NHC-stabilisierten, Anthracenyl-verbrückten Diboran(5) **XXIV**. Aufbauend auf diesen Befunden untersuchte *Dr. Sunewang Rixin Wang* die Kupferhydrideliminierung an **XXIV** mit

Kupfer(I)triflat, beobachtete hier jedoch die Koordination des Diborans(4) an die Kupfer(I)-Spezies (**23a**). Diese Reaktivität konnte anschließend ebenfalls erfolgreich auf CuCl übertragen werden (**23b**, **Schema 53**).

Die nachfolgend dargestellten Untersuchungen bauen auf den Ergebnissen von *Dr. Sunewang Rixin Wang* auf und wurden in enger Zusammenarbeit mit diesem durchgeführt. Aus Gründen der Vollständigkeit und Übersichtlichkeit werden daher die Komplexe **23a** und **23b** in die Diskussion mit eingeschlossen.

### 2.1.1 Darstellung von Kupfer-Diboran-Komplexen

Um zu überprüfen, ob diese Ergebnisse eine generelle Reaktivität dieses Diborans(5) darstellen, wurde  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (1.6 Äquivalente) mit dem Diboran(5) **XXIV** in Benzol umgesetzt. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur zeigten NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösung einen vollständigen Umsatz. Nach Aufarbeitung konnte Komplex **23c** in Form eines roten Feststoffs in einer Ausbeute von 71% isoliert werden (**Schema 53**).

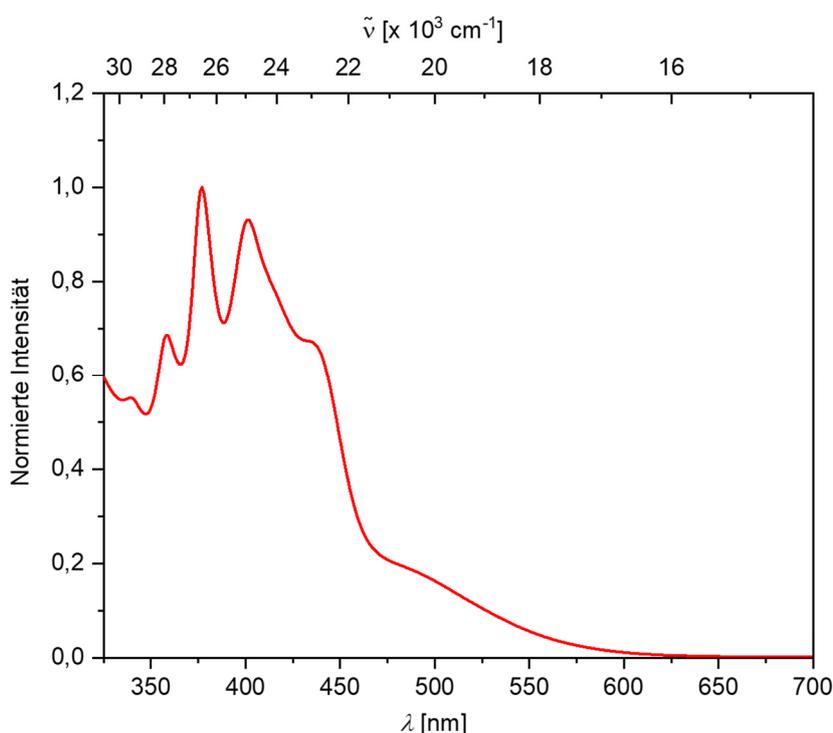


**Schema 53** Darstellung der Komplexe **23a** und **23b** nach *Dr. Sunewang Rixin Wang*, sowie Synthese von **23c**.

Durch Komplexierung der Kupfer(I)-Verbindung erfährt das  $\text{sp}^2$ -hybridisierte Boratom in **23c**, in Analogie zu **23a** und **23b**, eine signifikante Hochfeldverschiebung von  $\delta = 55.8$  ppm nach  $\delta = 28.7$  ppm, während die Resonanz des NHC-stabilisierten Borzentrums nur geringfügig zu tieferem Feld verschoben ist (**XXIV**:  $\delta = 2.6$  ppm; **23c**:  $\delta = 5.5$  ppm). In den verwandten Kupfer- $\pi$ -Diboren-Komplexen bedingt die Komplexierung hingegen stets eine leichte Hochfeldverschiebung der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanzen.<sup>[231]</sup> Durch  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektroskopie kann das Bor-gebundene Wasserstoffatom in **23c** bei  $\delta = 1.67$  ppm ausgemacht werden, was einer leichten Verschiebung zu höherem Feld im Vergleich zum nicht-komplexierten

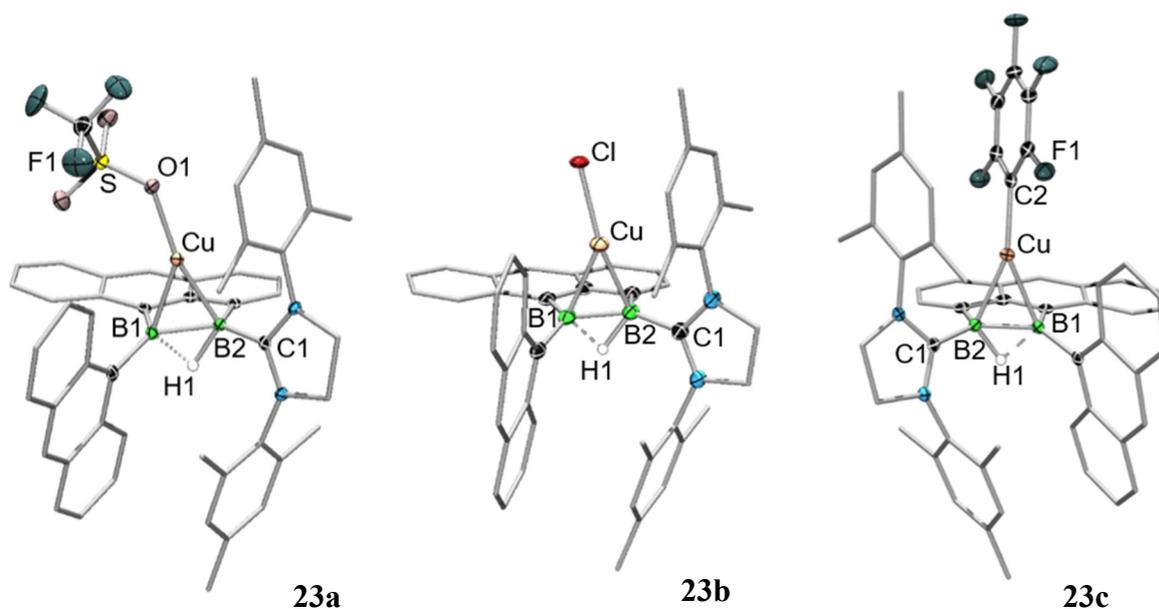
Diboran(5) **XXIV** ( $\delta(BH) = 2.33$  ppm) entspricht. Auffallend hierbei ist, dass lediglich die selektive Entkopplung des  $^{11}\text{B}$ -Kerns mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 5.5$  ppm eine Verschärfung dieser breiten Resonanz hervorruft, was in Lösung auf die Gegenwart einer terminalen B–H-Bindung oder einer sehr schwachen, unsymmetrischen B–H–B-Wechselwirkung zum nicht-Basen-stabilisierten Boratom hindeutet.

Das UV/Vis-Absorptionsspektrum von **23c** zeigt wie **23a** und **23b** neben fein strukturierten Absorptionsbanden zwischen  $\lambda = 339$  bis 434 nm, welche Absorptionen des Anthracenylsubstituenten zugeordnet werden können, eine langwellige Schulter bei  $\lambda \approx 500$  nm, die vermutlich auf den gemischten  $[\pi-\pi^* + \text{MLCT}]$ -Übergang (HOMO-LUMO) in **23c** zurückzuführen ist (**Abbildung 52**).



**Abbildung 52** UV/Vis-Absorptionsspektrum von **23c** in Dichlormethan.

Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Benzol/Hexan-Lösung konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **23c** erhalten werden (**Abbildung 53**). Grundsätzlich zeigen die Festkörperstrukturen der Komplexe **23a–c** die typische Konstitution eines zweifach verbrückten Diborans(6),<sup>[234, 235]</sup> wobei die Kupferfragmente eines der verbrückenden Wasserstoffatome ersetzen. Im Zuge der Komplexierung bleibt die bereits in der Ausgangsverbindung **XXIV** beobachtete Planarität der  $\text{B}_2\text{C}_4$ -Einheit bestehen.

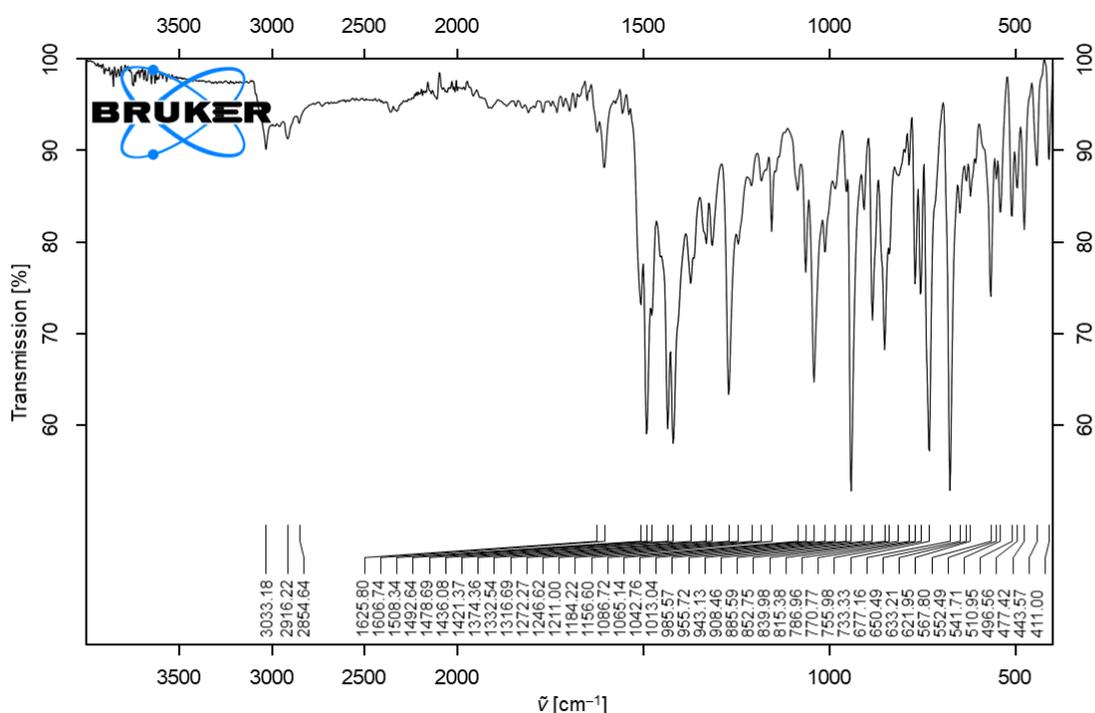


**Abbildung 53** Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von **23a–c**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, jeweils mit Ausnahme von H1, sowie ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Die Bor-gebundenen Wasserstoffatome konnten durch die entsprechende Restelektronendichte lokalisiert werden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: **23a**: B1–B2 1.795(3), B1–Cu 2.087(2), B2–Cu 2.068(2), B1–H1 1.35(2), B2–H1 1.26(2), B2–C1 1.590(2), Cu–O1 1.920(1),  $\Sigma\angle_{B1}$  355.9,  $\Sigma\angle_{B2}$  358.7; **23b**: B1–B2 1.778(6), B1–Cu 2.107(3), B2–Cu 2.074(4), B1–H1 1.32(4), B2–H1 1.23(5), B2–C1 1.596(5), Cu–Cl 2.1731(9),  $\Sigma\angle_{B1}$  356.3,  $\Sigma\angle_{B2}$  358.7; **23c**: B1–B2 1.769(3), B1–Cu 2.139(2), B2–Cu 2.085(2), B1–H1 1.36(2), B2–H1 1.19(2), B2–C1 1.589(3), Cu–C2 1.938(2),  $\Sigma\angle_{B1}$  356.7,  $\Sigma\angle_{B2}$  358.7.

In den hier gezeigten Komplexen werden jedoch keine unterstützenden Metall-H-B-Brücken ausgebildet, was diese signifikant von literaturbekannten Übergangsmetallkomplexen zweifach basenstabilisierter Diborane(4) unterscheidet.<sup>[236-244]</sup> Bei genauerer Betrachtung der Bor–Wasserstoff-Abstände wird ersichtlich, dass H1 jeweils eine unsymmetrisch verbrückende Position zwischen beiden Boratomen einnimmt (z. B. **23a**: B1–H1 1.35(2) Å, B2–H1 1.26(2) Å). Zudem ist eine Verringerung des B1–H1-Abstandes im Vergleich zur Ausgangsverbindung **XXIV** (1.49(2) Å) zu erkennen. Auffallend sind die in den Komplexen **23a–c** im Vergleich zum Diboran(5) **XXIV** (B–B: 1.682(3) Å) verlängerten B–B-Bindungen (**23a**: 1.795(3) Å; **23b**: 1.778(6) Å; **23c**: 1.769(3) Å). Diese Aufweitung ist mit durchschnittlich ca. 10 pm stärker ausgeprägt als bei Kupfer(I)-Diboran-Komplexen,<sup>[230, 231]</sup> was größere kovalente Beiträge in **23a–c** andeutet. Ein gewisser Trend lässt sich darüber hinaus in den Bor–Kupfer-Abständen erkennen, wobei die zum elektrophilsten Kupferzentrum (**23a**) mit 2.087(2) Å (B1–Cu) und 2.068(2) Å (B2–Cu) die kürzesten darstellen, was auf stärkere Metall-Diboran-Wechselwirkungen hindeutet. Zudem sind diese wesentlich kürzer als in [B<sub>2</sub>Dur<sub>2</sub>(IMe)<sub>2</sub>CuCl] (2.149(3) Å, 2.146(3) Å)<sup>[231]</sup>, jedoch vergleichbar mit Kupfer-Diborin-

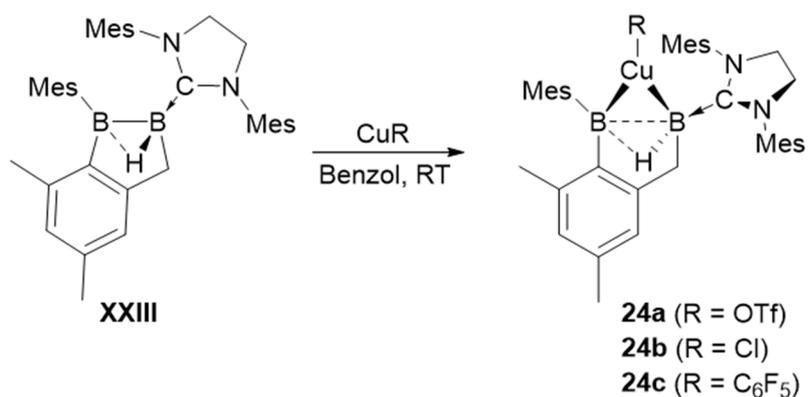
Komplexen wie  $[\text{B}_2(\text{IDipp})_2(\text{CuCl})_2]$  (2.087(3) Å, 2.080(3) Å, 2.078(3) Å, 2.075(3) Å)<sup>[245]</sup> oder dem tetranuklearen Kupfer(I)-Boryl-Komplex (2.093(4) Å, 2.073(5) Å) von *Yamashita* und *Nozaki*.<sup>[246]</sup>

Wie bereits für die Komplexe **23a** und **23b** beobachtet wurde, können im Festkörper-IR-Spektrum von **23c** keine Schwingungsbanden terminaler B–H-Einheiten aufgefunden werden (**Abbildung 54**). Zwar lässt sich eine Bande bei  $\tilde{\nu} = 1607 \text{ cm}^{-1}$  detektieren, deren Wellenzahl den von *Himmel* unsymmetrischen B-H-B-Schwingungen ( $\tilde{\nu} = 1610$  und  $1614 \text{ cm}^{-1}$ ) zugeordneten Banden entspricht,<sup>[247]</sup> jedoch zeigen quantenchemische Berechnungen exemplarisch für Komplex **23a** eine Schwingungsbande bei  $\tilde{\nu} = 2037 \text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung 54** Festkörper-IR-Spektrum von **23c**.

Auch das Mesityl-substituierte Diboran(5) **XXIII** kann erfolgreich als Ligand in der Koordinationsphäre von Kupfer(I)-Verbindungen (CuR) eingesetzt werden. Bei analogen Reaktionsbedingungen wurden die Komplexe **24a–c** (**a**: R = OTf; **b**: R = Cl; **c**: R = C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>) in guten Ausbeuten von 76–90% als farblose bis schwach gelbe Feststoffe oder Kristalle erhalten (**Schema 54**).



Schema 54 Darstellung der Komplexe **24a–c**.

Die Verbindungen **24a–c** zeigen vergleichbare chemische Verschiebungen in den <sup>11</sup>B-NMR-Spektren (**24a**:  $\delta = 29.2, 4.9$  ppm; **24b**: 29.1, 4.5 ppm; **24c**: 30.1, 6.2 ppm) sowie für das Bor-gebundene Wasserstoffatom in den <sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B}-NMR-Spektren (**24a**:  $\delta = -0.59$  ppm; **24b**:  $-0.46$  ppm; **24c**:  $-0.28$  ppm).

Gleichzeitig lassen sich schwingungsspektroskopisch erneut keine terminalen B–H-Einheiten nachweisen. **Abbildung 55** zeigt exemplarisch das Festkörper-IR-Spektrum von **24c**.

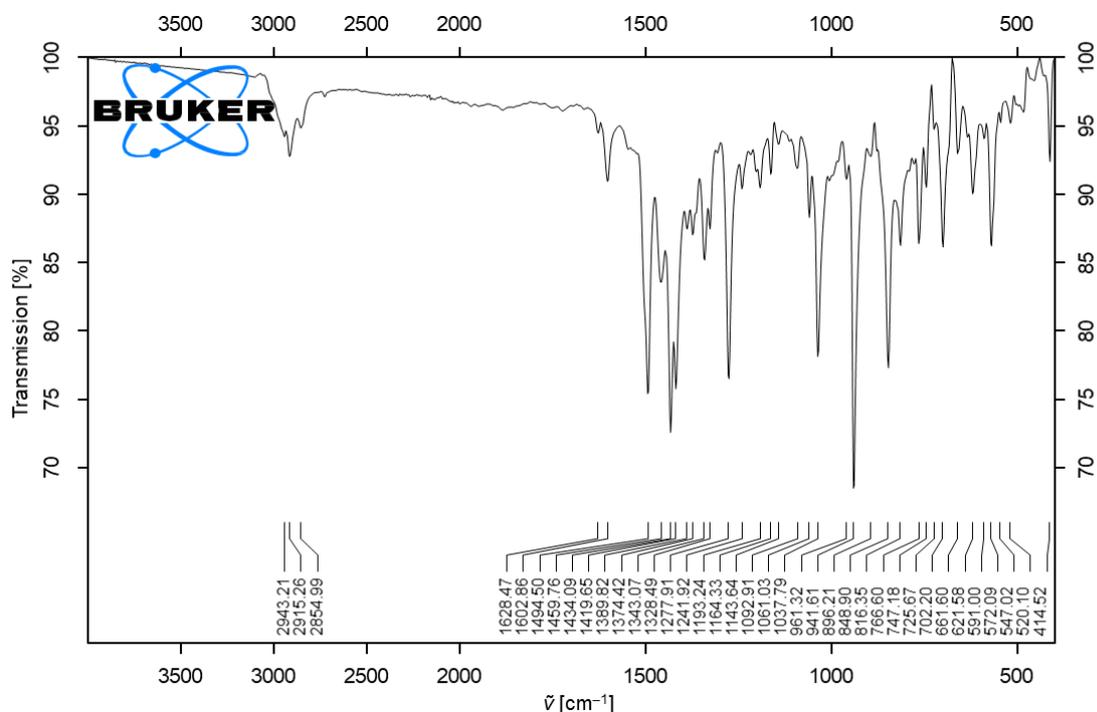
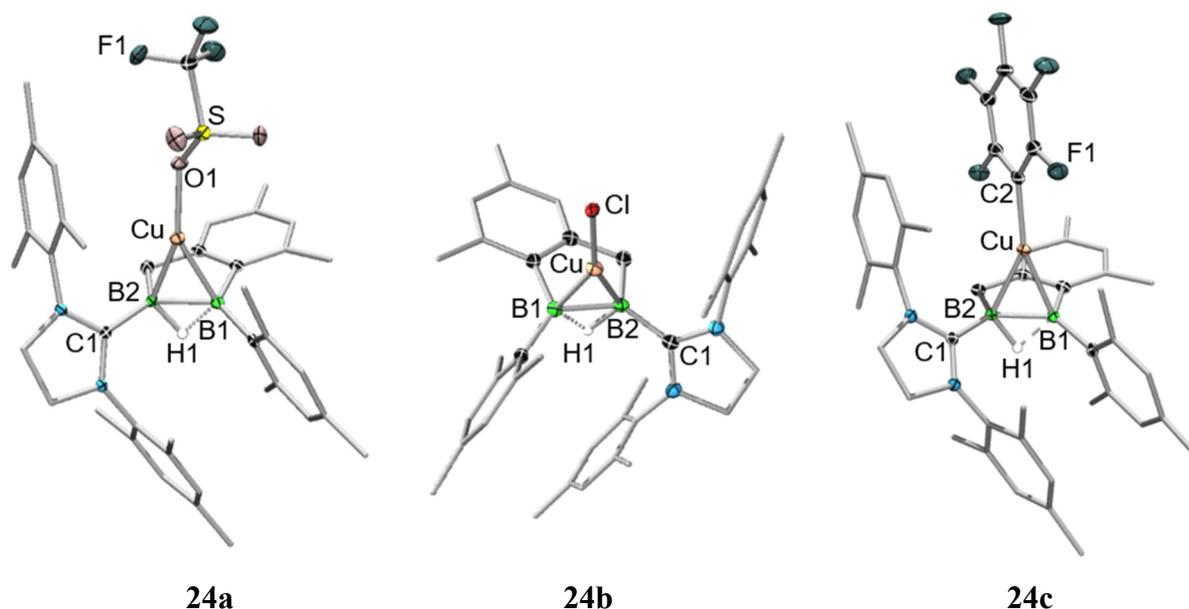


Abbildung 55 Festkörper-IR-Spektrum von **24c**.

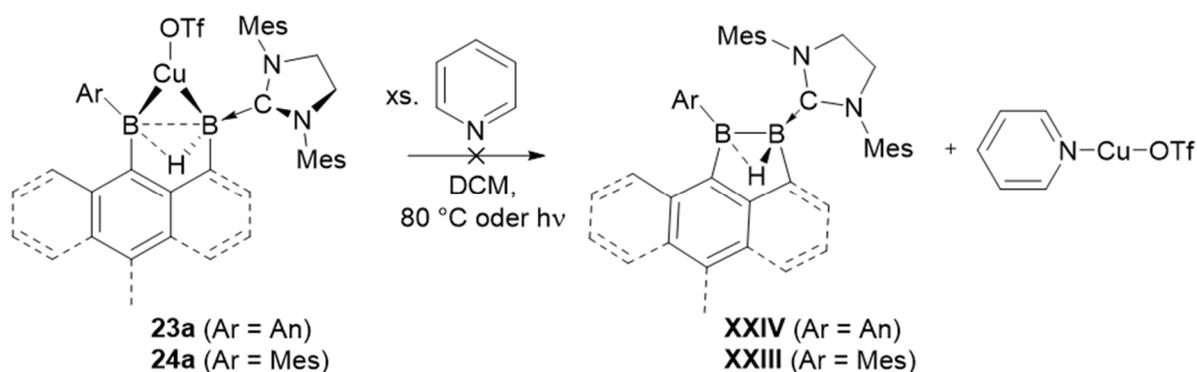
Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten bei Raumtemperatur durch Lagerung einer gesättigten Benzollösung (**24a**), langsames Abdampfen einer gesättigten Dichlormethan/Toluol-Lösung (**24b**) bzw. durch Lagerung einer gesättigten Benzol/Hexan-Lösung (**24c**) erhalten werden (Abbildung 56).



**Abbildung 56** Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von **24a–c**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, jeweils mit Ausnahme von H1, sowie ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Die Bor-gebundenen Wasserstoffatome konnten durch die entsprechende Restelektronendichte lokalisiert werden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: **24a**: B1–B2 1.779(3), B1–Cu 2.079(3), B2–Cu 2.072(2), B1–H1 1.36(2), B2–H1 1.19(2), B2–C1 1.595(3), Cu–O 1.908(1),  $\Sigma\angle_{B1}$  357.5,  $\Sigma\angle_{B2}$  359.1; **24b**: B1–B2 1.767(5), B1–Cu 2.090(4), B2–Cu 2.067(3), B1–H1 1.35(5), B2–H1 1.26(4), B2–C1 1.590(5), Cu–Cl 2.150(1),  $\Sigma\angle_{B1}$  357.1,  $\Sigma\angle_{B2}$  358.3; **24c**: B1–B2 1.762(2), B1–Cu 2.117(2), B2–Cu 2.107(2), B1–H1 1.37(2), B2–H1 1.21(2), B2–C1 1.592(2), Cu–C2 1.939(2),  $\Sigma\angle_{B1}$  357.6,  $\Sigma\angle_{B2}$  359.4.

Die erhaltenen Festkörperstrukturen sind vergleichbar und belegen einen analogen Koordinationsmodus des Diborans(5) **XXIII** an die Kupferzentren. Wie in **23a–c** werden in den Komplexen **24a–c** keine Metall-H-B-Brücken aufgefunden, das Wasserstoffatom ist jeweils auf der der Kupfereinheit gegenüberliegenden Seite der Bor–Bor-Bindung lokalisiert. Die bereits beschriebenen Trends der Aufweitung der B–B-Bindung (**XXIII**: 1.670(3) Å; **24a**: 1.779(3) Å; **24b**: 1.767(5) Å; **24c**: 1.762(2) Å) sowie der Länge der Bor–Kupfer-Bindungen (**24a**: 2.079(3), 2.072(2) Å; **24b**: 2.090(4), 2.067(3) Å; **24c**: 2.117(2), 2.107(2) Å) werden auch hier beobachtet.

Überraschenderweise sind die CuOTf-Komplexe **23a** und **24a** inert gegenüber einem Ligandenaustausch mit Pyridin, sowohl unter thermischen Bedingungen (80 °C), als auch unter Bestrahlung mit UV-Licht ( $\lambda = 210\text{--}600\text{ nm}$ ), was auf eine starke Koordination der Diborane(5) **XXIII** und **XXIV** an die Kupferzentren hindeutet (**Schema 55**). Bereits im Jahr 2005 konnte *Jäkle* zeigen, dass die Umsetzung von tetramerem  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_5)]_4$  mit äquimolaren Mengen Pyridin bereits bei Raumtemperatur unter Bruch des Aggregats zweifach koordinierte Organokupferkomplexe der Form  $\text{PyCu}(\text{C}_6\text{F}_5)$  liefert.<sup>[248]</sup>

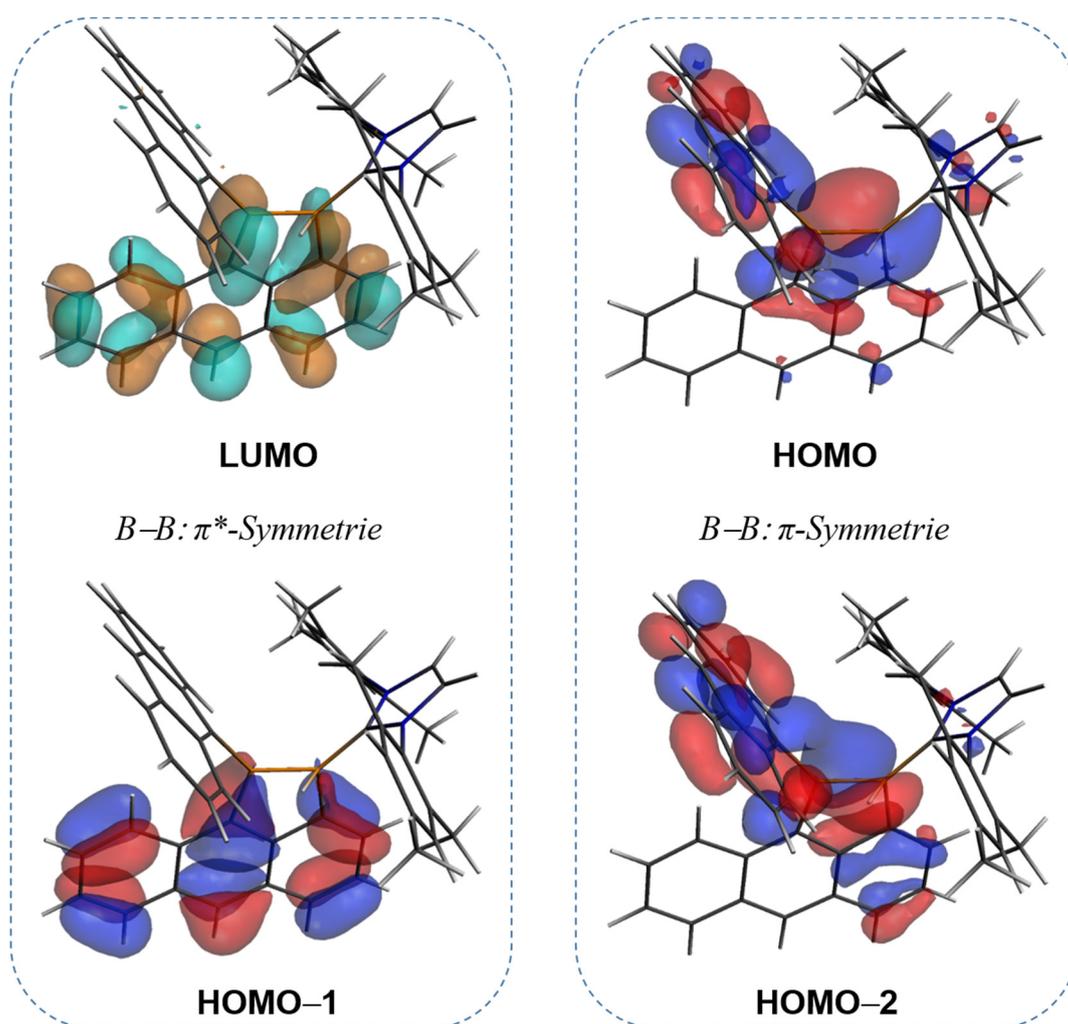


**Schema 55** Versuchter Ligandenaustausch mit Pyridin an **23a** und **24a**.

Formal würde die Protonierung des Diboranylansions  $[\text{B}_2\text{H}_5]^-$  unter Spaltung der Bor–Bor-Bindung das Diboran(6)  $\text{B}_2\text{H}_6$  liefern. Aufgrund der isolobalen Beziehung zwischen den Diboranen(5) **XXIII** und **XXIV** mit  $[\text{B}_2\text{H}_5]^-$  sollte auch die Koordination an Übergangsmetalle mit schwacher  $\pi$ -Rückbindung zu einer Aktivierung der B–B-Einfachbindung führen. Die Festkörperstrukturen der Komplexe **23** und **24** zeigen tatsächlich vergleichbare Bor–Bor-Abstände (1.762(2) bis 1.795(3) Å) wie in  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{H}(\eta^2\text{-B}_2\text{H}_5)]$  (1.796(6) Å)<sup>[249]</sup>,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-B}_2\text{H}_5)]$  (1.773(8) Å)<sup>[250]</sup> oder  $[\text{Cp}^*\text{RuB}_2\text{H}_3(\text{L})_2]$  (1.776(4) Å; L =  $\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2$ ).<sup>[251]</sup> Gleichzeitig sind diese im Bereich der Bor–Bor-Abstände in Hydroboran-Dimeren wie beispielsweise  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2$  (1.799(7) Å).<sup>[235]</sup> Die B–B-Bindungslänge im  $[\text{B}_2\text{I}_4]^{2-}$ -Fragment eines dinuklearen Platin(II)-Komplexes (**Schema 4**, S. 10) ist hingegen kürzer (1.744(9) Å), was von *Braunschweig* auf die starke  $\pi$ -Rückbindung des Platin-Kerns zurückgeführt wurde.<sup>[58]</sup>

### 2.1.2 Quantenchemische Untersuchungen

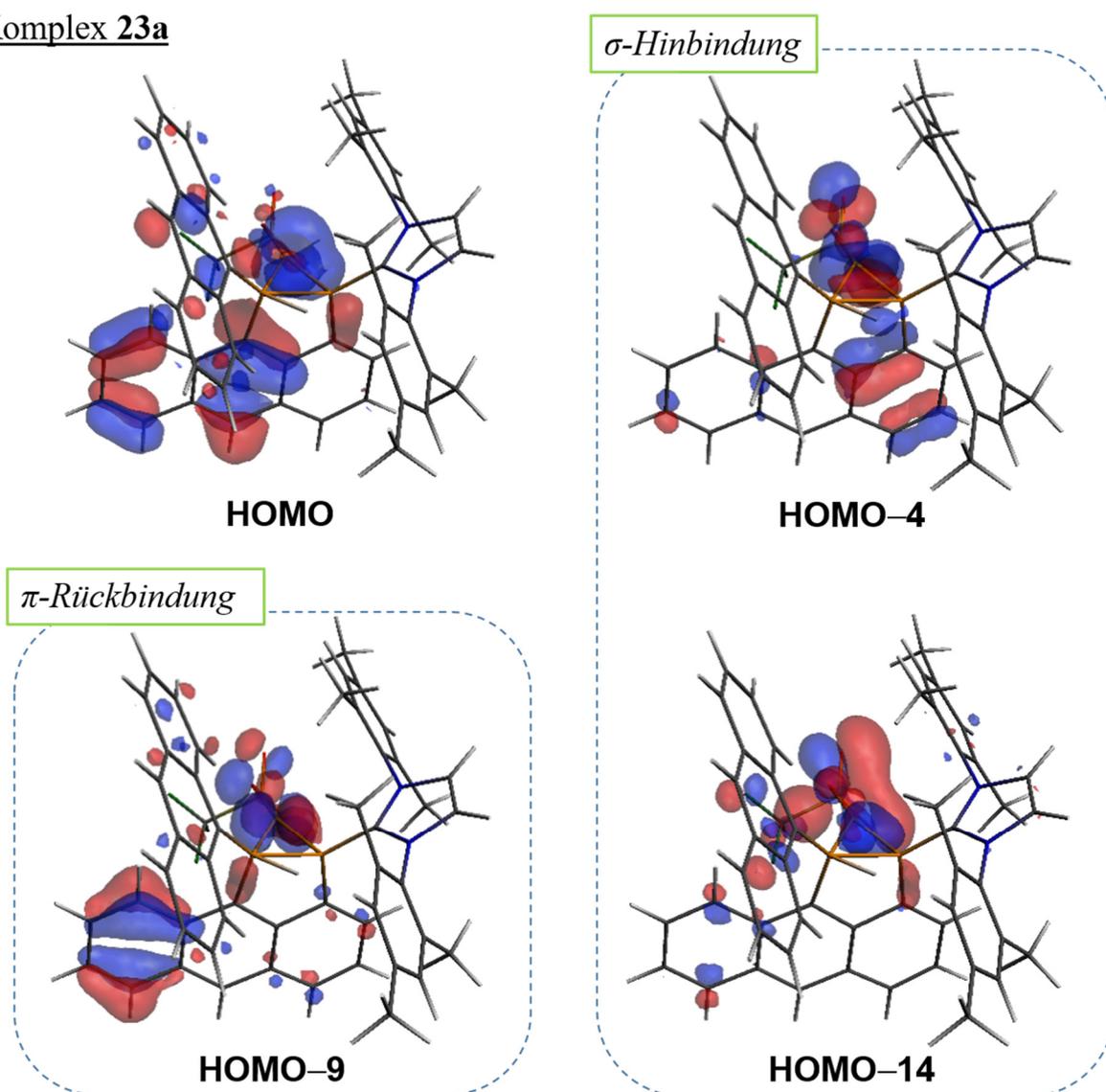
Um die elektronische Struktur der dargestellten Komplexe näher zu untersuchen, wurden in Kooperation mit *Prof. Alfredo Vargas* und *Dr. James D. Mattock* Kohn-Sham DFT-Rechnungen auf OLYP/TZ2P-Niveau exemplarisch für **23a** und **23b** sowie für das ungebundene Diboran(5) **XXIV** durchgeführt. Während zwei der besetzten Molekülorbitale von **XXIV** (HOMO und HOMO-2)  $\pi$ -Symmetrie bezüglich der Bor-Bor-Bindung aufweisen, zeigen dessen LUMO und HOMO-1 antibindenden  $\pi^*$ -Charakter unter Delokalisierung der Elektronendichte über das Anthracenylgerüst (**Abbildung 57**).



**Abbildung 57** Relevante Grenzorbitale des Diborans(5) **XXIV** auf OLYP/TZ2P-Niveau.

Auch wenn das HOMO von **23a** und **23b** keine offensichtliche Wechselwirkung zwischen der Diboraneinheit und dem Kupferfragment erkennen lässt, offenbart die genauere Betrachtung der Grenzorbitale Ähnlichkeiten zum bekannten Dewar-Chatt-Duncanson Modell. Für den Kupfertriflatkomplex **23a** zeigt HOMO-4 und HOMO-14  $\sigma$ -Hinbindungscharakter, während das HOMO-9 eine  $\pi$ -Rückbindung veranschaulicht (**Abbildung 58**).

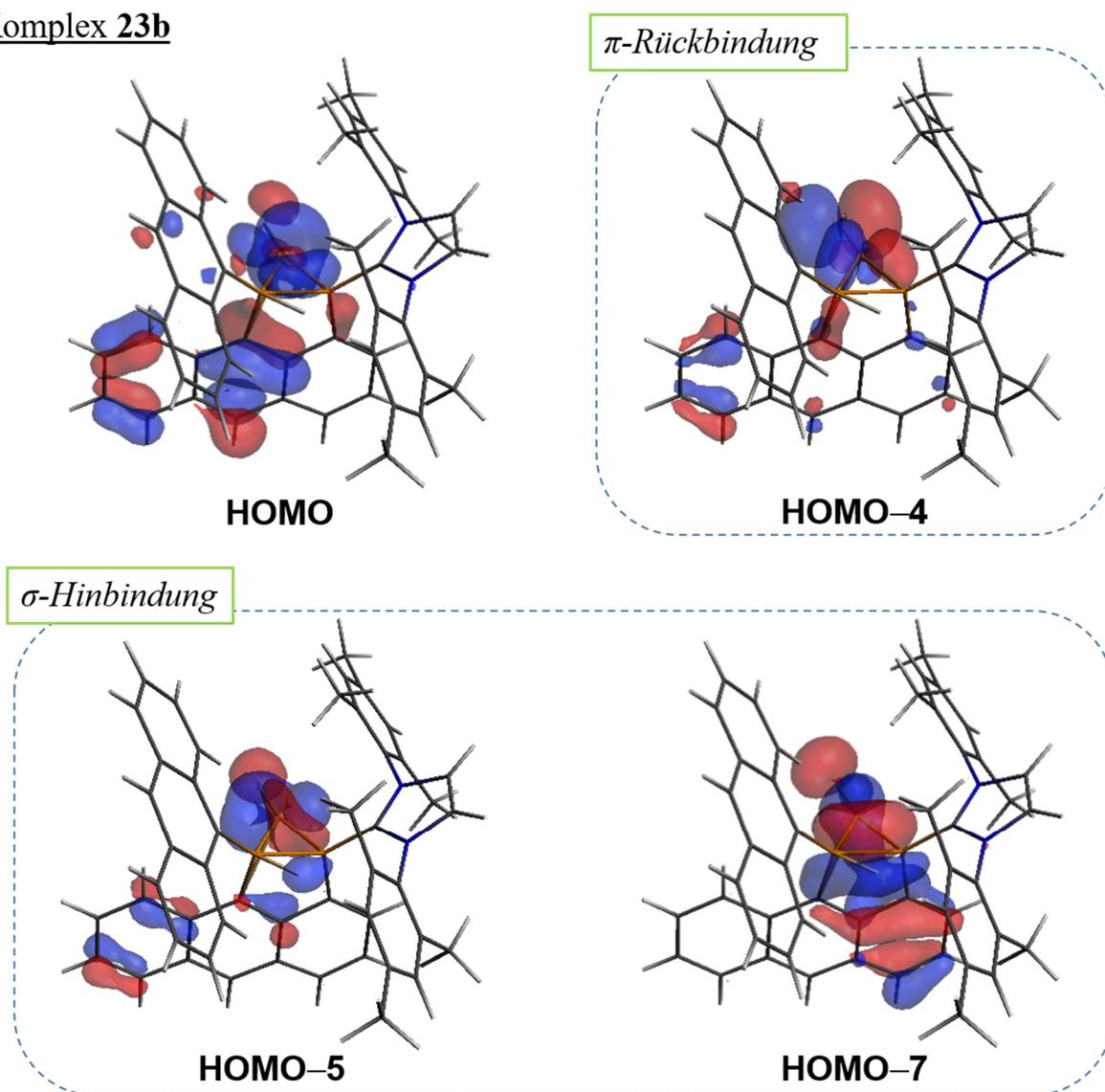
**Komplex 23a**



**Abbildung 58** Relevante Grenzorbitale von **23a** auf OLYP/TZ2P-Niveau.

Ähnliches gilt für den Kupferchloridkomplex **23b**, dessen HOMO–5 und HOMO–7  $\sigma$ -Hinbindungscharakter, bzw. dessen HOMO–4  $\pi$ -Rückbindungscharakter andeuten (**Abbildung 59**).

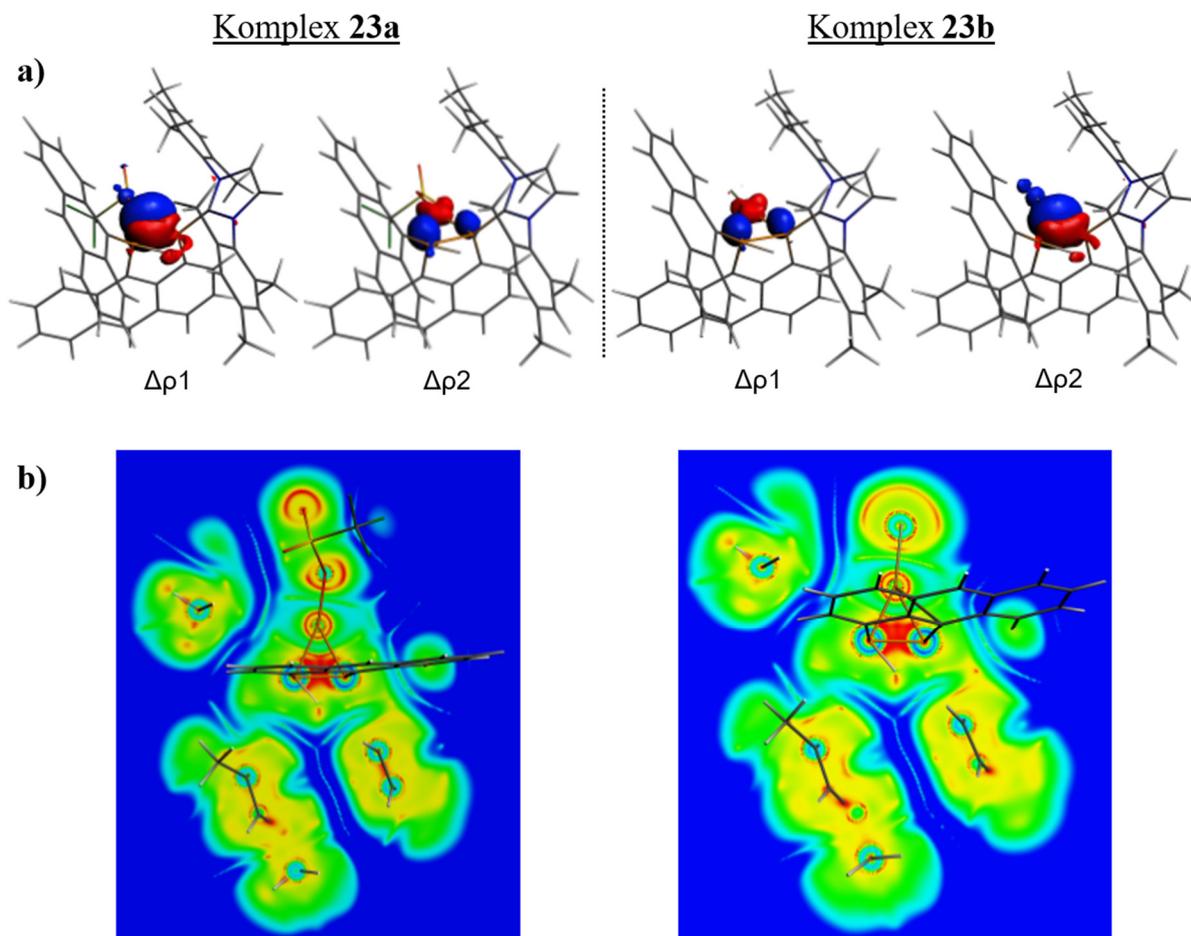
### Komplex 23b



**Abbildung 59** Relevante Grenzorbitale von **23b** auf OLYP/TZ2P-Niveau.

Die Analogie zum DCD-Modell lässt sich ebenfalls mit Hilfe der Ladungsdeformationsdichte (EDA-NOCV-Berechnungen auf OLYP/TZ2P-Niveau) erkennen. In den Komplexen **23a** und **23b** zeigt der durch die Interaktion des Metalls mit dem Diboranliganden entstandene Ladungsfluss eindeutige Anzeichen einer  $BB(\sigma) \rightarrow Cu$ -Hinbindung sowie Cu–B1- und Cu–B2-Rückbindungen (vgl.  $\Delta\rho_1$ , bzw.  $\Delta\rho_2$ ; **Abbildung 60, a**). Ebenfalls zeigen die Konturdiagramme der durch SEDD-Berechnungen erhaltenen Elektronendichteverteilung der

Komplexe **23a** (links) und **23b** (rechts) in der Cu-B<sub>2</sub>-Ebene jeweils eine Polarisierung der Bor-Bor-Ladungsdichte hin zum Kupferzentrum, was auf eine größere Stärke der  $\sigma$ -Hinbindung schließen lässt (**Abbildung 60, b**).



**Abbildung 60 a):** Ladungsdeformationsdichten von **23a** (links) und **23b** (rechts). Ladungsfluss von rot nach blau; **b):** Konturdiagramme der durch SEDD-Berechnungen erhaltenen Elektronendichteverteilung von **23a** (links) und **23b** (rechts) in der Cu-B<sub>2</sub>-Ebene. Rot zeigt hohe, blau niedrige Elektronendichte.

Die Bindungsenergien innerhalb der Komplexe **23a** und **23b** wurden zudem mit Hilfe von EDA-NOCV-Rechnungen auf OLYP/TZ2P-Niveau untersucht. Hierbei zeigte sich, dass die gesamte Wechselwirkungsenergie ( $E_{\text{Tot}}$ ) im Falle des Kupfertriflatkomplexes **23a** größer ist als die des Kupferchloridkomplexes **23b** (**Tabelle 2**), was unter anderem auf die schwächere  $\pi$ -Donorfähigkeit des OTf-Substituenten im Vergleich zum Cl-Substituenten zurückzuführen ist. Da sich in beiden Fällen die Pauli-Abstoßung ( $E_{\text{Pauli}}$ ) nur geringfügig unterscheidet, weist **23a** demzufolge stärkere Orbital- ( $E_{\text{Orb}}$ ) sowie elektrostatische ( $E_{\text{elek}}$ ) Wechselwirkungen auf als Komplex **23b**.

**Tabelle 2** EDA-NOCV-Analyse der Komplexe **23a** und **23b** berechnet auf OLYP/TZ2P-Niveau. Energien sind in kcal/mol angegeben.

	$E_{\text{Pauli}}$	$E_{\text{Orb}}$	$E_{\text{elek}}$	$E_{\text{Tot}}$
<b>23a</b>	142.74	-70.16	-132.03	-59.45
<b>23b</b>	145.62	-64.47	-124.95	-43.80

Die nähere Betrachtung der Hirshfeld-Ladungen von **XXIV** und der Komplexe **23a** und **23b** belegt, dass das nicht-NHC-stabilisierte Boratom B1 durch die Komplexierung eine signifikante Verringerung der Partiaalladung erfährt, während B2, das Carbenkohlenstoffatom C1 sowie das verbrückende Wasserstoffatom H1 geringfügig erhöhte Partiaalladungen besitzen (**Tabelle 3**). Dies steht in Einklang mit den kürzeren B1–H1-Bindungen im Festkörper, sowie deren erhöhten Mayer-Bindungsordnung. Gleichzeitig sinkt durch die Komplexierung die Mayer-Bindungsordnung der B2–H1- sowie in großem Maße der B1–B2-Bindung, was mit der  $\sigma$ -Hinbindung von der Bor–Bor-Bindung zum Kupferzentrum und der damit verbundenen Verringerung der B–B-Elektronendichte in Zusammenhang steht.

**Tabelle 3** Übersicht über die ermittelten Hirshfeld-Ladungen sowie Mayer-Bindungsordnungen von **XXIV** sowie der Komplexe **23a** und **23b**.

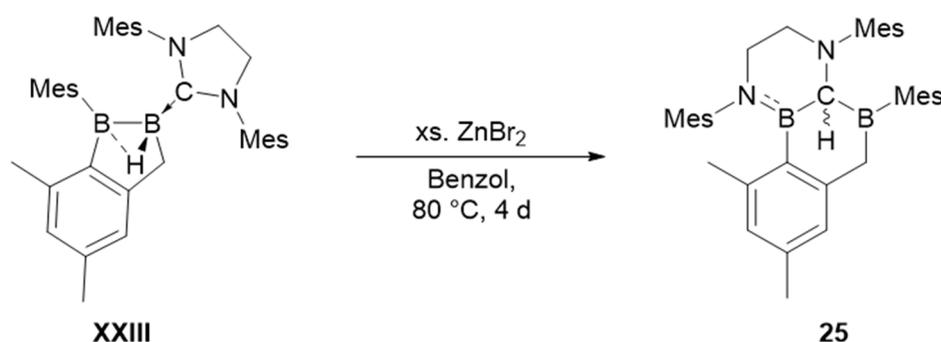
Komplex	Hirshfeld-Ladungen			
	B1	B2	C1	H1
<b>XXIV</b>	+0.033	-0.071	+0.077	-0.011
<b>23a</b>	-0.002	-0.062	+0.082	+0.003
<b>23b</b>	-0.005	-0.065	+0.082	-0.001
Komplex	Mayer-Bindungsordnungen			
	B1–H1	B2–H1	B1–B2	
<b>XXIV</b>	0.32	0.58	0.85	
<b>23a</b>	0.39	0.51	0.41	
<b>23b</b>	0.38	0.51	0.43	

Durch die Isolierung der in diesem Kapitel vorgestellten Komplexe **23** und **24** konnten somit erstmals  $\sigma_{\text{B-B}}$ -Komplexe zwischen Kupfer(I)-Verbindungen und NHC-stabilisierten Diboranen(5) realisiert werden. Kristallographische Analysen zeigten eine neuartige side-on Koordination ohne die üblicherweise beobachteten Metall-H-B-Brücken. Dieser Koordinationsmodus geht mit der Aktivierung der Bor–Bor-Einfachbindung einher, einem der Schlüsselschritte in Kupfer-katalysierten Borylierungsreaktionen mit Diboranen (s. Kapitel II.2).

## 2.2 Zink-vermittelte Umlagerungsreaktion

Neben der Darstellung kationischer Kupfer-Diboran(6)-Komplexe mit Metall-H-B-Brücken<sup>[243]</sup> berichtete *Himmel* 2011 ebenfalls von Zinkkomplexen der Form  $[\text{ZnX}_2\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{Me}$ ; hpp = 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2*H*-pyrimido-[1,2- $\alpha$ ]-pyrimidinat).<sup>[242]</sup> Im Jahr 2017 gelang es *Braunschweig*, erstmals Diborene durch  $\pi$ -Interaktion an Zink(II)-Zentren zu koordinieren.<sup>[252]</sup> Es lag daher nahe, auch die Reaktivität von Diboranen(5) gegenüber Zn(II)-Spezies zu untersuchen.

Die Umsetzung von **XXIII** mit einem Überschuss der Lewis-Säure  $\text{ZnBr}_2$  in Benzol führt innerhalb von vier Tagen bei 80 °C selektiv zur Bildung von Verbindung **25** (**Schema 56**). Nach Aufarbeitung lässt sich diese in Form eines farblosen Feststoffs in einer Ausbeute von 93% isolieren.

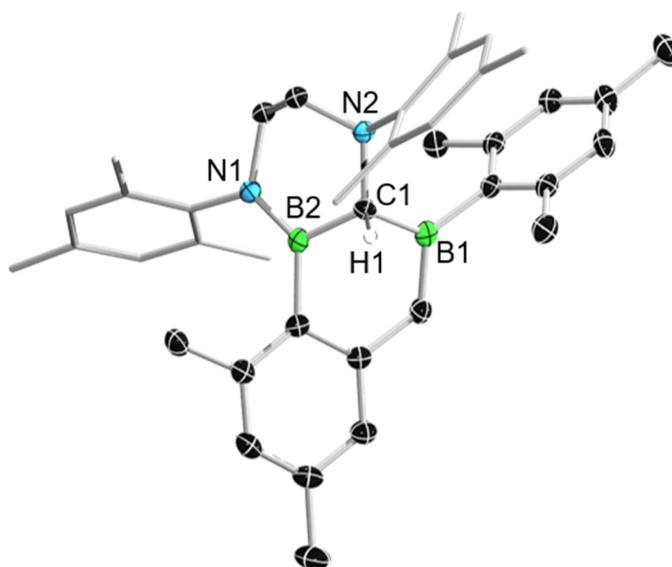


**Schema 56** Darstellung von **25** durch Umsetzung von **XXIII** mit einem Überschuss  $\text{ZnBr}_2$ .

Verbindung **25** zeigt  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale im Bereich für dreifach koordinierte Boratome bei  $\delta = 85.9$  und  $44.1$  ppm, welche aufgrund der starken Tieffeldverschiebung im Vergleich zum Edukt **XXIII** ( $\delta = 57.5, 0.15$  ppm) auf keine Komplexbildung mit  $\text{ZnBr}_2$  hinweisen. Stattdessen wird im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **25** eine zusätzliche Resonanz bei  $\delta = 4.71$  ppm detektiert, welche in HMBC-Experimenten einer  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanz bei  $\delta = 69.6$  ppm zugeordnet werden kann. Zusammen deuten diese Befunde auf eine NHC-Ringerweiterungsreaktion sowie eine 1,2-Migration des Bor-gebundenen Wasserstoffatoms auf das vormalige Carbenkohlenstoffatom hin.

Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Benzollösung konnten geeignete Einkristalle von **25** für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (**Abbildung 61**). Die Festkörperstruktur von **25** zeigt die erwartete Ringerweiterung des NHCs, einhergehend mit einer 1,2-Verschiebung des Wasserstoffatoms H1 von B1 auf C1. Bemerkenswert ist vor allem

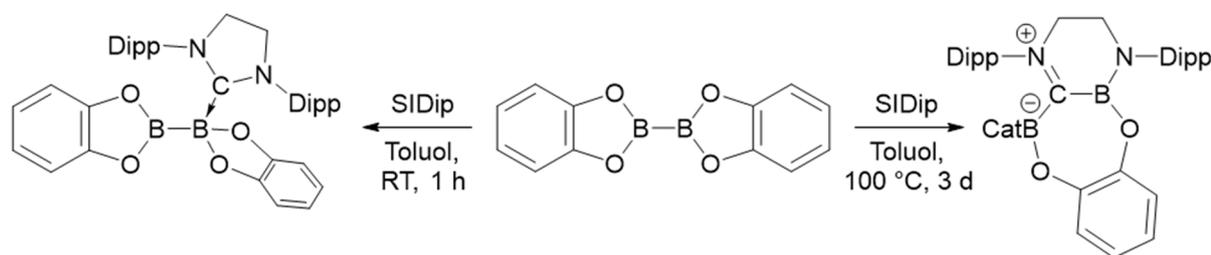
die Insertion des Carbenkohlenstoffatoms in die Bor–Bor-Bindung, wodurch das Boratom B2 Bestandteil des sechsgliedrigen  $\text{BN}_2\text{C}_3$ -Rings wird. Ähnliche NHC-Ringerweiterungsreaktionen werden in Kapitel III.2.3 angeführt, wobei diese jedoch mit einer C–C-Bindungsknüpfung zwischen dem Carbenkohlenstoffatom und der  $\text{CH}_2$ -Einheit verbunden waren. Gleichzeitig war dort das ehemals NHC-stabilisierte Boratom B1 in den  $\text{BN}_2\text{C}_3$ -Sechsring eingebunden. Für **25** wird zudem eine Wanderung des Mesitylsubstituenten von B2 auf B1 beobachtet. Die neugeknüpften B–C-Bindungen liegen mit 1.573(2) Å und 1.587(3) Å im erwarteten Bereich für Einfachbindungen und der B2–N1-Abstand (1.402(3) Å) deutet Doppelbindungscharakter an.



**Abbildung 61** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **25**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, mit Ausnahme von H1, sowie ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: B1–C1 1.573(2), B2–C1 1.587(3), B2–N1 1.402(3), C1–N2 1.479(2).

Eine vergleichbare NHC-Ringerweiterungsreaktion wurde 2017 von *Kleeberg, Radius* und *Marder* vorgestellt.<sup>[117]</sup> Während die äquimolare Umsetzung von  $\text{B}_2\text{Cat}_2$  mit SIDip bei Raumtemperatur das Monoaddukt lieferte (**Schema 57**, links), wurde unter thermischer Belastung (100 °C, 3 d) die Bildung eines zwitterionischen Heterocyclus beobachtet (**Schema 57**, rechts). Hierbei kommt es ebenfalls zur Insertion eines Boratoms in eine C–N-Bindung des NHCs, während die intakte CN-Einheit mit einer Bindungslänge von 1.295(2) Å Doppelbindungscharakter zwischen dem ehemaligen Carbenkohlenstoffatom und

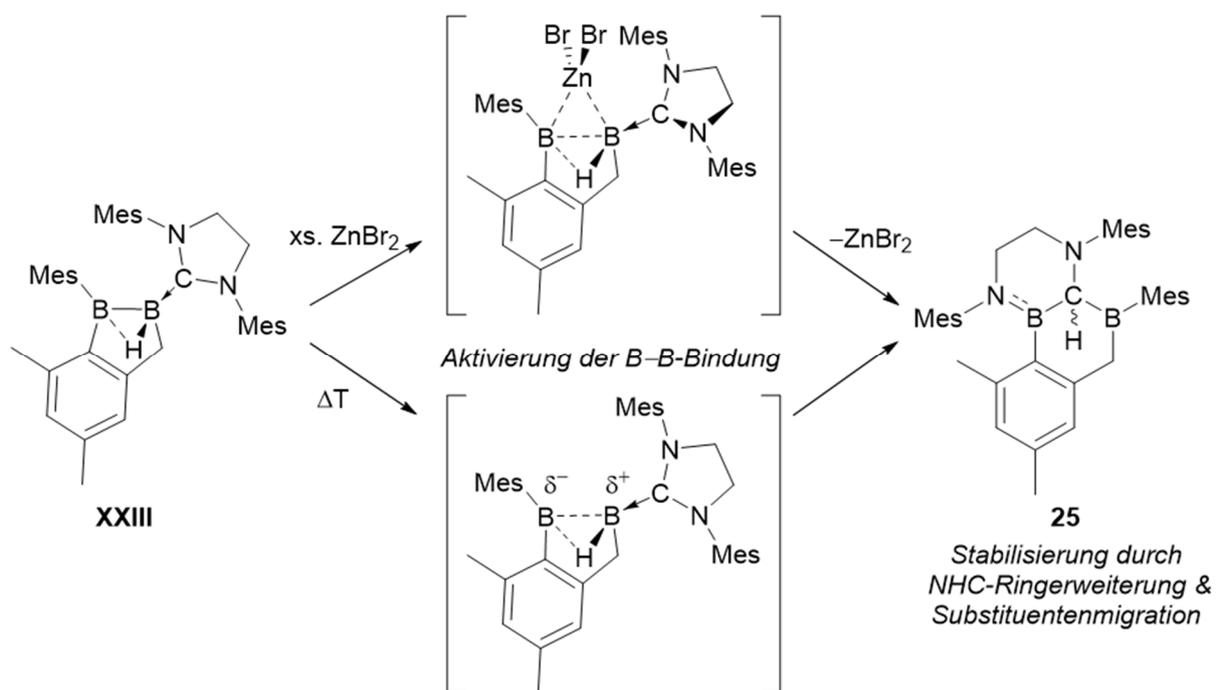
dem resultierenden Iminiumzentrum aufweist. Das Anion bildet ein spiro-artig gebundenes BCat-Borat.



**Schema 57** links: Adduktbildung von B<sub>2</sub>Cat<sub>2</sub> mit SIDip; rechts: thermisch-induzierte NHC-Ringerweiterung nach *Kleeberg, Radius und Marder*.

Um zu überprüfen, ob eine Umlagerung von **XXIII** zu **25** unter thermischen Bedingungen ohne die Gegenwart von ZnBr<sub>2</sub> induziert werden kann, wurde **XXIII** in deuteriertem Benzol auf 80 °C erhitzt. Hierbei dient die Resonanz des C1-gebundenen Wasserstoffatoms H1 bei  $\delta = 4.71$  ppm als geeignete Sonde zur Beobachtung einer eventuellen Umlagerung. Während bei der in **Schema 56** dargestellten Reaktion bereits nach vier Tagen ein vollständiger Umsatz zu verzeichnen war, werden bei Erhitzen von **XXIII** in Abwesenheit von ZnBr<sub>2</sub> nach sieben Tagen lediglich Spuren an **25** gebildet, was eine katalytische Wirkung von ZnBr<sub>2</sub> andeutet. Ähnliches beobachtete bereits *Kinjo* im Jahr 2018 bei der Umsetzung eines allenischen Diborens mit katalytischen Mengen Lewis-acider Tetrelhalogenide (GeCl<sub>2</sub>·Dioxan, SnCl<sub>2</sub>), welche unter 1,3-Wasserstoffwanderung zur Bildung eines terminalen Diborens führten. Quantenchemischen Berechnungen zufolge verläuft diese Reaktion zunächst über die Koordination des Tetrels an die Bor–Bor-Doppelbindung, wodurch diese aktiviert und in eine zwitterionische Verbindung überführt wird. Durch intramolekulare Umlagerung (1,3-H-Wanderung) und Eliminierung von ECl<sub>2</sub> (E = Ge, Sn) wird letztendlich das Umlagerungsprodukt gebildet.<sup>[253]</sup> Basierend auf diesen Ergebnissen wird für die Bildung von **25** ein ähnlicher Reaktionsverlauf vorgeschlagen, bei dem das Diboran(5) **XXIII** zwar zunächst an das d<sup>10</sup>-Metall koordiniert, der entstandene Komplex jedoch aufgrund der im Vergleich zu den Kupferkomplexen **23** und **24** schwächeren  $\pi$ -Rückbindung instabil ist. Die aktivierte Bor–Bor-Bindung könnte durch nachfolgende oxidative Addition an das Carbenkohlenstoffatom, NHC-Ringerweiterung sowie Substituentenwanderung stabilisiert werden.<sup>[115-117]</sup> Die Tatsache, dass nach bloßem Erhitzen ebenfalls Spuren von **25** NMR-spektroskopisch nachweisbar sind, lässt zusätzlich eine thermisch induzierte

Aktivierung der Bor–Bor-Bindung vermuten. Eine daraus resultierende Ladungstrennung könnte durch die zuvor beschriebenen Folgereaktionen ausgeglichen werden (**Schema 58**).



**Schema 58** Möglicher Verlauf der Zink-vermittelten bzw. thermisch induzierten Umlagerungsreaktion von **XXIII** zu **25**.

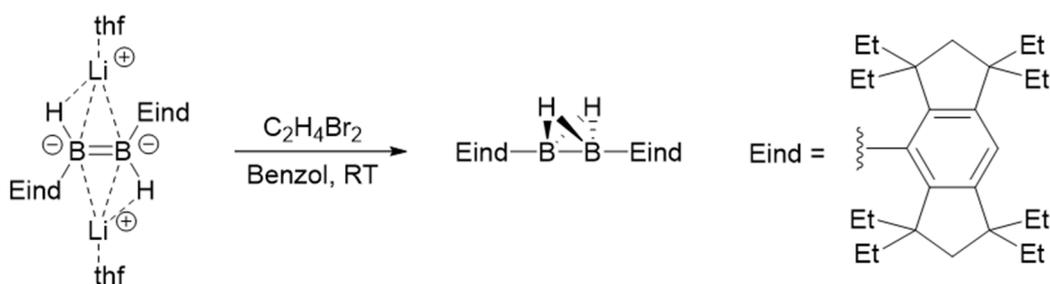
## 2.3 Reaktivität als Zweielektronen-Reduktionsmittel

Die in Kapitel III.2.1 vorgestellten Kupfer(I)-Komplexe zeigen eine gewisse Analogie zu Münzmetallkomplexen von Diborenen und Diborinen. Basierend auf Arbeiten von *Lammertsma* aus dem Jahr 1996<sup>[9]</sup> zeigten die Arbeitsgruppen um *Matsuo* und *Tamao*, dass das energetisch günstigste  $C_{2v}$ -Isomer des Stamm-Diborans(4)  $B_2H_4$  (**Abbildung 1**, S. 4) eine enge Verwandtschaft zu einer zweifach protonierten, dianionischen Bor–Bor-Dreifachbindung aufweist (**Abbildung 62**).



**Abbildung 62** Verwandtschaft des  $C_{2v}$ -Isomers von  $B_2H_4$  mit einer zweifach protonierten, dianionischen Bor–Bor-Dreifachbindung.

In einer Arbeit aus dem Jahr 2010 gelang es den Autoren, durch Zweielektronen-Oxidation des Wasserstoff-substituierten Diboran(4)-Dianions  $[Eind(H)BB(H)Eind][Li(thf)]_2$  ( $Eind = 1,1,3,3,5,5,7,7$ -octaethyl-*s*-hydrindacen-4-yl) mit 1,2-Dibromethan das neutrale, zweifach Wasserstoff-verbrückte Diboran(4)  $EindB(\mu-H)_2BEind$  zu isolieren und strukturell zu untersuchen (**Schema 59**).<sup>[254]</sup>

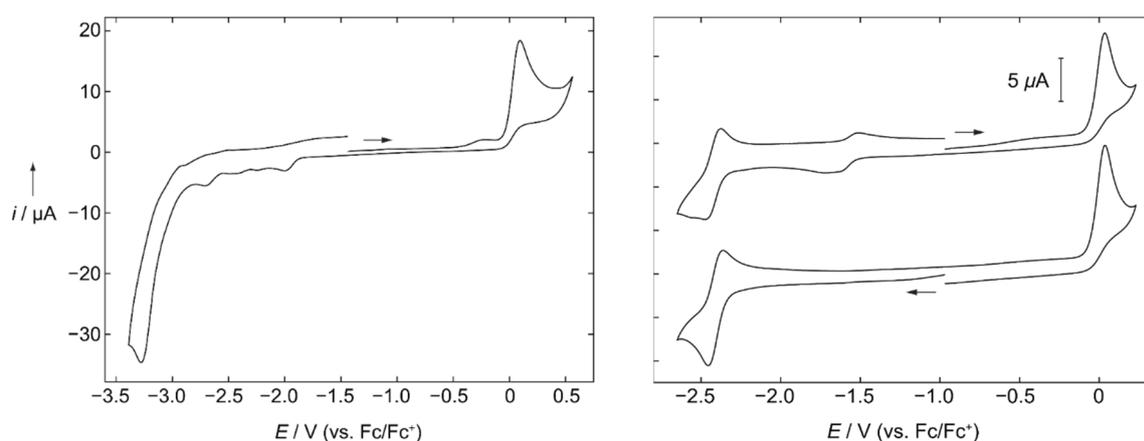


**Schema 59** Darstellung von  $EindB(\mu-H)_2BEind$  nach *Matsuo* und *Tamao*.<sup>[254]</sup>

Das auffallendste Merkmal dieses Diborans(4) ist der röntgenkristallographisch ermittelte Bor–Bor-Abstand von  $1.4879(7) \text{ \AA}$ , welcher nur geringfügig größer ist als in literaturbekannten Diborinen (z. B.  $1.449(3) \text{ \AA}$ ).<sup>[49]</sup> Im Jahr 2019 gelang es auch *Yamashita*, durch Reduktion eines unsymmetrischen Diborans(4) ein zweifach Wasserstoff-verbrücktes Tetraboran darzustellen, in welchem die  $B_4$ -Einheit planar vorliegt und die zentrale Bor–Bor-Bindung eine Länge von  $1.488(4) \text{ \AA}$  aufweist.<sup>[255]</sup>

Die Diboren-artige Koordination der Wasserstoff-verbrückten Diborane(5) **XXIII** und **XXIV** an Kupfer(I)-Verbindungen (Kapitel III.2.1) lässt eine analoge Betrachtungsweise einer protonierten Bor–Bor-Doppelbindung zu, weshalb im Folgenden die Reaktivität dieser Pseudodiborene mit der von Bor–Bor-Mehrfachbindungssystemen verglichen werden soll. Diese zeichnen sich unter anderem als starke Reduktionsmittel aus und sind beispielsweise in der Lage, elementare Chalcogene, meist unter Polychalcogenierung, reaktiv zu binden.<sup>[121, 256, 257]</sup>

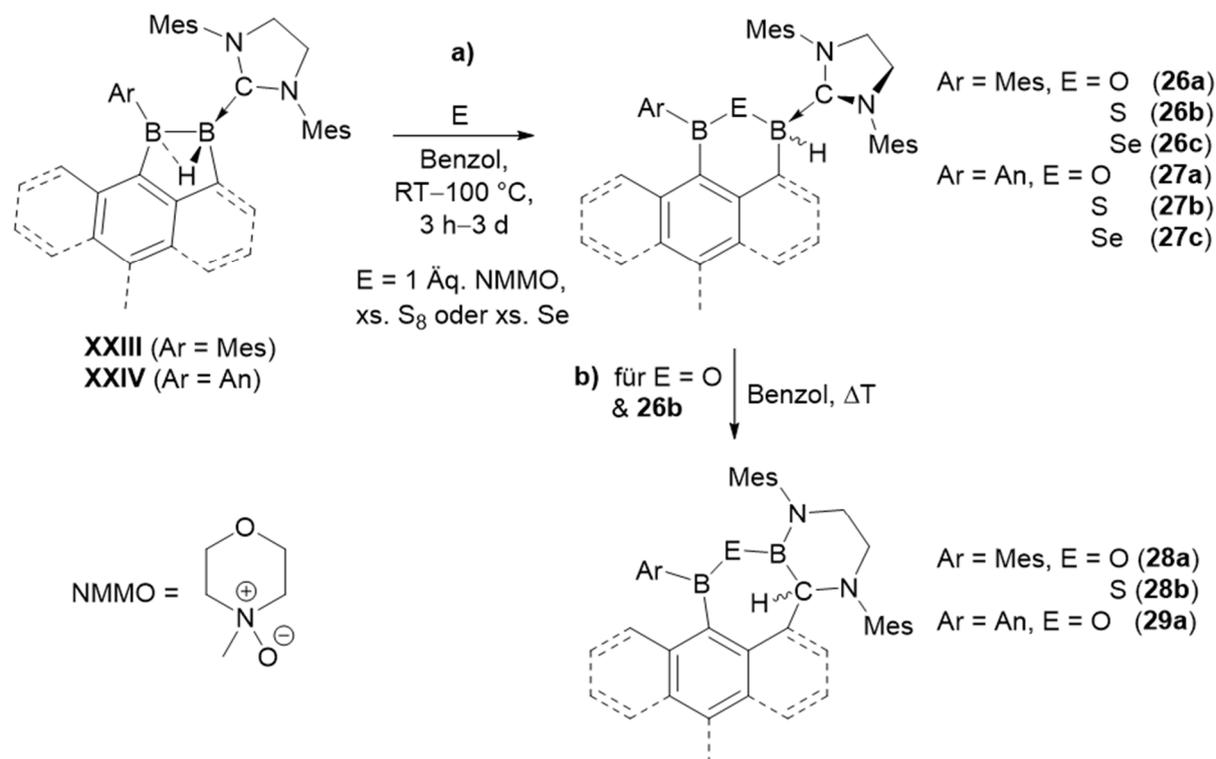
Während in Vorarbeiten von *Dr. Katharina Wagner* bereits cyclovoltammetrische Untersuchungen von **XXIII** erfolgten, wurden im Rahmen dieser Arbeit cyclovoltammetrische Messungen an **XXIV** angestellt, um einen Einblick in dessen Redoxverhalten zu erlangen.<sup>[258]</sup> Diese wurden analog zu **XXIII** in THF und mit  $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  als Elektrolyt durchgeführt. Während das Cyclovoltammogramm von **XXIII** (**Abbildung 63**, links) einen irreversiblen Reduktionsprozess bei  $-3.25\text{ V}$  aufweist, zeigt das von **XXIV** (**Abbildung 63**, rechts) einen reversiblen Reduktionsprozess bei  $-2.41\text{ V}$  (jeweils vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ). Darüber hinaus zeigen beide Diborane(5) jeweils einen irreversiblen Oxidationsprozess bei  $+0.10\text{ V}$  (**XXIII**, vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) bzw.  $+0.05\text{ V}$  (**XXIV**, vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ). Verglichen mit niedervalenten Borverbindungen wie Diborenen, welche Oxidationsprozesse zwischen  $-1.95\text{ V}$  ( $\text{B}_2(i\text{Pr})_2(\text{I}i\text{Pr})_2$ )<sup>[259]</sup> und  $-0.36\text{ V}$  ( $\text{B}_2(\text{CN})_2(\text{CAAC})_2$ )<sup>[87]</sup> aufweisen, und Diborinen ( $\text{B}_2(\text{IDipp})_2$ :  $-1.30\text{ V}$ )<sup>[260]</sup> sind die Oxidationsprozesse dieser Diborane(5) somit mit deutlich positiveren Potentialen verknüpft, was auf ein geringeres Reduktionsvermögen hindeutet.



**Abbildung 63** Cyclovoltammogramme von **XXIII** (links, von *Dr. Katharina Wagner*) und **XXIV** (rechts) in THF (0.1 M  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ ) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV/s.

Zur experimentellen Untersuchung des Reduktionsvermögens wurden die Diborane(5) **XXIII** und **XXIV** mit Chalcogenen und Chalcogenverbindungen umgesetzt.

Die Umsetzungen der Diborane(5) **XXIII** und **XXIV** mit äquimolaren Mengen des Sauerstoff-Übertragungsreagenz *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid (NMMO) in Benzol bei Raumtemperatur ist jeweils mit der Entstehung zweier neuer Resonanzen im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 32.1$  und  $-6.2$  ppm (**26a**) bzw.  $\delta = 30.1$  und  $-5.2$  ppm (**27a**) verbunden (Schema 60a).

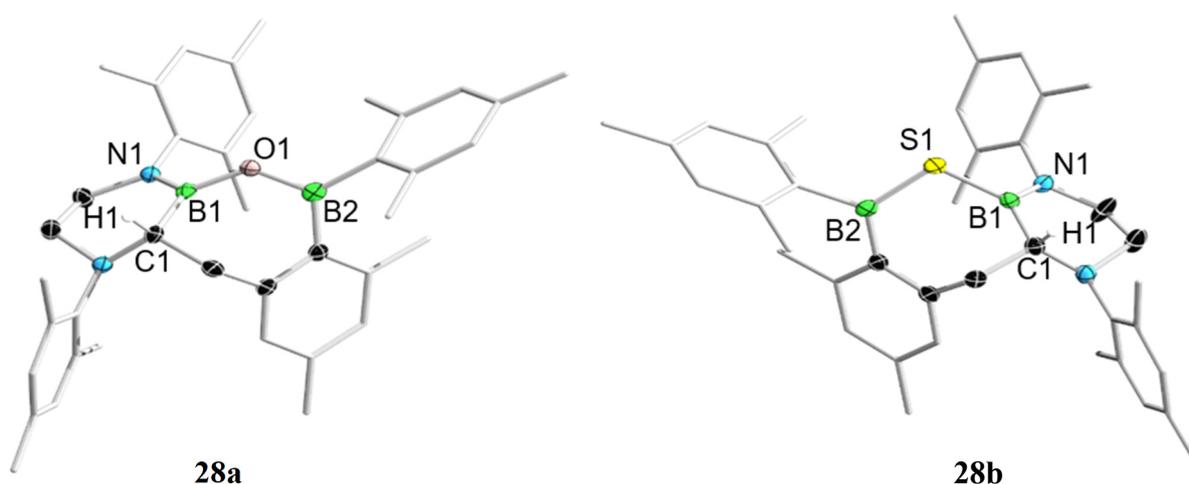


Schema 60 Reduktion von Chalcogenen mit **XXIII** und **XXIV**.

In beiden Fällen sind die Resonanzen im Vergleich zu den Edukten zu höherem Feld verschoben, was auf die Intermediate **26a** und **27a** hindeutet, welche jeweils ein dreifach und ein vierfach koordiniertes Boratom besitzen. Nach vollständigem Umsatz der Edukte können die Intermediate **26a** und **27a** NMR-spektroskopisch jedoch nicht mehr nachgewiesen werden, wohingegen in beiden Fällen zwei neue  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanzen im Bereich dreifach koordinierter Boratome bei  $\delta = 48.8$  und  $32.9$  ppm (**28a**) bzw.  $\delta = 53.1$  und  $27.4$  ppm (**29a**) beobachtet werden (Schema 60b). Während die breiten  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanzen der Bor-gebundenen Wasserstoffatome der Edukte (**XXIII**:  $\delta = 0.81$  ppm; **XXIV**:  $\delta = 2.33$  ppm) nicht mehr zu detektieren sind, weisen die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren nun scharfe, tieffeldverschobene Signale bei  $\delta = 3.86$  ppm (**28a**) und  $\delta = 5.13$  ppm (**29a**) auf. Diese zeigen in HMBC-

Experimenten Korrelation zu  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen bei  $\delta = 56.4$  ppm (**28a**) bzw.  $\delta = 59.9$  ppm (**29a**). Zusammen mit dem Fehlen jeglicher  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanz von Carbenkohlenstoffatomen, deuten diese Befunde auf eine 1,2-Wasserstoffwanderung von den Boratomen zu den Carbenkohlenstoffatomen hin. Nach Aufarbeitung konnten **28a** und **29a** in Form farbloser Kristalle bzw. eines gelben Feststoffs in Ausbeuten von 79% bzw. 62% isoliert werden.

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **28a** konnten durch langsames Abdampfen einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden, wodurch die Insertion eines Sauerstoffatoms in die Bor–Bor-Einfachbindung bestätigt werden konnte (**Abbildung 64**, links). Die Reaktion war zudem mit einer Insertion des zuvor NHC-stabilisierten Boratoms B1 in das NHC-Gerüst sowie der Übertragung des Wasserstoffatoms H1 auf das Carbenkohlenstoffatom C1 verbunden.



**Abbildung 64** Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von **28a** (links) und **28b** (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, jeweils mit Ausnahme von H1, sowie ausgewählte Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **28a**: B1–O1 1.396(2), B2–O1 1.367(2), B1–C1 1.583(3), B1–N1 1.394(2), B1–O1–B2 127.4(1); **28b**: B1–S1 1.852(2), B2–S1 1.805(2), B1–C1 1.575(3), B1–N1 1.379(2), B1–S1–B2 103.12(8).

Die B–O-Bindungsabstände liegen mit 1.396(2) Å (B1–O1) und 1.367(2) Å (B2–O1) im erwarteten Bereich für B–O-Einfachbindungen und sind vergleichbar mit literaturbekannten Verbindungen mit einer B–O–B-Einheit wie beispielsweise dem Bis(trisyl)oxadiboriran **XXXVIII** von Paetzold ( $\varnothing_{\text{BO}} = 1.356$  Å)<sup>[261]</sup> oder mit  $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2(\mu\text{-O})$  **XXXIX** ( $\varnothing_{\text{BO}} = 1.419$  Å) von Himmel (**Abbildung 65**).<sup>[262]</sup> **28a** besitzt einen deutlich größeren B–O–B-Winkel (127.4(1)°) als **XXXVIII** (72.3(4)°) und **XXXIX** (108.63(12)°), welcher jedoch

vergleichbar mit dem des cyclischen 2-Oxo-1,3-[bis(dimethylaminoboryl)[3]-ferrocenophans **XL** ( $131.8(2)^\circ$ ) von *Nöth* ist.<sup>[263]</sup>

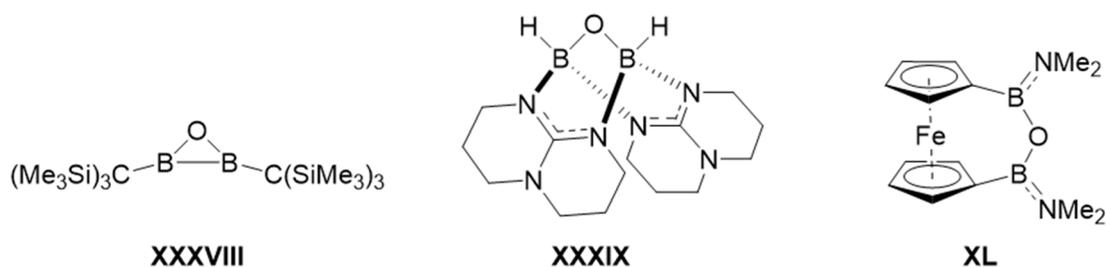


Abbildung 65 Ausgewählte Beispiele von Verbindungen mit B–O–B-Fragment.

Die Umsetzung von **XXIII** mit einem Überschuss an elementarem Schwefel bei  $60^\circ\text{C}$  in Benzol zeigt ein ähnliches Reaktionsverhalten (**Schema 60b**). Mit Hilfe von NMR-spektroskopischen Untersuchungen wird zunächst erneut die Insertion des Chalcogens in die Bor–Bor-Bindung beobachtet. So können die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale bei  $\delta = 58.9$  und  $-18.4$  ppm dem Intermediat **26b** zugeordnet werden. Nach vollständigem Umsatz und Aufarbeitung lässt sich das NHC-Ringerweiterungsprodukt **28b** in Form eines farblosen Feststoffs in 48%iger Ausbeute isolieren. Dieses zeigt  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanzen bei  $\delta = 69.2$  und  $42.0$  ppm, wobei beide im Vergleich zu **28a** zu tieferem Feld verschoben auftreten. Gleichzeitig lässt sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eine neue Resonanz des vormals Bor-gebundenen Wasserstoffatoms bei  $\delta = 4.00$  ppm beobachten, die erneut eine Kopplung in HMBC-Experimenten mit einem  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 60.1$  ppm zeigt, weswegen auf einen analogen Bor-Insertions-/H-Wanderungsprozess geschlossen werden kann.

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **28b** konnten durch langsames Abdampfen einer gesättigten Hexanlösung bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten werden. Diese belegt die erwartete Monochalcogenierung der Bor–Bor-Bindung sowie die NHC-Ringerweiterung und Wasserstoffwanderung (**Abbildung 64**, rechts). Erwartungsgemäß sind die Bor–Schwefel-Bindungen mit  $1.852(2)$  Å (B1–S1) und  $1.805(2)$  Å (B2–S1) um ca.  $0.4$  Å länger als die B–O-Bindungen in **28a**. Alle weiteren Abstände wie B1–C1 (**28b**:  $1.575(3)$  Å; **28a**:  $1.583(3)$  Å) und B1–N1 (**28b**:  $1.379(2)$  Å; **28a**:  $1.394(2)$  Å) sind mit den Werten des Sauerstoff-Insertionsprodukts vergleichbar. Der B1–S1–B2-Winkel ( $103.12(8)^\circ$ ) ist um ca.  $24^\circ$  kleiner als der entsprechende B–O–B-Winkel in **28a**, jedoch signifikant größer als der in  $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2(\mu\text{-S})$  ( $86.07(9)^\circ$ ) (**XLI**, **Abbildung 66**) von *Himmel*<sup>[262]</sup> oder der der bicyclischen Verbindung  $(\text{IDipp})_2\text{B}_2\text{S}_5$  (**XLII**, B–S–B:  $87.9(1)^\circ$ ) von *Braunschweig*. Ein

vergleichbarer B-S-B-Winkel wurde hingegen in einem IMe-stabilisierten 1,2,4-Trithia-3,5-diborolan (**XLIII**,  $102.2(2)^\circ$ ) von *Braunschweig* berichtet.<sup>[256]</sup>

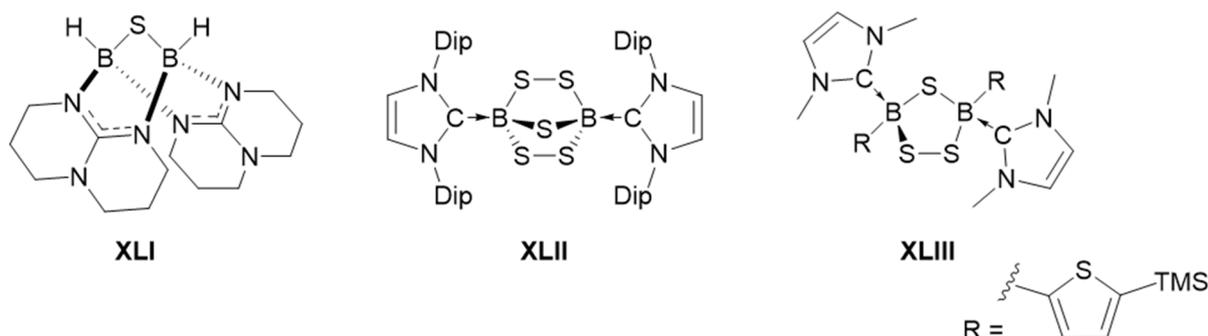


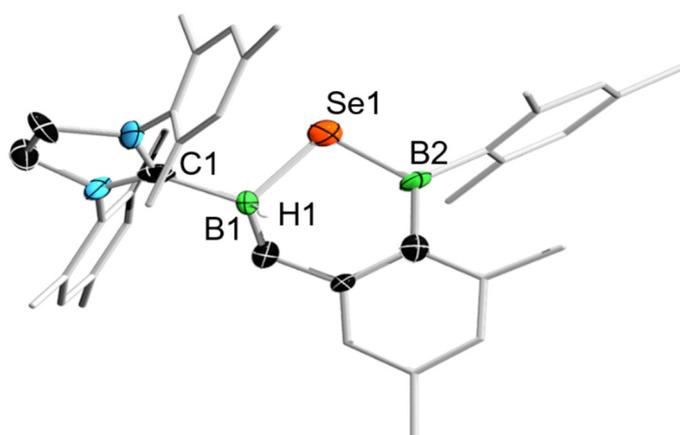
Abbildung 66 Ausgewählte Beispiele von Verbindungen mit B-S-B-Fragment.

Die Reaktion des Anthracenyl-substituierten Diborans(5) **XXIV** mit einem Überschuss an elementarem Schwefel sowie die Umsetzungen beider Diborane(5) **XXIII** und **XXIV** mit einem Überschuss an elementarem Selen liefern hingegen nicht die entsprechenden NHC-Ringerweiterungsprodukte. Stattdessen werden die zuvor beschriebenen Intermediate **27b**, **26c** und **27c** als einzige Produkte beobachtet (**Schema 60a**). Demnach führt die Umsetzung von **XXIV** mit einem Überschuss an elementarem Schwefel bei  $60^\circ\text{C}$  innerhalb von 24 Stunden zur Bildung von **27b**, welches nach Aufarbeitung in Form eines gelben Feststoffs in einer Ausbeute von 36% erhalten wird. Durch die Insertion des Schwefelatoms erfährt das Signal des dreifach koordinierten Boratoms eine Tieffeldverschiebung im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von  $\delta = 55.8$  ppm (**XXIV**) nach  $\delta = 69.8$  ppm, während das NHC-stabilisierte Boratom bei signifikant höherem Feld (**XXIV**:  $\delta = 1.5$  ppm; **27b**:  $\delta = -16.0$  ppm) aufgefunden wird. Gleichzeitig lässt sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eine breite Resonanz für das Bor-gebundene Wasserstoffatom bei  $\delta = 3.72$  ppm detektieren, welche im Vergleich zum Edukt (**XXIV**:  $\delta = 2.33$  ppm) tieffeldverschoben vorliegt. Durch selektive Entkopplung der  $^{11}\text{B}$ -Resonanz bei  $\delta = -16.0$  ppm verschärft sich dieses Signal deutlich, was auf das Fehlen einer B-H-B-Wechselwirkung in Lösung hindeutet.

Im Falle der reduktiven Insertion eines Selenatoms in **XXIII** kann **26c** nach fünf Tagen bei  $60^\circ\text{C}$  in Benzol in Form eines farblosen Feststoffs in einer Ausbeute von 77% isoliert werden. Eine vollständige Umsetzung von **XXIV** mit elementarem Selen gelingt nach drei Tagen bei  $100^\circ\text{C}$ , wobei **27c** als gelber Feststoff in 58%iger Ausbeute erhalten wird. Beide Produkte zeigen vergleichbare NMR-spektroskopische Parameter wie der zuvor beschriebene sechsgliedrige Heterocyclus **27b** (**26c**:  $\delta(^{11}\text{B}) = 73.7, -19.6$  ppm,  $\delta(^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}) = 2.61$

(B–H) ppm; **27c**:  $\delta(^{11}\text{B}) = 76.4, -18.6$  ppm,  $\delta(^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}) = 3.85$  (B–H) ppm). Darüber hinaus konnte für **26c** die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanz des Carbenkohlenstoffatoms bei  $\delta = 193.6$  ppm sowie das  $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal des Selenatoms bei  $\delta = 178.5$  ppm detektiert werden. Die chemische Verschiebung der  $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanz zeigt hierbei eine gute Übereinstimmung mit Werten bereits literaturbekannter, einfach-selenierter Bor–Bor-Bindungen.<sup>[264]</sup>

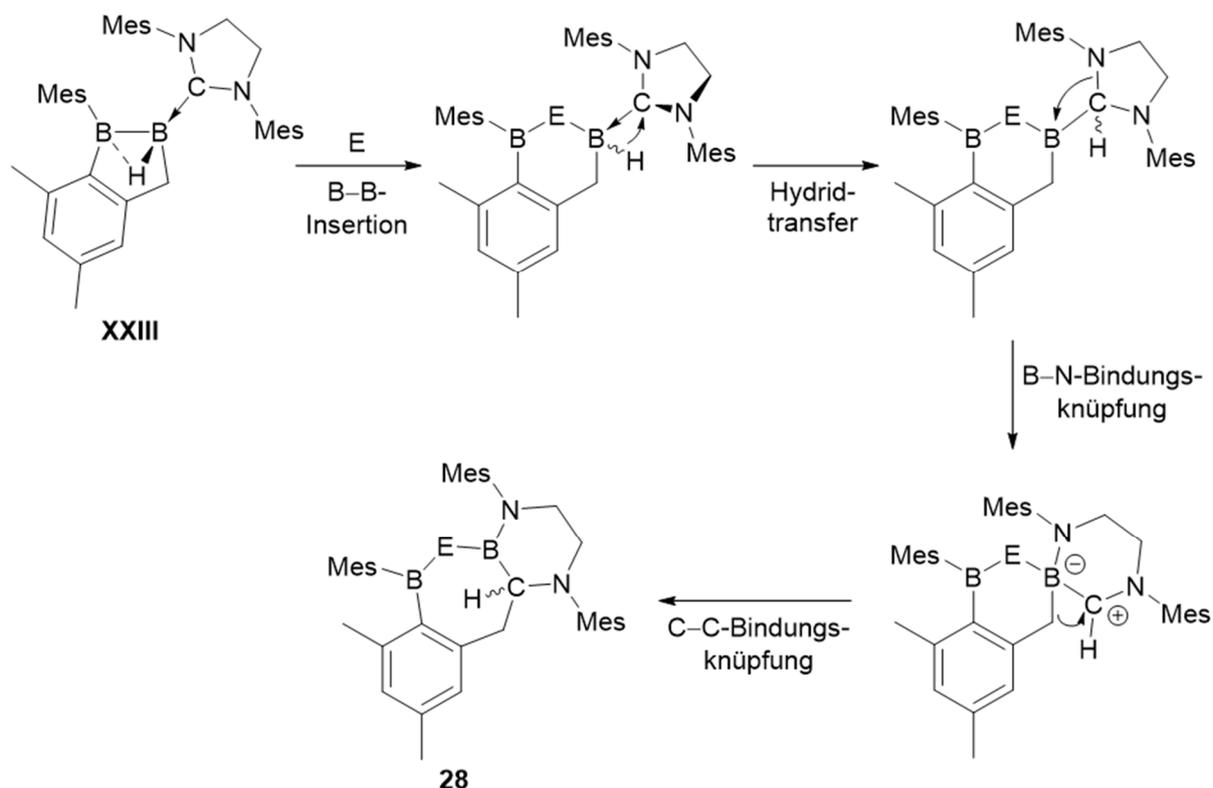
Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Hexanlösung von **26c** bei  $-30$  °C konnten geeignete Kristalle für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Festkörperstruktur belegt die Insertion des Selenatoms in die Bor–Bor-Bindung sowie die Gegenwart eines intakten NHC-Fragments. Die Qualität der erhaltenen Festkörperstrukturdaten reicht allerdings nicht aus, um Bindungslängen und –winkel zu diskutieren (**Abbildung 67**).



**Abbildung 67** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **26c**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, mit Ausnahme von H1, sowie ausgewählte Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Die Qualität der erhaltenen Festkörperstrukturdaten ist für eine Diskussion der Bindungslängen und –winkel nicht ausreichend.

Die Tatsache, dass Selen keine weitere NHC-Ringerweiterung zulässt, ist vermutlich dem stärkeren induktiven Effekt der leichteren Chalcogene zuzuschreiben. Dieser führt zu einem Elektronenmangel sowie zur Destabilisierung des vierfach koordinierten Boratoms, was schließlich durch die Bildung einer kovalenten B–N-Bindung kompensiert wird und zur Bildung der beschriebenen sechsgliedrigen Heterocyclen führt.

Basierend auf diesen experimentellen Befunden und den Ergebnissen vorangegangener Studien von *Radius* und *Marder*<sup>[115-117, 265, 266]</sup> sowie von *Brown*<sup>[267]</sup> wird in **Schema 61** ein möglicher Reaktionsmechanismus für die Bildung von **28** vorgeschlagen. Demnach schließt sich der reduktiven Insertion des Chalcogens in die Bor–Bor-Bindung eine 1,2-Hydridwanderung vom Bor- auf das Carbenkohlenstoffatom an, gefolgt von einer B–N-Bindungsknüpfung. Die resultierende, zwitterionische Spezies lagert schließlich durch Ausbildung einer C–C-Bindung zwischen dem vorherigen Carbenkohlenstoffatom und dem Kohlenstoffatom der CH<sub>2</sub>-Einheit zu den siebengliedrigen Heterocyclen **28** um.

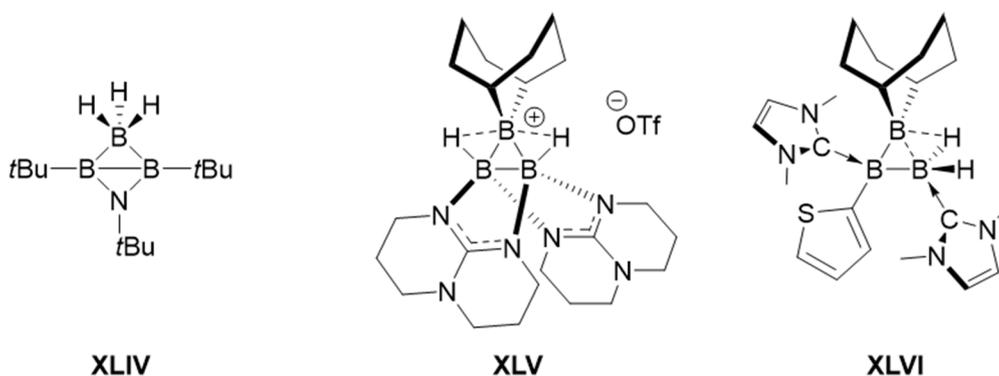


**Schema 61** Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus der NHC-Ringerweiterung nach reduktiver Insertion von Chalcogenen (*E* = O, S) am Beispiel von **XXIII**.

Die in diesem Kapitel vorgestellte Reaktivität der NHC-stabilisierten Diborane(5) **XXIII** und **XXIV** als Zweielektronen-Reduktionsmittel gegenüber Chalcogenen lässt erneut einen Vergleich zu Bor–Bor-Mehrfachbindungssystemen zu und untermauert den postulierten Pseudodiboren-artigen Charakter.

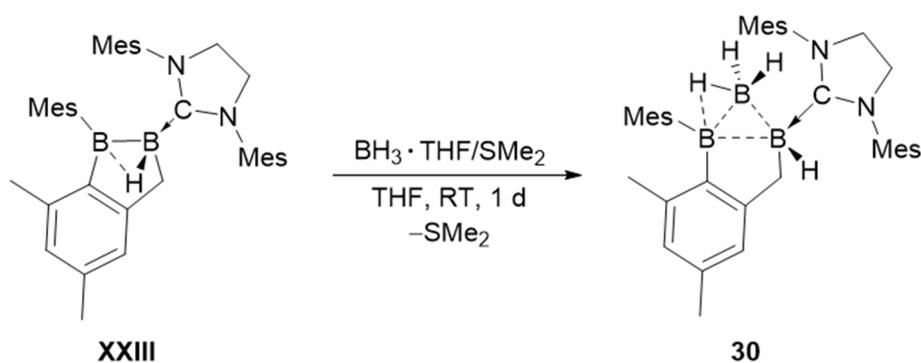
## 2.4 Darstellung eines cyclischen Triborans

Cyclische Triborane sind in der Literatur bereits seit 1990 bekannt. Arbeiten von *Paetzold*, *Boese* und *von Ragué Schleyer* zeigten, dass ein elektronenreiches Diboran, ein Azadiboriridin, als Lewis-Base an Lewis-acides  $\text{BH}_3$  koordinieren kann (**XLIV**, **Abbildung 68**).<sup>[268]</sup> Das so gebildete Triboran weist drei nahezu identische Bor–Bor-Bindungen (1.770(2), 1.752(2), 1.785(2) Å) auf. Im Jahr 2011 zeigte *Himmel*, dass die Umsetzung eines Wasserstoff-tragenden und zweifach Basen-stabilisierten Diborans(6)  $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$  mit *N*-Borabicyclo[3.3.1]nonan-9-yl-trifluoromethansulfonat zur Bildung eines kationischen Triborans führt (**XLV**, **Abbildung 68**).<sup>[269]</sup> Das sich durch zwei asymmetrische B–H···B-Brücken auszeichnet, welche das Boreniumion zusätzlich stabilisieren. Interessanterweise sind die Bor–Bor-Bindungslängen innerhalb dieses kationischen Vertreters mit 1.849(5), 1.819(5) und 1.784(5) Å teilweise deutlich länger als in dem neutralen Triboran **XLIV** von *Paetzold* und Mitarbeitern. Gleichzeitig wird die Analogie zu  $\text{B}_3\text{H}_6^+$  gezogen, welches isoelektronisch zu der kleinsten aromatischen organischen Verbindung ist ( $\text{C}_3\text{H}_3^+$ ). Basierend auf quantenchemischen Rechnungen wird die Bindungssituation innerhalb des dreigliedrigen Rings als  $3c\text{-}2e^-$ -Bindung beschrieben. Auf gänzlich anderem Wege konnte *Braunschweig* im Jahr 2014 ein ähnliches Strukturmotiv erhalten (**XLVI**, **Abbildung 68**).<sup>[270]</sup> Die Umsetzung eines Thienyl-substituierten Diborens mit 9-BBN lieferte hierbei unter Spaltung einer B–C-Bindung einen nicht-klassischen *arachno*- $\text{B}_3$ -Cluster, welcher ebenfalls als zweifach Basen-stabilisiertes  $\text{B}_3\text{H}_5$ -Analogon beschrieben werden kann. Zwei der Bor–Bor-Bindungen liegen mit 1.795(3) und 1.730(2) Å im erwarteten Bereich für Einfachbindungen, während die dritte Bindung mit 1.917(3) Å im Bereich nicht-klassischer, Wasserstoff-verbrückter B–B-Bindungen liegt.



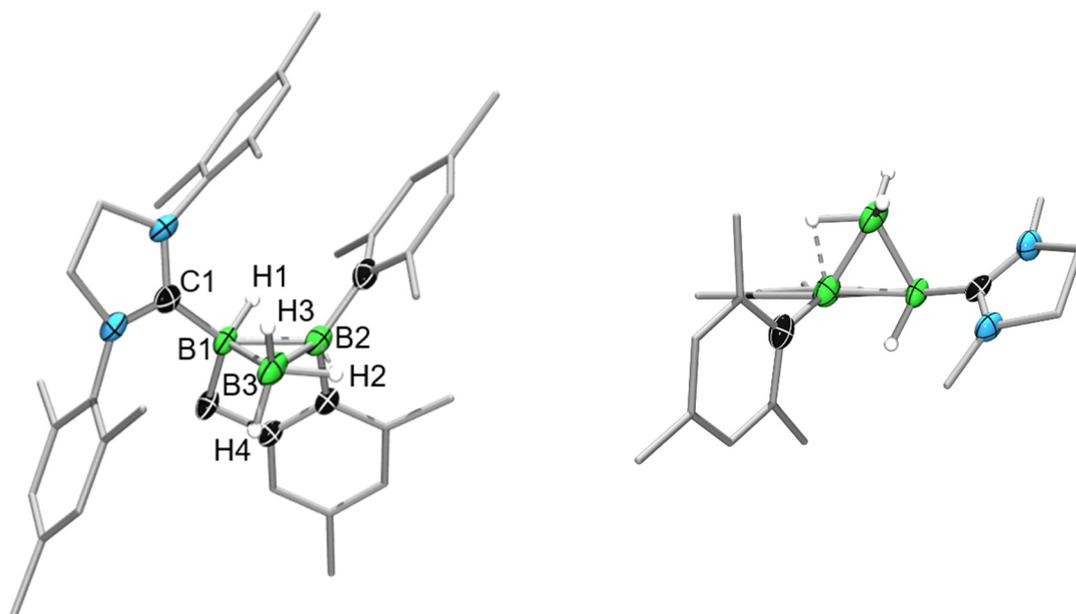
**Abbildung 68** Ausgewählte Beispiele cyclischer Triborane.

In Anlehnung an die von *Paetzold* und Mitarbeitern beschriebene Synthese von **XLIV** wurde Diboran(5) **XXIII** bei 0 °C in THF mit einem Überschuss an  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  versetzt, wobei nach Erwärmen auf Raumtemperatur eine Farbänderung der Reaktionslösung von schwach gelb nach farblos beobachtet wurde. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **30** in Form eines farblosen Feststoffs in einer Ausbeute von 51% isoliert (**Schema 62**). Analog reagiert **XXIII** mit  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$  zu **30**. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von **30** zeigt die erwarteten drei Resonanzen eines Triborans bei  $\delta = 18.2, -15.6$  und  $-30.2$  ppm.



**Schema 62** Darstellung des cyclischen Triborans **30** durch Umsetzung von **XXIII** mit  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}/\text{SMe}_2$ .

Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Benzollösung konnten geeignete Einkristalle von **30** für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (**Abbildung 69**). Die Konstitution im Festkörper zeigt die erfolgreiche Koordination des Borans an die Bor–Bor-Bindung von **XXIII**. Im Vergleich zu den literaturbekannten cyclischen Triboranen **XLIV**–**XLVI** besitzt **30** drei, für Einfachbindungen sehr lange, Bor–Bor-Bindungen. Die Koordination des Borans führt hierbei zu einer deutlichen Aufweitung der B–B-Bindung von 1.670(3) Å in **XXIII** auf 1.891(7) Å (B1–B2) in **30**. Die neugeknüpften Bor–Bor-Bindungen liegen mit 1.844(6) Å (B1–B3) und 1.807(7) Å (B2–B3) in einem ähnlichen Bereich wie innerhalb des kationischen Triborans **XLV**.

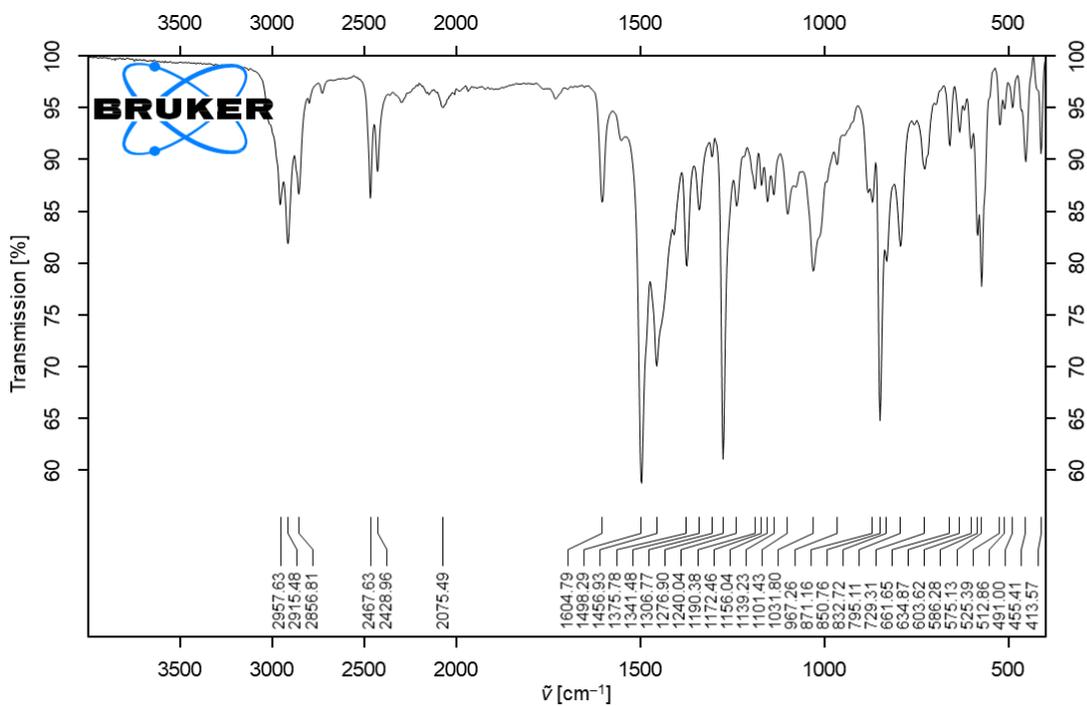


**Abbildung 69 links:** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **30**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ausgewählte Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Die Bor-gebundenen Wasserstoffatome konnten durch die entsprechende Restelektronendichte lokalisiert werden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.597(5), B1–B2 1.891(7), B1–B3 1.844(6), B2–B3 1.807(7), B1–H1 1.18(4), B2–H1 1.70(4), B3–H2 1.27(4), B2–H2 1.48(4), B2–B1–B3 57.8(2), B1–B3–B2 62.4(2), B1–B2–B3 59.8(2); **rechts:** Aufsicht der Festkörperstruktur von **30**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Mesitylsubstituenten des NHCs, sowie ausgewählte Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht abgebildet.

Bei Verbindung **XLVI** (**Abbildung 68**) handelt es sich bei dem längsten Bor–Bor-Abstand um eine nicht-klassische  $3c-2e^-$ -Bindung innerhalb der B–H–B-Einheit. Die beiden anderen Bindungen entsprechen klassischen  $2c-2e^-$ -Bindungen zwischen zwei Boratomen. Die Festkörperstruktur von **30** zeigt ebenfalls die verbrückende Position eines Wasserstoffatoms (H2) zwischen B2 und B3. Interessanterweise stellt diese mit 1.807(7) Å die kürzeste der drei Bor–Bor-Bindungen dar. **Abbildung 69 (rechts)** zeigt die Aufsicht auf das Triboranfragment und veranschaulicht die verbrückende Position von H2. Trotz der Koordination von  $BH_3$  weist das NHC-stabilisierte Boratom B1 wie in **XXIII** bereits beobachtet, eine trigonal-planare Anordnung auf. Die Bindungssituation innerhalb des dreigliedrigen Rings lässt sich in diesem Lewis-Basen-stabilisierten  $B_3H_7$ -Analogon wohl am besten mit einer  $3c-2e^-$ -Bindung beschreiben.

Eine IR-spektroskopische Untersuchung von **30** offenbarte im Vergleich zu **XXIII** zwei zusätzliche, intensive Absorptionen bei  $\tilde{\nu} = 2468$  und  $2429\text{ cm}^{-1}$ , welche terminalen

B–H-Valenzschwingungen zugeordnet werden können (**Abbildung 70**). Den B-H-B-Brücken konnten keine weiteren Banden eindeutig zugeordnet werden (vgl. **XLV**:  $\tilde{\nu} = 1610 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[269]</sup>



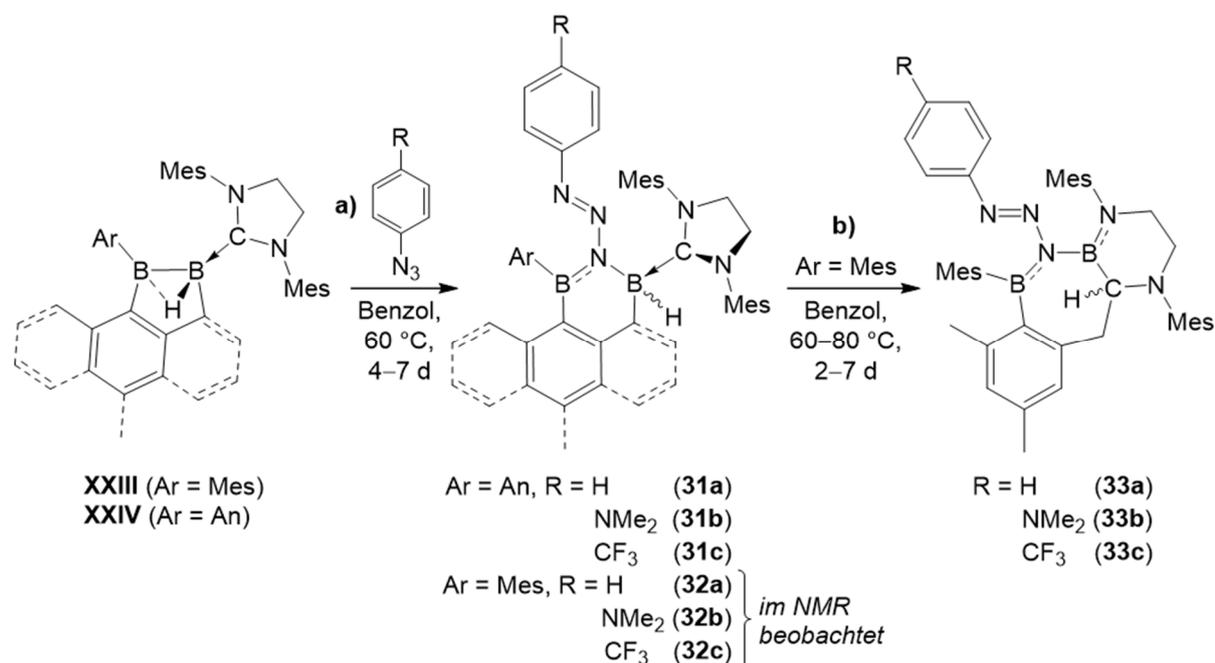
**Abbildung 70** Festkörper-IR-Spektrum von **30**.

Durch Koordination des Lewis-aciden  $\text{BH}_3$  konnte der Bor–Bor-Bindung des Diborans(**5**) **XXIII** somit experimentell ein nukleophiler Charakter zugewiesen werden.

## 2.5 Darstellung bisborylierter Triazene

Die in Kapitel III.1.5 vorgestellten Umsetzungen stellen die ersten kontrollierbaren Reaktionen von Diaryldihalogenidboranen(4) gegenüber Aziden dar. Trotz der mittlerweile intensiven Untersuchungen zu niedervalenten Borverbindungen wurden bislang keine Reaktionen von Bor–Bor-Mehrfachbindungen mit Aziden berichtet. Einzig *Alexander Hermann* konnte im Rahmen seiner Dissertation zeigen, dass die Umsetzung eines Divinyldiborens mit arylischen Aziden zur Ausbildung von Tetrazaborolen führt.<sup>[271]</sup> Um möglicherweise Aufschlüsse über die Reaktivität niedervalenter Borverbindungen gegenüber Aziden zu geben, wurde die Reaktivität der Pseudodiborene **XXIII** und **XXIV** gegenüber arylischen Aziden untersucht. Zur zusätzlichen Untersuchung des elektronischen Einflusses des  $\alpha$ -Stickstoff-gebundenen Aromaten auf die Reaktion wurden Phenylazid,  $p$ -NMe<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub> und  $p$ -CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub> eingesetzt.

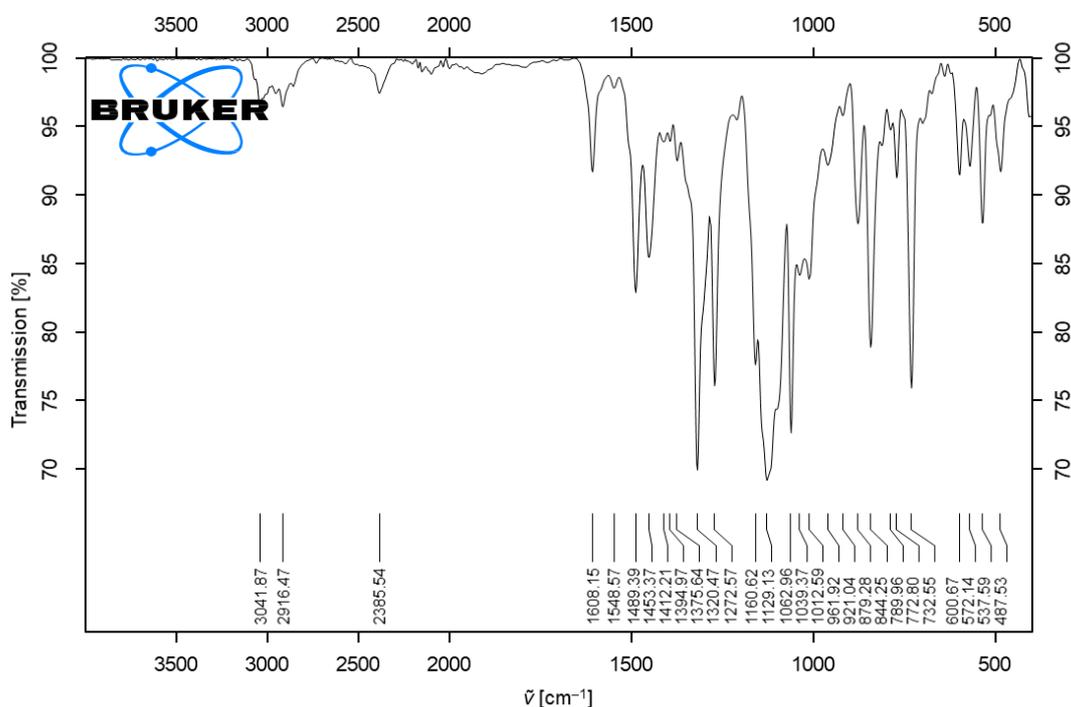
Erhitzen von Benzollösungen des Diborans(5) **XXIV** mit jeweils einem Überschuss (2.2 Äq.) an PhN<sub>3</sub>,  $p$ -NMe<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub> oder  $p$ -CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub> auf 60 °C für vier bis sieben Tage führt laut NMR-Spektroskopie zur Bildung der bisborylierten Triazene **31a** (R = H), **31b** (R = NMe<sub>2</sub>) und **31c** (R = CF<sub>3</sub>), welche nach Aufarbeitung in Form orangefarbener Feststoffe in Ausbeuten von 54–65% erhalten wurden (**Schema 63a**).



**Schema 63** Reaktionen von **XXIII** und **XXIV** mit arylischen Aziden sowie nachfolgende Umwandlungen der bisborylierten Triazene **32a–c** in **33a–c**.

Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren von **31a–c** zeigen jeweils ein Singulett im Bereich vierfach koordinierter, NHC-stabilsierter Boratome bei ca.  $\delta = -12$  ppm sowie eine äußerst breite Resonanz im Bereich  $\text{sp}^2$ -hybridisierter Boratome bei ca.  $\delta = 50$  ppm. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren weisen ein charakteristisches, breites Signal (1 H) eines Bor-gebundenen Wasserstoffatoms bei ca.  $\delta = 4.4$  ppm auf, welches durch selektive Entkopplung der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanz bei  $\delta = -12$  ppm eine deutliche Verschärfung erfährt. Breite  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Resonanzen der Carbenkohlenstoffatome bei ca.  $\delta = 190$  ppm belegen zudem die Gegenwart intakter NHC-Fragmente. Im Falle von **31c** wird im  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zusätzlich ein Signal bei  $\delta = -61.7$  ppm detektiert.

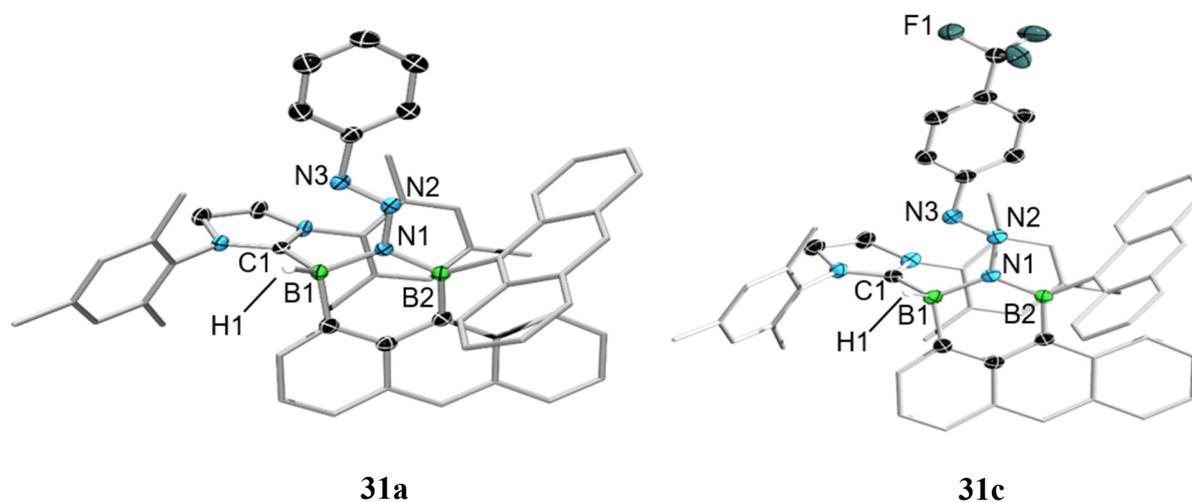
Die Gegenwart einer B–H-Einheit konnte zudem in allen Fällen durch IR-spektroskopische Untersuchungen bestätigt werden, wobei Schwingungsbanden im typischen Bereich terminaler B–H-Funktionen bei ca.  $\tilde{\nu} = 2370\text{ cm}^{-1}$  detektiert wurden. Eine exakte Zuordnung der N–N-Schwingungen ist nicht möglich. **Abbildung 71** zeigt exemplarisch das Festkörper-IR-Spektrum von **31c** mit einer Schwingungsbande der B–H-Einheit bei  $\tilde{\nu} = 2385\text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung 71** Festkörper-IR-Spektrum von **31c**.

Durch langsames Abkühlen der Reaktionsmischungen von  $60\text{ }^\circ\text{C}$  auf Raumtemperatur konnten von **31a** und **31c** geeignete Einkristalle für Röntgenstrukturanalysen erhalten werden (**Abbildung 72**). Beide Festkörperstrukturen zeigen die Insertion des  $\gamma$ -Stickstoffatoms eines

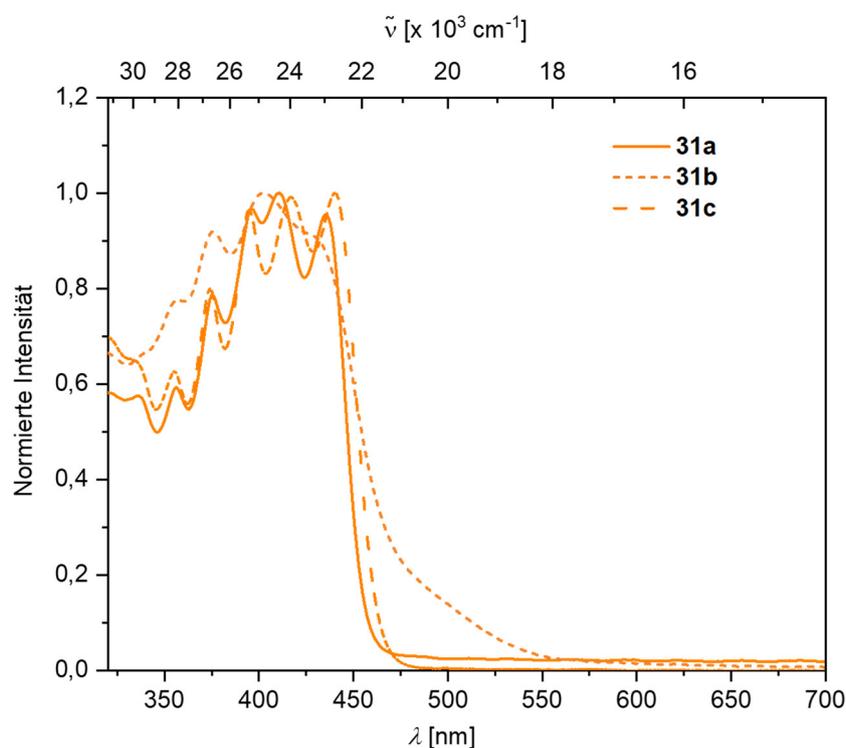
Azids in die Bor–Bor-Bindung an, wodurch 1,2,6-Azadiborinin-Ringstrukturen erhalten werden, welche [1,9-*cd*]-artig an das Anthracenrückgrat gebunden sind.



**Abbildung 72** Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von **31a** (links) und **31c** (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, jeweils mit Ausnahme von H1, sowie ausgewählte Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Die Bor-gebundenen Wasserstoffatome konnten durch die entsprechende Restelektronendichte lokalisiert werden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: **31a**: B1–N1 1.557(3), B2–N1 1.414(3), B1–C1 1.645(3), B1–H1 1.13(2), N1–N2 1.380(3), N2–N3 1.257(2), B1–N1–B2 123.0(2), N1–N2–N3 114.4(2),  $\Sigma(\angle B2) = 358.8(2)$ , B1–N1–N2–N3  $-15.7(2)$ , B2–N1–N2–N3 178.1(2); **31c**: B1–N1 1.555(3), B2–N1 1.435(2), B1–C1 1.664(3), B1–H1 1.10(2), N1–N2 1.371(3), N2–N3 1.268(2), B1–N1–B2 124.6(2), N1–N2–N3 115.1(2),  $\Sigma(\angle B2) = 359.4(2)$ , B1–N1–N2–N3  $-13.7(3)$ , B2–N1–N2–N3 178.6(2).

Da beide Festkörperstrukturen sehr ähnliche strukturelle Parameter aufweisen, beschränkt sich die Diskussion auf **31a**. Während B2  $sp^2$ -hybridisiert vorliegt ( $\Sigma(\angle B2) = 358.8(2)^\circ$ ) und eine partielle Doppelbindung zu N1 aufweist (B2–N1 1.414(3) Å), zeigt B1  $sp^3$ -Hybridisierung sowie eine B1–N1-Einfachbindung (1.557(3) Å). Gleichzeitig ist die Bor–Carben-Bindung mit 1.645(3) Å im Vergleich zum Edukt **XXIV** (1.562(3) Å) deutlich aufgeweitet. Innerhalb des Triazenfragments lässt sich eine lokalisierte Doppel- (N2–N3 1.257(2) Å) und eine Einfachbindung (N1–N2 1.379(3) Å) erkennen, was in Einklang mit Produkten vergleichbarer  $\gamma$ -Insertionen von Aziden steht.<sup>[212, 215]</sup> Darüber hinaus ist die Azideinheit nahezu coplanar zu B1 und B2 angeordnet, mit Torsionswinkeln von  $-15.7(2)^\circ$  (B1–N1–N2–N3) und  $178.1(2)^\circ$  (B2–N1–N2–N3). Beide Festkörperstrukturen offenbaren zudem eine *cis*-Konfiguration der B1–N1–N2–N3-Einheit sowie eine annähernd orthogonale Orientierung des NHCs (N<sub>2</sub>C<sub>3</sub>) zu der N<sub>3</sub>B<sub>2</sub>-Ebene des Bisborylazids ((N<sub>3</sub>B<sub>2</sub>) $\angle$ (N<sub>2</sub>C<sub>3</sub>) 80.5°).

UV/Vis-spektroskopische Messungen der Verbindungen **31a–c** in Benzol zeigen lediglich Absorptionen des Anthracenylsubstituenten (**Abbildung 73**).

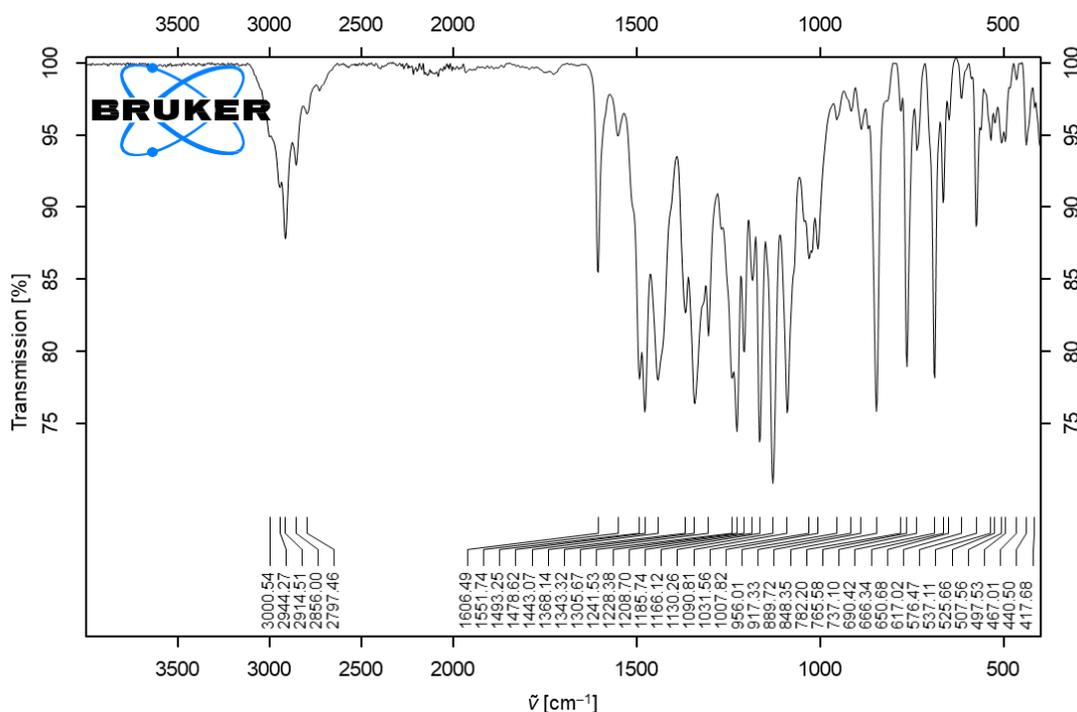


**Abbildung 73** UV/Vis-Absorptionsspektren von **31a–c** in Benzol.

Werden  $C_6D_6$ -Lösungen von **XXIII** mit jeweils 1.2 Äquivalenten der Arylazide auf  $60\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt, so lassen sich neben Farbänderungen von farblos nach gelb, neue  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanzen bei ca.  $\delta = -15\text{ ppm}$  beobachten. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren der Reaktionsmischungen zeigen zudem jeweils ein äußerst breites Signal, welches sich von ca.  $\delta = 60$  bis  $35\text{ ppm}$  erstreckt.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie deutet ferner auf das Vorhandensein von zwei Produkten hin. Durch selektive Entkopplung der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanz bei  $\delta = -15\text{ ppm}$  werden in den  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren  $BH$ -Resonanzen bei ca.  $\delta = 3.2\text{ ppm}$  detektiert, was in Kombination mit dem hochfeldverschobenen  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal die Bildung von **32a–c** als eine der Spezies andeutet. Der  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch ermittelte Signalsatz der zweiten Produkte (**33a–c**) offenbart eine breite  $CH$ -Resonanz bei ca.  $\delta = 4.4\text{ ppm}$ , welches eine Wanderung des Bor-gebundenen Wasserstoffatoms zu dem benachbarten Carbenkohlenstoffatom vermuten lässt. Durch weiteres Heizen auf  $80\text{ }^\circ\text{C}$  für mehrere Tage wurde NMR-spektroskopisch eine vollständige Umwandlung von **32a–c** zu **33a–c** beobachtet (**Schema 63b**). Nach Aufarbeitung lassen sich die Verbindungen **33a–c** in Form farbloser

Kristalle in Ausbeuten von 39–53% isolieren. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren der Verbindungen weisen jeweils zwei breite Resonanzen im Bereich dreifach koordinierter Boratome bei ca.  $\delta = 51$  und  $40$  ppm auf. Für alle drei Spezies offenbaren die charakteristischen, breiten Multipletts bei ca.  $\delta = 4.4$  ppm der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren Kopplungen zu einer benzyllischen  $\text{CH}_2$ -Resonanz bei ca.  $\delta = 3.3$  ppm sowie in HSQC-Experimenten zu einer  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanz bei ca.  $\delta = 58$  ppm. Dies lässt erneut auf eine Migration sowohl des Bor-gebundenen Wasserstoffatoms als auch der Benzylgruppe zum Carbenkohlenstoffatom schließen. Zudem zeichnen sich alle Protonen der  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Gruppen durch chemische Inäquivalenz aus, was die These einer NHC-Ringerweiterungsreaktion zusätzlich stützt.

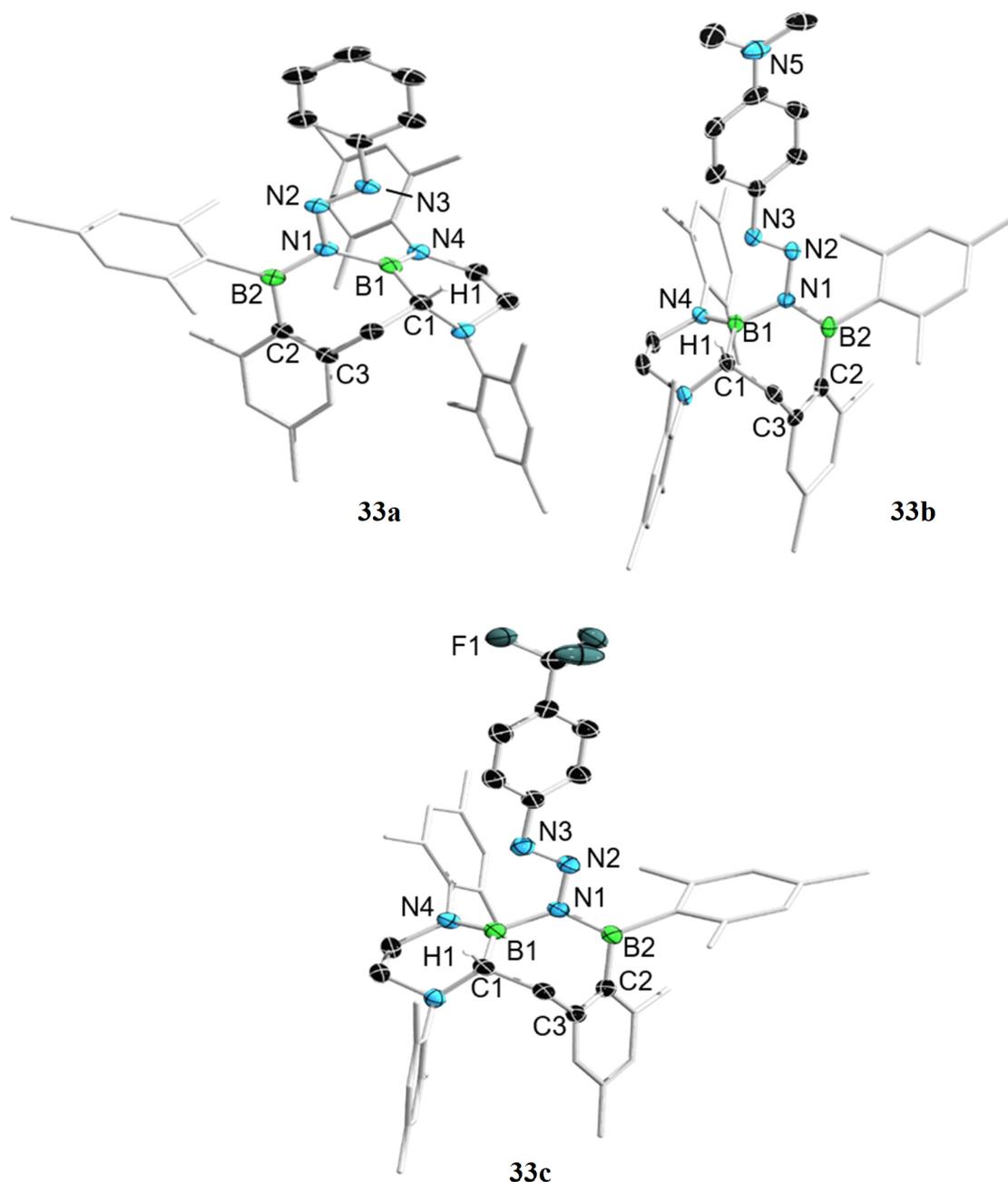
Dementsprechend werden in den IR-Spektren von **33a–c** auch keine Banden im Bereich terminaler B–H-Einheiten beobachtet. **Abbildung 74** zeigt exemplarisch das Festkörper-IR-Spektrum von **33a**.



**Abbildung 74** Festkörper-IR-Spektrum von **33a**.

Durch Einengen von Benzollösungen unter vermindertem Druck (**33a**, **33c**) bzw. durch langsames Abdampfen einer gesättigten Benzol/Hexan-Lösung (**33b**) bei Raumtemperatur konnten für Röntgenstrukturanalysen geeignete Einkristalle erhalten werden (**Abbildung 75**). Die Festkörperstrukturen von **33a–c** belegen sowohl die erfolgreiche  $\gamma$ -Insertion des jeweiligen

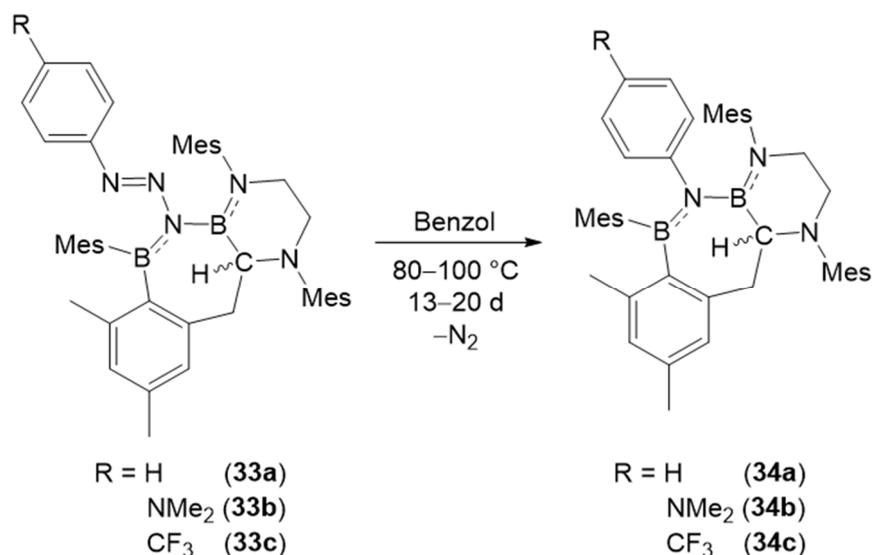
Azids in die Bor–Bor-Bindung, als auch die vermutete Ringerweiterung des NHCs durch Insertion von B1 in eine N–C-Bindung.



**Abbildung 75** Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von **33a–c**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, jeweils mit Ausnahme von H1, sowie ausgewählte Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **33a**: B1–N1 1.514(3), B2–N1 1.424(3), B1–N4 1.391(3), N1–N2 1.389(2), N2–N3 1.254(2), B1–C1 1.583(3), B1–N1–B2 123.1(2), N1–N2–N3 111.9(1); **33b**: B1–N1 1.505(3), B2–N1 1.415(2), B1–N4 1.388(3), N1–N2 1.387(2), N2–N3 1.254(2), B1–C1 1.570(3), B1–N1–B2 123.8(2), N1–N2–N3 110.5(2); **33c**: B1–N1 1.514(3), B2–N1 1.433(2), B1–N4 1.386(3), N1–N2 1.378(2), N2–N3 1.253(2), B1–C1 1.577(2), B1–N1–B2 122.0(2), N1–N2–N3 112.6(2).

Die erhaltenen zweifach kantenverknüpften Heterocyclen beinhalten einen zentralen 3,4-Dihydro-1,2,7-azadiborepin-Ring in Bootkonformation sowie ein Chiralitätszentrum an C1. Neben der Kantenverknüpfung mit einem Benzolring über C2 und C3 lässt sich eine weitere zu einem 1,4,2-Diazaborinanring in Halbsesselkonformation über B1 und C1 erkennen. Bezüglich der Bindungsparameter lässt sich im Vergleich zu **31a** und **31c** lediglich eine leichte Verkürzung der B1–N1-Bindung (z. B. **33a**: 1.514(3) Å), bedingt durch die Änderung der Hybridisierung von B1 von  $sp^3$  auf  $sp^2$ , erkennen. Da alle weiteren Bindungslängen und -winkel annähernd identisch zu jenen in **31a** und **31c** erscheinen, wird auf eine eingehende Diskussion verzichtet.

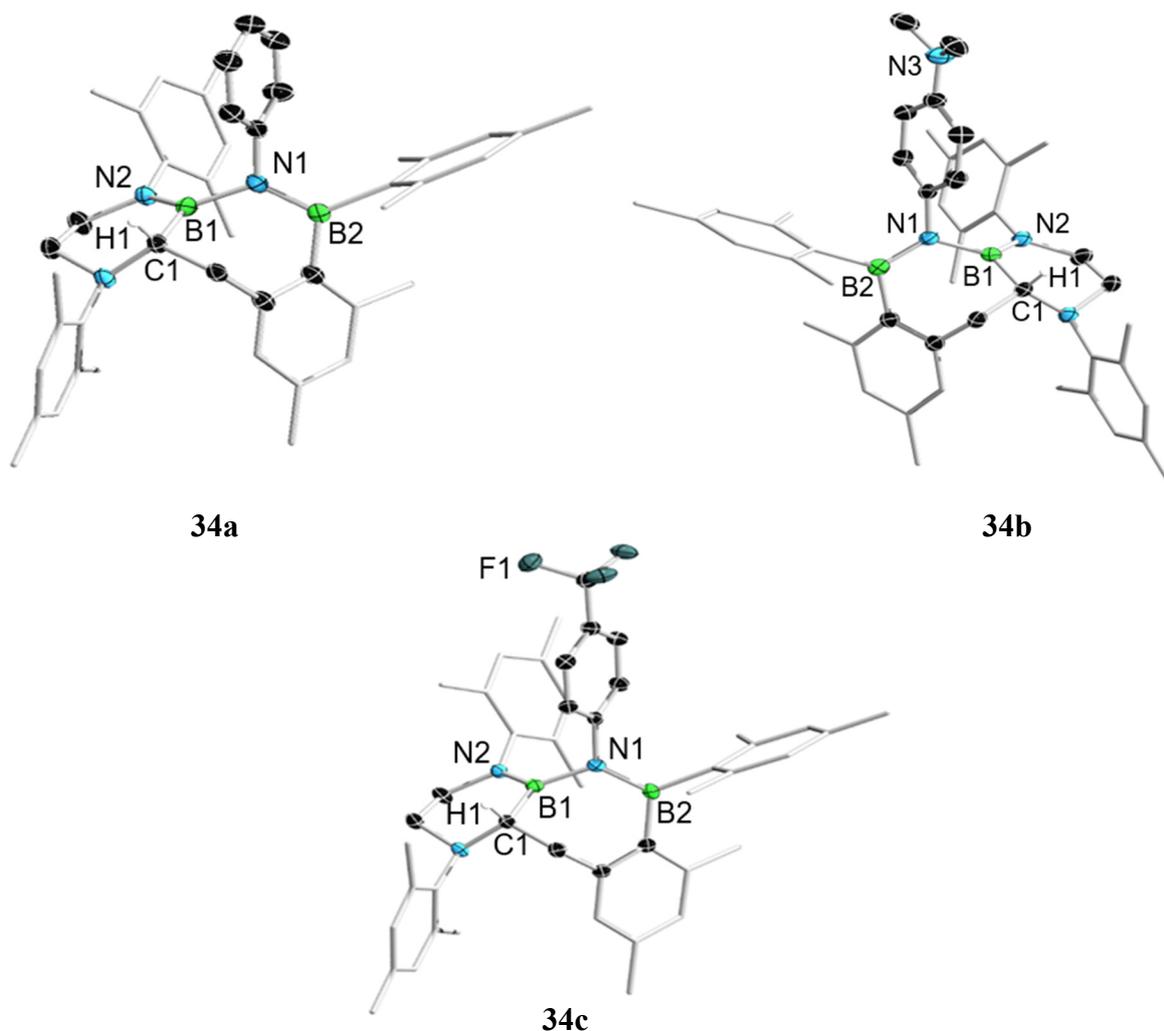
Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der isolierten Verbindungen **33a–c** zeigen weiterhin geringe Spuren einer weiteren Spezies (**34a–c**), deren Anteil  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Studien zufolge über mehrere Tage bei Raumtemperatur langsam zunimmt. Thermische Behandlung (80–100 °C) für 13–20 Tage resultiert in allen drei Fällen in der quantitativen und selektiven Umwandlung in **34a–c** (Schema 64), deren charakteristische  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen B–CH-Signale bei ca.  $\delta = 4.2$  ppm im Vergleich zu **33a–c** (ca.  $\delta = 4.4$  ppm) zu etwas höherem Feld verschoben auftreten. Nach Aufarbeitung können **34a–c** in Form farbloser bis schwach gelber Feststoffe in Ausbeuten von 74–97% isoliert werden.



Schema 64 Darstellung von **34a–c** durch thermische Behandlung von **33a–c**.

Durch langsames Abdampfen gesättigter Hexanlösungen konnten für Röntgenstrukturanalysen geeignete Einkristalle von **34a–c** erhalten werden (Abbildung 76). Die ermittelten

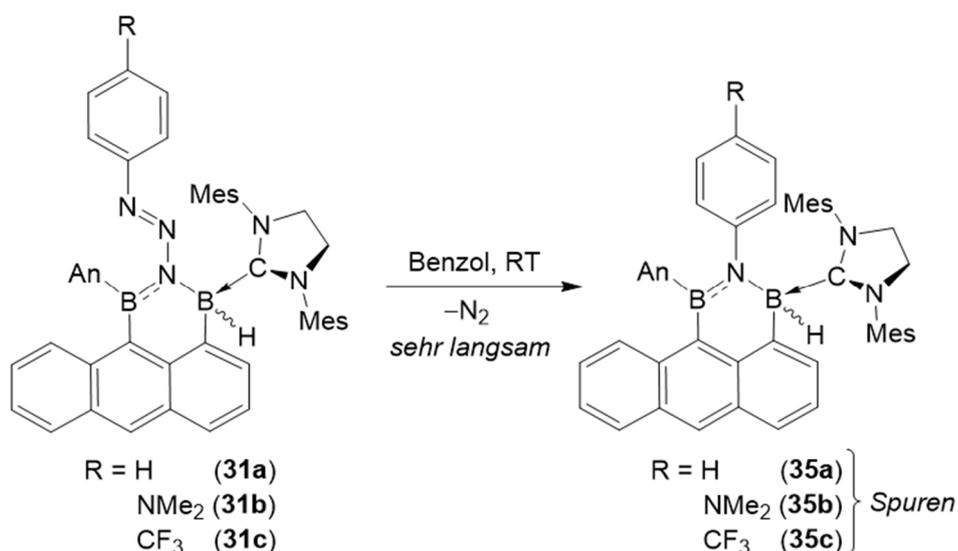
Festkörperstrukturen bestätigen die erwartete Eliminierung von Distickstoff und zeigen die Insertion eines Nitrenfragments in die Bor–Bor-Bindung. Aufgrund der nahezu identischen Bindungslängen und -winkel in **34a–c** im Vergleich zu **31a**, **31c** und **33a–c** wird auf eine Diskussion verzichtet.



**Abbildung 76** Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von **34a–c**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, jeweils mit Ausnahme von H1, sowie ausgewählte Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **34a**: B1–N1 1.495(2), B2–N1 1.418(2), B1–N2 1.395(2), B1–C1 1.583(2), B1–N1–B2 122.4(1); **34b**: B1–N1 1.496(2), B2–N1 1.408(2), B1–N2 1.397(2), B1–C1 1.595(2), B1–N1–B2 121.8(1); **34c**: B1–N1 1.500(2), B2–N1 1.423(2), B1–N2 1.394(2), B1–C1 1.585(2), B1–N1–B2 122.8(1).

Auch **31a–c** sind in Lösung nicht unbegrenzt stabil, wobei für **31b** und **31c** nach 13 Tagen bei Raumtemperatur durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie jeweils die langsame Bildung der neuen Spezies **35b** (zu ca. 50%) und **35c** (zu ca. 30%) beobachtet werden kann (**Schema 65**). Diese

zeigen charakteristische *BH*-Resonanzen bei  $\delta = 3.90$  ppm (**35b**) bzw. 3.65 ppm (**35c**), welche im Vergleich zu den Edukten leichte Hochfeldverschiebungen aufweisen. Verbindung **31a** erscheint mit einer 10%igen Umwandlung zu **35a** nach fünf Tagen bei Raumtemperatur als etwas stabiler. Da das Heizen der Lösungen mit Zersetzung zu mehreren, nicht identifizierbaren Spezies verbunden war, ist eine Isolierung der Verbindungen **35a–c** nicht gelungen. Durch LIFDI-Massenspektrometrie konnten diese jedoch den entsprechenden  $N_2$ -Eliminierungsprodukten zugeordnet werden.



**Schema 65** Umlagerung von **31a–c** zu **35a–c**.

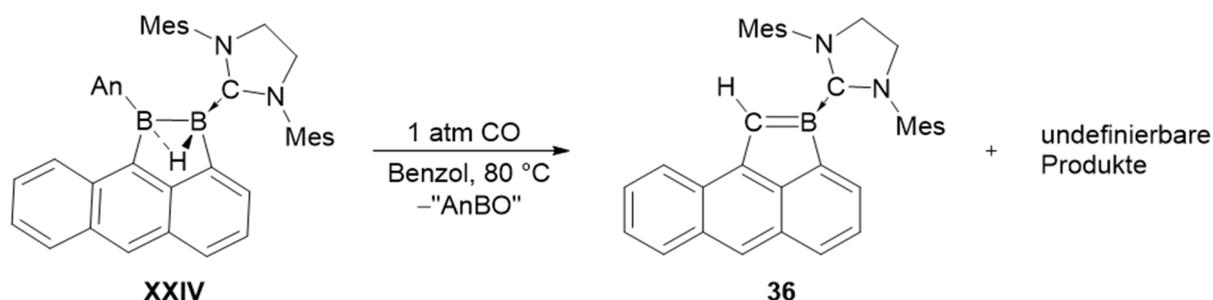
Neben der  $\gamma$ -Stickstoffinsertion organischer Azide in B–C-, B–P- und dativen B–Pt-Bindungen von Borolen,<sup>[212, 215]</sup> FLPs<sup>[204, 206]</sup> bzw. eines Platinborankomplexes,<sup>[272]</sup> konnte durch die Darstellung der bisborylierten Triazene **31a–c** und **33a–c** erstmals die Insertion des  $\gamma$ -Stickstoffatoms in B–B-Bindungen realisiert werden.

## 2.6 Aktivierung kleiner Moleküle

### 2.6.1 Reaktivität gegenüber Kohlenstoffmonoxid

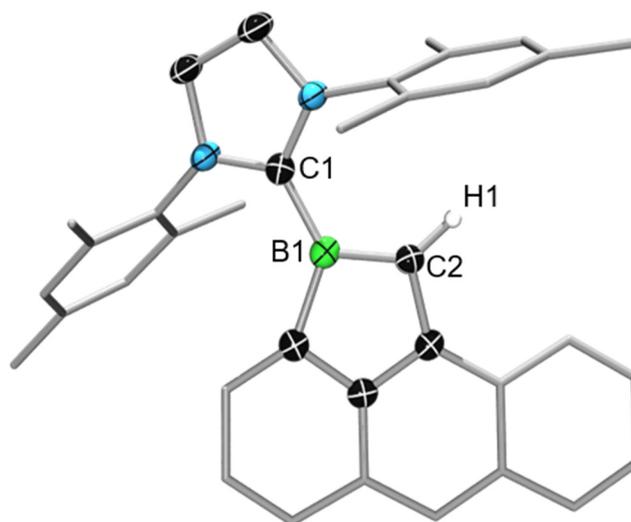
Das Fischer-Tropsch-Verfahren bewirkt die Umwandlung von Kohlenstoffmonoxid und Diwasserstoff zu Kohlenwasserstoffen, welche unter anderem als flüssige Kraftstoffe ihre Anwendung finden.<sup>[273, 274]</sup> Die hierbei angewandte heterogene Katalyse basiert auf Übergangsmetallen und erfordert erhöhte Reaktionstemperaturen sowie den Gebrauch von Synthesegas, einer Mischung aus CO und H<sub>2</sub>. Während die Reaktivität von Übergangsmetallkomplexen gegenüber Kohlenstoffmonoxid bereits ausgiebig untersucht wurde, beschränkt sich jene der p-Block-Elemente aufgrund fehlender  $\pi$ -Rückbindungsanteile auf wenige Beispiele. Als Ausnahmen in der Borchemie seien hierbei Frustrierte Lewis Paare (FLPs)<sup>[275-278]</sup> sowie Lewis-acide Borane<sup>[279-281]</sup> und niedervalente Borverbindungen wie Borylanionen<sup>[282]</sup>, Diborine<sup>[260]</sup> und Borylene<sup>[283-286]</sup> genannt. Arbeiten von *Paetzold*<sup>[287]</sup>, *Siebert*<sup>[288]</sup> und *Yamashita*<sup>[95, 289]</sup> auf dem Gebiet der Diboran-Chemie zeigten zudem vielversprechende Ergebnisse bezüglich der Übergangsmetall-freien Aktivierung von CO. Im Gegensatz dazu stellt das CAAC-stabilisierte Dihydrodiboren das bis dato einzige Beispiel eines Diborens dar, welches mit Kohlenstoffmonoxid reagiert.<sup>[290]</sup>

Das Erhitzen einer Lösung von **XXIV** in Benzol unter einer CO-Atmosphäre auf 80 °C führt innerhalb von 24 Stunden zu einer Farbänderung von rot nach grün (**Schema 66**). Gleichzeitig zeigt das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung neben den Resonanzen des Edukts **XXIV** neue Signale bei  $\delta = 26.9$  und 5.2 ppm. <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie deutet hingegen eine äußerst unselektive Reaktion an. Weitere thermische Behandlung der Reaktionsmischung führt lediglich zur Bildung von Zersetzungsprodukten. Entfernen der CO-Atmosphäre resultiert ebenfalls in der Zersetzung des grünen Produkts, was durch eine direkte Farbänderung nach rot deutlich wird.



**Schema 66** Umsetzung von **XXIV** mit Kohlenstoffmonoxid.

Durch Kristallisation unter einer CO-Atmosphäre konnten während des Abkühlungsvorgangs der Reaktionsmischung wenige, grüne Kristalle von Verbindung **36** erhalten werden. Die röntgenkristallographisch ermittelte Festkörperstruktur zeigt ein NHC-stabilisiertes, boryliertes Aceanthrylen-Derivat (**Abbildung 77**). Die vorliegende Molekülstruktur zeigt zudem die Substitution des "BAn"-Fragments durch ein Kohlenstoffatom (C2), welches ursprünglich vermutlich Bestandteil eines CO-Moleküls war, sowie die Wanderung des vormals Bor-gebundenen Wasserstoffatoms H1 auf C2. Die neugeknüpfte B1–C2-Bindung liegt mit einer Länge von 1.475(3) Å im Bereich einer entsprechenden Doppelbindung. Die dative B1–C1-Bindung ist mit 1.560(3) Å nahezu identisch zu der in **XXIV** (1.562(3) Å)<sup>[149]</sup>. Das Boratom B1 nimmt in diesem basenstabilisierten Alkylidenboran mit einer Winkelsumme von 359.9(2)° eine nahezu ideale trigonal-planare Geometrie ein. Aufgrund der unselektiven Reaktion sowie der hohen Instabilität der gebildeten Verbindung(en) konnte der Verbleib des "BAn"-Fragments sowie des Sauerstoffatoms des Kohlenstoffmonoxids nicht aufgeklärt werden.



**Abbildung 77** Molekülstruktur von **36** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, mit Ausnahme von H1, sowie ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: B1–C1 1.560(3), B1–C2 1.475(3),  $\Sigma(\angle B1)$  359.9(2).

Zur Untersuchung der Bindungssituation in **36** wurden in Kooperation mit *M.Sc. Benedikt Ritschel* quantenchemische Rechnungen auf B2LYP/Def2SVP-Niveau durchgeführt (**Abbildung 78**). Diese zeigen, dass das HOMO (–4.0700 eV)  $\pi$ -symmetrische Anteile auf der B1–C2-Bindung aufweist, während das LUMO (–1.7663 eV) B1–C2- $\pi^*$ -Charakter besitzt,

konjugiert mit den Anthryl- $\pi$ -Orbitalen. Darüber hinaus wurde die chemische Verschiebung der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanz von **36** berechnet ( $\delta = 25.6$  ppm), wodurch die Zuordnung des experimentell beobachteten Signals bei  $\delta = 26.9$  ppm ermöglicht wird.

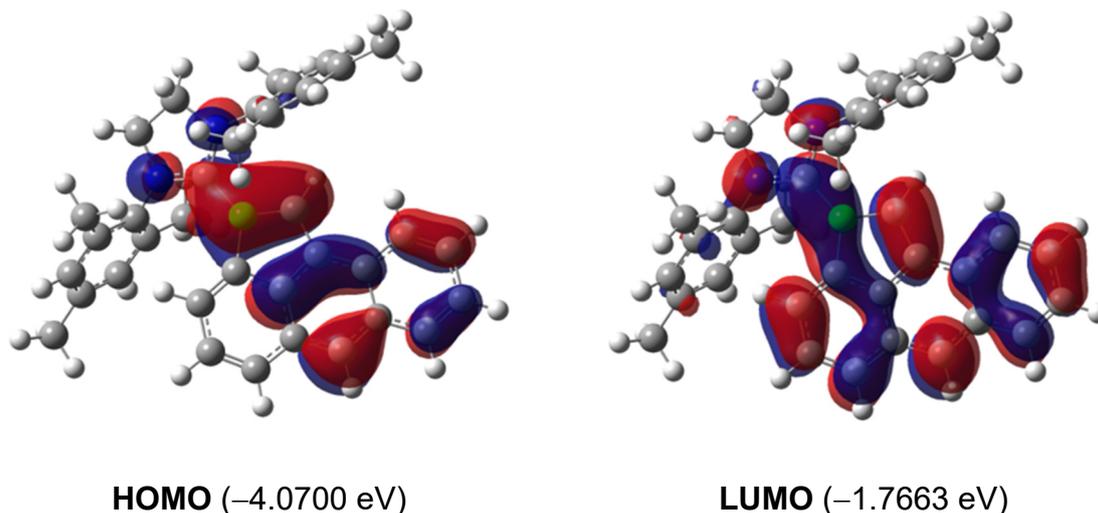
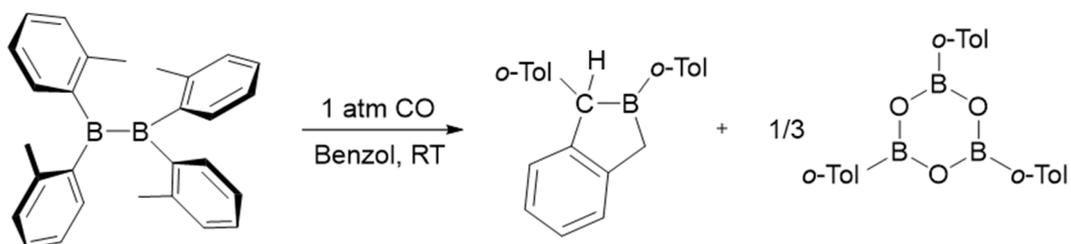


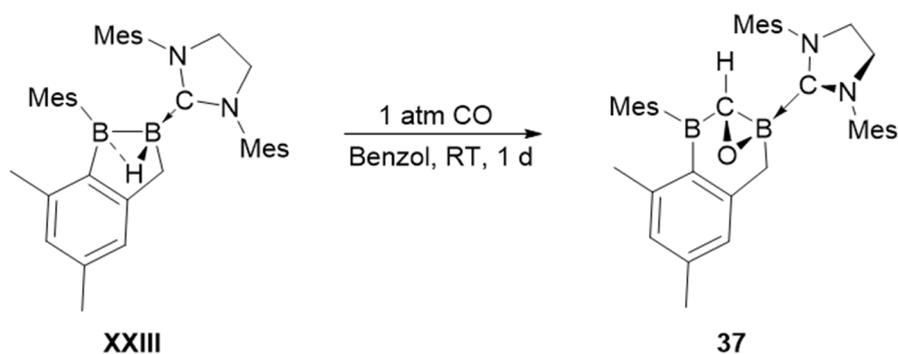
Abbildung 78 Grenzorbitale der Verbindung **36** mit relativen Energien auf B3LYP/Def2SVP-Niveau.

Der Verlust einer „BAR“-Einheit wurde bereits 2018 von *Lin* und *Yamashita* im Rahmen von Reaktivitätsstudien an  $\text{B}_2(o\text{-Tol})_4$  gegenüber Kohlenstoffmonoxid beobachtet (**Schema 67**).<sup>[289]</sup> Hierbei kam es durch eine analoge Insertion des Kohlenstoffatoms eines CO-Moleküls sowie durch C–H-Aktivierung zur Bildung eines 2-Boraindans, wobei *o*-Tolylboroxin NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch als Nebenprodukt nachgewiesen werden konnte.



Schema 67 Aktivierung von CO durch  $\text{B}_2(o\text{-Tol})_4$  nach *Lin* und *Yamashita*.<sup>[289]</sup>

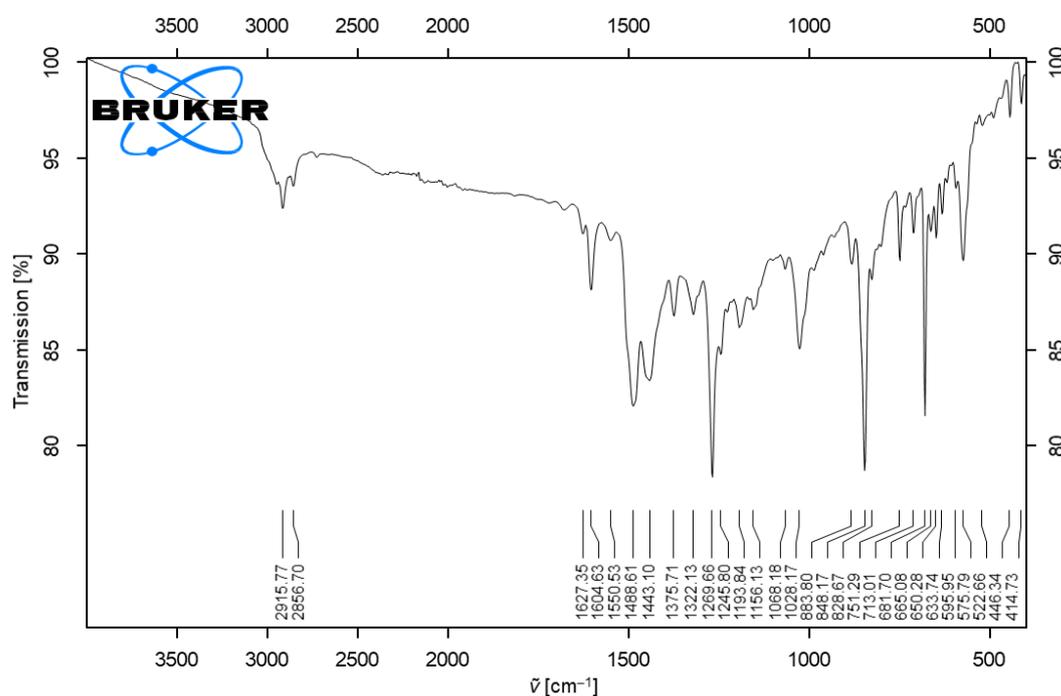
Während die Reaktion von **XXIV** mit CO erst nach Erhitzen äußerst unselektiv abläuft, erfolgt die Reaktion von **XXIII** mit Kohlenstoffmonoxid bereits bei Raumtemperatur. Nach Austausch der Argon-Atmosphäre durch Kohlenstoffmonoxid wurde ein sofortiger Farbumschlag einer Lösung von **XXIII** in Benzol von fahl gelb nach rot beobachtet. Nach einem Tag wird NMR-spektroskopisch vollständiger Umsatz sowie im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ein neues, breites Signal bei  $\delta = 60.2$  ppm und eine scharfe Resonanz im Bereich vierfach koordinierter Boratome bei  $\delta = -15.7$  ppm beobachtet. Nach Aufarbeitung wird Verbindung **37** in Form eines gelben Feststoffs in 74% Ausbeute isoliert (**Schema 68**).



**Schema 68** Umsetzung von **XXIII** mit Kohlenstoffmonoxid.

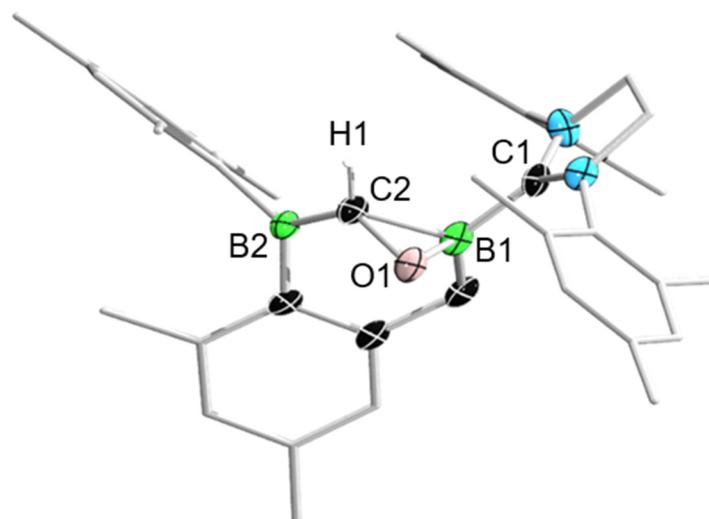
Das hochfeldverschobene  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei  $\delta = -15.7$  ppm deutet auf eine Insertion von CO in die Bor–Bor-Bindung hin. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist keine Resonanz für eine B–H-Einheit ersichtlich, jedoch ein Signal mit einer Integration von 1 bei  $\delta = 3.48$  ppm. Dieses zeigt darüber hinaus eine Kopplung in HSQC-Experimenten mit einem  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 75.2$  ppm.

Auch im Festkörper-IR-Spektrum von **37** wird keine terminale B–H-Einheit identifiziert (**Abbildung 79**). Gleichzeitig wird kein Anzeichen für die Gegenwart einer C–O-Doppelbindung aufgefunden, weshalb eine einfache  $\mu^2$ -Insertion des CO-Kohlenstoffatoms in die Bor–Bor-Bindung von **XXIII** auszuschließen ist. Ähnliche Struktur motive eines 1,1-Diboramethanons ( $R_2B-C(=O)-BR_2$ ) wurden bereits bei der Umsetzung eines CAAC-stabilisierten Dihydrodiborens mit CO ( $\tilde{\nu}(C=O) = 1984, 1972 \text{ cm}^{-1}$ ),<sup>[290]</sup> sowie der Spaltung von  $CO_2$  durch ein Dibromdiboren ( $\tilde{\nu}(C=O) = 1706 \text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet.<sup>[291]</sup>



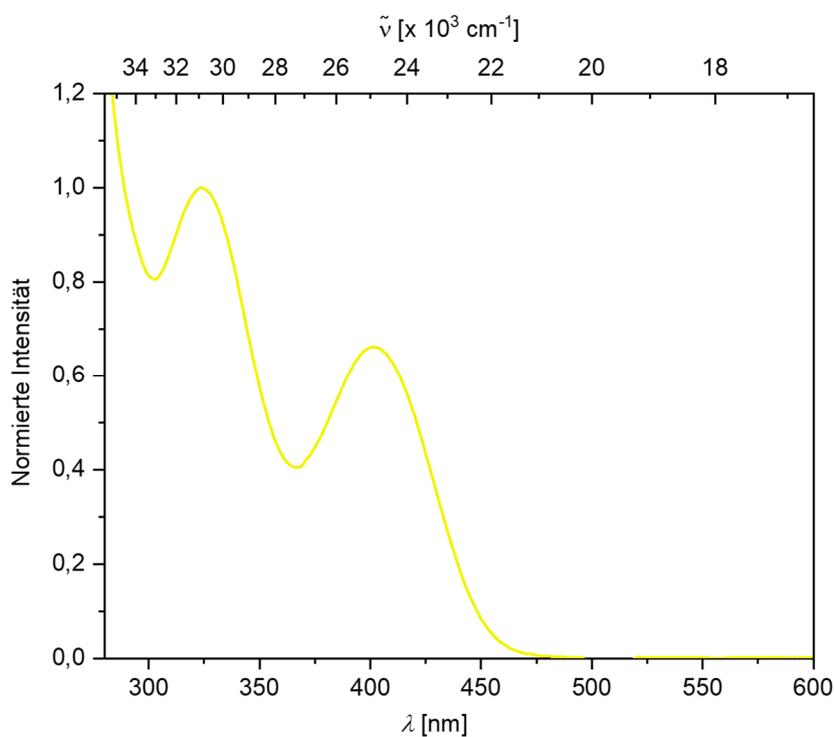
**Abbildung 79** Festkörper-IR-Spektrum von **37**.

Die röntgenkristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **37** bestätigt die erfolgreiche Aktivierung eines CO-Moleküls durch das Diboran(5) **XXIII** (**Abbildung 80**). In Einklang mit den spektroskopischen Beobachtungen offenbart sich eine Wanderung des vormals Bor-gebundenen Wasserstoffatoms H1 zu dem Kohlenstoffatom C2 des CO-Fragments, was einer Protonierung von Kohlenstoffmonoxid entspricht. Durch die vier Bindungspartner des CO-Kohlenstoffatoms erklärt sich zwangsläufig das Fehlen einer C–O-Doppelbindungsschwingung im IR-Spektrum. Gleichzeitig wird durch das Sauerstoffatom O1 des Kohlenstoffmonoxids ein dreigliedriger BCO-Heterocyclus mit dem Basen-stabilisierten Boratom B1 aufgespannt. Eine Diskussion der Bindungsparameter ist aufgrund der unzureichenden Daten aus der Röntgenstrukturanalyse nicht möglich.



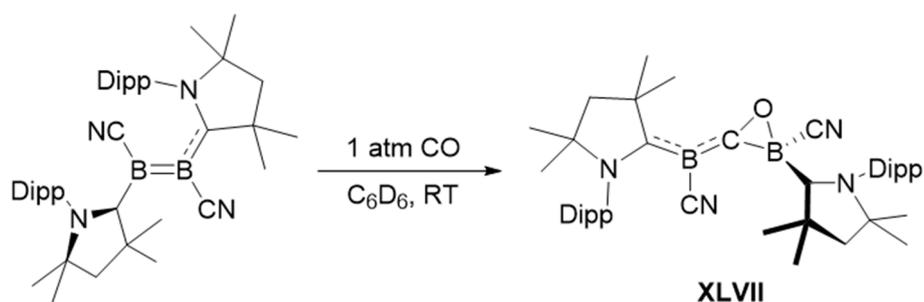
**Abbildung 80** Molekülstruktur von **37** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, mit Ausnahme von H1, sowie ein Teil der Ellipsoide nicht abgebildet. Die Qualität der erhaltenen Festkörperstruktur ist für eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel nicht ausreichend.

Verbindung **37** bedingt zudem im UV/Vis-Absorptionsspektrum in Benzol ein globales Maximum bei  $\lambda_{\text{max}} = 324$  nm sowie eine Schulterseitenbande bei  $\lambda = 401$  nm (**Abbildung 81**).



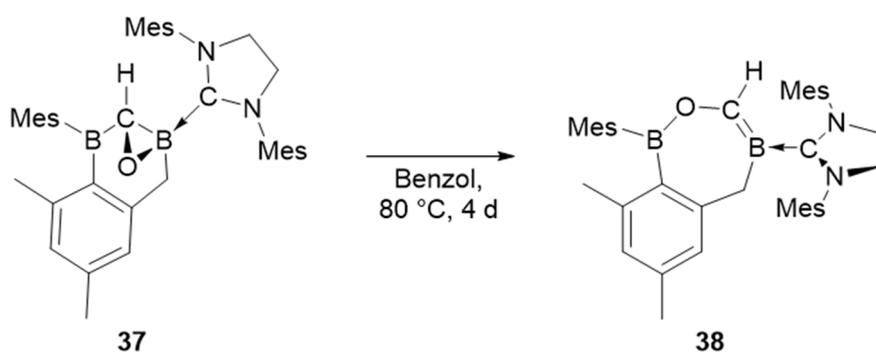
**Abbildung 81** UV/Vis-Absorptionsspektrum von **37** in Benzol.

Ein ähnliches Strukturmotiv konnte bereits von *Dr. Julian Böhnke* im Zuge der Reaktivitätsstudien eines zweifach CAAC-stabilisierten Dicyanodiborens beobachtet werden (**Schema 69**). Verbindung **XLVII** zeigt ebenfalls die Insertion eines  $\mu\text{-}\eta^2$ -gebundenen CO-Fragments in die Bor–Bor-Einheit. Das hierbei trigonal-planare CO-Kohlenstoffatom weist kristallographischen Studien zufolge, bedingt durch eine starke  $\pi$ -Rückbindung, partiellen Mehrfachbindungscharakter (1.466(3) Å) zum dreifach koordinierten Boratom auf.<sup>[292]</sup>



**Schema 69** Reaktion von  $\text{B}_2(\text{CN})_2(\text{CAAC})_2$  mit Kohlenstoffmonoxid nach *Dr. Julian Böhnke*.<sup>[292]</sup>

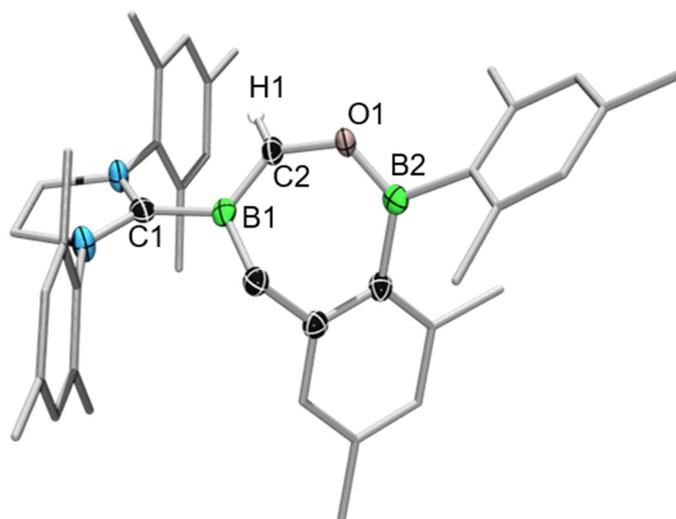
Die hohe Ringspannung innerhalb des dreigliedrigen Heterocyclus von **37** ist vermutlich für dessen thermische Instabilität verantwortlich. Erhitzen einer Lösung von **37** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 80 °C für vier Tage führt zur quantitativen Umsetzung zu Verbindung **38** (**Schema 70**).



**Schema 70** Thermisch-induzierte Umlagerung von **37**.

Nach Aufarbeitung kann Verbindung **38** in Form eines intensiv gelben Feststoffs in einer Ausbeute von 92% isoliert werden. Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum von **38** zeigt zwei Resonanzen im Bereich dreifach koordinierter Boratome bei  $\delta = 48.5$  und 18.8 ppm, während das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eine Tieffeldverschiebung des Signals des Wasserstoffatoms H1 von  $\delta = 3.48$  (**37**) nach 6.05 ppm anzeigt. Dies befindet sich somit im Bereich an  $\text{sp}^2$ -hybridisierte

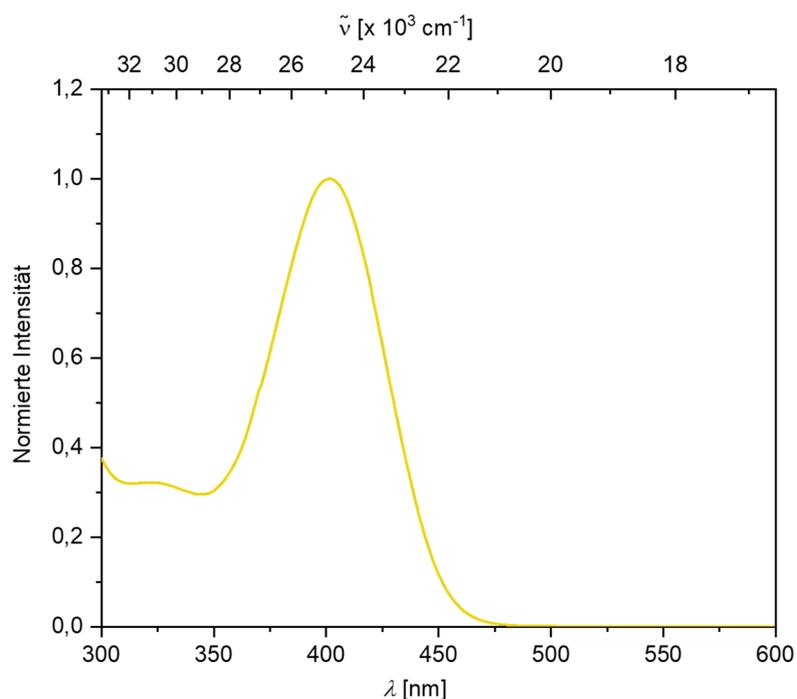
Kohlenstoffatome gebundener Wasserstoffatome. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Benzollösung konnten geeignete Kristalle von **38** für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Festkörperstruktur belegt die erwartete Ringöffnung des dreigliedrigen Heterocyclus unter Ausbildung einer siebengliedrigen Ringstruktur (**Abbildung 82**).



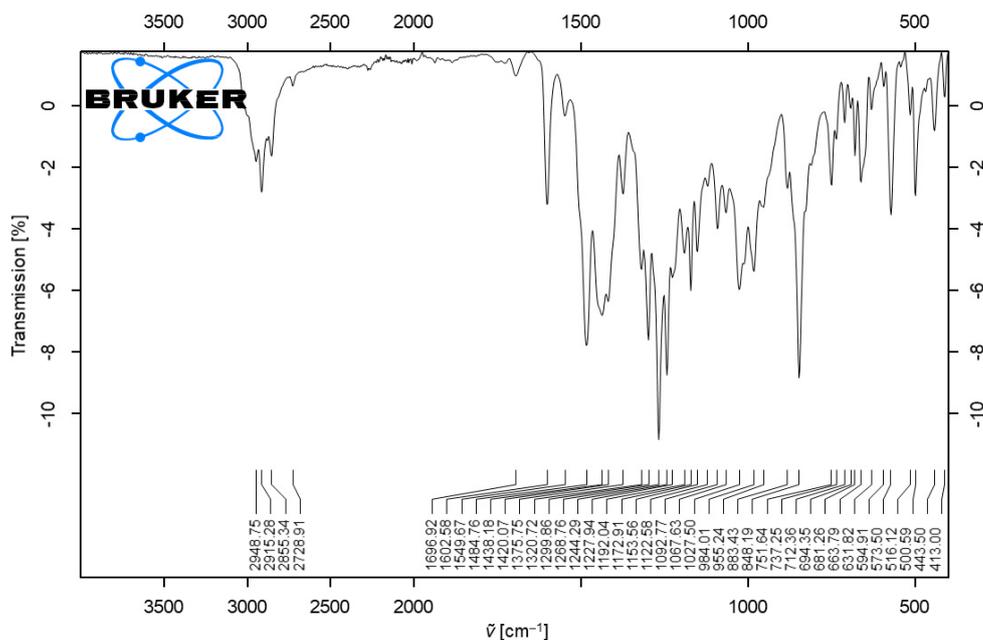
**Abbildung 82** Molekülstruktur von **38** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, mit Ausnahme von H1, sowie ein Teil der Ellipsoide nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.576(4), B1–C2 1.445(4), C2–O1 1.411(4), O1–B2 1.362(4), B1–C2–O1 122.7(3), C2–O1–B2 127.1(2).

Die B1–C1-Bindung liegt mit 1.576(4) Å im erwarteten Bereich dativer B–C-Bindungen und ist im Rahmen der Messungenauigkeit vergleichbar zu der in **XXIII** (1.553(3) Å). Im Gegensatz dazu ist der Abstand zwischen B1 und C2 mit 1.445(4) Å deutlich kürzer und deutet somit B–C-Doppelbindungscharakter an, wodurch **38** als Basen-stabilisiertes Alkyldenboran beschrieben werden kann. Weiterhin ist H1 an dem nun sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatom C2 lokalisiert, was die im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum beobachtete Tieffeldverschiebung der dazugehörigen Resonanz erklärt. Der C2–O1-Abstand (1.411(4) Å) lässt eine Einfachbindung vermuten und ähnelt denen eines von *Braunschweig* und Mitarbeitern dargestellten Bisboralactons (1.386(1) Å, 1.427(1) Å).<sup>[260]</sup> Auch die O1–B2-Bindung (1.362(4) Å) kann als Einfachbindung identifiziert werden und ist vergleichbar zu den in Kapitel III.2.3 vorgestellten Bor–Sauerstoff-Bindungen. Der B1–C2–O1-Bindungswinkel liegt mit 122.7(3)° im typischen Bereich für sp<sup>2</sup>-hybridisierte Kohlenstoffatome, während der C2–O1–B2-Winkel mit 127.1(2)° nahezu identisch zu dem B–O–B-Winkel in **28a** erscheint. Eine ähnliche thermisch induzierte Ringöffnung des dreigliedrigen Heterocyclus in **XLVII** (**Schema 69**) wurde bislang nicht

beobachtet. In guter Übereinstimmung zu Verbindung **37** offenbaren UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen von **38** in Benzol ein Maximum bei  $\lambda_{\max} = 402$  nm sowie eine Schulterseitenbande bei  $\lambda = 322$  nm (**Abbildung 83**). Ebenfalls in Analogie zu **37** lässt eine schwingungsspektroskopische Untersuchung von **38** keine Schwingungen von C=O- oder terminalen B–H-Einheiten erkennen (**Abbildung 84**).



**Abbildung 83** UV/Vis-Absorptionsspektrum von **38** in Benzol.

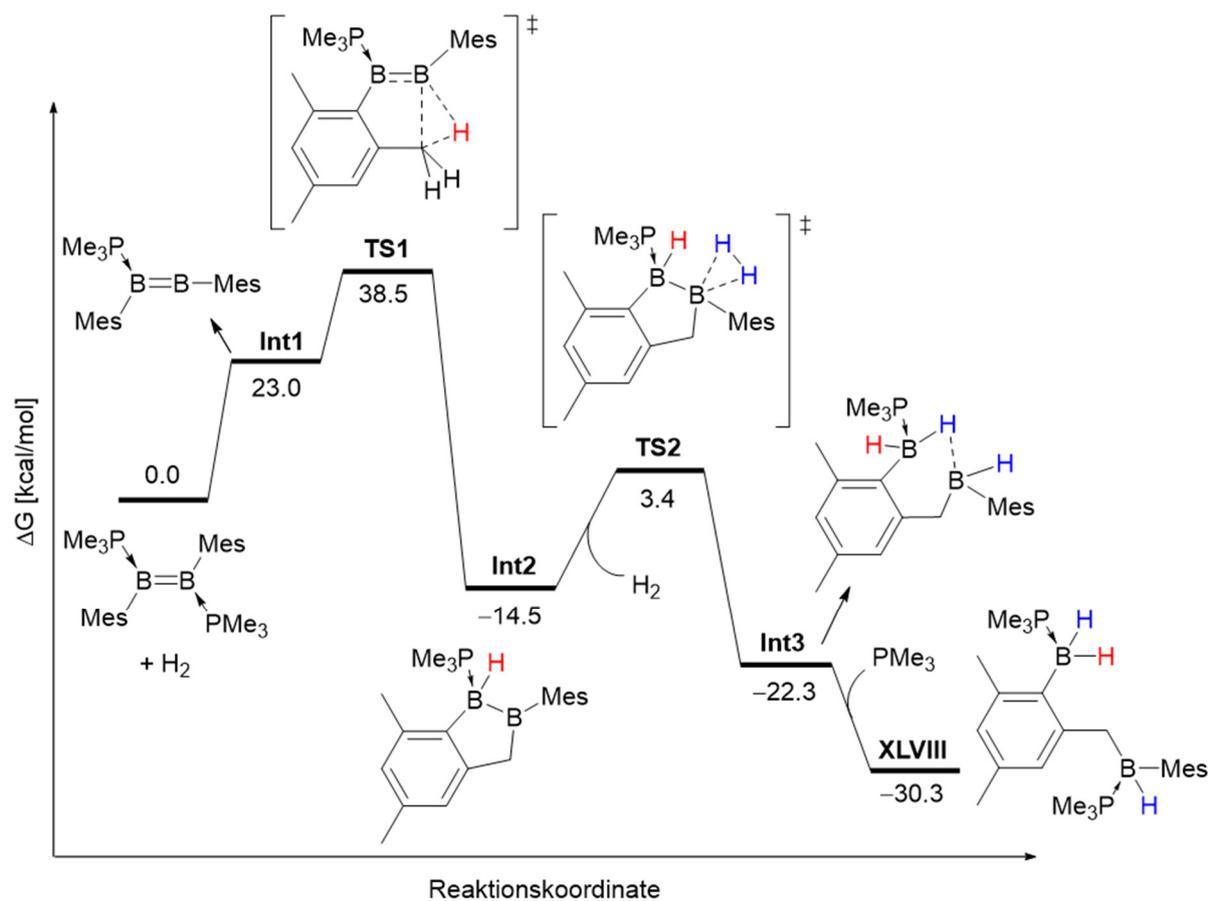


**Abbildung 84** Festkörper-IR-Spektrum von **38**.

## 2.6.2 Reaktivität gegenüber Diwasserstoff

Nach der erfolgreichen Aktivierung von Kohlenstoffmonoxid durch **XXIII** sollte ebenfalls die Reaktivität gegenüber Diwasserstoff untersucht werden. Neben der intensiven Forschung zur Übergangsmetall-vermittelten Aktivierung von H<sub>2</sub> zeigen mittlerweile auch einige p-Block-Elemente die Fähigkeit die H–H-Bindung des Diwasserstoffs zu spalten. Darunter befinden sich niedervalente Verbindungen der Elemente der Tetrele (C,<sup>[293]</sup> Si,<sup>[294]</sup> Ge,<sup>[295, 296]</sup> Sn<sup>[297-299]</sup>) und Triele (Al,<sup>[300]</sup> Ga<sup>[301, 302]</sup>) sowie FLPs<sup>[303-308]</sup>. Auch in der Borchemie zeigen jüngste Untersuchungen, dass das von *Yamashita* dargestellte Borylanion,<sup>[309]</sup> antiaromatische Borole,<sup>[310, 311]</sup> ein dianionisches Diboraanthracen<sup>[312]</sup> sowie ein aromatisches Diazadiborin<sup>[313]</sup> und Borverbindungen in der formalen Oxidationsstufe 0 Diwasserstoff aktivieren können.<sup>[314]</sup> In der Diboran-Chemie gibt es bis dato lediglich zwei Vertreter, namentlich das bereits vorgestellte EindB( $\mu$ -H)<sub>2</sub>BEind (**Schema 59**, S. 113) und das sterisch anspruchsvolle Tetraaryldiboran(4) B<sub>2</sub>(*o*-Tol)<sub>4</sub>, die eine vergleichbare Reaktivität zeigen, wobei zweifach Wasserstoff-verbrückte Diborane(6) erhalten wurden.<sup>[93, 254]</sup>

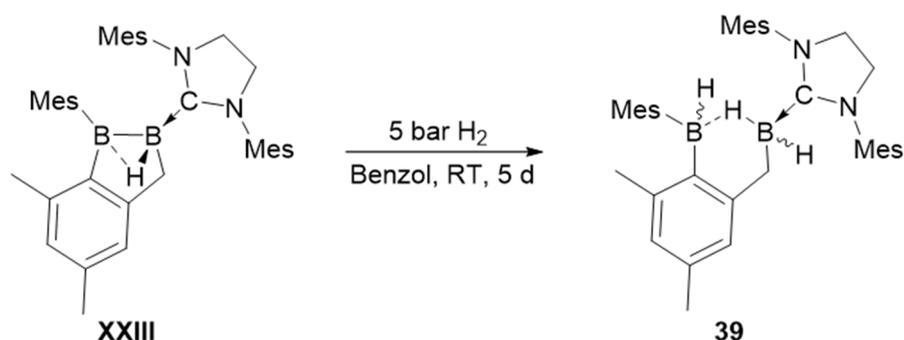
Obwohl *Braunschweig* 2019 von der Transferhydrierung diverser Diborene mit Dimethylamminboran berichten konnte,<sup>[315]</sup> gelang eine Aktivierung von H<sub>2</sub> mit Diborenen bislang lediglich durch ein Phosphan-stabilisiertes Diioddiboren.<sup>[51]</sup> Jüngste Arbeiten in der Arbeitsgruppe *Braunschweig* von *M.Sc. Lukas Englert* zeigten ebenfalls eine Aktivierung von Diwasserstoff mit einem Aryl-substituierten, Phosphan-stabilisierten Diboren unter thermischen Bedingungen, hohen Drücken und langen Reaktionszeiten.<sup>[316]</sup> Die Ergebnisse quantenchemischer Untersuchungen von *Dr. Arumugam Jayaraman* auf  $\omega$ B97XD/6-31++g\*\*/SMD(Benzene) //  $\omega$ B97XD/6-31g\*\*-Niveau bezüglich des zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus der Bildung des hierbei erhaltenen Produkts **XLVIII** sind in **Abbildung 85** dargestellt.<sup>[317]</sup> Demnach verläuft die Reaktion zunächst über eine thermisch-induzierte Freisetzung eines Phosphanliganden gefolgt von einer C–H-Aktivierung an einer *ortho*-Methylgruppe des Mesitylsubstituenten durch die gebildete, hochreaktive Spezies **Int1** ( $\Delta G = 38.5$  kcal/mol). Die Anlagerung von H<sub>2</sub> an das sp<sup>2</sup>-hybridisierte Boratom des entstandenen Intermediats **Int2** bedingt anschließend die Spaltung des Diwasserstoffs, woraufhin über eine 1,2-Addition an die Bor–Bor-Einheit (**Int3**) und Lewis-Säure/Base-Reaktion mit dem freien PMe<sub>3</sub> das Produkt **XLVIII** gebildet wird. Auffallend ist hierbei, dass innerhalb des Intermediats **Int3** eines der Wasserstoffatome eine verbrückende Position zwischen den beiden Borzentren einnimmt.



**Abbildung 85** Berechnetes Energieprofil der Reaktion eines Phosphan-stabilisierten Diaryldiborens mit  $\text{H}_2$  auf  $\omega\text{B97XD/6-31++g**}/\text{SMD}(\text{Benzene}) // \omega\text{B97XD/6-31g**}$ -Niveau. Die relativen freien Gibbs-Energien sind in kcal/mol angegeben.

Bei genauerer Betrachtung des durch C–H-Aktivierung entstandenen Intermediats **Int2** fällt eine strukturelle Ähnlichkeit zu dem NHC-stabilisierten Diboran(5) **XXIII** auf. Da **Int2** letztlich die Aktivierung des Diwasserstoffs mit einer Energiebarriere von 17.9 kcal/mol ermöglicht wurde eine Benzollösung von **XXIII** ebenfalls mit 5 bar  $\text{H}_2$  versetzt (**Schema 71**).

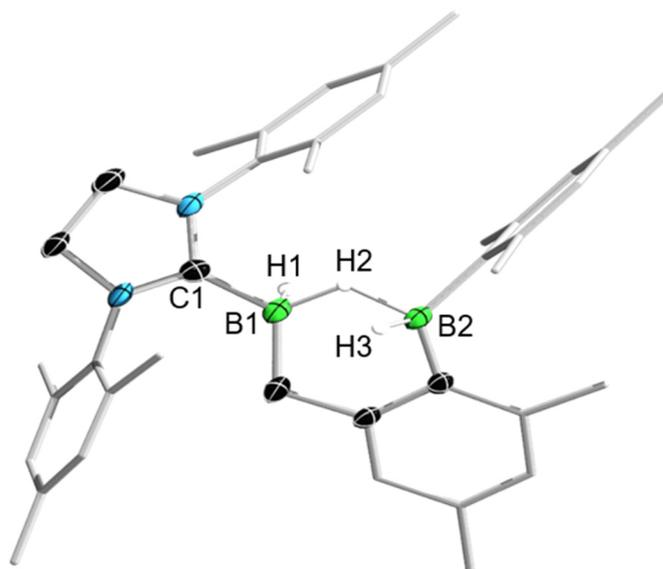
Nach fünf Tagen bei Raumtemperatur konnte mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen vollständiger Umsatz zu einer neuen Verbindung beobachtet werden. Nach Aufarbeitung wird Verbindung **39** in Form eines farblosen Feststoffs in einer Ausbeute von 93% isoliert.



**Schema 71** Hydrierung von **XXIII** mit Diwasserstoff bei Raumtemperatur.

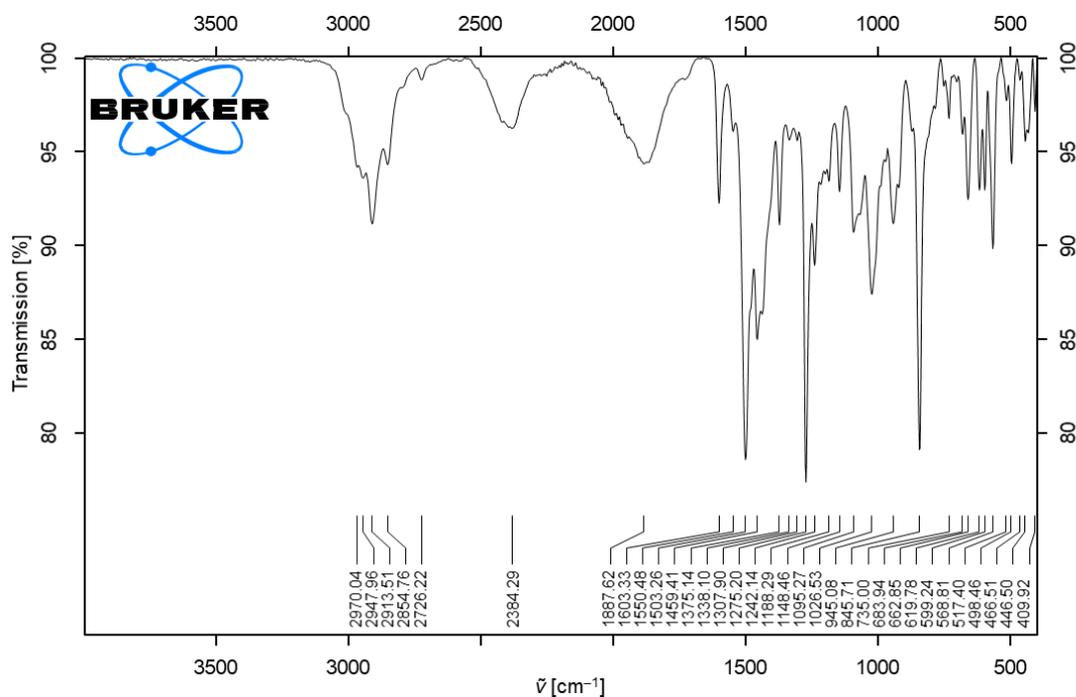
Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von **39** zeigt zwei Resonanzen im Bereich vierfach koordinierter Boratome bei  $\delta = 12.6$  und  $-9.2$  ppm sowie eine schwache Resonanz bei  $\delta = -6.4$  ppm, was aufgrund der beiden vierbindigen Borzentren auf ein zweites Isomer hindeutet. Im  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum werden zwei Signale Bor-gebundener Wasserstoffatome bei  $\delta = 5.07$  und  $0.90$  ppm mit einer Integration zu 1 bzw. 2 Wasserstoffatomen detektiert. Gleichzeitig belegen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren die Existenz eines zweiten Isomers. Zusätzlich wird im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die Resonanz des Carbenkohlenstoffatoms bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 189.1$  ppm aufgefunden. Deuterierungsexperimente konnten die Addition eines Äquivalents  $\text{D}_2$  an die Bor-Bor-Einheit bestätigen, wobei im  $^2\text{D}$ -NMR-Spektrum Resonanzen bei  $\delta = 5.04$  und  $0.83$  ppm detektiert werden. Das  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum der deuterierten Spezies **39** $^{\text{D}_2}$  zeigt weiterhin die beschriebenen Signale bei  $\delta = 5.07$  und  $0.90$  ppm, wobei diese eine Integration von 0.33 und 0.66 aufweisen, was den dynamischen Austausch beider Deuteriumatome mit dem aus dem Edukt **XXIII** stammenden Wasserstoffatom andeutet.

Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Benzollösung konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden (**Abbildung 86**). Die Festkörperstruktur von **39** bestätigt die erfolgreiche Aktivierung von Diwasserstoff und zeigt zwei terminal gebundene Wasserstoffatome an B1 (B1–H1 1.18(5) Å) und B2 (B2–H3 1.18(5) Å). Gleichzeitig nimmt das Wasserstoffatom H2 in Einklang mit dem berechneten Reaktionsmechanismus (**Abbildung 85**) eine verbrückende Position zwischen den Borzentren ein und offenbart eine etwas kürzere Bindung zum Basen-stabilisierten Boratom B1 (B1–H2 1.30(5) Å) und eine längere zu B2 (B2–H2 1.47(5) Å). Beide Boratome weisen darüber hinaus eine tetraedrische Geometrie auf. Durch die Spaltung der Bor–Bor-Bindung (B1···B2 2.485(7) Å) und die Aktivierung von H<sub>2</sub> erfährt die Bor–Carben-Bindung (B1–C1 1.625(7) Å) im Vergleich zum Edukt **XXIII** (1.553(3) Å) eine deutliche Aufweitung.



**Abbildung 86** Molekülstruktur von **39** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, mit Ausnahme von H1–H3, sowie ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Die Bor-gebundenen Wasserstoffatome konnten durch die entsprechende Restelektronendichte lokalisiert werden. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: B1–C1 1.625(7), B1–H1 1.18(5), B1–H2 1.30(5), B2–H2 1.47(5), B2–H3 1.18(5).

Im Festkörper-IR-Spektrum von **39** sind charakteristische Banden bei  $\tilde{\nu} = 2384$  und  $1887 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, welche den terminalen B–H- sowie verbrückenden B–H–B-Schwingungen zugeordnet werden (**Abbildung 87**).



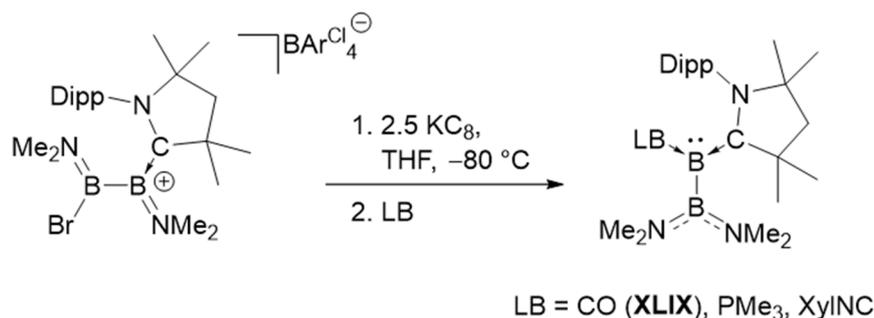
**Abbildung 87** Festkörper-IR-Spektrum von **39**.

Die Molekülstruktur von **39** im Festkörper ähnelt in seiner Konstitution dem in **Abbildung 85** postulierten Intermediat **Int3**, wodurch der berechnete Mechanismus experimentell gestützt wird. Die Aktivierung von Diwasserstoff durch **XXIII** unterstreicht erneut den Elektronenreichtum dieser Wasserstoff-verbrückten Diborane(5).

### 3 Darstellung eines zwitterionischen Triborans

Die Chemie der isolierbaren, Übergangsmetall-freien Borylene, Borverbindungen in der formalen Oxidationsstufe +1, stellt ein aufstrebendes Gebiet in der niedervalenten Borchemie dar.<sup>[144, 283, 318-325]</sup> Der diesen Verbindungen zugrunde liegende metallomimetische Charakter ermöglicht überraschende Reaktivitäten, wie beispielsweise die Aktivierung und reduktive Kupplung von Distickstoff.<sup>[286, 326, 327]</sup> Neben der Lewis-Basen-induzierten Freisetzung entsprechender Metall-gebundener Borylene,<sup>[284, 285, 328]</sup> werden zweifach Lewis-Basen-stabilisierte Vertreter meist durch Reduktion CAAC-stabilsierter Monoborane in Gegenwart eines weiteren Äquivalents einer Lewis-Base dargestellt. Auf diese Weise gelang die Synthese eines Fluorborylens<sup>[329]</sup>, diverser Chlorborylene<sup>[330]</sup> sowie Aryl-substituierter Derivate.<sup>[271, 286]</sup>

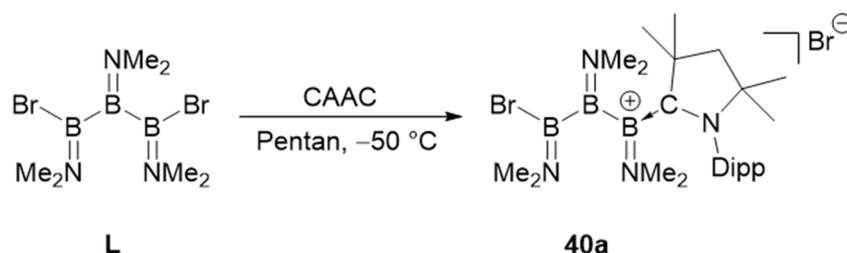
Während die Reduktion des CAAC-stabilisierten Diborans **Ib** (X = Br, Ar = Mes),  $\text{Mes}_2\text{B}_2\text{Br}_2(\text{CAAC})$ , zwar zu einem kurzlebigen Boraborylen führte (**Schema 19**, S. 34),<sup>[80, 122]</sup> gelang die Isolierung einer derartigen Spezies erst im Jahr 2019 durch Reduktion von  $[(\text{Me}_2\text{N})\text{BrBB}(\text{NMe}_2)(\text{CAAC})][\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$  in Gegenwart eines weiteren Äquivalents einer Lewis-Base (CO,  $\text{PMe}_3$ , XylNC). Hierbei zeigte sich, dass es während des Reduktionsschritts zu einer 1,2-Verschiebung der Borenium-gebundenen Aminofunktion kommt (**Schema 72**).<sup>[331]</sup>



**Schema 72** Darstellung von Diaminoborylborylenen nach Braunschweig.<sup>[331]</sup>

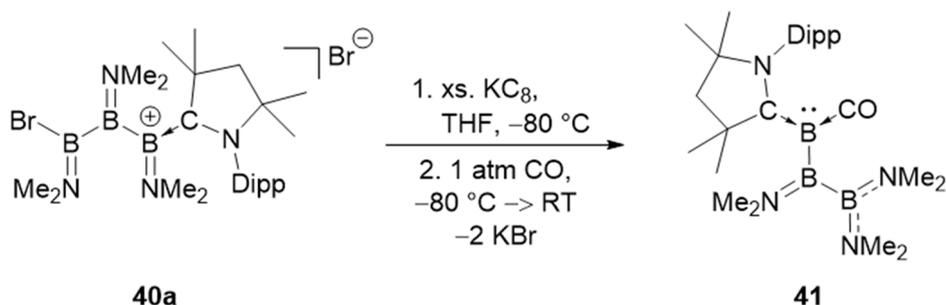
Neben der anfänglichen Stabilisierung des Diborans(4) durch CAAC, welches die Delokalisierung der Elektronendichte des gefüllten p-Orbitals des Borylenboratoms in das freie p-Orbital des Carbenkohlenstoffatoms ermöglicht, scheint die Stabilisierung des Borylsubstituenten durch die Aminofunktionen ein entscheidender Faktor zu sein.

Bis dato sind in der Literatur keine Diboranyl-substituierten Borylene bekannt, welche jedoch interessante Vergleiche zulassen würden. Im Zuge dieser Arbeit wurde nach Vorstufen zu diesen gesucht, wobei sich aus retrosynthetischer Sicht ein Amino-substituiertes 1,3-Dibromtriboran(5) **L** anbietet. Die Umsetzung von **L** mit äquimolaren Mengen CAAC verläuft in Pentan bei  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  innerhalb einer Stunde unter Bildung eines Niederschlags (**40a**), wobei das Rohprodukt **40a** in Form eines farblosen Feststoffs in Ausbeuten von 16% isoliert wurde (**Schema 73**).



**Schema 73** Umsetzung von **L** mit CAAC.

Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von **40a** werden drei Resonanzen bei  $\delta = 50.9$ ,  $44.1$  und  $39.1$  ppm detektiert, wobei letztere dem Boreniumatom zugeordnet werden kann. Dieses zeigt im Vergleich zu  $[(\text{Me}_2\text{N})\text{BrBB}(\text{NMe}_2)(\text{CAAC})][\text{Br}]$  ( $\delta(\text{B}^+) = 31.8$  ppm) eine Tieffeldverschiebung um ca. 7 ppm. Obwohl das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **40a**, wie für  $[(\text{Me}_2\text{N})\text{BrBB}(\text{NMe}_2)(\text{CAAC})][\text{Br}]$  beobachtet<sup>[331]</sup>, undefinierte Nebenprodukte aufweist, wurde eine Mischung des Rohprodukts **40a** und  $\text{KC}_8$  bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit THF versetzt und die Atmosphäre durch CO ausgetauscht, wobei eine Farbänderung der Reaktionsmischung von farblos nach rot beobachtet wurde (**Schema 74**).

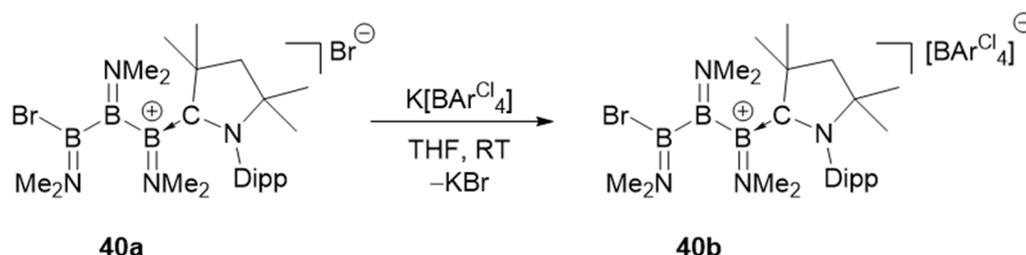


**Schema 74** Reduktion von **40a** unter CO-Atmosphäre.

$^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösung offenbarten hierbei drei Resonanzen bei  $\delta = 55.1$ ,  $35.5$  und  $-25.5$  ppm. Das Hochfeld-NMR-Signal bei  $\delta = -25.5$  ppm

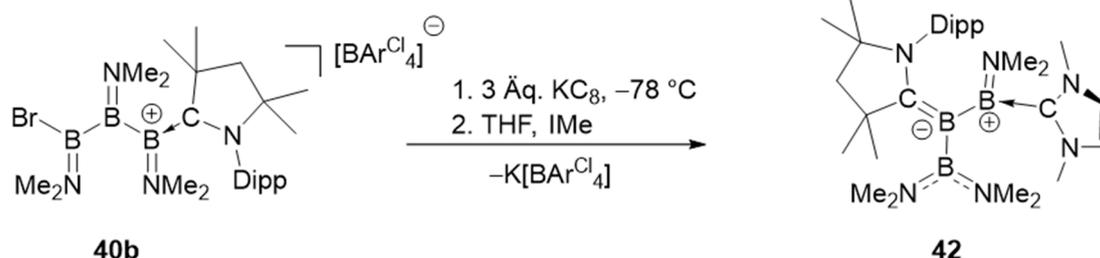
steht in Einklang mit den Befunden zu **XLIX** ( $\delta = -25$  ppm), weshalb die Bildung des Produkks **41** postuliert wird. Eine weitere Charakterisierung war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Zusätzlich wurde nach mehreren Tagen in Lösung eine Farbänderung nach gelb beobachtet, die auf eine Instabilität der Verbindung in Lösung hindeutet.

Analog der von *Braunschweig* beschriebenen Umsalzung von  $[(\text{Me}_2\text{N})\text{BrBB}(\text{NMe}_2)(\text{CAAC})][\text{Br}]$  mit  $\text{K}[\text{BAr}^{\text{Cl}_4}]^{[331]}$  wurde **40a** in THF mit  $\text{K}[\text{BAr}^{\text{Cl}_4}]$  versetzt (**Schema 75**), wobei nach Aufarbeitung **40b** in Form eines farblosen Feststoffs in einer Ausbeute von 54% erhalten wurde. Dessen  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanzen werden bei chemischen Verschiebungen von  $\delta = 51.3, 43.1$  und  $40.2$  ppm detektiert, während das Boratgegenion ein Signal bei  $\delta = -6.9$  ppm zeigt, was auf eine erfolgreiche Umsalzung hinweist.  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch werden jedoch weiterhin nicht abtrennbare Nebenprodukte detektiert.



**Schema 75** Umsalzung von **40a** mit  $\text{K}[\text{BAr}^{\text{Cl}_4}]$ .

Um die Stabilität des vermeintlich gebildeten Borylens **41** zu erhöhen, wurde ein Gemisch aus **40b** und  $\text{KC}_8$  bei  $-78$  °C mit THF und einem Äquivalent IMe versetzt (**Schema 76**).

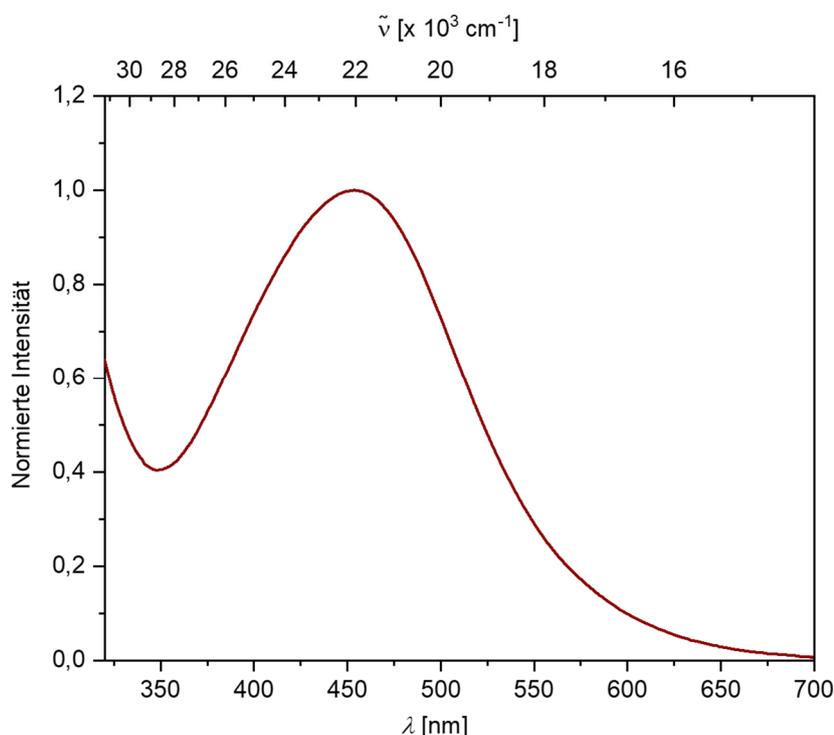


**Schema 76** Darstellung von **42**.

Während des Erwärmens auf Raumtemperatur wurde ein Farbumschlag der Reaktionslösung von farblos nach dunkelblau, anschließend nach dunkelrot beobachtet. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der gebildeten Verbindung **42** zeigt Resonanzen bei  $\delta = 50.9, 45.0$  und

20.8 ppm, was die Bildung eines Borylens ausschließt. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Pentanlösung bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  konnte **42** in Form roter Kristalle isoliert werden.

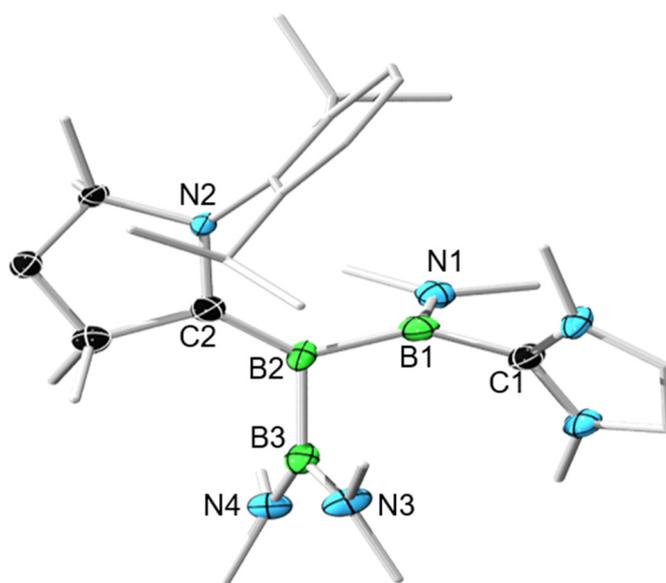
Das UV/Vis-Spektrum von **42** offenbart dementsprechend ein breites Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 454\text{ nm}$  (**Abbildung 88**).



**Abbildung 88** UV/Vis-Absorptionsspektrum von **42** in Toluol.

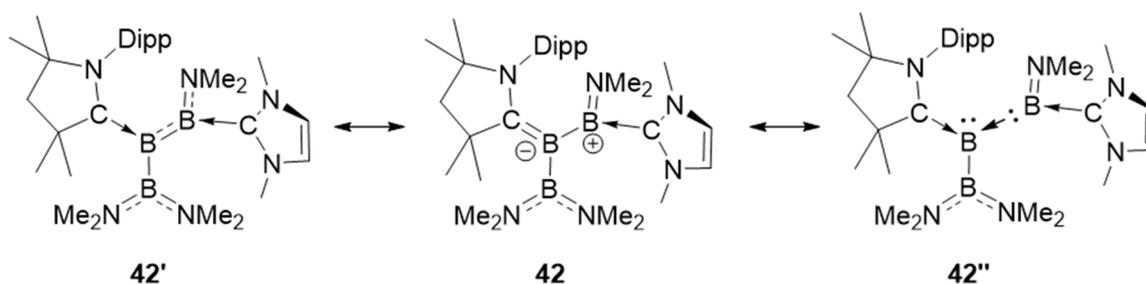
Die durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ermittelte Festkörperstruktur zeigt eine intakte Triboraneinheit sowie die Gegenwart je eines CAAC- und IMe-Liganden (**Abbildung 89**). Gleichzeitig ist die Reduktion mit der bereits beschriebenen 1,2-Verschiebung eines Aminosubstituenten von dem zentralen Boratom B2 auf B3 verbunden. Wider Erwarten ist der CAAC-Ligand nicht an einem terminalen Boratom lokalisiert, sondern bildet eine Bindung zum zentralen B2-Atom aus (B2–C2 1.470(5) Å). Diese Bindungslänge ist vergleichbar mit denen von (CAAC)B(CO)Dur (1.499(2) Å), und (CAAC)B(IMe)Dur (1.458(2) Å) sowie dem Boryl-substituierten Borylen **XLIX** (1.495(2) Å).<sup>[285, 331]</sup> Innerhalb des Triboranfragments zeigt sich eine mit 1.678(6) Å etwas kürzere B1–B2-Bindung sowie eine längere B2–B3-Bindung (1.747(6) Å), womit jedoch beide im Bereich von Bor–Bor-Einfachbindungen liegen. Der B1–C1-Abstand zum IMe-Liganden ist mit 1.612(5) Å etwas länger als in IMe-stabilisierten Diborenen (z. B. B<sub>2</sub>Dur<sub>2</sub>(IMe)<sub>2</sub>: 1.567(4) Å)<sup>[230]</sup>, jedoch vergleichbar zu dem in (CAAC)B(IMe)Dur gefundenen Wert

(1.605(2) Å). Die Bindungen der Boratome B1 und B3 zu den jeweiligen Aminosubstituenten zeigen die erwarteten Einfachbindungen mit Mehrfachbindungscharakter (B1–N1: 1.410(5) Å; B3–N3: 1.465(5) Å; B3–N4: 1.443(5) Å). Während der CAAC-Ligand eine nahezu coplanare Orientierung zum B<sub>3</sub>-Fragment eingeht (17.4°), ist das NHC mit einem Winkel von 81.7° eher orthogonal zur B<sub>2</sub>-B<sub>1</sub>-N<sub>1</sub>-Ebene ausgerichtet.



**Abbildung 89** Molekülstruktur von **42** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, sowie ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: B1–B2 1.678(6), B2–B3 1.747(6), B1–C1 1.612(5), B2–C2 1.470(5), C2–N2 1.453(4), B1–N1 1.410(5), B3–N3 1.465(5), B3–N4 1.443(5), C1–B1–B2 119.6(3), N1–B1–B2 125.8(3), C1–B1–N1 113.2(3), B1–B2–C2 130.4(3), B3–B2–C2 123.1(3), B1–B2–B3 106.2(3), N3–B3–N4 115.9(3),  $\Sigma(\angle B1)$  358.6,  $\Sigma(\angle B2)$  359.7,  $\Sigma(\angle B3)$  359.7.

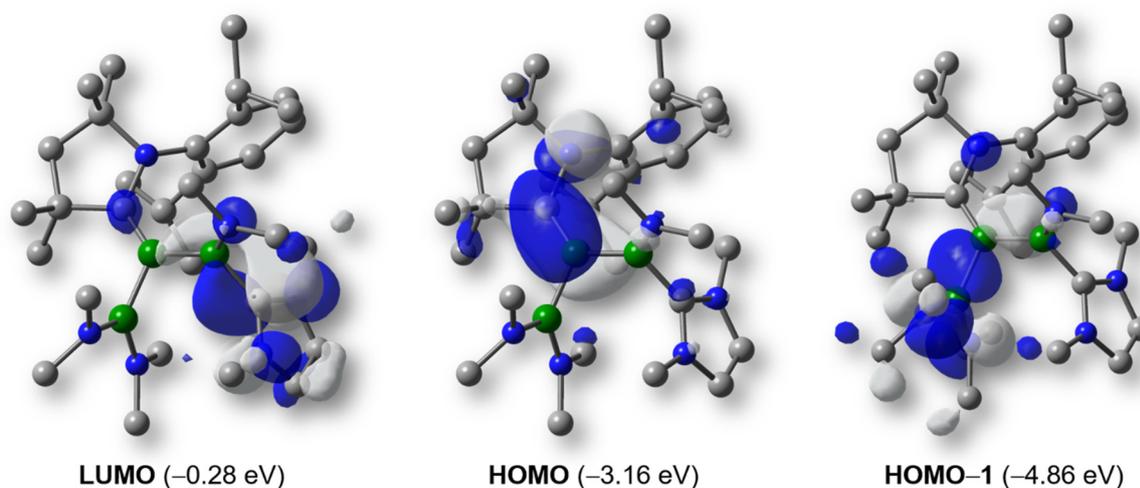
Zur Klärung der Bindungssituation innerhalb des Triborans **42** können verschiedene Resonanzstrukturen zu Rate gezogen werden (**Abbildung 90**).



**Abbildung 90** Darstellung der möglichen Resonanzstrukturen von **42**.

Aufgrund der Stabilisierung durch zwei Lewis-Basen kann eine Diboren-artige Struktur (**42'**) formuliert werden, wobei die entsprechende Bor–Bor-Bindung mit 1.678(6) Å (B1–B2) deutlich länger als in literaturbekannten Diborenen ist. Gleichzeitig zeigt die Hauptachse dieses potentiellen, unsymmetrischen 1-Amino-2-boryldiborens (**42'**) eine Verdrehung im Festkörper um 66.7(5)° (N1-B1-C1- zur C2-B2-B3-Ebene) aus der Planarität, weshalb keine  $\pi$ -Bindung zwischen den Boratomen vorherrschen kann. Darüber hinaus wäre eine Struktur der Form **42''** denkbar, in der ein IMe-stabilisiertes Aminoborylen als Lewis-Base zur Stabilisierung eines Boraborylens dient. Dies steht jedoch in Widerspruch zu den NMR-spektroskopisch beobachteten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanzen, die im Vergleich zu gängigen Borylenen eine deutliche Verschiebung zu tieferem Feld aufweisen. Zuletzt ist eine Beschreibung als zwitterionische Verbindung (**42**) möglich, in welcher das zentrale Boratom B2 durch Ausbildung einer B–C-Doppelbindung zum vormaligen CAAC-Carben-Kohlenstoffatom C2 das Anion bildet, während B1 in der formalen Oxidationsstufe +3 ein Lewis-Basen-stabilisiertes Boreniumion darstellt.

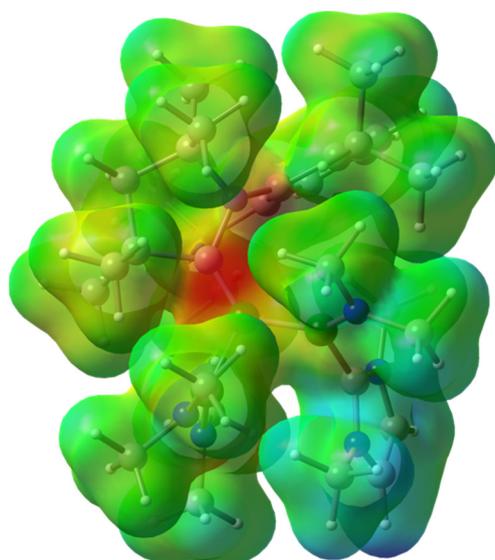
Zur genaueren Aufklärung der Bindungssituation wurden in Kooperation mit *Dr. Felipe Fantuzzi* quantenchemische Berechnungen auf PBE0-D3(BJ)/def2-SVP-Niveau durchgeführt. Eine Übersicht über die relevanten Grenzorbitale ist in **Abbildung 91** dargestellt. Das LUMO zeigt große  $\pi$ -symmetrische Anteile vor allem auf der B1–C1-Bindung, gepaart mit einem geringen  $\sigma$ -bindenden Anteil auf der B1–B2-Bindung. Während das HOMO einer  $\pi$ -Bindung zwischen B2 und C2 mit geringer C2–N2- $\pi^*$ -Wechselwirkung entspricht, beschreibt das HOMO–1 die  $\sigma$ -Bindungen zwischen B1 und B2 sowie B2 und B3.



**Abbildung 91** Grenzorbitale der Verbindung **42** mit relativen Energien auf PBE0-D3(BJ)/def2-SVP-Niveau.

In Einklang mit der diskutierten widersprüchlichen Verdrehung der Substituenten innerhalb eines Diborens der Form **42'** (**Abbildung 90**) wird in den Grenzorbitalen keine  $\pi$ -Bindung zwischen B1 und B2 beobachtet. Stattdessen deutet die  $\pi$ -Elektronendichte im HOMO zwischen B2 und C2 auf eine zwitterionische (**42**) oder Borylen-artige Struktur (**42''**) hin. Während Borylene des Typs (CAAC)(LB)BR ausgeprägte  $\pi$ -Delokalisierung innerhalb des HOMOs über das  $C_{CAAC}-B-C_{LB}$ -Fragment mit zunehmendem  $\pi$ -Akzeptorvermögen von LB zeigen, bleibt bei reinen  $\sigma$ -Donoren (z. B.  $PMe_3$ ) eine Delokalisierung aus. Das HOMO ist in diesen Fällen hauptsächlich auf der B–C- $\pi$ -Bindung lokalisiert, wie es ebenfalls in **Abbildung 91** beobachtet wird.<sup>[330]</sup>

Zur Klärung der Fragestellung ob eine zwitterionische Struktur der Form **42** vorliegt, wurde die elektrostatische Potentialkarte analysiert sowie die dazugehörigen CHELPG-Ladungen (CHELPG = Charges from Electrostatic Potentials using a Grid based method) berechnet (**Abbildung 92**). Die Veranschaulichung der Ladungsverteilung zeigt eine starke Anhäufung von Elektronendichte auf der B2–C2-Bindung, was die These eines anionisches Borats, in Kombination mit einer B–C-Doppelbindung, stützt. Gleichzeitig wird die geringste Elektronendichte um das IMe-Fragment beobachtet.



Atom	CHELPG-Ladungen
B1	+0.226
B2	−0.445
B3	+0.313
C1	+0.073
C2	−0.145
N2	−0.340

**Abbildung 92** Elektrostatisches Potential von **42** mit CHELPG-Ladungen relevanter Atome.

Die berechneten CHELPG-Ladungen zeigen dementsprechend negative Werte von  $-0.445$  für B2 und  $-0.145$  für C2, während B1 und B3 mit  $+0.226$ , bzw.  $+0.313$  positive Werte aufzeigen. Auch das Kohlenstoffatom C1 des NHC weist mit  $+0.073$  eine positive Ladung auf. In

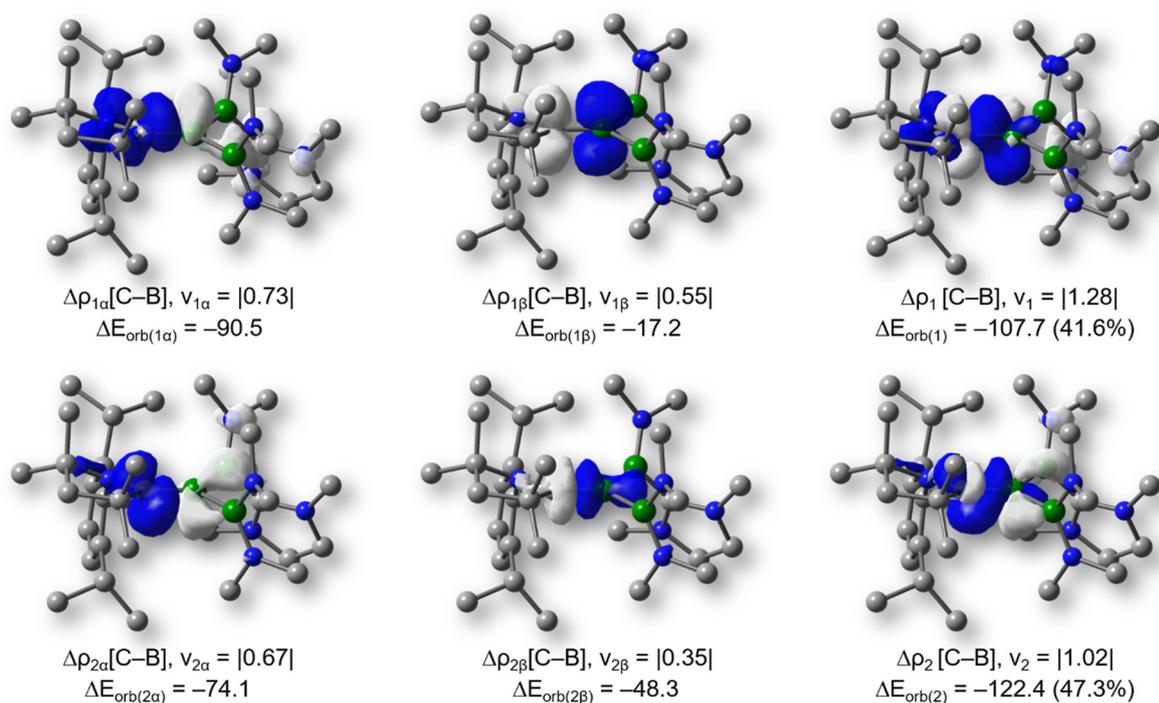
Anbetracht der zwitterionischen Darstellung erscheint der positivere Werte von B3 im Vergleich zu B2 unerwartet, kann jedoch durch die starken  $\sigma$ -Donoreigenschaften des B2-gebundenen NHC sowie den starken  $\sigma$ -Akzeptoreigenschaften der beiden Aminogruppen an B3 erklärt werden.

Den Bindungslängen der Festkörperstruktur entsprechend zeigen die berechneten Mayer-Bindungsordnungen (MBOs) deutliche Unterschiede der B–C-Bindungen, wobei B1–C1 mit 0.908 im Bereich einer Einfachbindung liegt und B2–C2 mit 1.809 Doppelbindungscharakter aufweist (**Tabelle 4**). Die Bor–Bor-Bindungen liegen mit 0.903 (B1–B2) und 0.854 (B2–B3) in einem ähnlichen Bereich und spiegeln die kristallographisch beobachteten Einfachbindungen wider. Zusätzlich geben die MBOs aller Bor–Stickstoff-Bindungen den erwarteten Doppelbindungscharakter wieder.

**Tabelle 4** Auf PBE0-D3(BJ)/def2-SVP-Niveau berechnete Mayer-Bindungsordnungen von **42**.

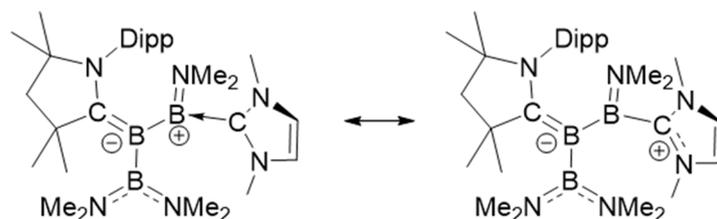
	Mayer-Bindungsordnungen						
	B1–C1	B1–N1	B1–B2	B2–C2	B2–B3	B3–N3	B3–N4
<b>42</b>	0.908	1.394	0.903	1.809	0.854	1.237	1.160

Zur genaueren Aufklärung der Bindungssituation zwischen dem zentralen Boratom B2 und dem CAAC-Kohlenstoffatom C2 wurde zusätzlich eine EDA-NOCV-Analyse auf PBE0/TZV2P-Niveau durchgeführt. Hierbei wird zwischen Triplett-Fragmenten, die zu einer kovalenten B–C-Doppelbindung führen, und Singulett-Fragmenten ( $\sigma$ -Hinbindung und  $\pi$ -Rückbindung) unterschieden. Die Analyse zeigte, dass im Falle zweier Triplett-Fragmente der Beitrag der Orbitalwechselwirkung mit  $\Delta E_{\text{orb}} = -258.8$  kcal/mol kleiner als der entsprechende Beitrag zweier Singulett-Fragmente ( $\Delta E_{\text{orb}} = -300.4$  kcal/mol) ist, wodurch die Beschreibung als kovalente B–C-Doppelbindung zutreffender erscheint. Die entscheidende Orbitalwechselwirkung der Triplett-Betrachtung nimmt mit 57.5% an der gesamten attraktiven Wechselwirkung teil und setzt sich hauptsächlich aus den Beiträgen  $\Delta E_{\text{orb}(1)}$  (41.6%) und  $\Delta E_{\text{orb}(2)}$  (47.3%) zusammen (**Abbildung 93**, rechts). Die angegebenen Procente beziehen sich hierbei auf die Anteile an der gesamten Orbitalwechselwirkung. Die Beiträge  $\Delta E_{\text{orb}(k)}$  werden wiederum aus  $k\alpha$ - (links) und  $k\beta$ -Beiträgen (Mitte) zusammengesetzt, wobei jeweils ein Ladungsfluss vom Boratom B2 zum Kohlenstoffatom C2 und umgekehrt beobachtet wird.



**Abbildung 93** Darstellung der jeweiligen Deformations-Dichten ( $\Delta\rho_k$ ) der Triplet-Fragmente berechnet auf PBE0/TZV2P-Niveau. Die  $v_k$ -Werte entsprechen den Eigenwerten der dazugehörigen Eigenfunktionen ( $\Psi_{-k}, \Psi$ ) in der NOCV-Darstellung.  $\Delta E_{\text{orb}(k)}$  [kcal/mol] gibt den prozentualen Anteil der jeweiligen Orbital-Wechselwirkung  $k$  zu der gesamten Orbital-Wechselwirkung  $\Delta E_{\text{orb}}$  an. Die Elektronendichte fließt von weiß nach blau.

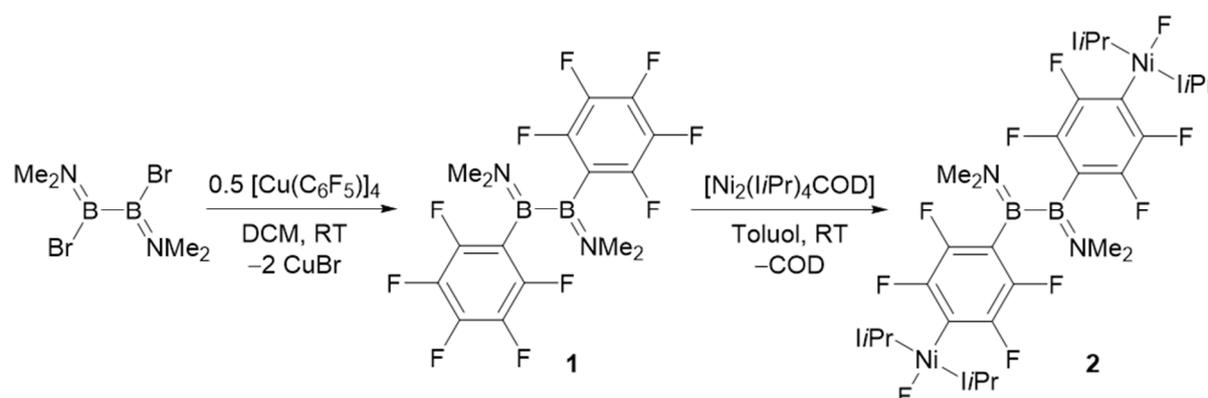
Unter Anbetracht der vorgestellten quantenchemischen Rechnungen erscheint eine Beschreibung der Struktur von **42** als zwitterionische Verbindung am zutreffendsten. Das in **Abbildung 91** abgebildete LUMO sowie die vorgestellten ESP-Ladungen lassen zudem eine Delokalisierung der positiven Ladung vom Boratom B1 über das Kohlenstoffatom C1 des NHC vermuten, was zur Formulierung einer kovalenten Bor–Imidazolium-Bindung (B1–C1) führen würde (**Abbildung 94**).



**Abbildung 94** Mögliche Resonanzstrukturen der zwitterionischen Verbindung **42**.

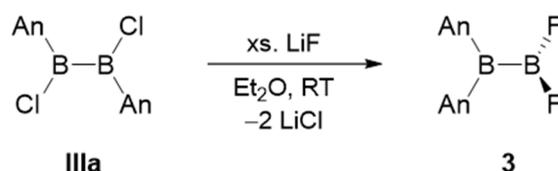
## IV Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt im ersten Abschnitt die Synthese und Reaktivität neuartiger Diborane(4). Um die bei der Reduktion NHC-stabilisierter Diaryldihalogenidiborane(4) häufig beobachtete C–H-Aktivierung zu unterdrücken, sollten C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Gruppen eingeführt werden. Dies gelang durch zweifache Salzeliminierung von B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> mit [Cu(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], wobei das neuartige symmetrische Diboran(4) B<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (**1**) dargestellt werden konnte. Während eine anschließende Alkoholyse zum Methoxyderivat nicht möglich war, reagierte das Diboran(4) **1** mit dem Nickelkomplex [Ni<sub>2</sub>(IiPr)<sub>4</sub>COD] in einer zweifachen C–F-Aktivierung zum dinuklearen Nickelkomplex [ $\{F(IiPr)_2Ni(C_6F_4)\}_2B_2(NMe_2)_2$ ] (**2**, **Schema 77**).



**Schema 77** Darstellung der Diborane(4) **1** und **2**.

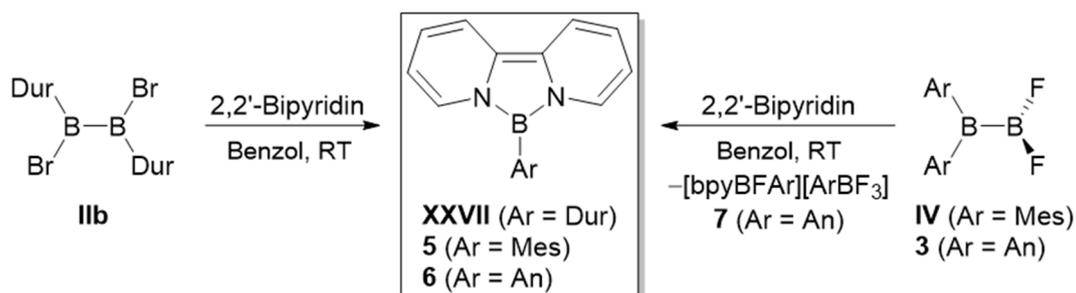
Zudem war es möglich, das unsymmetrische Difluordiboran(4) F<sub>2</sub>BBAn<sub>2</sub> (**3**) ausgehend von B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>An<sub>2</sub> (**IIIa**) darzustellen und röntgenkristallographisch zu untersuchen (**Schema 78**). Mit Verbindung **3** konnte der bis dato dritte Vertreter der unsymmetrischen Difluordiborane(4) dargestellt und vollständig charakterisiert werden.



**Schema 78** Synthese von F<sub>2</sub>BBAn<sub>2</sub> (**3**).

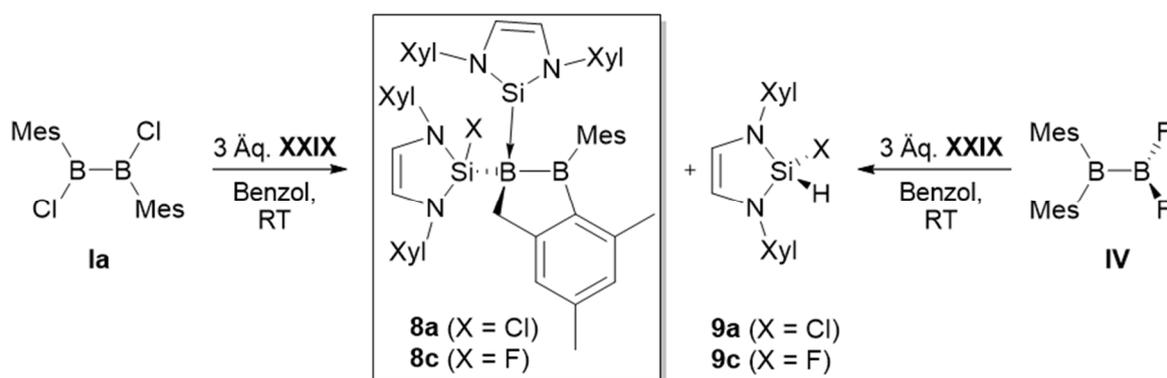
Interessanterweise zeigten sowohl die unsymmetrischen Difluordiborane(4) **IV** und **3**, als auch das symmetrische Diboran(4) **IIIb** analoge Reaktivität gegenüber der bidentaten Lewis-Base

2,2'-Bipyridin, wobei durch formale Übertragung eines Borylens die Diazaborfluorenderivate **XXVII**, **5** und **6** dargestellt werden konnten. Im Falle der Umsetzung von **3** mit 2,2'-Bipyridin konnte zudem das entstehende Nebenprodukt röntgenkristallographisch als [bpyBFAn][AnBF<sub>3</sub>] (**7**) identifiziert werden (**Schema 79**). Durch die Isolierung der Verbindungen **XXVII**, **5** und **6** konnte eine Reaktivität Metall-stabilsierter Borylene auf Diborane(4) übertragen werden.



**Schema 79** Reaktivität eines symmetrischen (**IIb**) und unsymmetrischer Diborane(4) (**IV**, **3**) gegenüber 2,2'-Bipyridin.

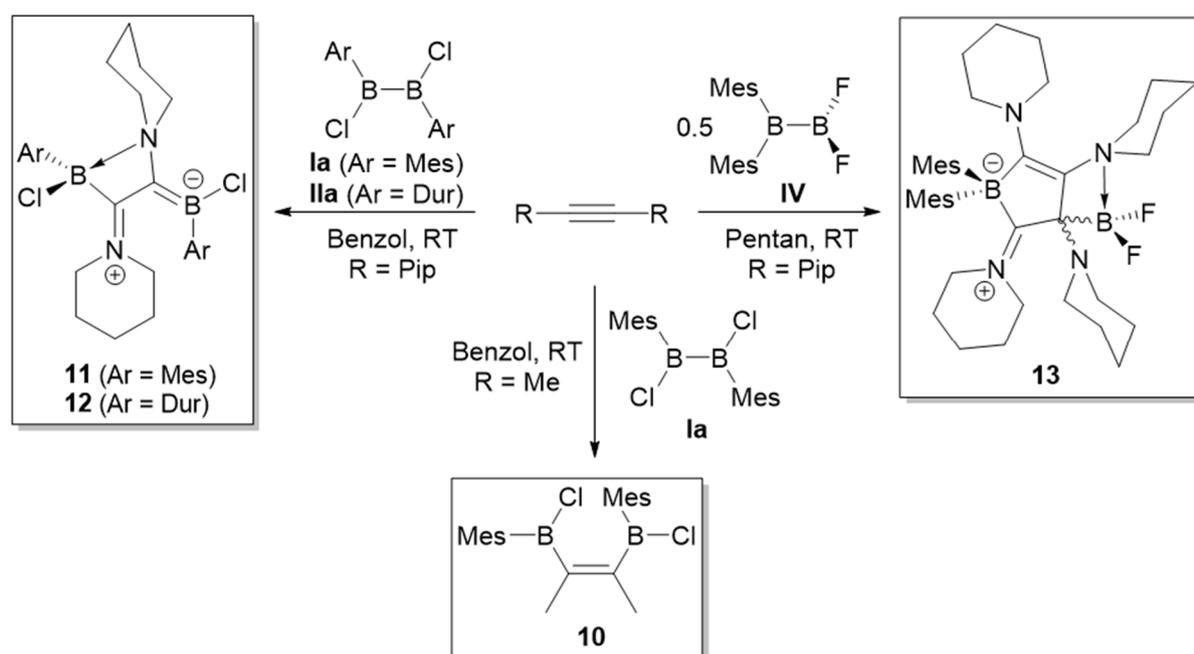
Während Diborane(4) des Typs B<sub>2</sub>X<sub>2</sub>Ar<sub>2</sub> mit NHCs zu äquimolaren Addukten reagieren,<sup>[79]</sup> erwies sich die Reaktivität gegenüber einem *N*-heterocyclischen Silylen (**XXIX**) als weitaus komplexer. Hierbei reagierten drei Äquivalente des Silylens **XXIX** sowohl mit symmetrischen (**Ia**), als auch unsymmetrischen Diboranen(4) (**IV**) unter Substituentenumlagerung, B–X-Insertion, Adduktbildung und C–H-Aktivierung zu den 1-Aryl-2-silyl-1,2-diboraindanen **8a** und **8c** (**Schema 80**).



**Schema 80** Reaktivität von **Ia** und **IV** gegenüber dem *N*-heterocyclischen Silylen **XXIX**.

Die Umsetzung von B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub> (**Ia**) mit 2-Butin lieferte unter Spaltung der B–B-Bindung das erwartete *cis*-1,2-Diborylalken **10** (**Schema 81**, unten). Die Reaktionen von

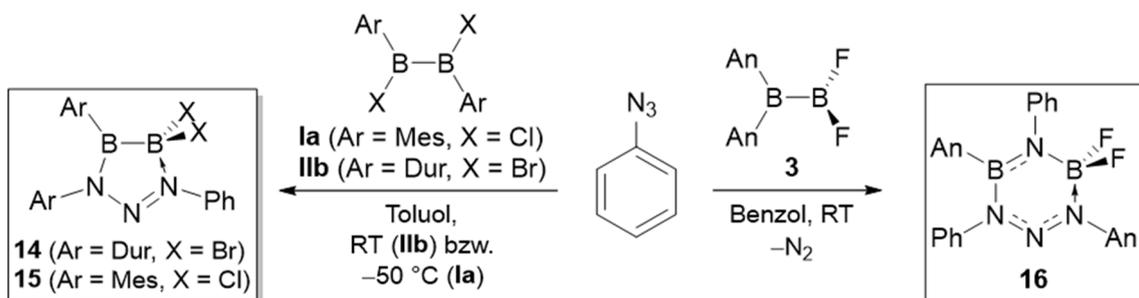
Dihalogendiboranen(4) mit dem dicarbenoiden Bis(piperidyl)acetylen (**XXX**) offenbarten hingegen erstmals eine Abhängigkeit der Reaktivität vom Substitutionsmuster des Diborans(4). Die Umsetzungen von **Ia** und  $B_2Cl_2Dur_2$  (**IIa**) mit **XXX** resultierten in der Ausbildung der zwitterionischen Verbindungen **11** und **12** (**Schema 81**, links). Hierbei bildete eine Piperidylgruppe ein Lewis-Addukt mit einer *cis*-ständigen Boryleinheit, während die C–C-Doppelbindung des Alkens mit dem zweiten Piperidylsubstituenten in Konjugation steht, was zur Ausbildung von N–C- und C–B-Doppelbindungen führt. Das unsymmetrische Diboran(4)  $F_2BBMes_2$  (**IV**) reagierte mit zwei Äquivalenten **XXX** unter doppelter Alkininsertion sowie C–C-Kupplung zu dem zwitterionischen [3.2.0]-Bicyclus **13** (**Schema 81**, rechts). Die ablaufenden Reaktionsmechanismen wurden quantenchemisch untersucht, wobei im Falle von **13** eines der postulierten Intermediate zusätzlich NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte.



**Schema 81** Reaktivität symmetrischer (**Ia**, **IIa**) und unsymmetrischer Diborane(4) (**IV**) gegenüber Alkinen.

Ebenfalls wurde die Reaktivität von Dihalogendiboranen(4) gegenüber Phenylazid untersucht, wobei symmetrische Vertreter unter Beibehalt der B–B-Bindung die fünfgliedrigen  $B_2N_3$ -Heterocyclen **14** und **15** lieferten (**Schema 82**, links). In diesen Triazenen waren jeweils die Positionen 1 und 3 an Boratome eines  $sp^2$ – $sp^3$ -Diborans gebunden. Mechanistische Studien schlugen zunächst eine Adduktbildung zwischen dem  $\alpha$ -Stickstoffatom des Azids und einer Boryleinheit vor, gefolgt von einer 1,4-Arylmigration vom  $sp^3$ -hybridisierten Bor- zum

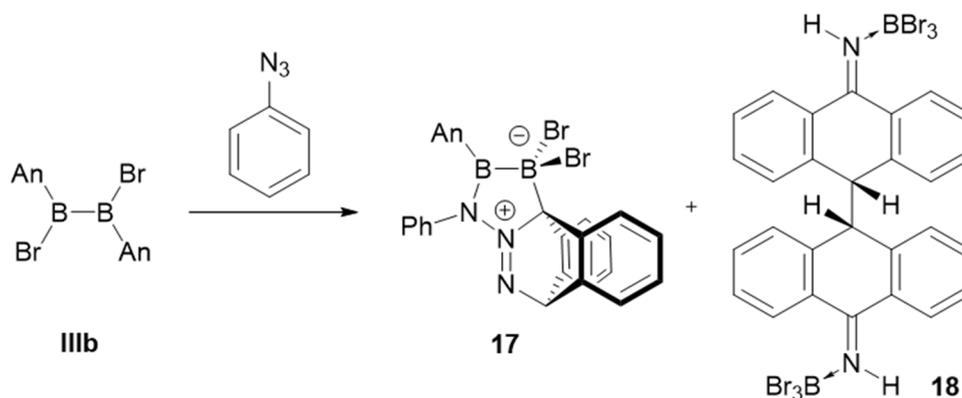
$\gamma$ -Stickstoffatom. Nach einer zweistufigen *cis-trans*-Isomerisierung kam es schließlich zur Ausbildung eines internen N $\rightarrow$ B-Addukts.



**Schema 82** Reaktivität symmetrischer (**Ia**, **IIb**) und unsymmetrischer Diborane(4) (**3**) gegenüber Phenylazid.

Die Umsetzung des Difluordiborans(4) **3** mit Phenylazid resultierte in der Bildung des sechsgliedrigen B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>-Heterocyclus **16**, wobei neben der Anlagerung eines Azids an die Diboraneinheit die zusätzliche Spaltung der B–B-Bindung durch ein Phenylnitren beobachtet wurde (**Schema 82**, rechts). Im Gegensatz zu **14** und **15** bildete hierbei das  $\gamma$ -Stickstoffatom das interne Lewis-Addukt aus, was durch quantenchemische Berechnungen sowohl auf das unsymmetrische Substitutionsmuster des Diborans(4) **3**, als auch auf die stärkere B–F-Bindung zurückgeführt wurde. Letzteres verhinderte eine analoge 1,2-Halogenidmigration, wie für die Bildung von **14** und **15** beobachtet wurde.

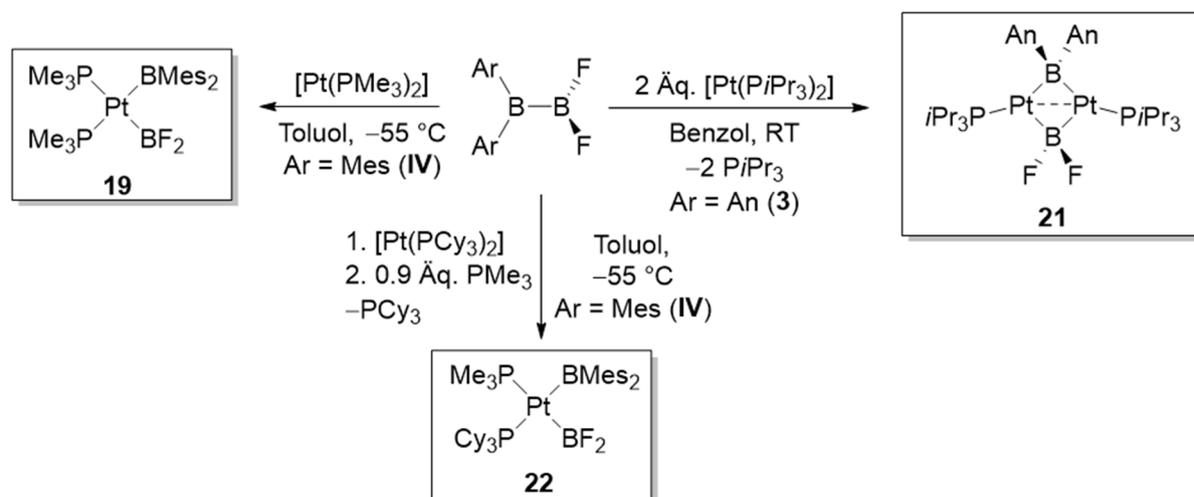
Das C<sub>2h</sub>-symmetrische, Anthracenyl-substituierte Diboran(4) **IIIb** ging eine äußerst unselektive Reaktion mit Phenylazid ein, wobei zwei der entstandenen Reaktionsprodukte (**17**, **18**) strukturell nachgewiesen werden konnten (**Schema 83**).



**Schema 83** Umsetzung von B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>An<sub>2</sub> (**IIIb**) mit Phenylazid.

Bei der zwitterionischen Verbindung **17** handelte es sich um das ungewöhnliche Produkt einer [4+2]-Cycloaddition zwischen dem zentralen Ring eines Anthracenylsubstituenten und der terminalen N<sub>2</sub>-Einheit einer Azidfunktion. Quantenchemische Berechnungen zeigten für die Bildung von **17** eine geringere Aktivierungsenergie als für eine vollständige Arylmigration wie in **14–16**. Die Kombination aus Anthracenylsubstituenten und migrationswilligen Bromiden schien hierbei ausschlaggebend für die Bildung von **17** zu sein. Die fehlende Selektivität der Reaktion wurde auch durch die Festkörperstruktur von Verbindung **18** deutlich, die ein C–C-verknüpftes Bis(anthryl)imin zeigte, welches ein doppeltes BBr<sub>3</sub>-Addukt ausbildet. Verbindung **18** ist offenbar das Produkt radikalischer Reaktionen und der vollständigen Zersetzung der Diboran(4)-Vorstufe **IIIb**.

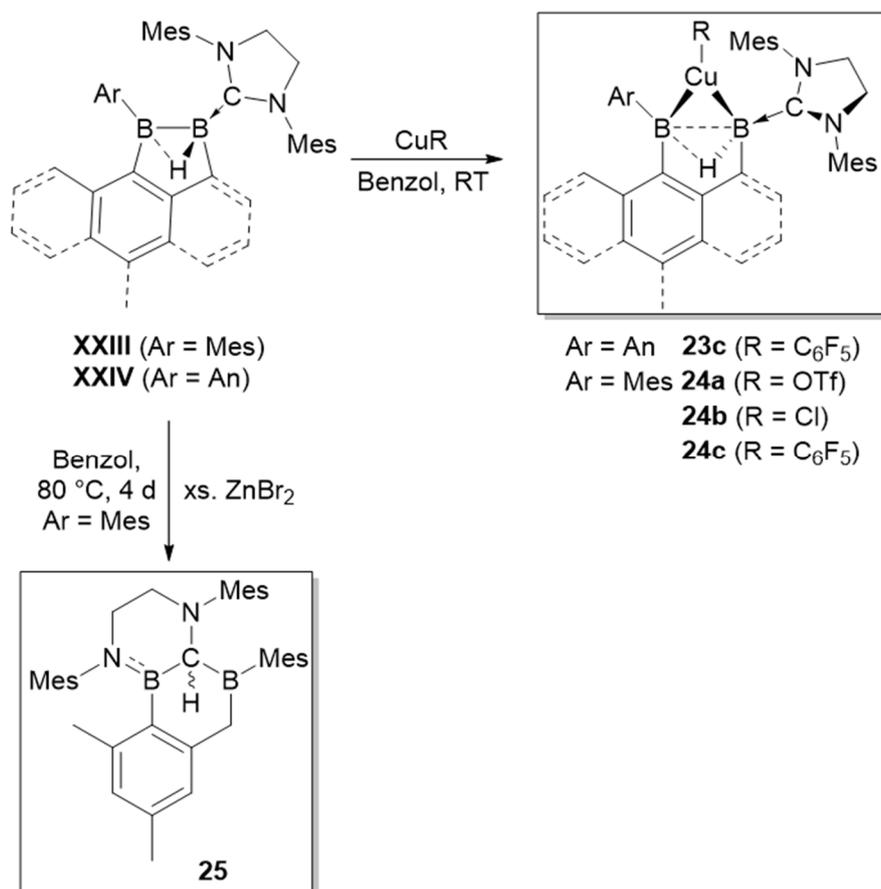
Aufbauend auf Arbeiten von *Dr. Alexandra Trumpp* wurde in diesem Kapitel abschließend die Reaktivität von Difluordiboranen(4) gegenüber niedervalenten Platinkomplexen untersucht. Die Umsetzung von F<sub>2</sub>BBMes<sub>2</sub> (**IV**) mit *in situ* generiertem [Pt(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] lieferte unter oxidativer Addition der Bor–Bor-Bindung den *cis*-Bisborylkomplex **19** (**Schema 84**, links).



**Schema 84** Reaktivität unsymmetrischer Difluordiborane(4) gegenüber niedervalenten Platinkomplexen.

Durch Einsatz des Anthracenyl-substituierten Diborans(4) **3** gelang es ebenfalls, den dinuklearen Komplex **21** darzustellen und vollständig zu charakterisieren (**Schema 84**, rechts). Die Isolierung von **21** konnte schließlich den von *Dr. Alexandra Trumpp* postulierten Einfluss des sterischen Anspruchs der Platin-gebundenen Phosphanliganden auf die Natur des Reaktionsproduktes bestätigen. Im Rahmen dieser Arbeit war es zudem möglich durch Ligandenaustausch am Platinzentrum den heteroleptischen *cis*-Bisborylkomplex **22** zu synthetisieren (**Schema 84**, unten).

Der zweite Abschnitt dieser Arbeit beschäftigt sich mit der unerwarteten Reaktivität der NHC-stabilisierten  $\mu$ -Hydridodiborane(5) **XXIII** und **XXIV**. Durch die Isolierung der Kupferkomplexe **23c** und **24a–c** (**a**: R = OTf; **b**: R = Cl; **c**: R = C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>; **Schema 85**, oben) konnte ein bis dato unbekannter Bindungsmodus von Diboranen(5) an Cu(I)-Verbindungen aufgedeckt werden. Hierbei gingen die Diborane(5) **XXIII** und **XXIV** eine Diboren-ähnliche side-on Koordination an das Kupferzentrum ein, wobei die gängigen Metall-H-B-Brücken röntgenkristallographisch nicht beobachtet wurden. Durch die Komplexierung erfuhr die Bor–Bor-Bindung im Vergleich zu den Edukten **XXIII** und **XXIV** eine Aufweitung. DFT-Rechnungen zeigten, dass die Bindungssituation mit Hilfe des Dewar-Chatt-Duncanson-Modells beschrieben werden kann und auf dem Synergismus zwischen  $\sigma$ -Hinbindung von der Diboraneinheit und  $\pi$ -Rückbindung zu dieser beruht.



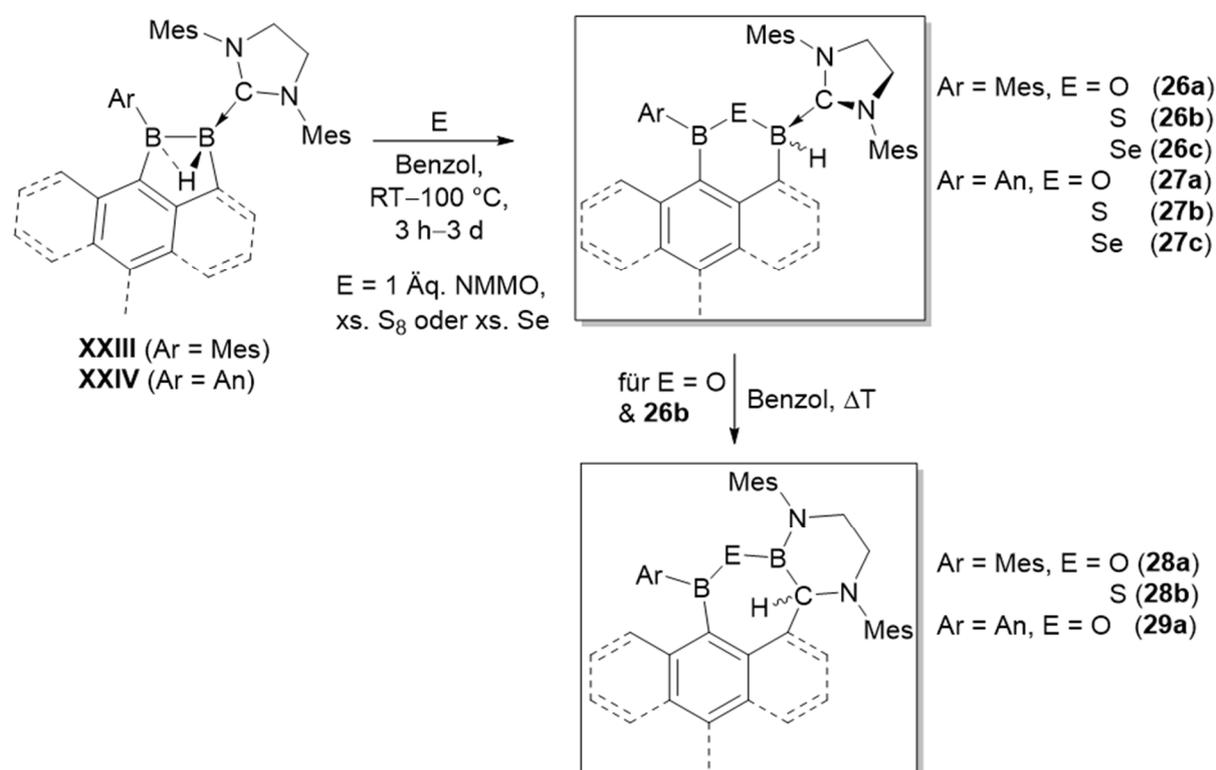
**Schema 85** Darstellung der Kupferkomplexe **23c** und **24a–c** und Reaktivität von **XXIII** gegenüber ZnBr<sub>2</sub>.

Im Zuge dieser Untersuchungen zeigten quantenchemische Rechnungen zu dem Diboran(5) **XXIV** erhebliche  $\pi$ -symmetrische Anteile des HOMO<sub>s</sub> auf der Bor–Bor-Bindung. Basierend auf Arbeiten von *Matsuo* und *Tamao*<sup>[254]</sup> wurde daher, in Kombination mit dem überraschenden

Bindungsmodus an Kupfer(I)-Spezies, ein Pseudodiboren-Charakter der Diborane(5) **XXIII** und **XXIV** postuliert.

Die Umsetzung von **XXIII** mit  $\text{ZnBr}_2$  führte nicht zu einem analogen  $\sigma_{\text{B-B}}$ -Komplex, sondern zur Beschleunigung einer intramolekularen Umlagerung von **XXIII** zu Verbindung **25** (Schema 85, unten). Hierbei kam es neben der Insertion eines Boratoms in den zentralen Ring des *N*-heterocyclischen Carbens zur Verschiebung des Bor-gebundenen Wasserstoffatoms und eines Mesitylsubstituenten.

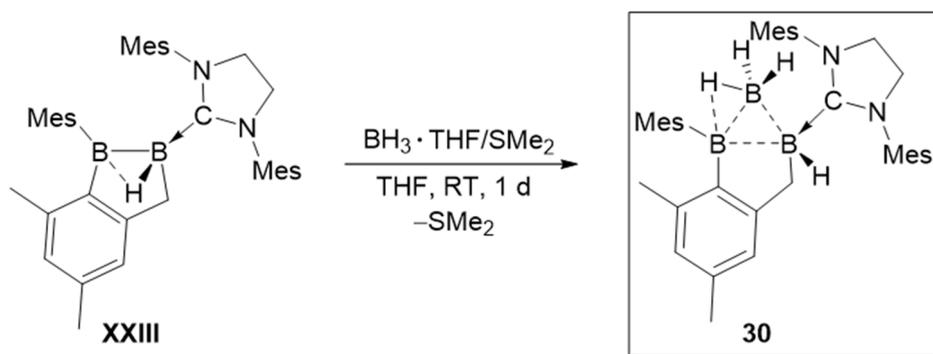
Um die Reaktivität der Diborane(5) **XXIII** und **XXIV** weiter mit der von Diborenen zu vergleichen (s. Gegenüberstellung **Abbildung 95**, S. 169), wurden diese als Zweielektronen-Reduktionsmittel mit Chalcogenen und Chalcogenverbindungen umgesetzt (Schema 86).



**Schema 86** Reaktivität von **XXIII** und **XXIV** gegenüber Chalcogenen.

Die Reaktionen mit NMMO lieferten hierbei die Produkte **28a** und **29a**, deren Bildung auf der reduktiven Insertion eines Sauerstoffatoms unter Spaltung der B-B-Bindung und anschließender NHC-Ringerweiterungsreaktionen beruht. Die Umsetzungen mit den höheren Homologen Schwefel und Selen resultierten hingegen in der Bildung der Produkte **26c** und **27b,c**, welche bei den Umsetzungen mit dem leichteren Homolog lediglich als Intermediate beobachtet wurden.

Der Lewis-basische Charakter der B–B-Bindung in **XXIII** konnte zudem durch die Isolierung des cyclischen Triborans **30** experimentell untermauert werden (**Schema 87**). Hierbei koordinierte das Diboran(5) **XXIII** Lewis-acides  $\text{BH}_3$  bereits bei Raumtemperatur. Die Bindungssituation innerhalb des dreigliedrigen Borcyclus lässt sich wohl am besten durch  $3c-2e^-$ -Bindungen beschreiben.

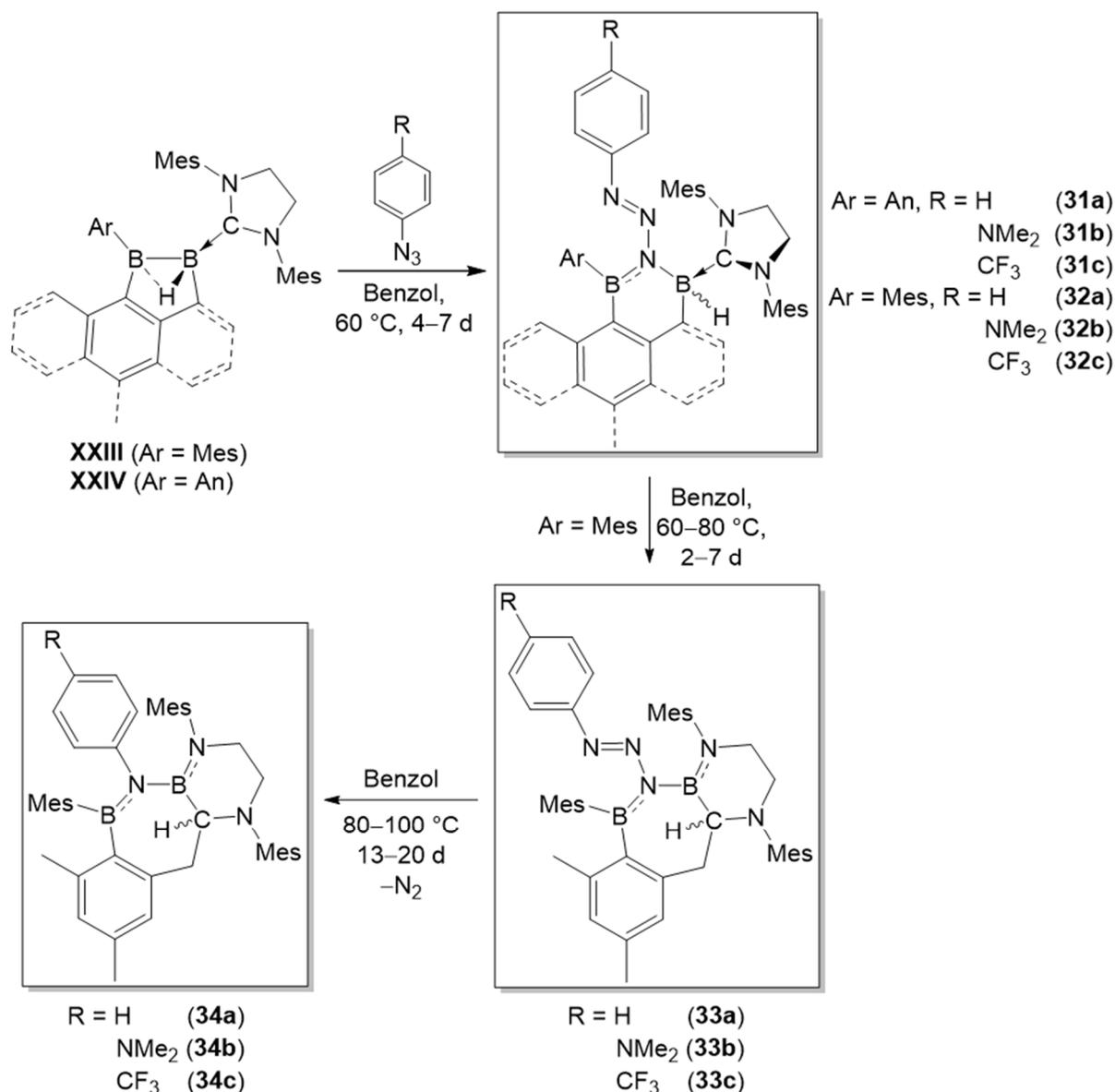


**Schema 87** Darstellung des cyclischen Triborans **30**.

Während die Reaktivität niedervalenter Bor–Bor-Mehrfachbindungssysteme bereits intensiv untersucht wurde, beschränkt sich deren handhabbare Reaktivität gegenüber Aziden bislang auf lediglich ein Beispiel. Unter Spaltung der B–B-Doppelbindung lieferte die Umsetzung eines Divinyldiborens mit arylischen Aziden Tetrazaborole.<sup>[271]</sup>

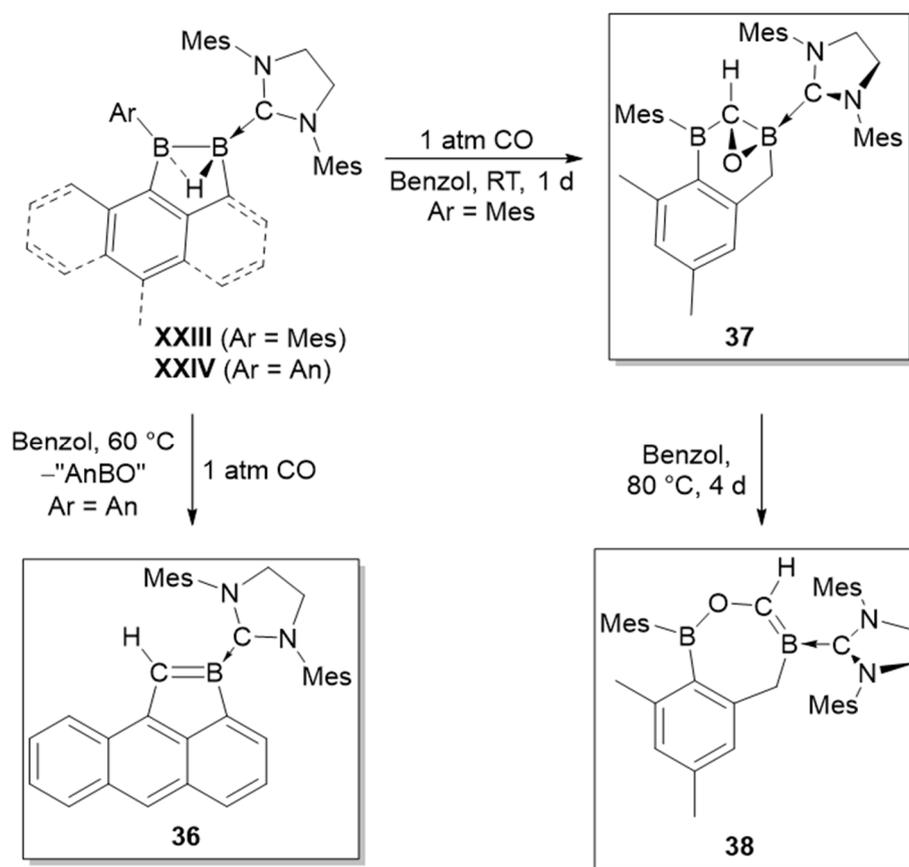
Die Umsetzung von **XXIII** und **XXIV** mit arylischen Aziden resultierte hingegen in allen Fällen in der Insertion des  $\gamma$ -Stickstoffatoms des Azids in die Bor–Bor-Bindung, wodurch polyheterocyclische 1,1-Diboryltriazene erhalten wurden (**31a–c**, **Schema 88**, oben). Auch hierbei zeigte sich eine Tendenz der Mesityl-substituierten Verbindungen zur NHC-Ringerweiterung, was zur Isolierung der Produkte **33a–c** führte (**Schema 88**, rechts). Durch die Darstellung der bisborylierten Triazene **31a–c** und **33a–c** konnte erstmals die  $\gamma$ -Stickstoffinsertion organischer Azide in Bor–Bor-Bindungen realisiert werden.

Während die  $\text{N}_2$ -Freisetzung der Anthracenyl-substituierten Triazene **31a–c** sehr langsam verlief, gelang unter thermischen Bedingungen eine Umwandlung der Produkte **33a–c** in **34a–c** (**Schema 88**, unten).



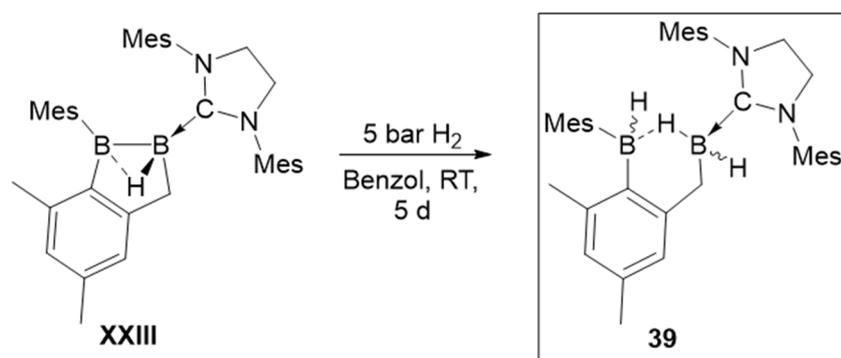
**Schema 88** Umsetzungen von **XXIII** und **XXIV** mit arylischen Aziden und thermisch induzierte N<sub>2</sub>-Freisetzung aus **33a–c**.

Letztlich wurde in diesem Kapitel die Reaktivität gegenüber kleinen, gasförmigen Molekülen untersucht (**Schema 89**). Während **XXIV** erst bei höheren Temperaturen mit Kohlenstoffmonoxid eine unselektive Reaktion einging, wobei unter anderem das instabile Alkylidenboran **36** gebildet wurde, verlief die Reaktion von **XXIII** mit CO bereits bei Raumtemperatur unter Insertion des CO-Kohlenstoffatoms in die Bor–Bor-Bindung und der Bildung eines dreigliedrigen Heterocyclus (**37**). Eine ähnliche  $\mu$ - $\eta^2$ -Insertion eines CO-Fragments in eine BB-Einheit wurde bereits für ein CAAC-stabilisiertes Dicyanodiboren beobachtet, was erneut den Pseudodiboren-Charakter von **XXIII** stützt. Erhitzen von **37** führte zum Abbau der Ringspannung und zur Bildung des SIMes-stabilisierten Alkylidenborans **38**.



**Schema 89** Reaktivität von **XXIII** und **XXIV** gegenüber CO sowie das Produkt der thermischen Behandlung von **37**.

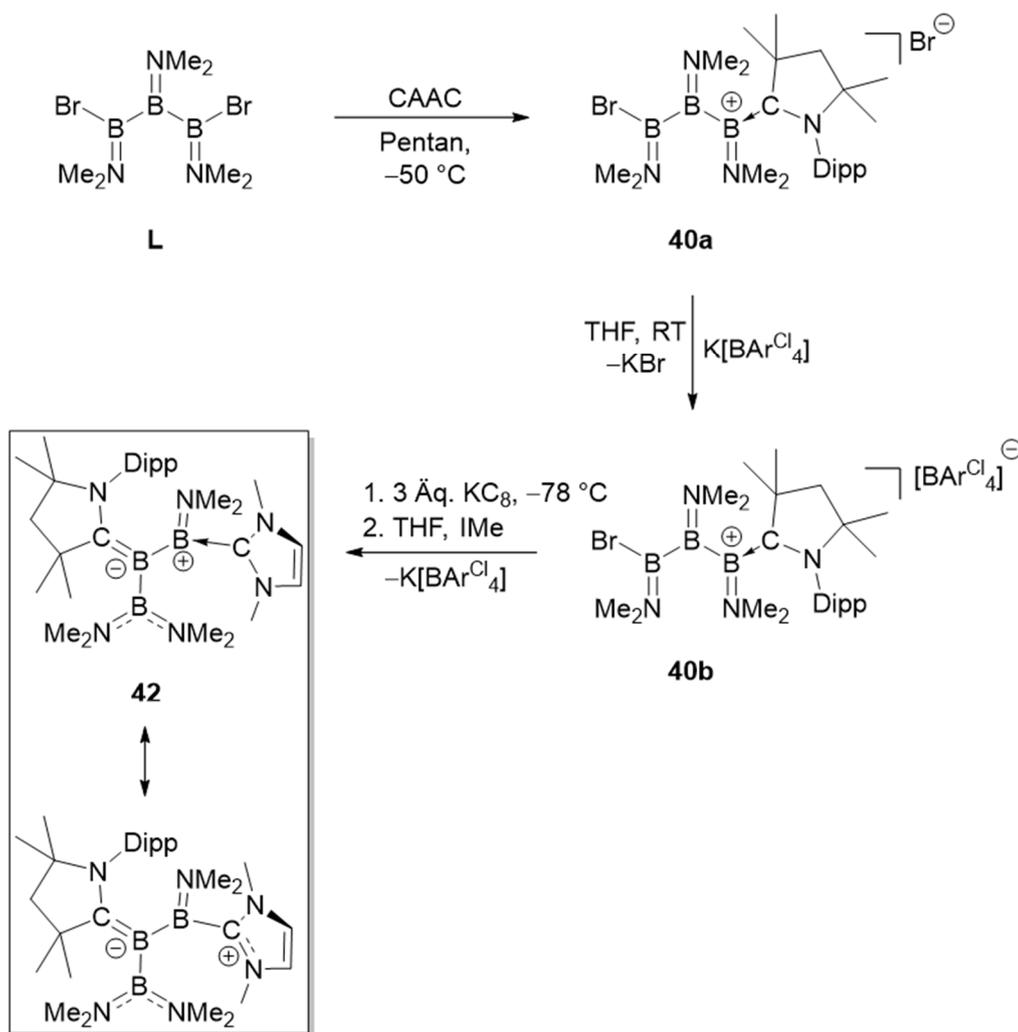
Das Rühren von **XXIII** unter einer Atmosphäre aus Diwasserstoff (5 bar) ermöglichte bereits bei Raumtemperatur die Aktivierung der H–H-Bindung unter Bildung von Verbindung **39** (**Schema 90**). Durch die Isolierung von **39** konnte ein quantenchemisch berechneter Reaktionsmechanismus zur Aktivierung von H<sub>2</sub> durch ein Phosphan-stabilisiertes Diboren experimentell bestätigt werden. Ebenfalls wurde die Hydrierung mit D<sub>2</sub> durchgeführt, um Hydridabstraktionen aus dem Lösungsmittel auszuschließen.



**Schema 90** Aktivierung von Diwasserstoff durch **XXIII**.



Der abschließende Teil dieser Arbeit befasst sich mit den ersten Versuchen zur Darstellung eines CAAC-stabilisierten, Diboranyl-substituierten Borylens. Die Umsetzung des Triborans **L** mit CAAC resultierte hierbei in der Bildung des Bromidsalzes **40a**. Nach Umsalzung mit  $K[BAr^{Cl_4}]$  und anschließender Reduktion von **40b** in Gegenwart eines Äquivalents IMe wurde Verbindung **42** erhalten (**Schema 91**).

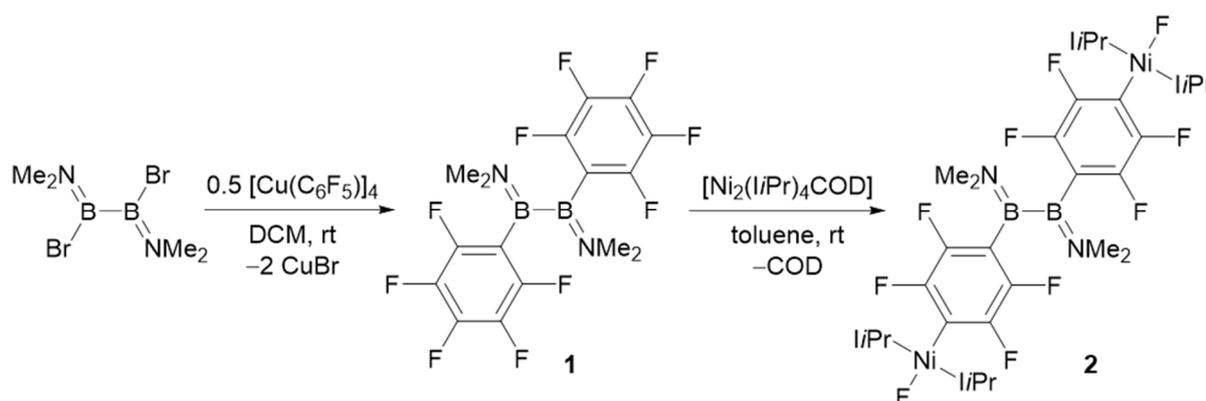


**Schema 91** Umsetzung des Triborans **L** mit CAAC sowie anschließende Umsalzung und reduktive Darstellung von **42**.

EDA-NOCV-Analysen zur Bindungssituation in **42** schlugen eine zwitterionische Struktur vor, in welcher eine klassische B–C-Doppelbindung zwischen dem zentralen Boratom und dem CAAC-Kohlenstoffatom vorliegt. Zur Lokalisierung der kationischen Ladung konnten zwei Resonanzstrukturen herangezogen werden, wobei zwischen einem IMe-stabilisierten Boreniumion und einem Imidazoliumion, entstanden durch kovalente B–C<sup>IMe</sup>-Bindung, unterschieden wurde (**Schema 91**).

## V Summary

The first part of this thesis focuses on the synthesis and reactivity of novel diboranes(4). This work began with the installation of  $C_6F_5$  groups in order to circumvent the frequently observed C–H activation upon reduction of NHC-stabilized diaryldihalodiboranes(4). This was achieved by twofold salt elimination at  $B_2Br_2(NMe_2)_2$  with  $[Cu(C_6F_5)]_4$ , which generated new symmetrical diborane(4)  $B_2(NMe_2)_2(C_6F_5)_2$  (**1**). While subsequent alcoholysis to the corresponding methoxy-derivative was unsuccessful, diborane(4) **1** reacted with nickel complex  $[Ni_2(IiPr)_4COD]$  via twofold C–F activation to yield dinuclear nickel complex  $[F(IiPr)_2Ni(C_6F_4)]_2B_2(NMe_2)_2$  (**2**, **Scheme 1**).



**Scheme 1** Synthesis of diborane(4) **1** and the dinickel complex **2**.

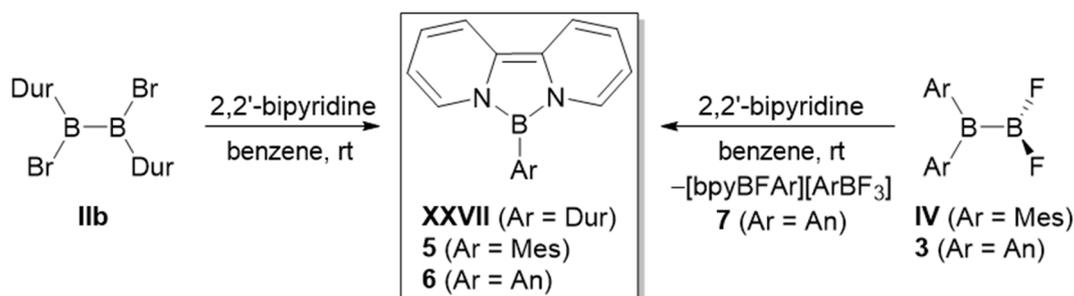
Moreover, unsymmetrical difluorodiborane(4)  $F_2BBAn_2$  (**3**) was synthesized starting from  $B_2Cl_2An_2$  (**IIIa**) and was analyzed by single-crystal X-ray diffraction (**Scheme 2**). Compound **3** is the third example of an isolated and fully characterized unsymmetrical difluorodiborane(4).



**Scheme 2** Synthesis of  $F_2BBAn_2$  (**3**).

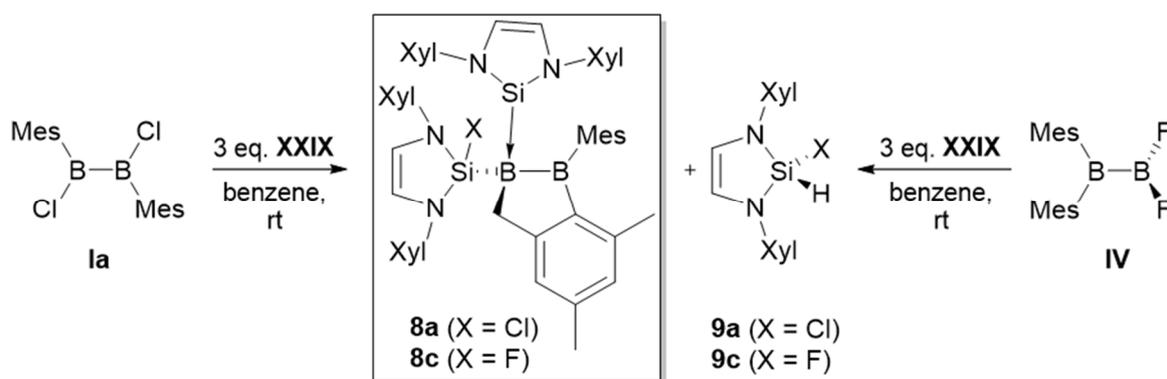
Interestingly, unsymmetrical difluorodiboranes(4) **IV** and **3**, as well as symmetrical diborane(4) **IIb**, showed analogous reactivity towards bidentate Lewis base 2,2'-bipyridine. Here, formal transfer of a borylene yielded diazaborafluorene derivatives **XXVII**, **5** and **6**. In

addition, when **3** was reacted with 2,2'-bipyridine the occurring side-product was identified as [bpyBFAn][AnBF<sub>3</sub>] (**7**) by single-crystal X-ray diffraction (**Scheme 3**). The isolation of compounds **XXVII**, **5** and **6** enabled the extension of a reactivity pattern of metal-stabilized borylenes to metal-free diboranes(4).



**Scheme 3** Reactivity of symmetrical (**IIb**) and unsymmetrical diboranes(4) (**IV**, **3**) towards 2,2'-bipyridine.

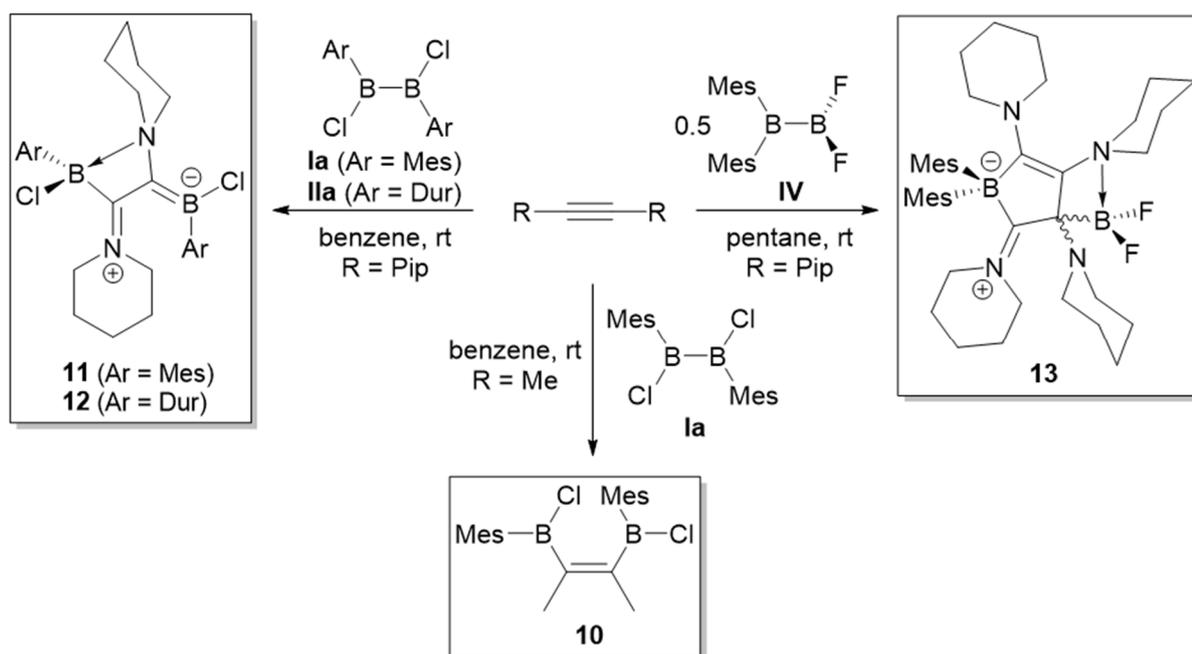
While diboranes(4) of the type B<sub>2</sub>X<sub>2</sub>Ar<sub>2</sub> upon reaction with NHCs usually form equimolar adducts,<sup>[79]</sup> their reactivity towards an *N*-heterocyclic silylene (**XXIX**) proved to be significantly more complex. Here, three equivalents of silylene **XXIX** reacted with both symmetrical (**Ia**) and unsymmetrical diboranes(4) (**IV**) via rearrangement of the substituents, B–X insertion, adduct formation and C–H activation to give 1-aryl-2-silyl-1,2-diboraindanes **8a** and **8c** (**Scheme 4**).



**Scheme 4** Reactivity of **Ia** and **IV** towards *N*-heterocyclic silylene **XXIX**.

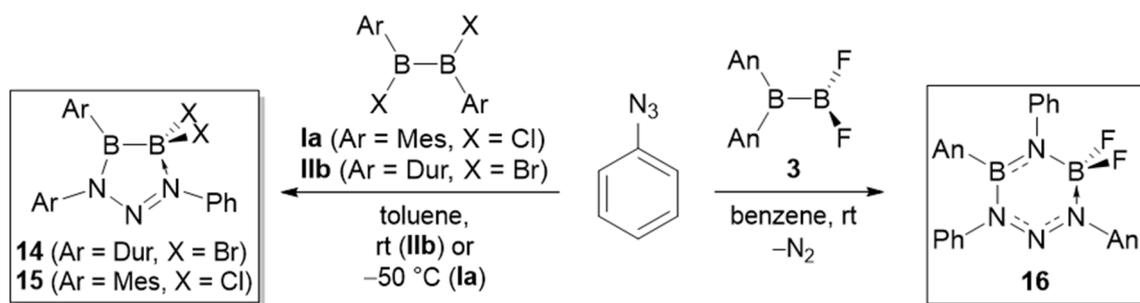
Treatment of B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub> (**Ia**) with 2-butyne gave the expected *cis*-1,2-diborylalkene **10** by rupture of the B–B bond (**Scheme 5**, bottom). However, reactions of dihalodiboranes(4) with dicarbenoid bis(piperidyl)acetylene (**XXX**) revealed a dependency of the reactivity on the substitution pattern of the diborane(4) for the first time in this study. The reactions of **Ia** and

$B_2Cl_2Dur_2$  (**IIa**) with **XXX** yielded zwitterionic compounds **11** and **12** (**Scheme 5**, left). Here, a piperidyl group formed a Lewis adduct with a *cis*-oriented boryl unit, while the C–C double bond of the alkene shows conjugation with the second piperidyl substituent, forming N–C and C–B double bonds. Unsymmetrical diborane(4)  $F_2BBMes_2$  (**IV**) reacted with two equivalents of **XXX** via twofold alkyne insertion concomitant with C–C coupling to give zwitterionic [3.2.0] bicyclic compound **13** (**Scheme 5**, right). The occurring reaction mechanisms were examined computationally, revealing an intermediate in the formation of **13**, which was detected by NMR spectroscopy.



**Scheme 5** Reactivity of symmetrical (**Ia**, **IIa**) and unsymmetrical diboranes(4) (**IV**) towards alkynes.

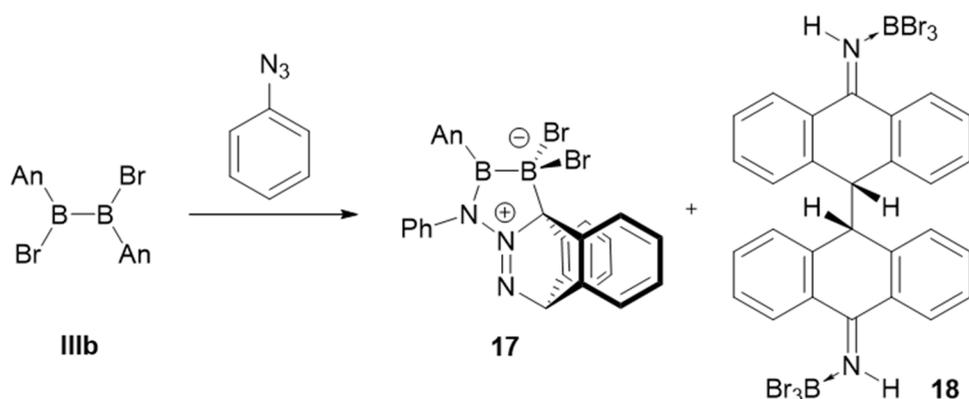
Furthermore, the reactivity of dihalodiboranes(4) towards phenyl azide was investigated. Symmetrical derivatives **Ia** and **IIb** gave five-membered  $B_2N_3$  heterocycles **14** and **15** with retention of the B–B bond (**Scheme 6**, left). In these triazenes the positions 1 and 3 are attached to the boron atoms of an  $sp^2$ – $sp^3$  diborane. Mechanistic studies suggested an initial adduct formation by coordination of the  $\alpha$ -nitrogen atom of the azide with a boryl unit, followed by 1,4 aryl migration from the  $sp^3$  hybridised boron to the  $\gamma$ -nitrogen atom. After a two-step *cis-trans* isomerisation an internal N→B adduct is formed.



**Scheme 6** Reactivity of symmetrical (**Ia**, **Ib**) and unsymmetrical diboranes(4) (**3**) towards phenyl azide.

Treatment of difluorodiborane(4) **3** with phenyl azide yielded six-membered B<sub>2</sub>N<sub>4</sub> heterocycle **16**, with attachment of an azide to the diborane fragment and rupture of the B–B bond by a phenyl nitrene (**Scheme 6**, right). Here, in contrast to compounds **14** and **15**, the  $\gamma$ -nitrogen atom formed an internal Lewis adduct, which was ascribed to the unsymmetrical substitution pattern of diborane(4) **3**, as well as the stronger B–F bond, by quantum-chemical calculations. The latter also prevented an analogous 1,2-halide migration as found for the formation of **14** and **15**.

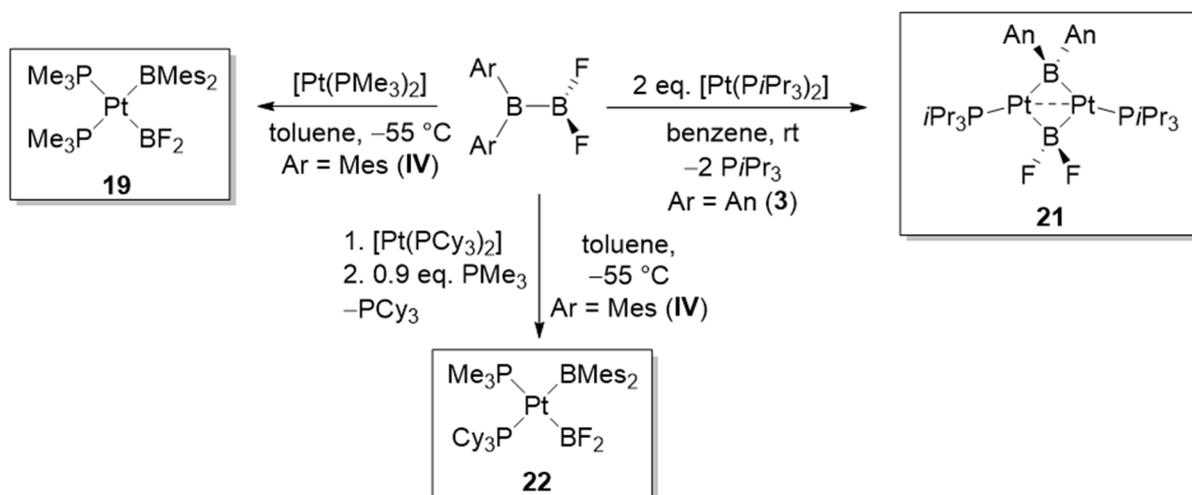
C<sub>2h</sub>-Symmetrical and anthracenyl-substituted diborane(4) **IIIb** underwent an unselective reaction with phenyl azide, although two of the formed products (**17**, **18**) could be verified by single-crystal X-ray diffraction (**Scheme 7**). Zwitterionic compound **17** is an unusual product of a [4+2] cycloaddition between the central ring of the anthracenyl substituent and the terminal N<sub>2</sub>-unit of an azide group. Quantum-chemical calculations revealed a lower energy barrier for the formation of **17** than for a complete aryl migration as in **14–16**. The combination of anthracenyl substituents and the high tendency of bromide groups to migrate seemed to be crucial for the formation of **17**.



**Scheme 7** Treatment of B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>An<sub>2</sub> (**IIIb**) with phenyl azide.

The lack of selectivity of this reaction also became obvious considering the solid-state structure of compound **18**, which showed a C–C coupled bis(anthrylimine) forming a double BBr<sub>3</sub> adduct. Compound **18** is mostly likely the product of radical reactions and the complete deconstruction of diborane(4) **IIIb**.

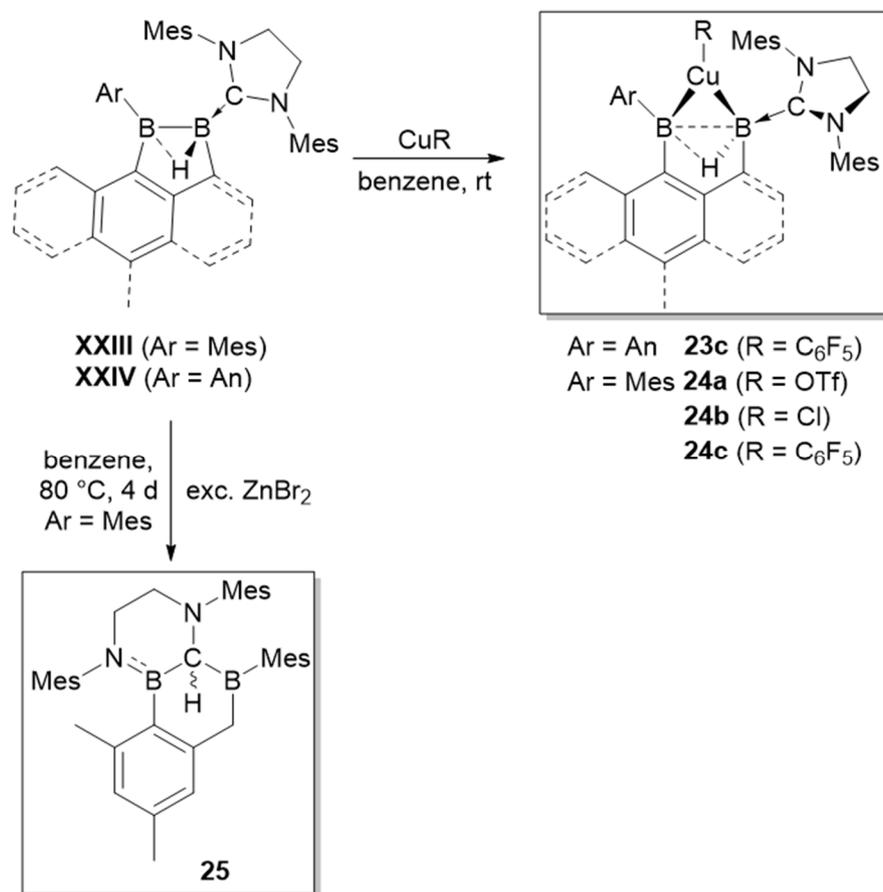
Finally, based on studies by *Dr. Alexandra Trumpp*, the reactivity of unsymmetrical difluorodiboranes(4) towards low-valent platinum complexes was investigated in this chapter. Treatment of F<sub>2</sub>BBMes<sub>2</sub> (**IV**) with *in-situ*-generated [Pt(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] resulted in oxidative addition of the boron–boron bond and yielded *cis*-bis(boryl) complex **19** (**Scheme 8**, left).



**Scheme 8** Reactivity of unsymmetrical difluorodiboranes(4) towards low-valent platinum complexes.

By using anthracenyl-substituted diborane(4) **3**, dinuclear complex **21** could be synthesized and fully characterized (**Scheme 8**, right). The isolation of **21** finally confirmed the influence of the steric demand of the platinum-bound phosphine ligands on the nature of the reaction product postulated by *Dr. Alexandra Trumpp*. Within the scope of this work heteroleptic *cis*-bis(boryl) complex **22** could also be synthesized via ligand exchange at the platinum center (**Scheme 8**, bottom).

The second chapter of this work deals with the unexpected reactivity of NHC-stabilized  $\mu$ -hydridodiboranes(5) **XXIII** and **XXIV**. The isolation of copper complexes **23c** and **24a–c** (**a**: R = OTf; **b**: R = Cl; **c**: R = C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>; **Scheme 9**, top) revealed an hitherto unknown bonding mode of diboranes(5) to Cu(I) compounds. Here, diboranes(5) **XXIII** and **XXIV** underwent a diborene-like side-on coordination to the copper center, while conventional metal-H-B bridges were not observed crystallographically. Upon complexation, the boron–boron bond is elongated compared to those of the starting materials **XXIII** and **XXIV**. DFT calculations showed that the bonding situation can best be described with the Dewar-Chatt-Duncanson model, being based on the synergism of  $\sigma$  donation from the diborane fragment and  $\pi$  backdonation.

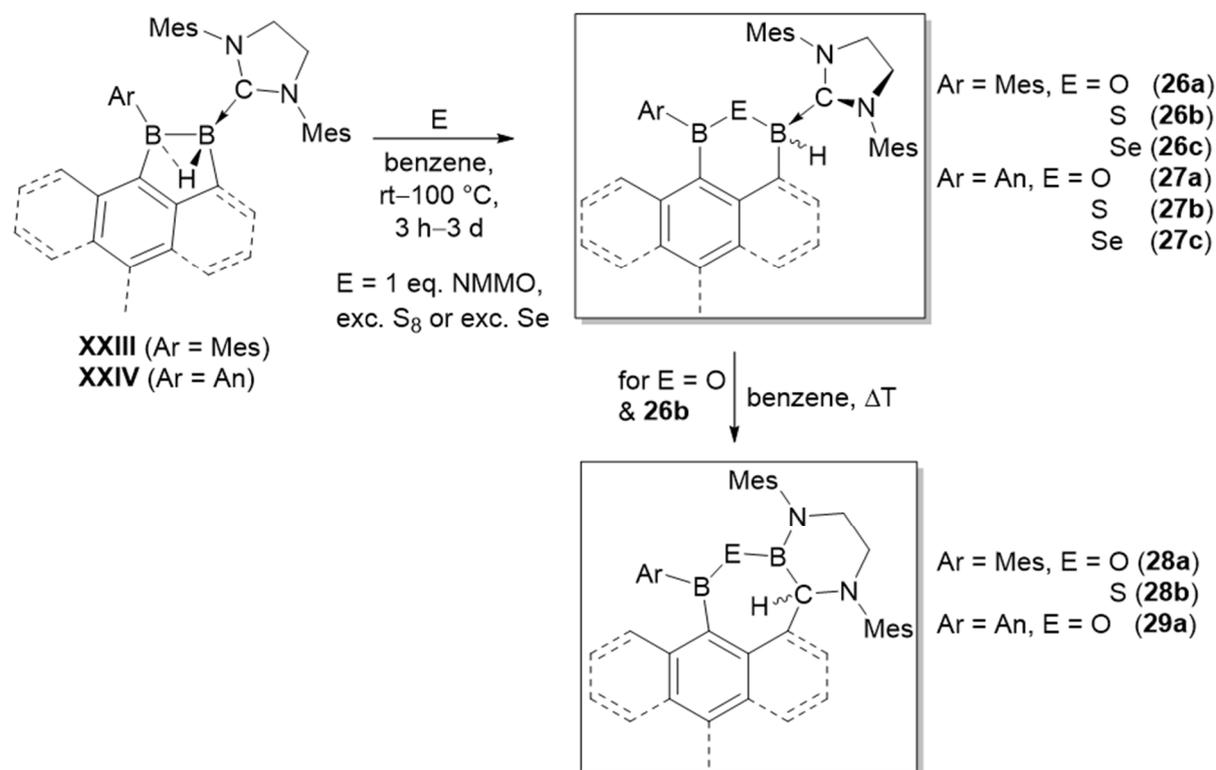


**Scheme 9** Synthesis of copper complexes **23c** and **24a–c** and reactivity of **XXIII** towards ZnBr<sub>2</sub>.

In the course of this study, quantum-chemical calculations on the diborane(5) **XXIV** revealed the HOMO to contain a significant  $\pi$  symmetric lobe between the boron atoms. Hence, based on work by *Matsuo* and *Tamao*,<sup>[254]</sup> combined with the surprising bonding mode to Cu(I) species, a pseudodiborene character was postulated for diboranes(5) **XXIII** and **XXIV**.

Treatment of **XXIII** with  $\text{ZnBr}_2$  did not lead to an analogous  $\sigma_{\text{B-B}}$  complex, however an intramolecular rearrangement of **XXIII** to compound **25** was accelerated (**Scheme 9**, bottom). Besides insertion of one boron atom into the central ring of the *N*-heterocyclic carbene, migration of the boron-bound hydrogen atom and mesityl substituent occurred.

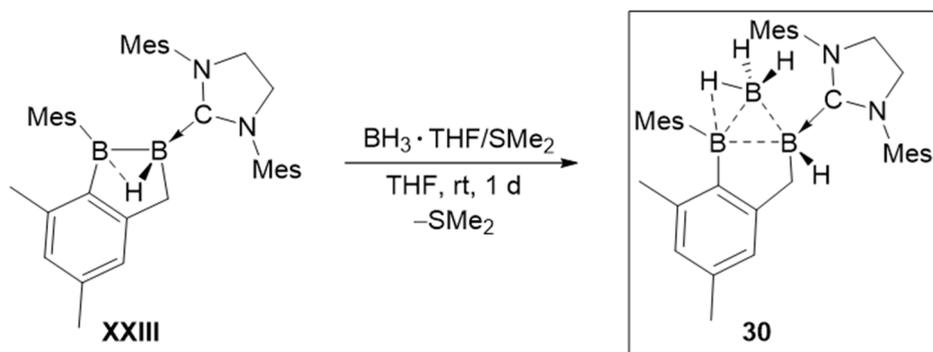
To further compare the reactivity of diboranes(5) **XXIII** and **XXIV** with that of diborenes (cf. comparison **Figure 1**, p. 181), the former were treated with chalcogens (or their synthetic equivalents) to examine their potential as two-electron reductants (**Scheme 10**).



**Scheme 10** Reactivity of **XXIII** and **XXIV** towards chalcogens.

Reactions with NMMO yielded products **28a** and **29a**, the formation of which is based on reductive insertion of one chalcogen atom and scission of the B–B bond followed by NHC ring expansion reactions. However, treatment with the higher homologues sulfur and selenium resulted in the formation of products **26c** and **27b,c** which were observed as intermediates during the reactions with the lighter homologue.

Furthermore, the Lewis basic character of the B–B bond in **XXIII** could be confirmed experimentally by the isolation of cyclic triborane **30** (**Scheme 11**). Here, diborane(5) **XXIII** readily coordinated Lewis acidic  $\text{BH}_3$  at ambient temperatures. Presumably, the bonding situation in this three-membered boron cycle is best described as  $3c-2e^-$  bonds.

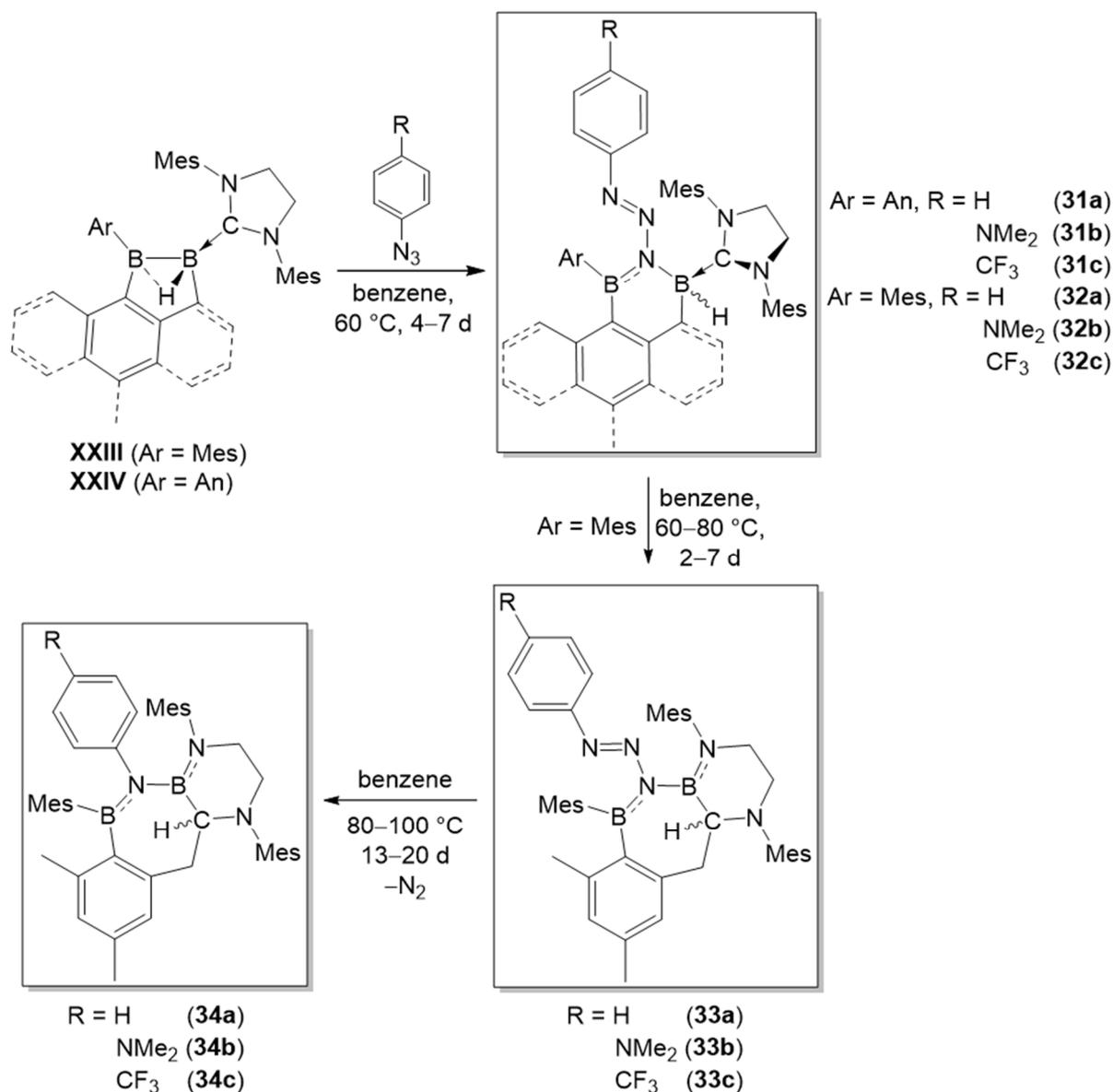


**Scheme 11** Synthesis of cyclic triborane **30**.

Although the reactivity of low-valent boron–boron multiply bonded species has already been investigated intensively, there is only one example of a controllable reaction with azides. Treatment of a divinylidiborene with aryl azides yielded tetrazaboroles with rupture of the B–B double bond.<sup>[271]</sup>

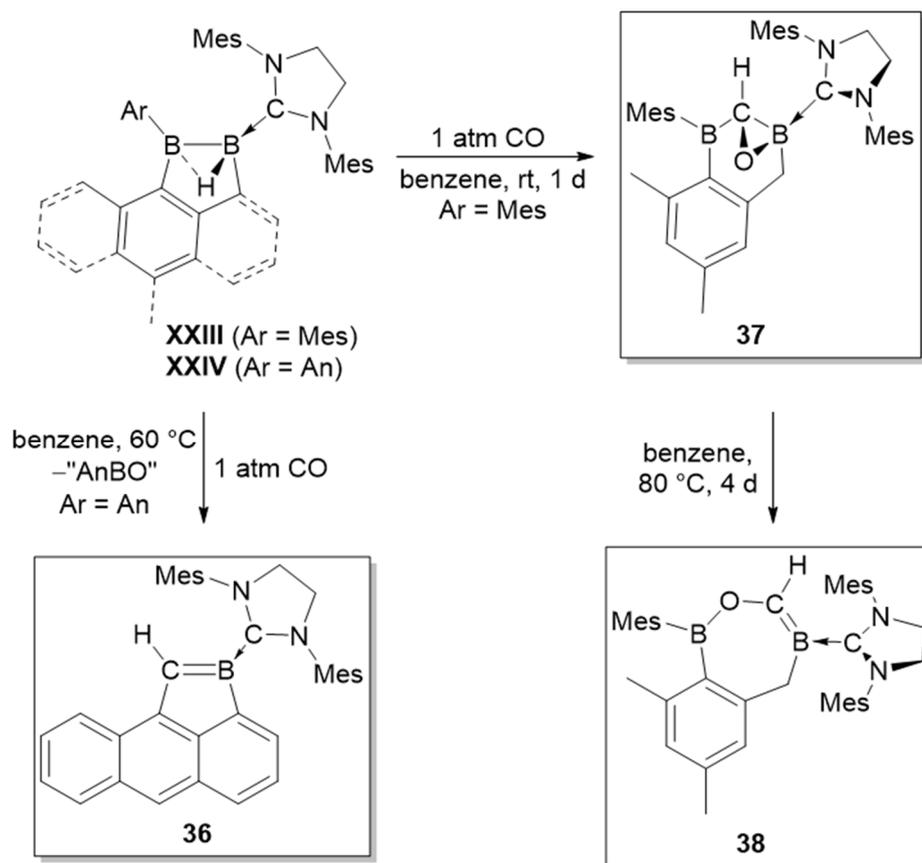
However, treatment of **XXIII** and **XXIV** with aryl azides resulted in all cases in the insertion of the  $\gamma$ -nitrogen atom of the azide into the boron–boron bond, yielding polyheterocyclic 1,1-diboryltriazenes (**31a–c**, **Scheme 12**, top). Again, mesityl-substituted compounds showed a tendency to undergo NHC ring expansion, leading to products **33a–c** (**Scheme 12**, right). The synthesis of bisborylated triazenes **31a–c** and **33a–c** showed the unprecedented  $\gamma$ -nitrogen insertion of organic azides into boron–boron bonds.

While  $\text{N}_2$  liberation from anthracenyl-substituted triazenes **31a–c** occurred extremely slowly, thermal conditions enabled transformation of products **33a–c** to **34a–c** (**Scheme 12**, bottom).



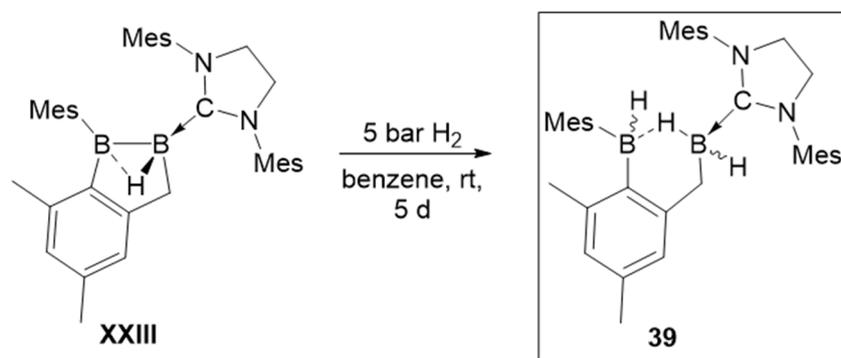
**Scheme 12** Treatment of **XXIII** and **XXIV** with aryl azides and thermally-induced liberation of N<sub>2</sub> by **33a–c**.

Finally the reactivity of diboranes(5) **XXIII** and **XXIV** towards small, gaseous molecules was investigated in this chapter (**Scheme 13**). While **XXIV** reacted with carbon monoxide at elevated temperatures rather unselectively, whereby unstable alkylideneborane **36** was formed among other products, the reaction of **XXIII** with CO proceeded at room temperature with insertion of the CO carbon atom into the boron–boron bond concomitant with the formation of a three-membered heterocycle (**37**). A related  $\mu$ - $\eta^2$ -insertion of a CO fragment into a BB unit was observed previously for a CAAC-stabilised dicyanodiborene, again underlining the pseudodiborene character of **XXIII**. Heating of **37** led to reduction of ring strain through formation of SIMes-stabilised alkylideneborane **38**.

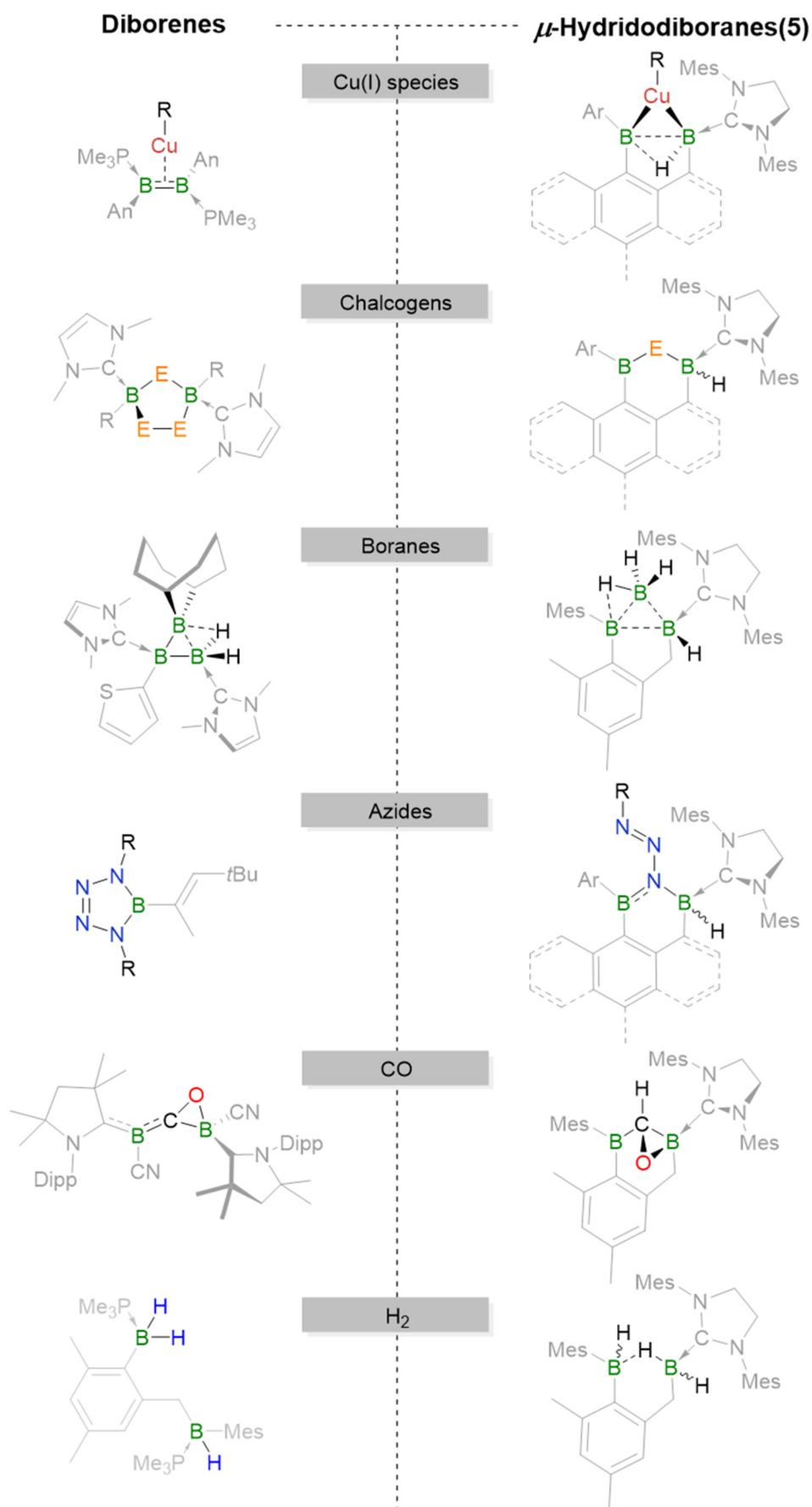


**Scheme 13** Reactivity of **XXIII** and **XXIV** towards CO and the product of thermal treatment of **37**.

Stirring of **XXIII** under an atmosphere of dihydrogen (5 bar) enabled the activation of the H–H bond readily at room temperature with formation of compound **39** (**Scheme 14**). The isolation of **39** helped to experimentally verify a calculated reaction mechanism for the activation of H<sub>2</sub> with a phosphine-stabilized diborene. Furthermore, the hydrogenation was conducted with D<sub>2</sub> in order to rule out hydrogen abstraction from the solvent.

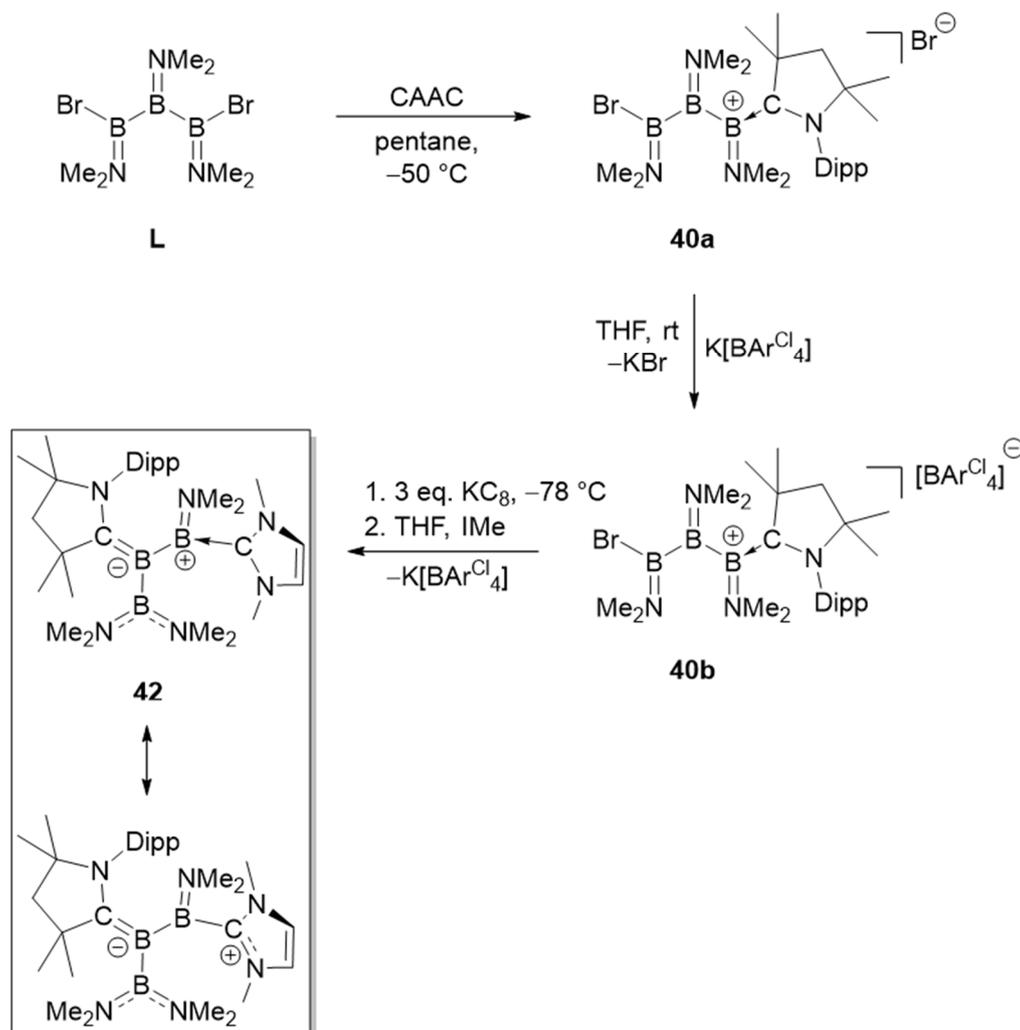


**Scheme 14** Activation of dihydrogen with **XXIII**.



**Figure 1** Schematic comparison of selected reaction products of diborenes and pseudodiborenes **XXIII** and **XXIV**.

The final part of this thesis focuses on the first attempts to synthesize a CAAC-stabilised, diboranyl-substituted borylene. Treatment of triborane **L** with CAAC resulted in the formation of bromide salt **40a**. After exchange of the counterion with  $K[BAr^{Cl}_4]$  and subsequent reduction of **40b** in the presence of one equivalent of IMe, compound **42** was obtained (**Scheme 15**).



**Scheme 15** Treatment of triborane **L** with CAAC, subsequent exchange of the counterion and reductive synthesis of **42**.

EDA-NOCV analysis on the bonding situation of **42** suggested a zwitterionic structure, comprised of a classical B–C double bond between the central boron atom and the CAAC carbon atom. Two plausible resonance structures can be drawn for this molecule, distinguishing an IMe-stabilized borenium ion and an imidazolium ion, the latter with a covalent B–C<sup>IMe</sup> bond (**Scheme 15**).

## VI Experimenteller Teil

### 1 Allgemeine Arbeitstechniken

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Arbeiten, aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der meisten Verbindungen, unter Argonatmosphäre (Reinheitsstufe 5.0) unter Verwendung gängiger Schlenktechniken oder in Gloveboxen der Firmen *MBraun* oder *Inert* durchgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden über geeigneten Trocknungsmitteln getrocknet und destilliert (Benzol und Toluol über Natrium, Diethylether und THF über Natrium/Benzophenon bzw. Kalium/Benzophenon, Pentan und Hexan über NaK<sub>2,8</sub> Legierung). Alle getrockneten Lösungsmittel wurden entgast und über Molekularsieb unter Argonatmosphäre gelagert. Deutertierte Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entgast und über Molekularsieb (4 Å) gelagert. Photolyseexperimente wurden an einer 500 W Hg(Xe)-Bogenlampe der Firma *LOT-Oriel* durchgeführt.

### 2 Analytische Methoden

Die **NMR-spektroskopischen Untersuchungen** wurden auf NMR-Spektrometern der Firma *Bruker* durchgeführt. Die NMR-Proben wurden auf *Avance 300* (<sup>1</sup>H: 300.2 MHz, <sup>11</sup>B: 96.3 MHz), *Avance 400* (<sup>1</sup>H: 400.1 MHz, <sup>11</sup>B: 128.4 MHz, <sup>13</sup>C: 100.6 MHz, <sup>19</sup>F: 376.5 MHz, <sup>31</sup>P: 162.0 MHz) oder *Avance I 500* (<sup>1</sup>H: 500.1 MHz, <sup>11</sup>B: 160.5 MHz, <sup>13</sup>C: 125.8 MHz, <sup>19</sup>F: 470.6 MHz, <sup>31</sup>P: 202.5 MHz, <sup>77</sup>Se: 95.4 MHz) charakterisiert. Die chemische Verschiebung  $\delta$  der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden bezüglich Tetramethylsilan via Restprotonen im Lösungsmittel (<sup>1</sup>H) oder dem Solvens selbst (<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}) kalibriert. Die <sup>11</sup>B-, <sup>19</sup>F-, <sup>31</sup>P- und <sup>77</sup>Se-NMR-Spektren wurden über die externen Standards [BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>], Cl<sub>3</sub>CF, 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> oder (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Se kalibriert. Die Zuordnung der Signale erfolgte zudem durch 2D-NMR-Experimente (<sup>1</sup>H<sup>13</sup>C-HSQC, <sup>1</sup>H<sup>13</sup>C-HMBC, <sup>1</sup>H<sup>11</sup>B-HMQC, <sup>1</sup>H<sup>1</sup>H-COSY).

Die **Röntgenkristallographischen Daten** wurden entweder mit einem *Bruker Apex II* Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und einem Mehrspiegelmonochromator, mit einem *Bruker D8-QUEST* Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und Mehrspiegelmonochromator, jeweils unter Verwendung von MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073$  pm) oder mit einem *XtaLAB Synergy* Diffraktometer mit einem *Hybrid Pixel Array*-Detektor und

einem Mehrspiegelmonochromator, unter Verwendung von  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 154.184 \text{ pm}$ ) gesammelt. Die jeweiligen Molekülstrukturen im Festkörper wurden mittels intrinsischer Phasenmethoden (*ShelXT*) gelöst, mit dem *ShelX-Software*-Paket verfeinert und durch Fourier-Techniken entwickelt.<sup>[332, 333]</sup> Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden, sofern nicht anderweitig angegeben, anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden idealisierten Positionen zugewiesen oder, sofern möglich, anhand entsprechender Restelektronendichte lokalisiert. Die in Veröffentlichungen verwendeten kristallographischen Daten wurden bei dem *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/> abrufbar. Die Abbildungen der Festkörperstrukturen wurden mit der *POV-Ray-Software* erstellt. Wichtige Daten und Parameter, sowie CCDC-Nummern der veröffentlichten Verbindungen können den Tabellen in Kapitel VII entnommen werden. Die Messungen, sowie die Auswertungen der erhaltenen Datensätze wurden eigenständig oder von *Anna Rempel, Dr. Krzysztof Radacki, Dr. Jonas Müssig, Dr. Merle Arrowsmith, Torsten Thiess, Dr. Andrea Deißberger, Dr. Alexander Hofmann* bzw. *Dr. Julian Böhnke* durchgeführt.

Die **Verbrennungsanalysen** (C, H, N, S) wurden mit einem *Vario Micro Cube* (Firma *Elementar Analysensysteme GmbH*) oder *CHNS-932* (Firma *Leco*), teilweise unter Zugabe von Vanadiumpentoxid gemessen.

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

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

**IR-Spektren** wurden an einem *JASCO FT/IR-6200* oder *Bruker Alpha* Spektrometer aufgenommen. Die Substanzen wurden als Feststoff auf einem ATR-Probenkopf in einer Glovebox gemessen.

Die **Cyclovoltammetrischen Messungen** wurden an einem *Gamry Instruments Reference 600* Potentiostaten durchgeführt. Hierbei wurde ein Standard-Dreielektroden Aufbau genutzt, welcher eine Platin-Arbeits Elektrode, einen Platindraht als Gegenelektrode, sowie einen Silberdraht, welcher durch eine *Vycor*-Membran getrennt wird, verwendet. Als interner Standard zur Referenzierung des gemessenen Potentials wurde das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar benutzt. Als Leitsalz wurde Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat

([Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>], 0.1 M) eingesetzt. Die Cyclovoltammogramme wurden qualitativ aufgenommen, eine genaue Einwaage der gemessenen Probe erfolgte nicht.

### 3 Ausgangsverbindungen

Nachfolgend aufgelistete Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift oder in Anlehnung an diese dargestellt:

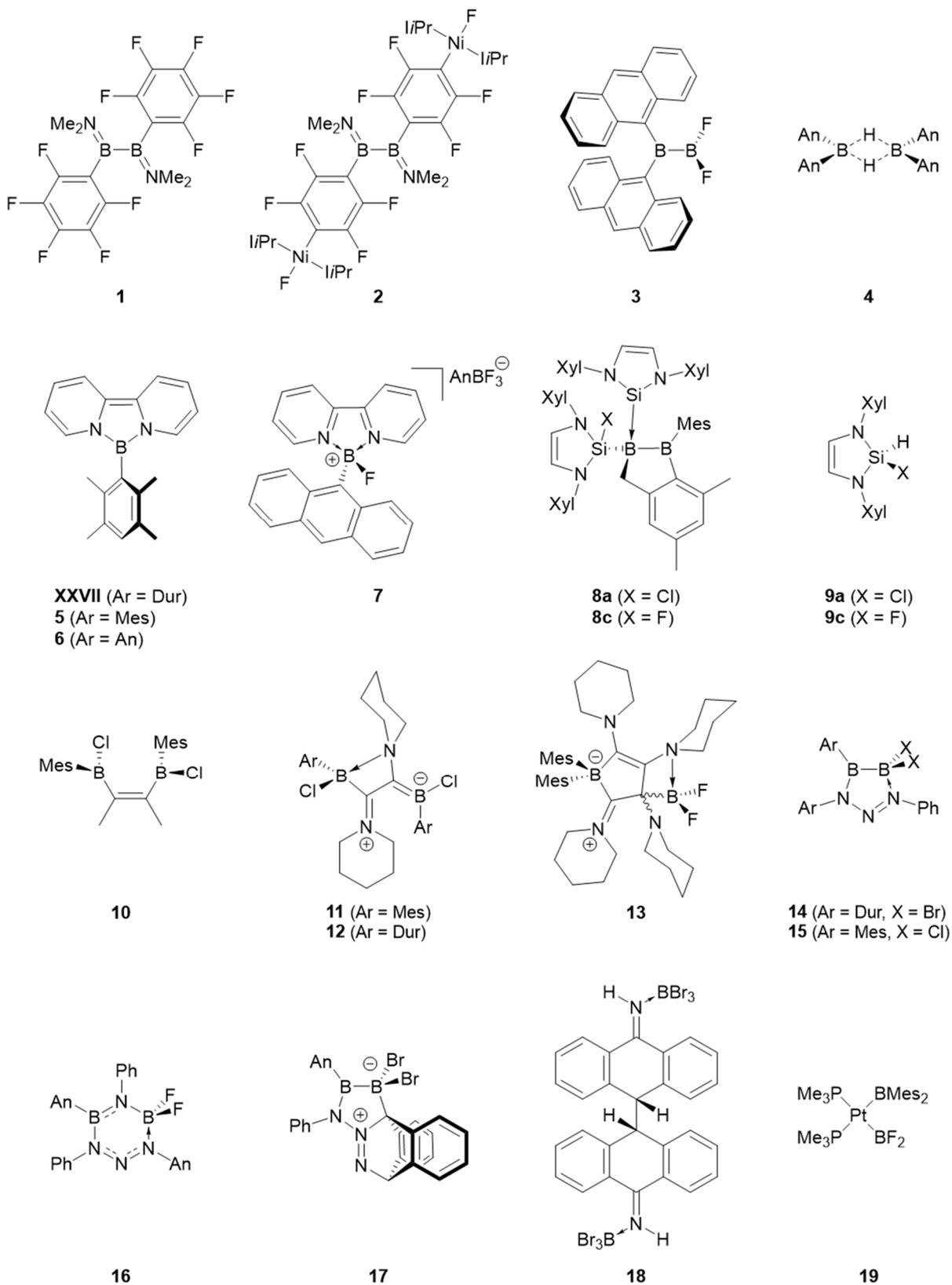
B<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>,<sup>[92, 334]</sup> B<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,<sup>[92, 334]</sup> [Ni<sub>2</sub>(*i*Pr)<sub>4</sub>(COD)],<sup>[151]</sup> B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub> (**Ia**),<sup>[150, 335]</sup>  
B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Dur<sub>2</sub> (**IIa**),<sup>[335]</sup> B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Dur<sub>2</sub> (**IIb**),<sup>[335]</sup> B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>An<sub>2</sub> (**IIIa**),<sup>[57]</sup> F<sub>2</sub>BBMes<sub>2</sub> (**IV**),<sup>[335]</sup> **XXIV**,<sup>[149]</sup>  
**XXIII**,<sup>[122]</sup> 1,3-Bis(2,6-dimethylphenyl)-1,3-diaza-2-silacyclopent-4-en-2-yliden (**XXIX**),<sup>[336]</sup>  
Bis(piperidyl)acetylen (**XXX**),<sup>[337]</sup> [Pt(*n*be)<sub>3</sub>],<sup>[338]</sup> [Pt(*Pi*Pr<sub>3</sub>)<sub>3</sub>],<sup>[339]</sup> [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>],<sup>[340]</sup> *IMe*.<sup>[341]</sup>

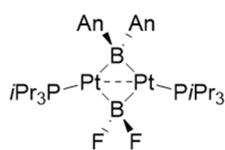
Folgende Verbindungen wurden aus Beständen des Arbeitskreises verwendet:

[Cu(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], *i*Pr, LiF, 2,2'-Bipyridin, PhN<sub>3</sub>, PMe<sub>3</sub>, CuCl, ZnBr<sub>2</sub>, BH<sub>3</sub>·THF, BH<sub>3</sub>·SMe<sub>2</sub>,  
*p*-NMe<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, *p*-CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, B<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (**L**), CAAC, KC<sub>8</sub>, K[BAr<sup>Cl</sup><sub>4</sub>].

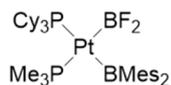
Alle übrigen Chemikalien wurden käuflich erworben und, sofern nicht anders angegeben, in erhaltener Qualität eingesetzt.

## 4 Übersicht nummerierter Verbindungen

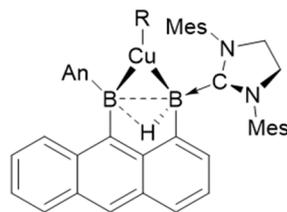
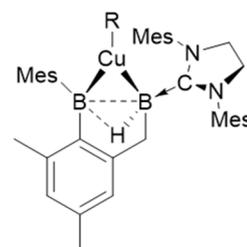




21

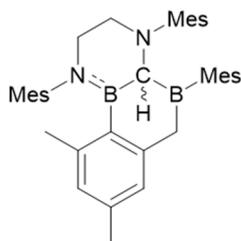


22

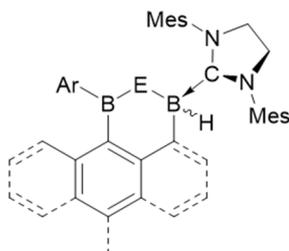

 23c (R = C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)


24a (R = OTf)

24b (R = Cl)

 24c (R = C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)


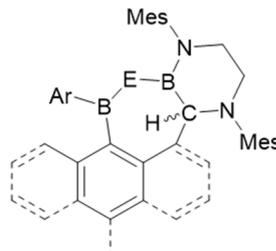
25



Ar = Mes, E = Se (26c)

Ar = An, E = S (27b)

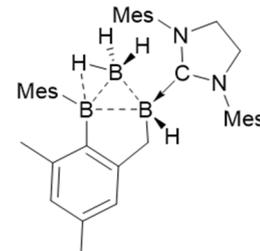
Se (27c)



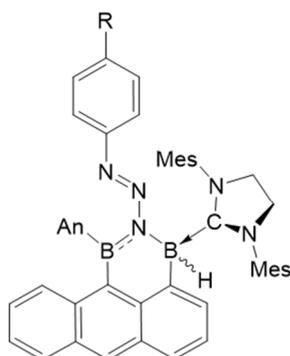
Ar = Mes, E = O (28a)

S (28b)

Ar = An, E = O (29a)

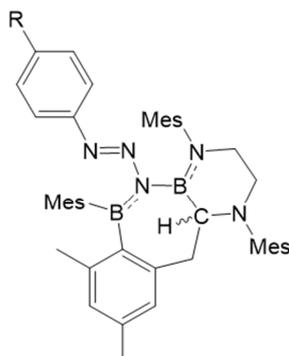


30



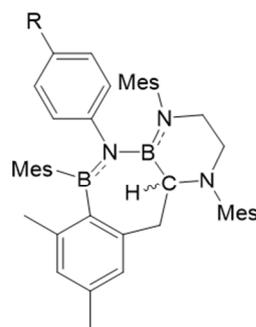
Ar = An, R = H (31a)

 NMe<sub>2</sub> (31b)

 CF<sub>3</sub> (31c)


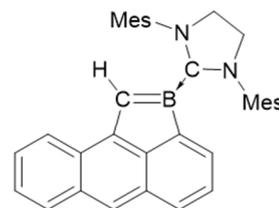
R = H (33a)

 NMe<sub>2</sub> (33b)

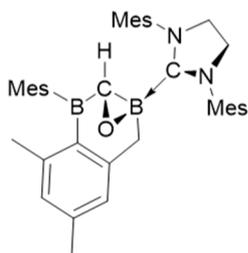
 CF<sub>3</sub> (33c)


R = H (34a)

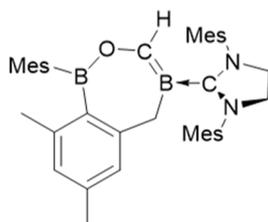
 NMe<sub>2</sub> (34b)

 CF<sub>3</sub> (34c)


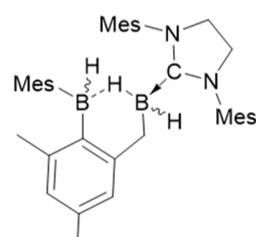
36



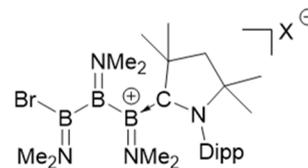
37



38

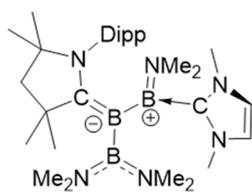
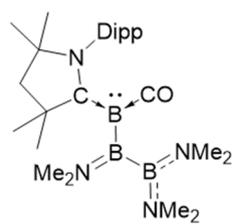


39



40a (X = Br)

 40b (X = BAr<sup>Cl</sup><sub>4</sub>)



## 5 Synthesen und Charakterisierungen

### 5.1 Synthese neuartiger Diborane(4)

#### Synthese von $B_2(NMe_2)_2(C_6F_5)_2$ (**1**)

##### Ausgehend von $B_2(NMe_2)_2Br_2$

$B_2(NMe_2)_2Br_2$  (500 mg, 1.85 mmol) wurde in 5 mL Dichlormethan gelöst und mit  $[Cu(C_6F_5)]_4$  (855 mg, 0.93 mmol, 0.5 Äq.) in 5 mL Dichlormethan versetzt. Nach Rühren für 4 h bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand dreimal in je 8 mL Benzol aufgenommen und die unlöslichen Bestandteile abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der graue Feststoff unter vermindertem Druck getrocknet um  $B_2(NMe_2)_2(C_6F_5)_2$  (**1**) in einer Ausbeute von 80% (659 mg, 1.49 mmol) zu erhalten.

##### Ausgehend von $B_2(NMe_2)_2Cl_2$

$B_2(NMe_2)_2Cl_2$  (837 mg, 4.63 mmol) wurde in 10 mL Dichlormethan gelöst und mit  $[Cu(C_6F_5)]_4$  (2.14 g, 2.32 mmol, 0.5 Äq.) in 10 mL Dichlormethan versetzt. Nach Rühren für 24 h bei 60 °C wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Benzol (15 mL) extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand in Hexan aufgenommen und erneut extrahiert. Lagerung bei -30 °C lieferte **1** in einer Ausbeute von 60% (1.24 g, 2.79 mmol) in Form eines grauen Feststoffs.

$^1H$ -NMR (500.1 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 2.67 (s, 6 H,  $CH_3$ ), 2.27 (s, 6 H,  $CH_3$ ) ppm.

$^{11}B$ -NMR (128.4 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 43.0 (s) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 146.2 (m, Ar-CF), 144.3 (m, Ar-CF), 141.7 (m, Ar-CF), 139.7 (m, Ar-CF), 138.6 (m, Ar-CF), 136.6 (m, Ar-CF), 43.7 (s,  $CH_3$ ), 41.0 (s,  $CH_3$ ) ppm.

$^{19}F\{^1H\}$ -NMR (376.5 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = -134.1 (m, 4 F), -155.1 (t, 2 F), -161.9 (m, 4 F) ppm.

ASAP-MS berechnet für  $[C_{16}H_{12}B_2F_{10}N_2 + H^+]$ :  $m/z$  = 445.1100;  $m/z$  gefunden: 445.1094.

**Synthese von  $[\text{B}_2(\text{C}_6\text{F}_4)_2(\text{NMe}_2)_2\{(\text{Ni}(\text{iPr})_2(\text{F}))_2\}]_2$  (**2**)**

$\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  (**1**, 10.3 mg, 0.02 mmol) und  $[\text{Ni}_2(\text{iPr})_4(\text{COD})]$  (20.0 mg, 0.02 mmol) wurden in Toluol (0.7 mL) gelöst, woraufhin eine orange Lösung erhalten wurde. Nach Rühren für 18 h bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Benzol gelöst. Durch Diffusion von Hexan in eine gesättigte Benzollösung wird  $[\text{B}_2(\text{C}_6\text{F}_4)_2(\text{NMe}_2)_2\{(\text{Ni}(\text{iPr})_2(\text{F}))_2\}]_2$  (**2**) als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 59% (8.23 mg, 7.03  $\mu\text{mol}$ ) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.55$  (sept, 8 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz, *iPr-CH*<sub>3</sub>), 6.29 (s, 8 H, *NCHCHN*), 2.83 (s, 6 H, *N-CH*<sub>3</sub>), 2.51 (s, 6 H, *N-CH*<sub>3</sub>), 1.45 (br s, 24 H, *CH*<sub>3</sub>), 1.17 (br s, 24 H, *CH*<sub>3</sub>) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 44.1$  (br s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 176.2$  (s,  $\text{C}_q^{\text{Carben}}$ ), 149.5 (d,  $^1J_{\text{CF}} = 230$  Hz, *Ar-CF*), 143.7 (d,  $^1J_{\text{CF}} = 230$  Hz, *Ar-CF*), 115.8 (s, *NCCN*), 52.0 (s, *iPr-CH*), 43.8 (s, *N(CH*<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 40.7 (s, *N(CH*<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.5 (br s, *iPr-CH*<sub>3</sub>), 22.6 (br s, *iPr-CH*<sub>3</sub>) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (470.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -119.2$  (d,  $^3J_{\text{FF}} = 15.4$  Hz, 2 F *Ar-F*<sub>o</sub>),  $-119.3$  (d,  $^3J_{\text{FF}} = 15.4$  Hz, 2 F, *Ar-F*<sub>o</sub>),  $-137.07$  (d,  $^3J_{\text{FF}} = 13.3$  Hz, 2 F, *Ar-F*<sub>m</sub>),  $-137.14$  (d,  $^3J_{\text{FF}} = 13.3$  Hz, 2 F, *Ar-F*<sub>m</sub>),  $-367.3$  (s, 2 F, *Ni-F*) ppm.

**FTMS + p ESI** berechnet für  $\text{C}_{52}\text{H}_{76}\text{B}_2\text{F}_9\text{N}_{10}\text{Ni}_2$  [ $\text{M-F}^+$ ]:  $m/z = 1149.4998$ ;  $m/z$  gefunden: 1149.4997.

**Synthese von  $\text{F}_2\text{BBAn}_2$  (**3**)**

$\text{B}_2\text{Cl}_2\text{An}_2$  (**IIIa**, 500 mg, 1.13 mmol) und LiF (230.7 mg, 8.89 mmol) wurden in  $\text{Et}_2\text{O}$  (15 mL) gelöst und 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration über Celite und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der erhaltene Feststoff in Benzol (10 mL) suspendiert und erneut über Celite filtriert. Durch Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde  $\text{F}_2\text{BBAn}_2$  (**3**) in einer Ausbeute von 90% (427 mg, 1.03 mmol) als roter Feststoff isoliert.  $\text{F}_2\text{BBAn}_2$  (**3**) zersetzt sich in Lösung bei Raumtemperatur sowie bei  $-30$  °C. Als eines der Zersetzungsprodukte konnte  $\mu\text{-H}_2\text{-B}_2\text{An}_4$  (**4**) mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden.

**$^1\text{H}$ -NMR** (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 8.32$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$  Hz, 4 H, Ar-CH), 8.27 (s, 2 H, Ar-CH), 7.76 (dq,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.6$  Hz, 4 H, Ar-CH), 7.13–7.09 (m, 4 H, Ar-CH), 6.96–6.91 (m, 4 H, Ar-CH) ppm.

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 81.7$  (s,  $\text{BAn}_2$ ), 30.9 (s,  $\text{BF}_2$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 134.9$  (s,  $\text{C}_q$ ), 133.4 (s, Ar-CH), 132.0 (s, Ar-CH), 130.1 (s, Ar-CH), 127.8 (s, Ar-CH), 125.9 (s, Ar-CH) ppm.

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (470.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -53.5$  (s) ppm.

**LIFDI-MS** berechnet für  $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{B}_2\text{F}_2$ :  $m/z = 414.1557$ ;  $m/z$  gefunden: 414.1557.

**UV-Vis**:  $\lambda_{\text{max}} = 326, 343, 360, 379, 443$  (Schulter), 501 nm.

## 5.2 Reaktivität von Diboranen(4) gegenüber Lewis-Basen

### Umsetzungen mit 2,2'-Bipyridin

#### **Synthese von C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>BDur (XXVII)**

Eine Mischung aus B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Dur<sub>2</sub> (**IIb**, 30.0 mg, 0.07 mmol) und 2,2'-Bipyridin (23.0 mg, 0.15 mmol, 2.2 Äq.) wurden in Benzol (0.7 mL) gelöst und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wurden alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt und der tief rote Rückstand in Hexan (0.6 mL) gelöst. Durch langsames Abdampfen dieser Lösung bei -30 °C konnte Verbindung **XXVII** in Form roter Kristalle (7.8 mg) erhalten werden, die mit ca. 35% an freiem 2,2'-Bipyridin verunreinigt sind.

Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten der Verbindung **XXVII** stimmen mit den literaturbekannten Daten überein.<sup>[167]</sup>

#### **Synthese von C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>BMes (5)**

Eine Mischung aus F<sub>2</sub>BBMes<sub>2</sub> (**IV**, 50.0 mg, 0.17 mmol) und 2,2'-Bipyridin (26.2 mg, 0.17 mmol) wurde in Benzol (1.0 mL) gelöst und für 5 h bei Raumtemperatur gelagert, wodurch eine Farbänderung nach tief rot auftrat. Nach Filtration wurden alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt und der tief-rote Rückstand in Hexan gelöst. Durch langsames Abdampfen dieser Lösung bei Raumtemperatur konnte **5** in Form roter Kristalle in einer Ausbeute von 50% (12.3 mg, 0.04 mmol) erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.26 (dt, *J*<sub>HH</sub> = 9.3 Hz, *J*<sub>HH</sub> = 1.3 Hz, 2 H, bipyridyl-CH), 7.18 (dt, *J*<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, *J*<sub>HH</sub> = 1.1 Hz, 2 H, bipyridyl-CH), 6.90 (s, 2 H, Mes-CH), 6.19 (dd, *J*<sub>HH</sub> = 6.0 Hz, *J*<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, 2 H, bipyridyl-CH), 5.92 (td, *J*<sub>HH</sub> = 6.0 Hz, *J*<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, 2 H, bipyridyl-CH), 2.25 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.04 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 23.0 (s) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 143.0 (s, C<sub>q</sub>), 138.9 (s, C<sub>q</sub>), 127.6 (s, Ar-CH), 119.0 (s, Ar-CH), 118.7 (s, Ar-CH), 114.5 (s, Ar-CH), 110.8 (s, Ar-CH), 22.1 (s, CH<sub>3</sub>), 21.4 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

**Elementaranalyse** berechnet (%) für C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>BN<sub>2</sub>: C 79.74, H 6.69, N 9.79; gefunden (%): C 79.79, H 7.47, N 9.68.

### Umsetzung von F<sub>2</sub>BBAn<sub>2</sub> (**3**) mit 2,2'-Bipyridin

Eine Mischung aus F<sub>2</sub>BBAn<sub>2</sub> (**3**, 20.0 mg, 0.05 mmol) und 2,2'-Bipyridin (7.5 mg, 0.05 mmol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und für 5 h bei Raumtemperatur gelagert, wodurch eine Farbänderung nach tief rot auftrat. Nach Filtration des gebildeten, kristallinen Feststoffs (**7**) wurden alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt und der tief-rote Rückstand in Hexan gelöst. Durch langsames Abdampfen dieser Lösung bei Raumtemperatur konnten wenige rote Kristalle von **6** erhalten werden. Eine Bestimmung der Ausbeute war aufgrund der geringen Menge nicht möglich.

NMR-spektroskopische Daten für **6**:

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 8.39 (s, 1 H, Ar-CH), 7.93 (d, *J*<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 2 H, Ar-CH), 7.61 (d, *J*<sub>HH</sub> = 8.9 Hz, 2 H, Ar-CH), 7.39–7.36 (m, 2 H, Ar-CH), 7.28–7.24 (m, 2 H, Ar-CH), 7.08–7.03 (m, 4 H, Ar-CH), 6.24 (dd, *J*<sub>HH</sub> = 8.9 Hz, *J*<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, 2 H, Ar-CH), 5.84–5.81 (m, 2 H, Ar-CH) ppm. <sup>11</sup>B-NMR (128.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 22.5 (s) ppm.

### Umsetzungen mit dem NHSi XXIX

#### Synthese von **8a**

Zu einer Lösung von B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub> (**1a**, 16.5 mg, 0.05 mmol) in Benzol (0.6 mL) wurde unter Rühren bei Raumtemperatur tropfenweise eine Lösung des NHSi **XXIX** (43.8 mg, 0.15 mmol) in Benzol (0.6 mL) gegeben, woraufhin sich die Reaktionslösung sofort tief rot verfärbte. Nach Rühren für 2 h bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene tief rote Öl in wenig Benzol gelöst. Durch Kristallisation aus dieser Benzollösung wurde **8a** in Form roter Kristalle erhalten (36.9 mg, 0.04 mmol, 84%). Ebenfalls wurden wenige farblose Kristalle erhalten, welche mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse als **9a** bestimmt wurden.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 6.95–6.91 (m, 12 H, Xyl-CH), 6.67 (s, 4 H, Mes-CH), 5.49 (s, 4 H, NCH), 2.70 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.25 (s, 3 H, Mes-CH<sub>3</sub>), 2.18 (s, 3 H, Mes-CH<sub>3</sub>), 1.99 (br s, 24 H, Xyl-CH<sub>3</sub>), 1.85 (s, 3 H, Mes-CH<sub>3</sub>), 1.77 (s, 6 H, Mes-CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 97.2 (br s), –23.2 (s) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 170.7 (s, C<sub>q</sub>), 147.6 (br s, C<sub>q</sub>), 147.5 (br s, C<sub>q</sub>), 144.7 (s, C<sub>q</sub>), 143.0 (s, C<sub>q</sub>), 143.0 (s, C<sub>q</sub>), 139.7 (s, C<sub>q</sub>), 137.8 (br s, C<sub>q</sub>), 137.5 (s, C<sub>q</sub>), 136.3 (s, C<sub>q</sub>), 135.9 (s, C<sub>q</sub>), 135.3 (s, C<sub>q</sub>), 128.9 (s, Ar-CH), 128.8 (s, Ar-CH), 128.7 (br s, Ar-CH), 127.3 (s,

Ar-CH), 126.9 (s, Ar-CH), 121.9 (br s), 118.1 (s, Ar-CH), 26.5 (br s, CH<sub>2</sub>), 23.8 (s, CH<sub>3</sub>), 22.7 (s, CH<sub>2</sub>), 21.6 (s, CH<sub>3</sub>), 21.6 (s, CH<sub>3</sub>), 21.2 (s, CH<sub>3</sub>), 19.6 (br s, CH<sub>3</sub>), 18.6 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

**Elementaranalyse** berechnet (%) für C<sub>54</sub>H<sub>61</sub>B<sub>2</sub>ClSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> + 2 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>: C 76.55, H 7.11, N 5.41; gefunden (%): C 76.72, H 7.12, N 5.57.

### Synthese von **8c**

Zu einer Lösung von F<sub>2</sub>BBMes<sub>2</sub> (**IV**, 100 mg, 0.34 mmol) in Benzol (3.0 mL) wurde unter Rühren bei Raumtemperatur tropfenweise eine Lösung des NHSi **XXIX** (294 mg, 1.01 mmol) in Benzol (4.0 mL) gegeben, woraufhin sich die Reaktionslösung sofort tief-rot verfärbte. Nach Rühren für 16 h bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene rote Öl wurde mit Hexan extrahiert. Nach Trocknen *in vacuo* wurde **8c** in Form eines roten Feststoffs in einer Ausbeute von 36% (104.8 mg, 0.12 mmol) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 6.98–6.88 (m, 14 H, Xyl-CH + Mes-CH), 6.64–6.62 (m, 2 H, Mes-CH), 5.50 (s, 4 H, NCH), 2.51 (br s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.23 (s, 3 H, Mes-CH<sub>3</sub>), 2.14 (br s, 27 H, Xyl-CH<sub>3</sub> + Mes-CH<sub>3</sub>), 1.71 (s, 3 H, Mes-CH<sub>3</sub>), 1.61 (s, 6 H, Mes-CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 98.4 (br s), –28.8 (s) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 167.2 (s, C<sub>q</sub>), 167.2 (s, C<sub>q</sub>), 149.1 (s, C<sub>q</sub>), 147.3 (s, C<sub>q</sub>), 143.7 (s, C<sub>q</sub>), 142.2 (s, C<sub>q</sub>), 137.9 (s, C<sub>q</sub>), 137.4 (br s, C<sub>q</sub>), 136.2 (s, C<sub>q</sub>), 129.3 (s, Ar-CH), 128.6 (br s, Ar-CH), 128.6 (s, Ar-CH), 126.7 (s, Ar-CH), 125.7 (s, Ar-CH), 121.0 (br s, Ar-CH), 24.4 (br s, CH<sub>2</sub>), 23.6 (s, CH<sub>3</sub>), 21.7 (s, CH<sub>3</sub>), 21.4 (s, CH<sub>3</sub>), 21.4 (s, CH<sub>3</sub>), 21.2 (s, CH<sub>3</sub>), 19.4 (br s, CH<sub>3</sub>), 18.5 (br s, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR** (470.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = –72.4 (s) ppm.

**Elementaranalyse** berechnet (%) für C<sub>54</sub>H<sub>61</sub>B<sub>2</sub>FN<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>: C 75.16, H 7.13, N 6.49; gefunden (%): C 75.58, H 7.00, N 5.79.

### 5.3 Reaktionen mit Alkinen

#### Synthese von MesCIB–C(Me)=C(Me)–BCIMes (10)

Eine Lösung von  $B_2Cl_2Mes_2$  (**Ia**, 200 mg, 0.60 mmol) in Benzol (3.0 mL) wurde mit einem Überschuss an 2-Butin (0.2 mL, 2.56 mmol) versetzt und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde der farblose Rückstand in Hexan aufgenommen. Durch Lagerung einer gesättigten Hexanlösung bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  wurde **10** in Form farbloser Kristalle in einer Ausbeute von 47% (108 mg, 0.28 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 6.63\text{--}6.63$  (m, 4 H, Ar-CH), 2.22 (s, 12 H,  $CH_3$ ), 2.06 (s, 6 H,  $CH_3$ ), 1.88 (s, 6 H,  $CH_3$ ) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 64.1$  (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.8 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 160.1$  (br s,  $C_q$ ), 142.6 (br,  $C_q$ ), 140.5 (s,  $C_q$ ), 134.0 (br s,  $C_q$ ), 129.3 (s, Ar-CH), 23.5 (s,  $CH_3$ ), 21.2 (s,  $CH_3$ ), 19.0 (s,  $CH_3$ ) ppm.

**LIFDI-MS** berechnet für  $C_{22}H_{28}B_2Cl_2$ :  $m/z = 384.1749$ ;  $m/z$  gefunden: 384.1746.

#### Synthese von MesCIBC(Pip)–C(Pip)BCIMes (11)

Eine Lösung von Bis(piperidyl)acetylen (**XXX**, 58.1 mg, 0.30 mmol) in Pentan (2.0 mL) wurde mit einer Lösung von  $B_2Cl_2Mes_2$  (**Ia**, 100 mg, 0.30 mmol) in Pentan (2.0 mL) versetzt. Die erhaltene orange Suspension wurde nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur filtriert und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene gelbe Feststoff wurde in Pentan gelöst und **11** durch Ausfällen bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  in einer Ausbeute von 68% (107 mg, 0.19 mmol) analysenrein erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 6.82$  (s, 1 H, Ar-CH), 6.77 (s, 2 H, Ar-CH), 6.76 (s, 1 H, Ar-CH), 4.15 (dt,  $^2J_{\text{HH}} = 4.1$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 12.2$  Hz, 1 H,  $NC_5H_{10}$ ), 4.08 (dt,  $^2J_{\text{HH}} = 3.2$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 13.0$  Hz, 1 H,  $NC_5H_{10}$ ), 3.83–3.77 (m, 1 H,  $NC_5H_{10}$ ), 3.37–3.31 (m, 1 H,  $NC_5H_{10}$ ), 3.10–3.05 (m, 1 H,  $NC_5H_{10}$ ), 2.99–2.93 (m, 1 H,  $NC_5H_{10}$ ), 2.85–2.79 (m, 1 H,  $NC_5H_{10}$ ), 2.75 (s, 3 H, Ar- $CH_3$ ), 2.46–2.39 (m, 1 H,  $NC_5H_{10}$ ), 2.43 (s, 3 H, Ar- $CH_3$ ), 2.33 (s, 3 H, Ar- $CH_3$ ), 2.27 (s, 3 H, Ar- $CH_3$ ), 2.24 (s, 3 H, Ar- $CH_3$ ), 2.22 (s, 3 H, Ar- $CH_3$ ), 2.20–2.14 (m, 1 H,  $NC_5H_{10}$ ), 1.75–1.34 (m, 7 H,  $NC_5H_{10}$ ), 1.26–1.18 (m, 2 H,  $NC_5H_{10}$ ), 1.14–0.94 (m, 2 H,  $NC_5H_{10}$ ) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$  (160.5 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 48.5$  (s,  $B\text{MesCl}$ ), 7.6 (s, N- $B\text{MesCl}$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 145.7$  (s,  $\text{C}_q$ ), 143.5 (s,  $\text{C}_q$ ), 138.0 (s,  $\text{C}_q$ ), 137.9 (s,  $\text{C}_q$ ), 137.8 (s,  $\text{C}_q$ ), 137.3 (s,  $\text{C}_q$ ), 131.3 (s, Ar-CH), 130.1 (s, Ar-CH), 127.8 (s, Ar-CH), 127.5 (s, Ar-CH), 55.5 (s,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_{10}$ ), 53.0 (s,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_{10}$ ), 50.5 (s,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_{10}$ ), 26.8 (s, Ar- $\text{CH}_3$ ), 26.3 (s,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_{10}$ ), 26.1 (s,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_{10}$ ), 24.6 (s, Ar- $\text{CH}_3$ ), 24.3 (s,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_{10}$ ), 23.9 (s,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_{10}$ ), 23.6 (s,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_{10}$ ), 22.2 (s, Ar- $\text{CH}_3$ ), 22.0 (s,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_{10}$ ), 21.2 (s, Ar- $\text{CH}_3$ ), 20.8 (s, Ar- $\text{CH}_3$ ) ppm.

**UV-Vis:**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) = 330 nm.

**Elementaranalyse** berechnet (%) für  $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}_2$ : C 68.87, H 8.09, N 5.35; gefunden (%): C 69.73, H 8.39, N 5.34.

### Synthese von DurCIBC(Pip)–C(Pip)BCIDur (12)

Eine Lösung von Bis(piperidyl)acetylen (**XXX**, 53.6 mg, 0.28 mmol) in Pentan (2.0 mL) wurde mit einer Lösung von  $\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Dur}_2$  (**IIa**, 100 mg, 0.28 mmol) in Pentan (2.0 mL) versetzt. Die erhaltene orange Suspension wurde nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur filtriert und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene gelbe Feststoff wurde in Pentan gelöst und **12** durch Ausfällen bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  in einer Ausbeute von 62% (94.0 mg, 0.17 mmol) analysenrein erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 6.92$  (s, 1 H, Ar-CH), 6.85 (s, 1 H, Ar-CH), 4.27–4.15 (m, 2 H,  $\text{NC}_5\text{H}_{10}$ ), 3.93–3.87 (m, 1 H,  $\text{NC}_5\text{H}_{10}$ ), 3.29–3.23 (m, 1 H,  $\text{NC}_5\text{H}_{10}$ ), 3.17–3.11 (m, 1 H,  $\text{NC}_5\text{H}_{10}$ ), 2.90–2.84 (m, 1 H,  $\text{NC}_5\text{H}_{10}$ ), 2.74–2.68 (m, 1 H,  $\text{NC}_5\text{H}_{10}$ ), 2.62 (s, 3 H, Ar- $\text{CH}_3$ ), 2.42–2.36 (m, 1 H,  $\text{NC}_5\text{H}_{10}$ ), 2.35 (s, 3 H, Ar- $\text{CH}_3$ ), 2.26 (s, 3 H, Ar- $\text{CH}_3$ ), 2.21 (s, 3 H, Ar- $\text{CH}_3$ ), 2.19 (s, 3 H, Ar- $\text{CH}_3$ ), 2.18–2.16 (m, 9 H, Ar- $\text{CH}_3$ ), 1.77–1.70 (m, 2 H,  $\text{NC}_5\text{H}_{10}$ ), 1.57–1.20 (m, 8 H,  $\text{NC}_5\text{H}_{10}$ ), 1.09–1.00 (m, 1 H,  $\text{NC}_5\text{H}_{10}$ ), 0.95–0.89 (m, 1 H,  $\text{NC}_5\text{H}_{10}$ ) ppm.

$^{11}\text{B}$ -NMR (160.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 48.7$  (s,  $\text{BDurCl}$ ), 7.8 (s, N- $\text{BDurCl}$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 141.7$  (s,  $\text{C}_q$ ), 140.0 (s,  $\text{C}_q$ ), 134.9 (s,  $\text{C}_q$ ), 134.0 (s,  $\text{C}_q$ ), 133.8 (s,  $\text{C}_q$ ), 133.8 (s,  $\text{C}_q$ ), 133.6 (s,  $\text{C}_q$ ), 133.5 (s,  $\text{C}_q$ ), 132.1 (s, Ar-CH), 131.5 (s, Ar-CH), 55.3 (s,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_{10}$ ), 54.5 (s,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_{10}$ ), 52.8 (s,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_{10}$ ), 50.4 (s,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_{10}$ ), 26.3 (s,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_{10}$ ), 25.9 (s,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_{10}$ ), 24.0 (s,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_{10}$ ), 23.9 (s,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_{10}$ ), 23.6 (s,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_{10}$ ), 22.0 (s,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_{10}$ ), 21.4 (s, Ar- $\text{CH}_3$ ), 21.2 (s, Ar- $\text{CH}_3$ ), 20.8 (s, Ar- $\text{CH}_3$ ), 19.6 (s, Ar- $\text{CH}_3$ ), 19.6 (s, Ar- $\text{CH}_3$ ), 19.5 (s, Ar- $\text{CH}_3$ ), 19.5 (s, Ar- $\text{CH}_3$ ) ppm.

**Elementaranalyse** berechnet (%) für  $C_{32}H_{46}B_2Cl_2N_2$ : C 69.72, H 8.41, N 5.08; gefunden (%): C 68.85, H 8.48, N 4.72.

### Synthese von $Mes_2BC_4(Pip)_4BF_2$ (**13**)

Eine Lösung von Bis(piperidyl)acetylen (**XXX**, 90.4 mg, 0.48 mmol) in Pentan (5.0 mL) wurde mit einer Lösung von  $F_2BBMes_2$  (**IV**, 70.0 mg, 0.24 mmol) in Pentan (5.0 mL) versetzt und die erhaltene rote Suspension 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde der erhaltene rote Feststoff mit Hexan (3 x 2 mL) extrahiert. Durch Ausfällen aus DCM (2 mL) bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  wurde **13** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 16% (25.3 mg, 0.04 mmol) analysenrein erhalten.

**$^1H$ -NMR** (500.1 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 7.04$  (s, 1 H, Ar-CH), 6.91 (s, 1 H, Ar-CH), 6.84 (s, 1 H, Ar-CH), 6.77 (s, 1 H, Ar-CH), 4.33–4.26 (m, 1 H,  $NC_5H_{10}$ ), 3.95–3.85 (m, 2 H,  $NC_5H_{10}$ ), 3.70–3.63 (m, 1 H,  $NC_5H_{10}$ ), 3.50–3.43 (m, 1 H,  $NC_5H_{10}$ ), 3.29–3.21 (m, 1 H,  $NC_5H_{10}$ ), 3.06–2.97 (m, 1 H,  $NC_5H_{10}$ ), 2.90–2.83 (m, 2 H,  $NC_5H_{10}$ ), 2.83–2.68 (m, 3 H,  $NC_5H_{10}$ ), 2.66 (s, 3 H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.59 (s, 3 H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.51–2.42 (m, 4 H,  $NC_5H_{10}$ ), 2.40 (s, 3 H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.21 (s, 3 H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.19 (s, 3 H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.16–2.08 (m, 1 H,  $NC_5H_{10}$ ), 2.04 (s, 3 H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.01–1.86 (m, 2 H,  $NC_5H_{10}$ ), 1.54–1.24 (m, 14 H,  $NC_5H_{10}$ ), 1.18–1.10 (m, 2 H,  $NC_5H_{10}$ ), 1.10–0.96 (m, 4 H,  $NC_5H_{10}$ ), 0.88–0.79 (m, 1 H,  $NC_5H_{10}$ ) ppm.

**$^{11}B$ -NMR** (160.5 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 5.8$  (br s),  $-4.8$  (s) ppm.

**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 144.0$  (s, C<sub>q</sub>), 141.5 (s, C<sub>q</sub>), 141.4 (s, C<sub>q</sub>), 134.0 (s, C<sub>q</sub>), 132.7 (s, C<sub>q</sub>), 131.9 (s, Ar-CH), 131.3 (s, Ar-CH), 129.8 (Ar-CH), 110.2 (s, C<sub>q</sub>), 58.0 (s, CH<sub>2</sub>,  $NC_5H_{10}$ ), 57.8 (s, CH<sub>2</sub>,  $NC_5H_{10}$ ), 57.1 (s, CH<sub>2</sub>,  $NC_5H_{10}$ ), 51.7 (s, CH<sub>2</sub>,  $NC_5H_{10}$ ), 51.4 (s, CH<sub>2</sub>,  $NC_5H_{10}$ ), 50.8 (s, CH<sub>2</sub>,  $NC_5H_{10}$ ), 27.7 (s, Ar-CH<sub>3</sub>), 26.9 (s, CH<sub>2</sub>,  $NC_5H_{10}$ ), 26.6 (s, Ar-CH<sub>3</sub>), 25.9 (s, CH<sub>2</sub>,  $NC_5H_{10}$ ), 25.6 (s, Ar-CH<sub>3</sub>), 25.4 (s, CH<sub>2</sub>,  $NC_5H_{10}$ ), 25.2 (s, CH<sub>2</sub>,  $NC_5H_{10}$ ), 25.1 (s, CH<sub>2</sub>,  $NC_5H_{10}$ ), 24.0 (s, CH<sub>2</sub>,  $NC_5H_{10}$ ), 23.4 (s, CH<sub>2</sub>,  $NC_5H_{10}$ ), 23.3 (s, CH<sub>2</sub>,  $NC_5H_{10}$ ), 20.9 (s, Ar-CH<sub>3</sub>) ppm.

**$^{19}F\{^{11}B\}$ -NMR** (470.6 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = -141.0$  (d,  $^2J_{FF} = 48$  Hz),  $-147.0$  (d,  $^2J_{FF} = 48$  Hz) ppm.

**Elementaranalyse** berechnet (%) für  $C_{42}H_{62}B_2F_2N_4$ : C 73.90, H 9.16, N 8.21; gefunden (%): C 73.94, H 9.58, N 8.25.

## 5.4 Umsetzungen von Diboranen(4) mit Aziden

### Synthese von DurB<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>DurN<sub>3</sub>Ph (**14**)

B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Dur<sub>2</sub> (**IIb**, 84.5 mg, 0.19 mmol) wurde in Toluol (2.0 mL) gelöst und mit einem Überschuss an Phenylazid (35.0 mg, 0.29 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung färbte sich innerhalb weniger Minuten von farblos zu orange. Nach Rühren für 4 d bei Raumtemperatur wurde der entstandene Feststoff isoliert und mit Hexan (2 x 1.5 mL) gewaschen, um Verbindung **14** in Form eines orangefarbenen Feststoffs in einer Ausbeute von 51% (55.3 mg, 0.10 mmol) zu erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 8.21 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 2 H, Ph-CH), 7.00–6.94 (m, 3 H, Ph-CH), 6.75 (s, 1 H, Dur-CH), 6.68 (s, 1 H, Dur-CH), 2.48 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.95 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.93 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.81 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B-NMR (128.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 61.7 (br s, B–Dur), –2.2 (s, BBr<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 = 140.8 (s, C<sub>q</sub>), 140.0 (s, C<sub>q</sub>), 136.7 (s, C<sub>q</sub>), 135.2 (s, C<sub>q</sub>), 133.8 (s, C<sub>q</sub>), 133.6 (s, Dur-CH), 132.3 (s, Dur-CH), 130.9 (s, C<sub>q</sub>), 130.8 (s, Ph-CH), 129.4 (Ph-CH), 123.7 (Ph-CH), 22.6 (s, CH<sub>3</sub>), 19.9 (s, CH<sub>3</sub>), 19.6 (s, CH<sub>3</sub>), 15.9 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

LIFDI-MS berechnet für C<sub>26</sub>H<sub>31</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>3</sub>: m/z = 567.1045; m/z gefunden: 567.1034.

### Synthese von MesB<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>MesN<sub>3</sub>Ph (**15**)

B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub> (**Ia**, 78.5 mg, 0.24 mmol) und Phenylazid (30.5 mg, 0.26 mmol) wurden separat in Toluol (jeweils 1.5 mL) gelöst und auf –50 °C gekühlt. Nach tropfenweiser Zugabe der Lösung von Phenylazid wurde die Reaktionslösung 2 h bei –50 °C gerührt, wobei ein Farbumschlag nach orange beobachtet wurde. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 1.5 h gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde der Rückstand in Hexan gelöst und bei –30 °C über Nacht gelagert. Die gebildeten Kristalle wurden isoliert und im Vakuum getrocknet, um Verbindung **15** in Form orangefarbener Kristalle zu erhalten (58.9 mg, 0.13 mmol, 55%).

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 8.13 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 2 H, Ph-CH), 6.98–6.93 (m, 3 H, Ph-CH), 6.59 (s, 2 H, Mes-CH), 6.51 (s, 2 H, Mes-CH), 2.48 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.02 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.00 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.92 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B-NMR (128.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 64.4 (br s, B–Mes), 5.9 (s, BCl<sub>2</sub>) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 140.8$  (s,  $\text{C}_q$ ), 140.2 (s,  $\text{C}_q$ ), 139.3 (s,  $\text{C}_q$ ), 138.5 (s,  $\text{C}_q$ ), 137.8 (s,  $\text{C}_q$ ), 134.4 (s,  $\text{C}_q$ ), 131.0 (s, Ph-CH), 130.1 (s, Mes-CH), 129.5 (s, Ph-CH), 128.3 (Mes-CH), 123.2 (Ph-CH), 23.5 (s,  $\text{CH}_3$ ), 21.2 (s,  $\text{CH}_3$ ), 20.8 (s,  $\text{CH}_3$ ), 18.9 (s,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

LIFDI-MS berechnet für  $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}_3$ :  $m/z = 449.1763$ ;  $m/z$  gefunden: 449.1765.

### Synthese von $\text{AnBN}(\text{Ph})\text{BF}_2\text{PhN}_3\text{An}$ (**16**)

$\text{F}_2\text{BBAn}_2$  (**3**, 73.0 mg, 0.18 mmol) wurde in Benzol (10 mL) gelöst und mit einem Überschuss an Phenylazid (105 mg, 0.89 mmol) versetzt, wobei ein Farbumschlag von rot nach orange beobachtet wurde. Nach Rühren für 4 h bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der orange Feststoff mit Benzol (3 x 2 mL) und Hexan (3 x 2 mL) gewaschen, wodurch **16** analysenrein als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 51% (57.6 mg, 0.09 mmol) isoliert wurde.

$^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz,  $\text{THF-d}^8$ ):  $\delta = 8.75$  (s, 1 H, Ar-CH), 8.30 (s, 1 H, Ar-CH), 8.28–8.25 (m, 4 H, Ar-CH), 8.16 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz, 2 H, Ar-CH), 7.85 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz, 2 H, Ar-CH), 7.72–7.68 (m, 2 H, Ar-CH), 7.60–7.53 (m, 4 H, Ar-CH), 7.38–7.34 (m, 2 H, Ar-CH), 7.18–7.16 (m, 2 H, Ar-CH), 7.03–7.00 (m, 2 H, Ar-CH), 6.78–6.65 (m, 6 H, Ar-CH) ppm.

$^{11}\text{B}$ -NMR (128.4 MHz,  $\text{THF-d}^8$ ):  $\delta = 31.5$  (br s, B-An), 1.0 (s,  $\text{BF}_2$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{THF-d}^8$ ):  $\delta = 143.9$  (s,  $\text{C}_q$ ), 143.9 (br s,  $\text{C}_q$ ), 135.2 (br s,  $\text{C}_q$ ), 134.9 (s,  $\text{C}_q$ ), 132.6 (s,  $\text{C}_q$ ), 131.8 (s,  $\text{C}_q$ ), 129.8 (s, Ar-CH), 129.2 (s, Ar-CH), 129.1 (s, Ar-CH), 128.9 (s,  $\text{C}_q$ ), 128.9 (s, Ar-CH), 128.7 (s, Ar-CH), 128.6 (s, Ar-CH), 128.3 (s, Ar-CH), 128.1 (s, Ar-CH), 126.9 (s, Ar-CH), 126.7 (s, Ar-CH), 126.5 (s, Ar-CH), 125.7 (s, Ar-CH), 125.5 (s, Ar-CH), 125.5 (s, Ar-CH), 124.3 (m, Ar-CH) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz,  $\text{THF-d}^8$ ):  $\delta = -136.96$  (s),  $-137.04$  (s) ppm.

LIFDI-MS berechnet für  $\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{N}_4\text{F}_2$ :  $m/z = 624.2463$ ;  $m/z$  gefunden: 624.2469.

### Umsetzung von $\text{B}_2\text{Br}_2\text{An}_2$ mit $\text{PhN}_3$

Die Umsetzungen von  $\text{B}_2\text{Br}_2\text{An}_2$  (**IIIb**) mit  $\text{PhN}_3$  (1, 1.2, 2 – 4 Äq.) verlaufen sowohl in Benzol, Toluol oder Hexan bei  $-78$  °C,  $-50$  °C oder Raumtemperatur äußerst unselektiv, wobei jeweils Farbänderungen der Reaktionsmischungen von orange nach rot, sowie

Gasentwicklungen beobachtet wurden.  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösungen zeigten eine Vielzahl an Resonanzen zwischen  $\delta = 64.1$  und  $-13.1$  ppm.

In einem Experiment wurde  $\text{B}_2\text{Br}_2\text{An}_2$  (**IIIb**, 23.0 mg, 0.04 mmol) in Benzol (0.9 mL) suspendiert und ohne Rühren mit  $\text{PhN}_3$  (20.0 mg, 0.17 mmol) versetzt. Bei der Zugabe bildeten sich Kristalle, deren Einkristall-röntgenstrukturanalytische Untersuchung die Bildung von Verbindung **17** zeigte.

Nach Lagerung einer Reaktionslösung aus  $\text{B}_2\text{Br}_2\text{An}_2$  (**IIIb**, 20.0 mg, 0.04 mmol) und  $\text{PhN}_3$  (5.5 mg, 0.05 mmol) in Benzol (0.8 mL) für 11 d bei Raumtemperatur zeigten  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen Resonanzen bei  $\delta = 63.4, 39.8, 27.7, 22.7, -12.2$  und  $-13.0$  ppm. Langsames Abdampfen dieser Lösung lieferte Kristalle, die durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse als Verbindung **18** identifiziert wurden.

## 5.5 Reaktivität von F<sub>2</sub>BBAr<sub>2</sub> gegenüber Platin(0)-Komplexen

### Synthese von *cis*-[(Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(BMes<sub>2</sub>)(BF<sub>2</sub>)] (19)

[Pt(nbe)<sub>3</sub>] (243.9 mg, 0.51 mmol) wurde in Hexan (5.0 mL) gelöst und mit PMe<sub>3</sub> (0.58 M in Hexan, 0.11 mL, 1.02 mmol) versetzt. Nach Rühren für 1 h bei Raumtemperatur wurde freies Norbornen unter vermindertem Druck entfernt um [Pt(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] als gelbes Öl zu erhalten. Dieses wurde bei –55 °C mit F<sub>2</sub>BBMes<sub>2</sub> (**IV**, 152.6 mg, 0.51 mmol) in Toluol (15 mL) versetzt und die Reaktionslösung für 1 h bei –55 °C gerührt. Nach Rühren für 2 d bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der gelbe Rückstand mit Pentan (8 x 9 mL) extrahiert. Durch Kristallisation bei –35 °C aus Pentan und Waschen der gebildeten Kristalle mit einer geringen Menge Pentan wurde *cis*-[(Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(BMes<sub>2</sub>)(BF<sub>2</sub>)] (**19**) in einer Ausbeute von 28% (93.5 mg, 0.15 mmol) als gelber, kristalliner Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 6.89 (br s, 4 H, Ar-CH), 2.74 (br, 12 H, CH<sub>3</sub>), 2.23 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 0.99 (m, 9 H, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.79 (m, 9 H, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 105.5 (br s, BMes<sub>2</sub>), 43.4 (br s, BF<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 = 154.8 (s, C<sub>q</sub>), 137.3 (s, C<sub>q</sub>), 128.8 (s, Ar-CH), 22.7 (s, CH<sub>3</sub>), 21.4 (s, CH<sub>3</sub>), 20.0 (m, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 18.0 (m, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm. *Weitere Resonanzen aromatischer Kohlenstoffatome konnten nicht detektiert werden.*

<sup>19</sup>F-NMR (376.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = –28.2 (t, <sup>2</sup>J<sub>F<sub>Pt</sub></sub> = 975 Hz, BF) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162.0 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = –19.4 (br m, <sup>1</sup>J<sub>PPt</sub> = 1648 Hz), –20.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>PPt</sub> = 812 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 29 Hz) ppm.

**LIFDI-MS** berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>B<sub>2</sub>F<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt: m/z = 645.2403; m/z gefunden: 645.2396.

**UV-Vis:** λ<sub>max</sub> = 255, 301, 393 nm.

### Synthese von [(*i*Pr<sub>3</sub>P)Pt]<sub>2</sub>(μ-BAn<sub>2</sub>)(μ-BF<sub>2</sub>) (21)

[Pt(*Pi*Pr<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (163 mg, 0.24 mmol) wurde für 30 min unter vermindertem Druck auf 55 °C erhitzt um [Pt(*Pi*Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] zu erhalten, zu welchem eine Lösung von F<sub>2</sub>BBA<sub>n</sub><sub>2</sub> (**3**, 50.0 mg, 0.12 mmol) in Benzol (4.0 mL) hinzugefügt wurde. Nach Rühren für 15 h bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mit

Pentan extrahiert und die Lösung über Nacht bei  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert. Der entstandene Feststoff wurde isoliert und bei  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit Pentan gewaschen um  $[\{(i\text{Pr}_3\text{P})\text{Pt}\}_2(\mu\text{-BAn}_2)(\mu\text{-BF}_2)]$  (**21**) als roten Feststoff in einer Ausbeute von 27% (36.8 mg, 0.03 mmol) zu erhalten. **21** zersetzt sich in Lösung bei Raumtemperatur.

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 8.36$  (br s, 2 H, Ar-CH), 8.33 (s, 2 H, Ar-CH), 7.97–7.84 (m, 5 H, Ar-CH), 7.61–7.49 (m, 5 H, Ar-CH), 6.80 (br s, 2 H, Ar-CH), 6.48 (br s, 2 H, Ar-CH), 1.57–1.48 (m, 6 H, *iPr-CH*), 0.74–0.69 (m, 36 H, *iPr-CH*<sub>3</sub>) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (128 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 86.0$  (br s, *BAn*<sub>2</sub>), 20.5–10.2 (m, *BF*<sub>2</sub>) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 136.2$  (s, *C*<sub>q</sub>), 135.3 (br s, *C*<sub>q</sub>), 132.3 (s, *C*<sub>q</sub>), 130.5 (br s, *C*<sub>q</sub>), 129.4 (s, Ar-CH), 128.6 (s, Ar-CH), 126.7 (s, Ar-CH), 125.6 (s, Ar-CH), 125.1 (br s, Ar-CH), 124.1 (s, Ar-CH), 26.0–25.8 (m, *iPr-CH*), 19.7 (br s, *iPr-CH*<sub>3</sub>) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (470.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -40.0$  bis  $-42.9$  (br m, *BF*) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (162.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 78.2$  (s + Spektrum höherer Ordnung) ppm.

**LIFDI-MS** berechnet für  $\text{C}_{46}\text{H}_{60}\text{B}_2\text{F}_2\text{P}_2\text{Pt}_2$ :  $m/z = 1124.3629$ ;  $m/z$  gefunden: 1124.3618.

### Synthese von *cis*-[(**Me**<sub>3</sub>**P**)(**Cy**<sub>3</sub>**P**)Pt(**BF**<sub>2</sub>)(**BMes**<sub>2</sub>)] (**22**)

[Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (254 mg, 0.34 mmol) und F<sub>2</sub>BBMes<sub>2</sub> (**IV**, 100 mg, 0.34 mmol) wurden in Toluol (5.0 mL) gelöst und auf  $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Nach Zugabe einer gekühlten Lösung von PMe<sub>3</sub> in Hexan (0.31 mmol, 0.9 Äq., 0.32 M) wurde die Reaktionslösung für 1 h bei  $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene gelbe Öl wurde mit Hexan (3 x 3 mL) extrahiert und die Lösung für 1 h bei Raumtemperatur gelagert. Der ausgefallene Feststoff wurde isoliert und mit Toluol (2 x 0.5 mL) gewaschen um *cis*-[(**Me**<sub>3</sub>**P**)(**Cy**<sub>3</sub>**P**)Pt(**BF**<sub>2</sub>)(**BMes**<sub>2</sub>)] (**22**) als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 30% (86.3 mg, 0.30 mmol) zu erhalten.

Alternativ kann [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit F<sub>2</sub>BBMes<sub>2</sub>·PMe<sub>3</sub> (**XXXIV**) in Toluol bei Raumtemperatur versetzt werden. Die Reaktionslösung wurde für 30 min gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Das entstandene gelbe Öl wurde mit Hexan extrahiert. Durch Kristallisation aus dieser Hexanlösung wurde *cis*-[(**Me**<sub>3</sub>**P**)(**Cy**<sub>3</sub>**P**)Pt(**BF**<sub>2</sub>)(**BMes**<sub>2</sub>)] (**22**) in Form weniger gelber Kristalle erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 7.02$  (br s, 2 H, Ar-CH), 6.73 (br s, 2 H, Ar-CH), 3.52 (br s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.35 (br s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.20 (s, 9 H, CH<sub>3</sub>), 1.99 (m, 12 H, Cy-CH<sub>2</sub>), 1.74–1.60 (m, 12 H, Cy-CH<sub>2</sub>), 1.45 (br s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.23–1.10 (m, 9 H, Cy-CH<sub>2</sub>), 0.98 (m, 9 H, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (128 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 106.2$  (br s, BMes<sub>2</sub>), 42.4 (br s, BF<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 129.0$  (s, Ar-CH), 128.7 (s, Ar-CH), 38.7 (s, CH<sub>3</sub>), 30.8 (s, CH<sub>2</sub>), 28.2 (s, CH<sub>2</sub>), 28.1 (s, CH<sub>2</sub>), 27.0 (s, CH<sub>2</sub>), 21.3 (s, CH<sub>3</sub>), 19.7 (d,  $J = 3.5$  Hz, CH<sub>3</sub>), 19.4 (d,  $J = 3.5$  Hz, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (470.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -28.3$  (br s, BF) ppm.

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (162.0 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 37.7$  (d,  $^1J_{\text{PPt}} = 971$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 28.5$  Hz),  $-22.0$  (br m,  $^1J_{\text{PPt}} = 1545$  Hz) ppm.

**LIFDI-MS** berechnet für C<sub>36</sub>H<sub>55</sub>B<sub>2</sub>F<sub>2</sub>PPt [M–PMe<sub>3</sub>]:  $m/z = 773.3838$ ;  $m/z$  gefunden: 773.3840.

## 5.6 Darstellung von Kupfer-Diboran-Komplexen

**Synthese von [XXIV(CuC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)] (23c)**

Diboran(5) **XXIV** (33.7 mg, 0.05 mmol) und [Cu(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] (18.3 mg, 0.02 mmol) wurden in Benzol (1.0 mL) gelöst und die Reaktionslösung 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde der erhaltene rote Feststoff mit Pentan (4.0 mL) gewaschen und anschließend in Benzol (0.4 mL) gelöst. Der durch Zugabe von Pentan (4.0 mL) ausgefallene Feststoff wurde isoliert und unter vermindertem Druck getrocknet um **23c** als roten Feststoff in einer Ausbeute von 71% (31.7 mg, 0.04 mmol) zu erhalten.

<sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B}-NMR (500.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, O2P = 5.6 ppm): δ = 9.78 (d, *J*<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, 1 H, Ar-CH), 8.58 (s, 1 H, Ar-CH), 8.36 (s, 1 H, Ar-CH), 8.15 (d, *J*<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 1 H, Ar-CH), 8.04–8.01 (m, 3 H, Ar-CH), 7.81 (d, *J*<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, 1 H, Ar-CH), 7.68–7.60 (m, 3 H, Ar-CH), 7.25 (t, *J*<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 1 H, Ar-CH), 7.13 (d, *J*<sub>HH</sub> = 8.9 Hz, 1 H, Ar-CH), 7.03 (t, *J*<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 1 H, Ar-CH), 6.76 (d, *J*<sub>HH</sub> = 8.9 Hz, 1 H, Ar-CH), 6.72 (s, 2 H, Ar-CH), 6.57 (t, *J*<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 1 H, Ar-CH), 6.40 (t, *J*<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 1 H, Ar-CH), 6.01 (br s, 2 H, Ar-CH), 4.16–4.06 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.99–3.92 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.19 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.95 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.67 (s, 1 H, BH), 1.63 (br s, 6 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 28.7 (br s), 5.5 (s) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.8 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 139.8 (s, C<sub>q</sub>), 139.2 (s, C<sub>q</sub>), 135.8 (s, C<sub>q</sub>), 135.7 (s, C<sub>q</sub>), 135.2 (s, C<sub>q</sub>), 135.2 (s, C<sub>q</sub>), 134.4 (s, C<sub>q</sub>), 133.9 (s, Ar-CH), 133.6 (br s, C<sub>q</sub>), 133.5 (s, C<sub>q</sub>), 132.4 (s, C<sub>q</sub>), 131.8 (s, C<sub>q</sub>), 130.5 (s, Ar-CH), 130.0 (s, Ar-CH), 129.3 (s, Ar-CH), 129.3 (s, Ar-CH), 129.2 (s, Ar-CH), 128.9 (s, Ar-CH), 128.8 (s, Ar-CH), 128.8 (s, Ar-CH), 128.4 (s, C<sub>q</sub>), 128.2 (s, Ar-CH), 127.7 (s, Ar-CH), 126.5 (s, Ar-CH), 125.6 (s, Ar-CH), 125.5 (s, Ar-CH), 124.7 (s, Ar-CH), 124.5 (s, Ar-CH), 124.4 (s, Ar-CH), 51.8 (s, CH<sub>2</sub>), 20.9 (s, CH<sub>3</sub>), 19.3 (s, CH<sub>3</sub>), 17.7 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>19</sup>F-NMR (470.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = –110.8 (m, 2 F), –163.3 (m, 1 F), –165.1 (m, 2 F) ppm.

**Elementaranalyse** berechnet (%) für C<sub>56</sub>H<sub>47</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>F<sub>5</sub>Cu + 0.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>: C 73.27, H 5.21, N 2.90; gefunden (%): C 73.14, H 5.40, N 3.40.

**Synthese von [XXIII(CuOTf)] (24a)**

Diboran(5) **XXIII** (28.3 mg, 0.05 mmol) und (CuOTf)<sub>2</sub>·Toluol (15.6 mg, 0.03 mmol) wurden in Benzol (2.0 mL) gelöst und die Reaktionslösung 1 h bei Raumtemperatur gelagert. Der gebildete schwarze Feststoff wurde abfiltriert und mit Benzol (1.0 mL) gewaschen. Durch langsames Eindampfen der vereinten farblosen Lösungen in einer Glovebox wurde **24a** als farbloser, kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 78% (30.3 mg, 0.04 mmol) isoliert.

<sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B}-NMR (500.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, O2P = 4.9 ppm): δ = 6.93 (d, J<sub>HH</sub> = 0.5 Hz, 2 H, Ar-CH), 6.89 (s, 1 H, Ar-CH), 6.78 (s, 1 H, Ar-CH), 6.74 (d, J<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, 2 H, Ar-CH), 6.53 (s, 1 H, Ar-CH), 6.46 (s, 1 H, Ar-CH), 4.15–3.95 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.75 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.56 (d, J<sub>HH</sub> = 21 Hz, 1 H, BCHH), 2.38 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.31 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.28 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.20 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.14 (dd, J<sub>HH</sub> = 20.5 Hz, J<sub>HH</sub> = 5.0 Hz, 1 H, BCHH), 2.07 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.55 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.03 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), -0.59 (s, 1 H, BH) ppm.

<sup>11</sup>B-NMR (128.4 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 29.2 (br s), 4.9 (s) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 154.6 (s, C<sub>q</sub>), 141.3 (s, C<sub>q</sub>), 140.4 (s, C<sub>q</sub>), 140.3 (s, C<sub>q</sub>), 139.2 (s, C<sub>q</sub>), 136.6 (s, C<sub>q</sub>), 136.4 (s, C<sub>q</sub>), 134.6 (s, C<sub>q</sub>), 132.9 (s, C<sub>q</sub>), 131.1 (s, Ar-CH), 130.8 (s, Ar-CH), 128.1 (s, Ar-CH), 128.0 (s, Ar-CH), 127.8 (s, Ar-CH), 125.3 (s, Ar-CH), 119.9 (q, J<sub>CF</sub> = 319 Hz, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), 51.3 (s, CH<sub>2</sub>), 28.5 (br s, CH<sub>2</sub>), 27.7 (s, CH<sub>3</sub>), 22.2 (s, CH<sub>3</sub>), 21.3 (s, CH<sub>3</sub>), 21.2 (s, CH<sub>3</sub>), 20.7 (s, CH<sub>3</sub>), 18.4 (s, CH<sub>3</sub>), 17.7 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>19</sup>F-NMR (376.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = -78.4 (s) ppm.

**Elementaranalyse** berechnet (%) für C<sub>40</sub>H<sub>48</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>F<sub>3</sub>O<sub>3</sub>SCu: C 61.67, H 6.21, N 3.60, S 4.12; gefunden (%): C 62.36, H 6.50, N 3.68, S 4.10.

**Synthese von [XXIII(CuCl)] (24b)**

Diboran(5) **XXIII** (28.5 mg, 0.05 mmol) und CuCl (15.0 mg, 0.15 mmol) wurden in Benzol (2.0 mL) gelöst und die Reaktionslösung 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der gebildete farblose Feststoff wurde filtriert, mit Benzol (1.0 mL) gewaschen und anschließend mit DCM (3.0 mL) extrahiert. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde **24b** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 90% (30.0 mg, 0.05 mmol) isoliert.

<sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B}-NMR (500.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, O2P = 4.6 ppm): δ = 6.87 (s, 2 H, Ar-CH), 6.85 (s, 1 H, Ar-CH), 6.72 (s, 1 H, Ar-CH), 6.68 (d, J<sub>HH</sub> = 0.5 Hz, 2 H, Ar-CH), 6.52 (s, 1 H, aryl CH), 6.40 (s, 1 H, Ar-CH), 4.10–4.02 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.01–3.93 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.81 (s, 3 H,

$CH_3$ ), 2.45 (d,  $J_{HH} = 20.5$  Hz, 1 H, BCHH), 2.40 (s, 6 H,  $CH_3$ ), 2.29 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 2.27 (s, 6 H,  $CH_3$ ), 2.19 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 2.17 (s, 6 H,  $CH_3$ ), 1.99 (dd,  $J_{HH} = 20.5$  Hz,  $J_{HH} = 5.0$  Hz, 1 H, BCHH), 1.52 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 1.15 (s, 3 H,  $CH_3$ ),  $-0.46$  (s, 1 H, BH) ppm.

$^{11}B$ -NMR (128.4 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 29.1$  (br s), 4.5 (s) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 154.3$  (s,  $C_q$ ), 141.0 (s,  $C_q$ ), 139.9 (s,  $C_q$ ), 139.8 (s,  $C_q$ ), 139.7 (s,  $C_q$ ), 136.1 (s,  $C_q$ ), 135.8 (s,  $C_q$ ), 135.1 (s,  $C_q$ ), 133.3 (s,  $C_q$ ), 131.0 (s, Ar-CH), 130.2 (s, Ar-CH), 128.1 (s, Ar-CH), 128.0 (s, Ar-CH), 127.7 (s, Ar-CH), 125.4 (s, Ar-CH), 51.4 (s,  $CH_2$ ), 29.2 (br s,  $CH_3$ ), 29.1 (br s,  $CH_2$ ), 22.6 (s,  $CH_3$ ), 21.3 (s,  $CH_3$ ), 21.3 (s,  $CH_3$ ), 21.2 (s,  $CH_3$ ), 21.0 (s,  $CH_3$ ), 18.9 (s,  $CH_3$ ), 18.0 (s,  $CH_3$ ) ppm.

**Elementaranalyse** berechnet (%) für  $C_{39}H_{48}B_2N_2ClCu + CH_2Cl_2$ : C 64.03, H 6.72, N 3.73; gefunden (%): C 64.73, H 7.10, N 3.68.

### Synthese von [XXIII( $CuC_6F_5$ )] (**24c**)

Diboran(5) **XXIII** (50.0 mg, 0.09 mmol) und  $[Cu(C_6F_5)]_4$  (18.3 mg, 0.02 mmol) wurden in Benzol (1.0 mL) gelöst und die Reaktionslösung 1 h bei Raumtemperatur gelagert. Der gebildete schwarze Feststoff wurde abfiltriert und mit Benzol (1.0 mL) gewaschen. Durch Überschichten der vereinten Lösungen mit Hexan und Lagerung in einer Glovebox für 1 d, wurde **24c** als leicht gelber, kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 76% (53.2 mg, 0.07 mmol) isoliert.

$^1H\{^{11}B\}$ -NMR (500.1 MHz,  $CD_2Cl_2$ , O2P = 15.0 ppm):  $\delta = 7.06$  (s, 1 H, Ar-CH), 6.09 (s, 1 H, Ar-CH), 6.76 (s, 2 H, Ar-CH), 6.59 (s, 3 H, Ar-CH), 6.54 (s, 1 H, Ar-CH), 4.07–4.00 (m, 2 H,  $CH_2CH_2$ ), 3.95–3.85 (m, 2 H,  $CH_2CH_2$ ), 3.09 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 2.75 (d,  $J_{HH} = 21$  Hz, 1 H, BCHH), 2.54 (d,  $J_{HH} = 21$  Hz, 1 H, BCHH), 2.43 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 2.41 (s, 6 H,  $CH_3$ ), 2.31 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 2.25 (s, 6 H,  $CH_3$ ), 2.18 (s, 6 H,  $CH_3$ ), 1.64 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 1.19 (s, 3 H,  $CH_3$ ),  $-0.28$  (s, 1 H, BH) ppm.

$^{11}B$ -NMR (160.5 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 30.1$  (br s), 6.2 (s) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 185.0$  (br s,  $C_q^{Carben}$ ), 155.1 (s,  $C_q$ ), 150.2 (br s,  $C_q$ ), 148.3 (br s,  $C_q$ ), 141.6 (s,  $C_q$ ), 140.8 (s,  $C_q$ ), 140.3 (s,  $C_q$ ), 139.7 (s,  $C_q$ ), 137.2 (br s,  $C_q$ ), 136.6 (s,  $C_q$ ), 136.1 (s,  $C_q$ ), 135.2 (s,  $C_q$ ), 133.5 (s,  $C_q$ ), 130.4 (s, Ar-CH), 130.3 (s, Ar-CH), 128.8 (s, Ar-CH), 127.6 (s, Ar-CH), 125.5 (s, Ar-CH), 51.4 (s,  $CH_2$ ), 29.4 (s,  $CH_3$ ), 28.8 (br s,  $CH_2$ ), 22.6 (s,  $CH_3$ ), 21.4 (s,  $CH_3$ ), 21.3 (s,  $CH_3$ ), 21.1 (s,  $CH_3$ ), 18.7 (s,  $CH_3$ ), 17.8 (s,  $CH_3$ ) ppm.

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (470.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -110.4$  (br s),  $-162.8$  (br s),  $-164.3$  (br s) ppm.

**Elementaranalyse** berechnet (%) für  $\text{C}_{45}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{N}_2\text{F}_5\text{Cu}$ : C 67.81, H 6.07, N 3.51;  
gefunden (%): C 67.78, H 6.06, N 3.46.

## 5.7 Umlagerung mit ZnBr<sub>2</sub>

### Synthese von **25**

Zu einer Lösung von Diboran(5) **XXIII** (15.0 mg, 0.03 mmol) in Benzol (0.6 mL) wurde ZnBr<sub>2</sub> (12.0 mg, 0.05 mmol) gegeben. Nach Heizen bei 80 °C für 4 d wurde das überschüssige ZnBr<sub>2</sub> abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, wodurch **25** in Form eines farblosen Feststoffs in einer Ausbeute von 93% (14.0 mg, 0.03 mmol) isoliert werden konnte.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 6.86 (s, 1 H, Ar-CH), 6.83 (s, 1 H, Ar-CH), 6.81 (s, 1 H, Ar-CH), 6.62 (s, 1 H, Ar-CH), 6.58 (s, 2 H, Ar-CH), 6.55 (s, 2 H, Ar-CH), 4.71 (m, 1 H, B-CH), 3.76–3.70 (m, 2 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.24–3.20 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 3.05–2.98 (m, 2 H, CH<sub>2</sub> + NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 2.97–2.93 (m, 1 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 2.51 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.30 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.25 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.17 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.09 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.09 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.08 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.05 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.97 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.75 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.51 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 85.9 (br s), 44.1 (br s) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  = 146.7 (s, C<sub>q</sub>), 145.4 (s, C<sub>q</sub>), 143.7 (br s, C<sub>q</sub>), 143.2 (s, C<sub>q</sub>), 139.1 (s, C<sub>q</sub>), 138.7 (s, C<sub>q</sub>), 138.5 (s, C<sub>q</sub>), 136.8 (br s, C<sub>q</sub>), 136.1 (s, C<sub>q</sub>), 135.5 (s, C<sub>q</sub>), 135.4 (s, C<sub>q</sub>), 135.0 (s, C<sub>q</sub>), 134.9 (s, C<sub>q</sub>), 134.1 (s, C<sub>q</sub>), 134.0 (s, C<sub>q</sub>), 133.7 (s, C<sub>q</sub>), 130.5 (s, Ar-CH), 130.4 (s, Ar-CH), 130.0 (s, Ar-CH), 129.0 (s, Ar-CH), 128.5 (s, Ar-CH), 127.8 (s, Ar-CH), 127.1 (s, Ar-CH), 127.1 (s, Ar-CH), 69.6 (s, B-CH), 53.7 (s, CH<sub>2</sub>), 53.1 (s, CH<sub>2</sub>), 36.9 (s, CH<sub>2</sub>), 23.1 (s, CH<sub>3</sub>), 22.5 (s, CH<sub>3</sub>), 21.3 (s, CH<sub>3</sub>), 21.2 (s, CH<sub>3</sub>), 20.8 (s, CH<sub>3</sub>), 20.8 (s, CH<sub>3</sub>), 20.8 (s, CH<sub>3</sub>), 20.1 (s, CH<sub>3</sub>), 19.4 (s, CH<sub>3</sub>), 19.4 (s, CH<sub>3</sub>), 17.6 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

**LIFDI-MS** berechnet für C<sub>39</sub>H<sub>48</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: m/z = 566.3998; m/z gefunden: 566.3993.

## 5.8 Reaktivität von Diboranen(5) gegenüber Chalcogenen

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird im Folgenden die in der Literatur gängige Abkürzung „RER“ („ring expansion reaction“) verwendet, um zwischen Produkten mit intaktem N-heterocyclischem Carben und entsprechenden Produkten einer NHC-Ringerweiterung zu unterscheiden.

### Synthese von RER-XXIII–O (28a)

Diboran(5) **XXIII** (50.0 mg, 0.09 mmol) wurde in Benzol (0.7 mL) gelöst und mit NMMO (10.3 mg, 0.09 mmol) versetzt. Nach Rühren für 24 h bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der schwach gelbe Rückstand mit Hexan extrahiert. Langsames Abdampfen dieser Lösung bei Raumtemperatur lieferte **28a** (40.6 mg, 0.07 mmol, 79%) in Form farbloser Kristalle.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.02 (s, 1 H, Ar-CH), 6.87 (s, 1 H, Ar-CH), 6.81 (s, 1 H, Ar-CH), 6.77 (s, 1 H, Ar-CH), 6.75 (s, 1 H, Ar-CH), 6.68 (s, 1 H, Ar-CH), 6.66 (s, 1 H, Ar-CH), 6.44 (s, 1 H, Ar-CH), 3.87–3.85 (m, 1 H, B-CH), 3.43 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.96 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.2 Hz, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 14 Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.86–2.81 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.62 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.2 Hz, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 14 Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.50–2.47 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.32 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.29 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.25 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.18 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.12 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.11 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.06 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.86 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.83 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 48.3 (br s), 32.8 (br s) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 144.63 (s, C<sub>q</sub>), 144.55 (s, C<sub>q</sub>), 141.9 (s, C<sub>q</sub>), 141.7 (s, C<sub>q</sub>), 141.4 (s, C<sub>q</sub>), 141.3 (s, C<sub>q</sub>), 138.8 (s, C<sub>q</sub>), 138.6 (s, C<sub>q</sub>), 138.4 (s, C<sub>q</sub>), 136.8 (s, C<sub>q</sub>), 135.7 (s, C<sub>q</sub>), 135.3 (s, C<sub>q</sub>), 135.0 (s, C<sub>q</sub>), 134.6 (s, C<sub>q</sub>), 130.7 (s, Ar-CH), 129.7 (s, Ar-CH), 129.5 (s, Ar-CH), 129.4 (s, Ar-CH), 129.1 (s, Ar-CH), 128.8 (s, Ar-CH), 128.7 (s, Ar-CH), 128.3 (s, Ar-CH), 56.4 (br s, B-CH), 52.2 (s, CH<sub>2</sub>), 49.3 (s, CH<sub>2</sub>), 35.8 (s, CH<sub>2</sub>), 22.3 (s, CH<sub>3</sub>), 22.0 (s, CH<sub>3</sub>), 21.5 (s, CH<sub>3</sub>), 21.4 (s, CH<sub>3</sub>), 21.3 (s, CH<sub>3</sub>), 20.98 (s, CH<sub>3</sub>), 20.97 (s, CH<sub>3</sub>), 20.3 (s, CH<sub>3</sub>), 19.8 (s, CH<sub>3</sub>), 18.2 (s, CH<sub>3</sub>), 17.0 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

**LIFDI-MS** berechnet für C<sub>39</sub>H<sub>48</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O: m/z = 582.3947; m/z gefunden: 582.3939.

**Synthese von RER-XXIV-O (29a)**

Diboran (5) **XXIV** (30.0 mg, 0.04 mmol) wurde in Benzol (0.7 mL) suspendiert und mit NMMO (5.14 mg, 0.04 mmol) versetzt. Nach Rühren für 3 h bei Raumtemperatur wurde ein Farbumschlag nach gelb beobachtet. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und der gelbe Rückstand mit Hexan extrahiert. Lagerung einer gesättigten Hexanlösung bei Raumtemperatur lieferte **29a** in Form eines gelben Feststoffs (19.0 mg, 0.03 mmol, 62%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 8.99–8.98 (m, 1 H, Ar-CH), 8.45–8.35 (m, 4 H, Ar-CH), 8.30 (s, 1 H, Ar-CH), 7.88–7.85 (m, 2 H, Ar-CH), 7.76–7.74 (m, 1 H, Ar-CH), 7.64–7.59 (m, 2 H, Ar-CH), 7.30–7.27 (m, 1 H, Ar-CH), 7.15–7.12 (m, 1 H, Ar-CH), 7.00–7.6.97 (m, 1 H, Ar-CH), 6.84–6.81 (m, 3 H, Ar-CH), 6.63 (s, 1 H, Ar-CH), 6.49 (s, 1 H, Ar-CH), 6.45–6.42 (m, 1 H, Ar-CH), 6.36–6.32 (m, 1 H, Ar-CH), 5.13 (s, 1 H, B-CH), 3.71–3.66 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 3.47–3.42 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 3.22–3.19 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.69–2.65 (m, 4 H, CH<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>), 3.17 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.06 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.01 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.87 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.80 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 53.1 (br s), 27.4 (br s) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 147.4 (s, C<sub>q</sub>), 141.2 (s, C<sub>q</sub>), 141.0 (s, C<sub>q</sub>), 140.8 (br s, C<sub>q</sub>), 137.6 (s, C<sub>q</sub>), 136.6 (br s, C<sub>q</sub>), 135.9 (br s, C<sub>q</sub>), (s, C<sub>q</sub>), 135.7 (s, C<sub>q</sub>), 135.4 (s, C<sub>q</sub>), 135.3 (s, C<sub>q</sub>), 135.3 (s, C<sub>q</sub>), 135.3 (s, C<sub>q</sub>), 134.9 (br s, C<sub>q</sub>), 134.4 (s, C<sub>q</sub>), 134.4 (s, C<sub>q</sub>), 134.1 (s, Ar-CH), 132.9 (s, C<sub>q</sub>), 132.5 (s, C<sub>q</sub>), 131.8 (s, C<sub>q</sub>), 131.5 (br s, Ar-CH), 131.4 (s, C<sub>q</sub>), 130.5 (s, Ar-CH), 130.5 (s, Ar-CH), 130.0 (br s, Ar-CH), 129.4 (s, Ar-CH), 129.4 (s, Ar-CH), 129.3 (s, Ar-CH), 129.2 (s, Ar-CH), 129.1 (s, Ar-CH), 129.0 (s, Ar-CH), 128.6 (s, Ar-CH), 128.6 (s, Ar-CH), 126.6 (s, Ar-CH), 126.1 (s, Ar-CH), 125.8 (s, Ar-CH), 125.6 (s, Ar-CH), 125.5 (s, Ar-CH), 125.2 (s, Ar-CH), 125.1 (s, Ar-CH), 125.1 (s, Ar-CH), 59.9 (br s, B-CH), 53.9 (s, CH<sub>2</sub>), 49.3 (s, CH<sub>2</sub>), 21.0 (s, CH<sub>3</sub>), 20.7 (s, CH<sub>3</sub>), 20.6 (br s, CH<sub>3</sub>), 19.8 (br s, CH<sub>3</sub>), 18.8 (s, CH<sub>3</sub>), 17.8 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

**LIFDI-MS** berechnet für C<sub>49</sub>H<sub>44</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O: m/z = 698.3634; m/z gefunden: 698.3626.

**Synthese von RER-XXIII-S (28b)**

Diboran(5) **XXIII** (30.0 mg, 0.05 mmol) wurde in Benzol (0.7 mL) gelöst und mit einem Überschuss an elementarem Schwefel (21.3 mg, 0.67 mmol) versetzt. Die Mischung wurde für 3 d auf 60 °C erhitzt wodurch eine gelbe Lösung erhalten wurde. Flüchtige Bestandteile wurden anschließend unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Hexan (0.9 mL) versetzt. Der entstandene farblose Feststoff wurde isoliert und mit kaltem Hexan (-30 °C) gewaschen um **28b** in Form eines farblosen Feststoffs (15.3 mg, 0.03 mmol, 48%) zu erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.02 (s, 1 H, Ar-CH), 6.82 (s, 1 H, Ar-CH), 6.81 (s, 1 H, Ar-CH), 6.78 (s, 1 H, Ar-CH), 6.75 (s, 1 H, Ar-CH), 6.71 (s, 1 H, Ar-CH), 6.61 (s, 1 H, Ar-CH), 6.31 (s, 1 H, Ar-CH), 4.00 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.9 Hz, 1 H, B-CH), 3.54 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.4 Hz, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 13.6 Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>), 3.39–3.31 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.03–2.97 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.83–2.77 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.31 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.27 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.20 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.19 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.17 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.12 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.09 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.00 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.90 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 70.4 (br s), 42.0 (br s) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 145.0 (s, C<sub>q</sub>), 144.9 (s, C<sub>q</sub>), 143.1 (s, C<sub>q</sub>), 141.4 (s, C<sub>q</sub>), 139.5 (s, C<sub>q</sub>), 138.8 (s, C<sub>q</sub>), 138.2 (s, C<sub>q</sub>), 138.1 (s, C<sub>q</sub>), 137.5 (s, C<sub>q</sub>), 136.3 (s, C<sub>q</sub>), 135.8 (s, C<sub>q</sub>), 134.1 (s, C<sub>q</sub>), 134.2 (s, C<sub>q</sub>), 134.1 (s, C<sub>q</sub>), 130.8 (s, Ar-CH), 129.9 (s, Ar-CH), 129.8 (s, Ar-CH), 129.7 (s, Ar-CH), 129.5 (s, Ar-CH), 129.3 (s, Ar-CH), 129.0 (s, Ar-CH), 60.1 (br s, B-CH), 52.1 (s, CH<sub>2</sub>), 50.5 (s, CH<sub>2</sub>), 36.9 (s, CH<sub>2</sub>), 23.8 (s, CH<sub>3</sub>), 22.9 (s, CH<sub>3</sub>), 22.2 (s, CH<sub>3</sub>), 21.24 (s, CH<sub>3</sub>), 21.19 (s, CH<sub>3</sub>), 20.99 (s, CH<sub>3</sub>), 20.97 (s, CH<sub>3</sub>), 20.6 (s, CH<sub>3</sub>), 19.7 (s, CH<sub>3</sub>), 18.3 (s, CH<sub>3</sub>), 17.2 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

LIFDI-MS berechnet für C<sub>39</sub>H<sub>48</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S: m/z = 598.3719; m/z gefunden: 598.3705.

**Synthese von XXIV-S (27b)**

Diboran(5) **XXIV** (30.0 mg, 0.04 mmol) wurde in Benzol (0.7 mL) suspendiert und mit einem Überschuss an elementarem Schwefel (5.0 mg, 0.16 mmol) versetzt. Die Mischung wurde für 24 h auf 60 °C erhitzt wodurch eine gelbe Lösung erhalten wurde. Flüchtige Bestandteile wurden anschließend unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Hexan (0.9 mL) versetzt. Lagerung dieser Lösung bei -30 °C für 24 h lieferte einen gelben Feststoff, welcher isoliert und unter vermindertem Druck getrocknet wurde um **27b** in Form eines gelben Feststoffs (10.3 mg, 0.01 mmol, 36%) zu erhalten.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 9.49$  (dd,  $^4J_{\text{HH}} = 0.7$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$  Hz, 1 H, Ar-CH), 8.42 (dd,  $^4J_{\text{HH}} = 0.7$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$  Hz, 1 H, Ar-CH), 8.14 (s, 1 H, Ar-CH), 8.05–8.03 (m, 2 H, Ar-CH), 7.83 (dd,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz, 1 H, Ar-CH), 7.82–7.78 (m, 1 H, Ar-CH), 7.58–7.53 (m, 3 H, Ar-CH), 7.50 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz, 1 H, Ar-CH), 7.28–7.25 (m, 1 H, Ar-CH), 6.86–6.83 (m, 1 H, Ar-CH), 6.79–6.78 (m, 1 H, Ar-CH), 6.68–6.65 (m, 1 H, Ar-CH), 6.50–6.47 (m, 1 H, Ar-CH), 6.25 (s, 2 H, Ar-CH), 6.04–6.01 (m, 1 H, Ar-CH), 5.92 (s, 1 H, Ar-CH), 3.72 (br s, 1 H, BH), 3.02–2.92 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.39 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.08 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.85 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{11}\text{B}$ -NMR (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 69.8$  (br s),  $-16.0$  (s, BH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 150.5$  (s,  $\text{C}_q$ ), 141.0 (s,  $\text{C}_q$ ), 137.8 (s,  $\text{C}_q$ ), 136.7 (s,  $\text{C}_q$ ), 135.9 (s,  $\text{C}_q$ ), 134.8 (s,  $\text{C}_q$ ), 134.7 (s,  $\text{C}_q$ ), 133.8 (s,  $\text{C}_q$ ), 133.7 (s,  $\text{C}_q$ ), 132.9 (s, Ar-CH), 132.4 (s,  $\text{C}_q$ ), 132.1 (s,  $\text{C}_q$ ), 132.0 (s, Ar-CH), 131.2 (s,  $\text{C}_q$ ), 130.0 (s, Ar-CH), 129.8 (s, Ar-CH), 129.3 (s, Ar-CH), 129.1 (s, Ar-CH), 127.5 (s, Ar-CH), 126.5 (s, Ar-CH), 124.9 (s, Ar-CH), 124.5 (s, Ar-CH), 124.5 (s, Ar-CH), 124.4 (s, Ar-CH), 124.2 (s, Ar-CH), 124.1 (s, Ar-CH), 123.8 (s, Ar-CH), 49.8 (s,  $\text{CH}_2$ ), 20.8 (s,  $\text{CH}_3$ ), 18.8 (s,  $\text{CH}_3$ ), 18.6 (s,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

LIFDI-MS berechnet für  $\text{C}_{49}\text{H}_{44}\text{B}_2\text{N}_2\text{S}$ :  $m/z = 714.3406$ ;  $m/z$  gefunden: 714.3393.

### Synthese von XXIII–Se (26c)

Diboran(5) **XXIII** (50.0 mg, 0.09 mmol) wurde in Benzol (0.7 mL) gelöst und mit einem Überschuss an elementarem Selen (28.0 mg, 0.36 mmol) versetzt. Die Mischung wurde für 5 d auf 60 °C erhitzt wodurch eine gelbe Lösung erhalten wurde. Nach Filtration wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der gelbe Rückstand wurde in einer Mischung aus Hexan und Toluol (1:1) gelöst und bei  $-30$  °C gelagert. Der entstandene Feststoff wurde isoliert und unter vermindertem Druck getrocknet um **26c** in Form eines farblosen Festoffs (43.8 mg, 0.07 mmol, 77%) zu erhalten.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.97$  (s, 1 H, Ar-CH), 6.78 (s, 1 H, Ar-CH), 6.76 (s, 1 H, Ar-CH), 6.72 (s, 2 H, Ar-CH), 6.65 (s, 2 H, Ar-CH), 6.61 (s, 1 H, Ar-CH), 3.09–3.00 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.61 (br s, 1 H, BH), 2.50 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.31 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.27 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.21 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 13$  Hz, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.18 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.07 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.06 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.05 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.04 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.87–1.81 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

$^{11}\text{B}$ -NMR (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 76.5$  (br s),  $-19.7$  (s, BH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 193.6$  (br s,  $C_{\text{Carben}}$ ), 153.7 (s,  $C_q$ ), 148.8 (br s,  $C_q$ ), 140.9 (s,  $C_q$ ), 138.9 (s,  $C_q$ ), 138.7 (s,  $C_q$ ), 137.6 (br s,  $C_q$ ), 137.4 (s,  $C_q$ ), 135.9 (s,  $C_q$ ), 135.6 (s,  $C_q$ ), 135.3 (s,  $C_q$ ), 135.2 (s,  $C_q$ ), 134.9 (s,  $C_q$ ), 129.9 (s, Ar-CH), 129.6 (s, Ar-CH), 128.7 (s, Ar-CH), 128.5 (s, Ar-CH), 128.4 (s, Ar-CH), 127.4 (s, Ar-CH), 50.1 (s,  $\text{CH}_2$ ), 31.0 (br s,  $\text{CH}_2$ ), 24.2 (s,  $\text{CH}_3$ ), 23.5 (s,  $\text{CH}_3$ ), 21.7 (s,  $\text{CH}_3$ ), 21.5 (s,  $\text{CH}_3$ ), 21.3 (s,  $\text{CH}_3$ ), 21.0 (s,  $\text{CH}_3$ ), 19.0 (s,  $\text{CH}_3$ ), 18.5 (s,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR (95.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 178.5$  ppm.

LIFDI-MS berechnet für  $\text{C}_{39}\text{H}_{47}\text{B}_2\text{N}_2\text{Se}$  [ $\text{M}-\text{H}^+$ ]:  $m/z = 645.3085$ ;  $m/z$  gefunden: 645.3081.

### Synthese von XXIV–Se (27c)

Diboran(5) XXIV (30.0 mg, 0.04 mmol) wurde in Toluol (0.6 mL) gelöst und mit einem Überschuss an elementarem Selen (20.0 mg, 0.25 mmol) versetzt. Die Mischung wurde für 3 d auf 100 °C geheizt wodurch eine orange Lösung erhalten wurde. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde der Rückstand mit Hexan extrahiert. Lagerung dieser Hexanlösung bei –30 °C lieferte einen gelben Feststoff, welcher isoliert und unter vermindertem Druck getrocknet wurde um 27c in Form eines gelben Festoffs (19.3 mg, 0.03 mmol, 58%) zu erhalten.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 9.64$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz, 1 H, Ar-CH), 8.47 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz, 1 H, Ar-CH), 8.13 (s, 1 H, Ar-CH), 8.07 (s, 1 H, Ar-CH), 8.02 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz, 1 H, Ar-CH), 7.92 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.7$  Hz, 1 H, Ar-CH), 7.82–7.79 (m, 1 H, Ar-CH), 7.59–7.51 (m, 3 H, Ar-CH), 7.46 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz, 1 H, Ar-CH), 7.27–7.23 (m, 1 H, Ar-CH), 6.85–6.79 (m, 1 H, Ar-CH), 6.67–6.62 (m, 2 H, Ar-CH), 6.52–6.48 (m, 1 H, Ar-CH), 6.29 (s, 2 H, Mes-CH), 6.07–6.03 (m, 1 H, Ar-CH), 5.92 (s, 2 H, Mes-CH), 3.85 (br s, 1 H, BH), 3.05–2.91 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.43 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.09 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.85 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{11}\text{B}$ -NMR (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 76.4$  (br s), –18.6 (s, BH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 141.5$  (br s,  $C_q$ ), 141.3 (s,  $C_q$ ), 137.8 (s,  $C_q$ ), 137.5 (s, Ar-CH), 136.7 (s,  $C_q$ ), 134.8 (s,  $C_q$ ), 134.7 (s,  $C_q$ ), 133.9 (s,  $C_q$ ), 133.5 (s, Ar-CH), 133.4 (s,  $C_q$ ), 132.5 (s,  $C_q$ ), 132.4 (s,  $C_q$ ), 132.0 (s, Ar-CH), 131.9 (s,  $C_q$ ), 131.2 (s,  $C_q$ ), 130.6 (s,  $C_q$ ), 130.2 (s, Ar-CH), 129.9 (s, Ar-CH), 129.4 (s, Mes-CH), 129.2 (s, Mes-CH), 128.9 (s, Ar-CH), 128.6 (s, Ar-CH), 126.5 (s, Ar-CH), 124.9 (s, Ar-CH), 124.5 (s, Ar-CH), 124.4 (s, Ar-CH),

124.2 (s, Ar-CH), 124.2 (s, Ar-CH), 124.0 (s, Ar-CH), 123.6 (s, Ar-CH), 49.8 (s, CH<sub>2</sub>), 20.8 (s, CH<sub>3</sub>), 18.8 (s, CH<sub>3</sub>), 18.8 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

*Die <sup>77</sup>Se-NMR-Resonanz konnte wahrscheinlich aufgrund der starken Kopplung zu den zwei benachbarten quadrupolaren Borkernen nicht detektiert werden.*

**LIFDI-MS** berechnet für C<sub>49</sub>H<sub>44</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Se: m/z = 762.2850; m/z gefunden: 762.2833.

## 5.9 Synthese eines cyclischen Triborans

### Darstellung von XXIII(BH<sub>3</sub>) (30)

Eine Lösung von Diboran(5) **XXIII** (107 mg, 0.19 mmol) in THF (5.0 mL) wurde auf 0 °C gekühlt und mit 0.18 mL BH<sub>3</sub>·SMe<sub>2</sub> (1.89 mmol, 10 Äq.) versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und rühren für 15 h wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Nach Waschen mit Hexan (3 x 4.0 mL) wurde **30** in Form eines farblosen Feststoffs in einer Ausbeute von 51% (56.4 mg, 0.10 mmol) erhalten. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Benzollösung konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden.

*Alternativ kann bei analoger Reaktionsführung BH<sub>3</sub>·THF eingesetzt werden. In Lösung zersetzt sich Verbindung 30 langsam bei Raumtemperatur sowohl in THF als auch in Benzol.*

<sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B}-NMR (400.1 MHz, THF-d<sup>8</sup>): δ = 6.83 (s, 2 H, Ar-CH), 6.61 (s, 1 H, Ar-CH), 6.55 (br s, 2 H, Ar-CH), 6.36 (s, 1 H, Ar-CH), 6.18 (s, 2 H, Ar-CH), 4.03–3.83 (m, 4 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 2.54 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.42 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.24 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.22 (s, 9 H, CH<sub>3</sub>), 2.22 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.12 (br s, 1 H, BH), 2.00 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.80 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 16.6 Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.61 (br s, 1 H, BH), 1.38 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.34 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.15 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 16.6 Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B-NMR (128.4 MHz, THF-d<sup>8</sup>): δ = 18.7 (s), -15.6 (s), -30.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>BH</sub> = 39 Hz) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, THF-d<sup>8</sup>): δ = 151.2 (s, C<sub>q</sub>), 143.0 (s, C<sub>q</sub>), 140.8 (s, C<sub>q</sub>), 138.6 (s, C<sub>q</sub>), 138.3 (s, C<sub>q</sub>), 136.7 (s, C<sub>q</sub>), 135.6 (s, C<sub>q</sub>), 134.3 (s, C<sub>q</sub>), 134.2 (s, C<sub>q</sub>), 129.9 (s, Ar-CH), 129.8 (s, Ar-CH), 129.7 (s, Ar-CH), 129.3 (s, Ar-CH), 127.0 (s, Ar-CH), 126.1 (s, Ar-CH), 51.3 (s, NCH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>), 25.8 (s, CH<sub>3</sub>), 23.5 (s, CH<sub>3</sub>), 21.6 (s, CH<sub>3</sub>), 21.2 (s, CH<sub>3</sub>), 21.0 (s, CH<sub>3</sub>), 21.0 (s, CH<sub>3</sub>), 18.9 (s, CH<sub>3</sub>), 18.4 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

## 5.10 Reaktivität von Diboranen(5) gegenüber Aziden

**Synthese von XXIV(PhN<sub>3</sub>) (31a)**

Diboran(5) **XXIV** (20.0 mg, 0.03 mmol) wurde in Benzol (0.6 mL) suspendiert und mit PhN<sub>3</sub> (7.6 mg, 0.06 mmol, 2.2 Äq.) versetzt. Heizen auf 60 °C für 4 d lieferte eine gelbe Suspension. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Hexan (3 x 1.0 mL) und einmal mit Benzol (0.5 mL) gewaschen, wodurch **31a** in Form eines gelben Feststoffs in einer Ausbeute von 54% (12.6 mg, 0.01 mmol) erhalten wurde. Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden während des Abkühlungsvorgangs der Reaktionslösung von 60 °C auf Raumtemperatur erhalten.

<sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B}-NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 8.36 (s, 1 H, Ar-CH), 8.18 (s, 1 H, Ar-CH), 8.14 (br d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, 1 H, Ar-CH), 8.11 (br d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.0 Hz, 1 H, Ar-CH), 8.05 (br d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, 1 H, Ar-CH), 7.86 (br d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 1 H, Ar-CH), 7.71 (br d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 1 H, Ar-CH), 7.59–7.55 (m, 1 H, Ar-CH), 7.54–7.51 (m, 2 H, Ar-CH), 7.43 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 1 H, Ar-CH), 7.31–7.28 (m, 2 H, Ar-CH), 7.07–7.05 (m, 4 H, Ar-CH), 6.97–6.93 (m, 2 H, Ar-CH), 6.90–6.87 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, 1 H, Ar-CH), 6.85–6.82 (m, 1 H, Ar-CH), 6.69–6.66 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, 1 H, Ar-CH), 6.49–6.46 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.3 Hz, 1 H, Ar-CH), 6.21–6.16 (m, 3 H, Ar-CH), 4.38 (s, 1 H, BH), 3.08–2.93 (m, 4 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 2.17 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.04 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.75 (br s, 6 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 50.4 (br), –12.0 (s, NHC–B) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 190.3 (br, C<sub>Carben</sub>, durch HMBC detektiert), 151.8 (s, C<sub>q</sub>), 146.9 (br, C<sub>q</sub>), 140.5 (s, C<sub>q</sub>), 139.7 (br, C<sub>q</sub>), 138.7 (s, C<sub>q</sub>), 137.3 (s, C<sub>q</sub>), 137.1 (s, C<sub>q</sub>), 136.1 (s, C<sub>q</sub>), 135.2 (s, C<sub>q</sub>), 134.8 (s, C<sub>q</sub>), 133.8 (s, Ar-CH), 133.6 (s, C<sub>q</sub>), 132.4 (s, Ar-CH), 132.1 (s, Ar-CH), 131.8 (s, C<sub>q</sub>), 131.5 (s, C<sub>q</sub>), 131.5 (s, C<sub>q</sub>), 130.6 (s, Ar-CH), 130.3 (s, Ar-CH), 130.1 (s, Ar-CH), 129.5 (s, Ar-CH), 129.3 (s, Ar-CH), 128.6 (s, Ar-CH), 128.6 (s, Ar-CH), 128.6 (s, Ar-CH), 128.6 (s, Ar-CH), 127.0 (s, Ar-CH), 126.4 (s, Ar-CH), 126.1 (s, Ar-CH), 125.4 (s, Ar-CH), 124.7 (s, Ar-CH), 124.5 (s, Ar-CH), 124.4 (s, Ar-CH), 124.3 (s, Ar-CH), 123.3 (s, Ar-CH), 122.3 (s, Ar-CH), 50.6 (s, CH<sub>2</sub>), 21.1 (s, CH<sub>3</sub>), 19.1 (s, CH<sub>3</sub>), 18.7 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

FT-IR (Festkörper):  $\tilde{\nu}$  = 2384 cm<sup>-1</sup> (B–H).

LIFDI-MS berechnet für C<sub>55</sub>H<sub>49</sub>B<sub>2</sub>N<sub>5</sub>: m/z = 801.4169; m/z gefunden: 801.4160.

Notiz: **31a** zersetzt sich in Lösung durch die Freisetzung von  $N_2$  langsam zum Diborylanilin-Derivat **35a**. Die extrem langsame Umwandlung zu **35a**, sowie der Befund, dass Heizen oder Bestrahlung zu Zersetzung führt, ließ keine Isolierung von **35a** zu. **35a** wurde jedoch massenspektrometrisch nachgewiesen. **LIFDI-MS** berechnet für  $C_{55}H_{49}B_2N_3$ :  $m/z = 773.4113$ ;  $m/z$  gefunden: 773.4089.

### Synthese von XXIV(*p*-NMe<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>) (**31b**)

Diboran(5) **XXIV** (22.8 mg, 0.03 mmol) wurde in Benzol (0.6 mL) suspendiert und mit *p*-NMe<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (11.9 mg, 0.07 mmol, 2.2 Äq.) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 7 d auf 60 °C erhitzt, anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der dunkel-rote, ölige Rückstand wurde mit Benzol (0.2 mL) und Hexan (0.6 mL) versetzt, woraufhin sich ein Niederschlag bildete, der isoliert und mit Hexan (3 x 0.8 mL) und Benzol (1 x 0.6 mL) gewaschen wurde. **31b** wurde in Form eines orange-braunen Feststoffs in einer Ausbeute von 65% (18.2 mg, 0.02 mmol) erhalten.

**<sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B}-NMR** (400.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 8.36$  (br, 1 H, Ar-CH), 8.22–8.20 (m, 2 H, Ar-CH), 8.11–8.09 (m, 2 H, Ar-CH), 7.88 (br d,  $^3J_{HH} = 7.9$  Hz, 1 H, Ar-CH), 7.72 (br d,  $^3J_{HH} = 8.2$  Hz, 1 H, Ar-CH), 7.61–7.56 (m, 3 H, Ar-CH), 7.45–7.42 (m, 1 H, Ar-CH), 7.38–7.36 (br d,  $^3J_{HH} = 8.5$  Hz, 1 H, Ar-CH), 7.29 (br d,  $^3J_{HH} = 6.7$  Hz, 1 H, Ar-CH), 7.11–7.07 (m, 4 H, Ar-CH), 6.91–6.87 (m, 1 H, Ar-CH), 6.71–6.69 (m, 1 H, Ar-CH), 6.49–6.46 (m, 1 H, Ar-CH), 6.32 (br d,  $^3J_{HH} = 8.2$  Hz, 2 H, Ar-CH), 6.20 (m, 3 H, Ar-CH), 4.41 (br s, 1 H, BH), 3.10–3.04 (m, 4 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 2.33 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.23 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.05 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.82 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 50.8$  (br),  $-11.9$  (s, NHC-B) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 150.0$  (s, C<sub>q</sub>), 148.6 (s, C<sub>q</sub>), 142.4 (s, C<sub>q</sub>), 140.5 (s, C<sub>q</sub>), 139.9 (s, C<sub>q</sub>), 138.8 (s, C<sub>q</sub>), 138.6 (s, C<sub>q</sub>), 137.7 (s, C<sub>q</sub>), 137.2 (s, C<sub>q</sub>), 137.0 (s, C<sub>q</sub>), 136.2 (s, C<sub>q</sub>), 135.6 (br, C<sub>q</sub>), 135.3 (s, C<sub>q</sub>), 135.0 (s, C<sub>q</sub>), 134.9 (s, C<sub>q</sub>), 134.7 (s, C<sub>q</sub>), 134.5 (s, C<sub>q</sub>), 132.1 (s, Ar-CH), 130.3 (s, Ar-CH), 129.6 (s, Ar-CH), 129.6 (s, Ar-CH), 129.4 (s, Ar-CH), 129.0 (s, Ar-CH), 126.7 (s, Ar-CH), 125.8 (s, Ar-CH), 125.4 (s, Ar-CH), 124.5 (s, Ar-CH), 124.3 (s, Ar-CH), 124.2 (s, Ar-CH), 123.3 (s, Ar-CH), 112.5 (s, Ar-CH), 50.4 (s, CH<sub>2</sub>), 40.1 (s, CH<sub>3</sub>), 21.1 (s, CH<sub>3</sub>), 19.2 (s, CH<sub>3</sub>), 18.9 (s, CH<sub>3</sub>) ppm. Zwei Resonanzen werden durch das Signal des Lösungsmittel bei  $\delta = 128.5$  ppm überlagert.

**FT-IR** (Festkörper):  $\tilde{\nu} = 2360 \text{ cm}^{-1}$  (B–H).

**LIFDI-MS** berechnet für  $\text{C}_{57}\text{H}_{54}\text{B}_2\text{N}_6$ :  $m/z = 844.4591$ ;  $m/z$  gefunden: 844.4576.

*Notiz: 31b zersetzt sich in Lösung durch die Freisetzung von  $\text{N}_2$  langsam zum Diborylanilin-Derivat 35b. Die extrem langsame Umwandlung zu 35b, sowie der Befund, dass Heizen oder Bestrahlung zu Zersetzung führt, ließ keine Isolierung von 35b zu. 35b wurde jedoch massenspektrometrisch nachgewiesen. LIFDI-MS berechnet für  $\text{C}_{57}\text{H}_{54}\text{B}_2\text{N}_4$ :  $m/z = 816.4535$ ;  $m/z$  gefunden: 816.4510.*

### Synthese von XXIV(*p*- $\text{CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}_3$ ) (31c)

Diboran(5) XXIV (20.9 mg, 0.03 mmol) wurde in Benzol (0.6 mL) suspendiert und mit *p*- $\text{CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}_3$  (12.6 mg, 0.07 mmol, 2.2 Äq.) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 6 d auf 60 °C erhitzt, anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der orangefarbene Rückstand wurde einmal mit Toluol bei –30 °C (0.4 mL) und mit Hexan (3 x 0.8 mL) bei Raumtemperatur gewaschen. 31c wurde in Form eines gelben Feststoffs in einer Ausbeute von 63% (16.8 mg, 0.02 mmol) erhalten. Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden während des Abkühlungsvorgangs der Reaktionslösung von 60 °C auf Raumtemperatur erhalten.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 8.36$  (s, 1 H, Ar-CH), 8.20 (s, 1 H, Ar-CH), 8.11 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.9$  Hz, 1 H, Ar-CH), 8.05 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 2 H, Ar-CH), 7.87 (br d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 1 H, Ar-CH), 7.71 (br d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz, 1 H, Ar-CH), 7.56–7.53 (m, 2 H, Ar-CH), 7.50–7.47 (m, 1 H, Ar-CH), 7.44–7.41 (m, 1 H, Ar-CH), 7.29 (br d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz, 1 H, Ar-CH), 7.25 (br d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz, 1 H, Ar-CH), 7.04 (m, 2 H, Ar-CH), 6.91–6.88 (m, 3 H, Ar-CH), 6.69–6.66 (m, 1 H, Ar-CH), 6.50–6.47 (m, 1 H, Ar-CH), 6.22–6.19 (m, 3 H, Ar-CH), 4.36 (br s, 1 H, BH), 3.06–2.93 (m, 4 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 2.12 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.05 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.71 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm. Zwei Ar-CH-Resonanzen werden von dem Signal des Lösungsmittel überlagert, konnten jedoch durch HSQC-Experimente detektiert werden.

$^{11}\text{B}$ -NMR (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 49.9$  (br), –12.3 (s, NHC–B) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 190.1$  (br,  $\text{C}_{\text{Carben}}$ ), 154.3 (s,  $\text{C}_q$ ), 154.3 (s,  $\text{C}_q$ ), 146.5 (br,  $\text{C}_q$ ), 145.6 (br,  $\text{C}_q$ ), 140.6 (s,  $\text{C}_q$ ), 139.2 (br,  $\text{C}_q$ ), 138.8 (s,  $\text{C}_q$ ), 137.4 (s,  $\text{C}_q$ ), 136.9 (s,  $\text{C}_q$ ), 136.1 (s,  $\text{C}_q$ ), 135.1 (s,  $\text{C}_q$ ), 134.6 (s,  $\text{C}_q$ ), 133.5 (s,  $\text{C}_q$ ), 133.4 (s, Ar-CH), 132.6 (s, Ar-CH), 132.1 (s,  $\text{C}_q$ ), 131.7 (s,  $\text{C}_q$ ), 131.5 (s,  $\text{C}_q$ ), 131.1 (s, Ar-CH), 130.3 (s, Ar-CH), 130.0 (s, Ar-CH),

129.6 (s, Ar-CH), 129.4 (s, Ar-CH), 128.6 (s, Ar-CH), 128.6 (s, Ar-CH), 126.6 (s, Ar-CH), 126.2 (s, Ar-CH), 125.8 (q,  $^1J_{CF} = 3.8$  Hz,  $CF_3$ ), 125.4 (s, Ar-CH), 124.8 (s, Ar-CH), 124.7 (s, Ar-CH), 124.6 (s, Ar-CH), 124.6 (s, Ar-CH), 124.5 (s, Ar-CH), 123.5 (s, Ar-CH), 122.2 (s, Ar-CH), 50.6 (s,  $NCH_2CH_2N$ ), 21.1 (s,  $CH_3$ ), 19.0 (s,  $CH_3$ ), 18.6 (s,  $CH_3$ ) ppm.

$^{19}F\{^1H\}$ -NMR (376.9 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = -61.7$  ppm.

FT-IR (Festkörper):  $\tilde{\nu} = 2386$   $cm^{-1}$  (B-H).

LIFDI-MS berechnet für  $C_{56}H_{48}B_2F_3N_5$ :  $m/z = 869.4042$ ;  $m/z$  gefunden: 869.4030.

*Notiz: 31c zersetzt sich in Lösung durch die Freisetzung von  $N_2$  langsam zum Diborylanilin-Derivat 35c. Die extrem langsame Umwandlung zu 35c, sowie der Befund, dass Heizen oder Bestrahlung zu Zersetzung führt, ließ keine Isolierung von 35c zu. 35c wurde jedoch massenspektrometrisch nachgewiesen. LIFDI-MS berechnet für  $C_{56}H_{48}B_2F_3N_3$ :  $m/z = 841.3986$ ;  $m/z$  gefunden: 841.3965.*

### Synthese von RER-XXIII( $PhN_3$ ) (33a)

Diboran(5) XXIII (50.0 mg, 0.09 mmol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und mit  $PhN_3$  (12.6 mg, 0.11 mmol, 1.2 Äq.) versetzt. Heizen auf 60 °C für 4 d lieferte eine gelbe Lösung, deren NMR-spektroskopische Untersuchung ein 1:2 Verhältnis von 32a zu 33a zeigte. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 80 °C für 3 d wurde NMR-spektroskopisch eine nahezu quantitative Umwandlung von 32a in 33a beobachtet. Durch Einengen der Reaktionslösung auf 0.1 mL bildeten sich gelbe Kristalle. Die überstehende Lösung wurde entfernt, die Kristalle mit Benzol (1 x 0.1 mL) gewaschen und 33a in Form eines farblosen Feststoffs in einer Ausbeute von 45% (27.2 mg, 0.04 mmol) erhalten. Die durch das Einengen erhaltenen Kristalle waren für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet.

$^1H$ -NMR (500.1 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 7.54$ – $7.52$  (m, 2 H, Ar-CH), 7.05 (br, 1 H, Ar-CH), 6.97–6.94 (m, 2 H, Ar-CH), 6.90–6.87 (m, 2 H, Ar-CH), 6.82 (br, 1 H, Ar-CH), 6.76 (s, 1 H, Ar-CH), 6.71 (br, 1 H, Ar-CH), 6.67 (s, 1 H, Ar-CH), 6.56 (s, 1 H, Ar-CH), 6.45 (s, 1 H, Ar-CH), 4.41 (br t,  $^3J_{HH} = 3.4$  Hz, 1 H, B-CH), 3.67–3.62 (ddd,  $^3J_{HH} = 12.9$  Hz,  $^3J_{HH} = 10.7$  Hz,  $^2J_{HH} = 3.5$  Hz, 1 H,  $CH_2$ ), 3.34–3.29 (m, 2 H,  $CH_2$ ), 2.94–2.91 (ddd,  $^3J_{HH} = 12.9$  Hz,  $^2J_{HH} = 4.0$  Hz,  $^2J_{HH} = 1.9$  Hz, 1 H,  $CH_2$ ), 2.69–2.67 (br d,  $^3J_{HH} = 11.7$  Hz, 1 H,  $CH_2$ ), 2.64–2.60 (dd,  $^3J_{HH} = 14.0$  Hz,  $^2J_{HH} = 2.8$  Hz, 1 H,  $CH_2$ ), 2.42 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 2.31 (s,

3 H,  $CH_3$ ), 2.27 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 2.23 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 2.21 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 2.16 (s, 6 H,  $CH_3$ ), 2.09 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 1.99 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 1.95 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 1.90 (s, 3 H,  $CH_3$ ) ppm.

$^{11}B$ -NMR (160.5 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 51.4 (br), 39.6 (br) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 149.9 (s,  $C_q$ ), 145.8 (s,  $C_q$ ), 144.9 (s,  $C_q$ ), 144.6 (s,  $C_q$ ), 140.9 (s,  $C_q$ ), 140.8 (s,  $C_q$ ), 140.1 (s,  $C_q$ ), 139.1 (br,  $C_q$ ), 139.0 (s,  $C_q$ ), 138.4 (s,  $C_q$ ), 137.3 (s,  $C_q$ ), 136.5 (s,  $C_q$ ), 136.2 (br,  $C_q$ ), 135.8 (s,  $C_q$ ), 135.3 (s,  $C_q$ ), 135.2 (s,  $C_q$ ), 134.4 (s,  $C_q$ ), 130.8 (s, Ar-CH), 129.9 (s, Ar-CH), 129.8 (s, Ar-CH), 129.8 (s, Ar-CH), 129.7 (s, Ar-CH), 129.2 (s, Ar-CH), 129.1 (s, Ar-CH), 128.7 (s, Ar-CH), 122.3 (s, Ar-CH), 58.1 (s, B-CH), 51.6 (s,  $CH_2$ ), 50.5 (s,  $CH_2$ ), 37.5 (s,  $CH_2$ ), 22.9 (s,  $CH_3$ ), 22.8 (s,  $CH_3$ ), 22.4 (s,  $CH_3$ ), 21.4 (s,  $CH_3$ ), 21.4 (s,  $CH_3$ ), 21.0 (s,  $CH_3$ ), 20.8 (s,  $CH_3$ ), 20.5 (s,  $CH_3$ ), 19.8 (s,  $CH_3$ ), 18.4 (s,  $CH_3$ ), 17.6 (s,  $CH_3$ ) ppm. *Zwei Ar-CH-Resonanzen werden vom Signal des Lösungsmittels überlagert.*

**LIFDI-MS** berechnet für  $C_{54}H_{53}B_2N_5$ :  $m/z$  = 685.4482;  $m/z$  gefunden: 685.4471.

### Synthese von RER-XXIII(*p*-NMe<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>) (**33b**)

Diboran(5) **XXIII** (50.0 mg, 0.09 mmol) wurde in Benzol (5.0 mL) gelöst und mit *p*-Me<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (47.2 mg, 0.29 mmol, 3.2 Äq.) versetzt. Heizen auf 80 °C für 2 d lieferte eine rote Lösung. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Hexan (3 x 2.0 mL) gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde einmal mit heißem Hexan gewaschen und **33b** in Form eines schwach gelben Feststoffs in einer Ausbeute von 53% (34.0 mg, 0.05 mmol) erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch langsames Abdampfen einer gesättigten Benzol/Hexan-Lösung (1:1) bei Raumtemperatur erhalten.

$^1H$ -NMR (500.1 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 7.58 (m, 2 H, Ar-CH), 7.05 (s, 1 H, Ar-CH), 6.98 (s, 1 H, Ar-CH), 6.81 (s, 1 H, Ar-CH), 6.78 (s, 1 H, Ar-CH), 6.75 (s, 1 H, Ar-CH), 6.72 (s, 1 H, Ar-CH), 6.61 (s, 1 H, Ar-CH), 6.46 (s, 1 H, Ar-CH), 6.27 (m, 2 H, Ar-CH), 4.46 (br t,  $^3J_{HH}$  = 3.3 Hz, 1 H, B-CH), 3.73–3.67 (ddd,  $^3J_{HH}$  = 13.9 Hz,  $^3J_{HH}$  = 10.7 Hz,  $^2J_{HH}$  = 3.3 Hz, 1 H,  $CH_2$ ), 3.41–3.33 (m, 2 H,  $CH_2$ ), 2.96–2.93 (ddd,  $^3J_{HH}$  = 12.9 Hz,  $^2J_{HH}$  = 4.0 Hz,  $^2J_{HH}$  = 1.9 Hz, 1 H,  $CH_2$ ), 2.74 (br d,  $^3J_{HH}$  = 11.7 Hz, 1 H,  $CH_2$ ), 2.62 (dd,  $^3J_{HH}$  = 14.1 Hz,  $^2J_{HH}$  = 2.8 Hz, 1 H,  $CH_2$ ), 2.44 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 2.35 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 2.33 (s, 6 H,  $CH_3$ ), 2.32 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 2.27 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 2.25 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 2.21 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 2.17 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 2.11 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 2.05 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 2.02 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 1.95 (s, 3 H,  $CH_3$ ) ppm.

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

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 150.9$  (s,  $C_q$ ), 145.9 (s,  $C_q$ ), 145.0 (s,  $C_q$ ), 144.4 (s,  $C_q$ ), 141.2 (s,  $C_q$ ), 141.0 (s,  $C_q$ ), 140.2 (s,  $C_q$ ), 140.1 (s,  $C_q$ ), 138.5 (s,  $C_q$ ), 138.5 (s,  $C_q$ ), 136.9 (s,  $C_q$ ), 136.6 (s,  $C_q$ ), 135.6 (s,  $C_q$ ), 135.4 (s,  $C_q$ ), 134.3 (s,  $C_q$ ), 134.2 (s,  $C_q$ ), 130.8 (s, Ar-CH), 129.8 (s, Ar-CH), 129.7 (s, Ar-CH), 129.7 (s, Ar-CH), 129.7 (s, Ar-CH), 129.0 (s, Ar-CH), 128.0 (s, Ar-CH), 127.8 (s, Ar-CH), 123.6 (s, Ar-CH), 112.4 (s, Ar-CH), 58.8 (s, B-CH), 51.7 (s,  $\text{CH}_2$ ), 50.5 (s,  $\text{CH}_2$ ), 39.9 (s,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 37.7 (s,  $\text{CH}_2$ ), 23.0 (s,  $\text{CH}_3$ ), 22.8 (s,  $\text{CH}_3$ ), 22.4 (s,  $\text{CH}_3$ ), 21.5 (s,  $\text{CH}_3$ ), 21.4 (s,  $\text{CH}_3$ ), 21.0 (s,  $\text{CH}_3$ ), 20.8 (s,  $\text{CH}_3$ ), 20.6 (s,  $\text{CH}_3$ ), 19.8 (s,  $\text{CH}_3$ ), 18.6 (s,  $\text{CH}_3$ ), 17.7 (s,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**LIFDI-MS** berechnet für  $\text{C}_{47}\text{H}_{58}\text{B}_2\text{N}_6$ :  $m/z = 728.4904$ ;  $m/z$  gefunden: 728.4891.

### Synthese von RER-XXIII(*p*- $\text{CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}_3$ ) (**33c**)

Diboran(5) **XXIII** (41.0 mg, 0.07 mmol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und mit *p*- $\text{CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}_3$  (16.3 mg, 0.09 mmol, 1.2 Äq.) versetzt. Heizen auf 60 °C für 3 d lieferte eine gelbe Lösung, deren NMR-spektroskopische Untersuchung ein 2:1 Verhältnis von **32c** zu **33c** zeigte. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 80 °C für 4 d wurde NMR-spektroskopisch eine ca. 70%ige Umwandlung von **32c** in **33c** beobachtet. Durch Einengen der Reaktionslösung auf 0.1 mL bildeten sich schwach gelbe Kristalle. Die überstehende Lösung wurde entfernt, die Kristalle mit Benzol (1 x 0.1 mL) gewaschen und **33c** in Form eines farblosen Feststoffs in einer Ausbeute von 39% (21.1 mg, 0.03 mmol) erhalten. Die durch das Einengen erhaltenen Kristalle waren für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.29$  (br d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 2 H, Ar-CH), 7.08 (s, 1 H, Ar-CH), 7.05 (br s, 2 H, Ar-CH), 6.92 (s, 1 H, Ar-CH), 6.83 (s, 1 H, Ar-CH), 6.76 (s, 1 H, Ar-CH), 6.71 (s, 1 H, Ar-CH), 6.69 (s, 1 H, Ar-CH), 6.57 (s, 1 H, Ar-CH), 6.43 (s, 1 H, Ar-CH), 4.36 (br, 1 H, B-CH), 3.66–3.59 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 14.5$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 10.9$  Hz,  $^2J_{\text{HH}} = 3.4$  Hz, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.33–3.25 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.93–2.89 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.67–2.60 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.42 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.29 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.28 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.21 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.19 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.15 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.15 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.10 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.00 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.90 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 50.8$  (br), 38.8 (br) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 152.1$  (s,  $\text{C}_q$ ), 145.7 (s,  $\text{C}_q$ ), 144.7 (s,  $\text{C}_q$ ), 144.6 (s,  $\text{C}_q$ ), 140.7 (s,  $\text{C}_q$ ), 140.6 (s,  $\text{C}_q$ ), 140.1 (s,  $\text{C}_q$ ), 139.4 (s,  $\text{C}_q$ ), 138.4 (s,  $\text{C}_q$ ), 137.6 (s,  $\text{C}_q$ ), 136.4 (s,  $\text{C}_q$ ), 136.0 (s,  $\text{C}_q$ ), 135.2 (s,  $\text{C}_q$ ), 135.0 (s,  $\text{C}_q$ ), 134.5 (s,  $\text{C}_q$ ), 130.9 (s, Ar-CH), 130.0 (s, Ar-CH), 129.9 (s, Ar-CH), 129.9 (s, Ar-CH), 129.7 (s, Ar-CH), 129.2 (s, Ar-CH), 126.4 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 3.7$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 122.3 (s, Ar-CH), 57.7 (br, B-CH), 51.5 (s,  $\text{CH}_2$ ), 50.4 (s,  $\text{CH}_2$ ), 37.6 (s,  $\text{CH}_2$ ), 22.9 (s,  $\text{CH}_3$ ), 22.7 (s,  $\text{CH}_3$ ), 22.3 (s,  $\text{CH}_3$ ), 21.4 (s,  $\text{CH}_3$ ), 21.4 (s,  $\text{CH}_3$ ), 21.0 (s,  $\text{CH}_3$ ), 20.8 (s,  $\text{CH}_3$ ), 20.5 (s,  $\text{CH}_3$ ), 19.8 (s,  $\text{CH}_3$ ), 18.2 (s,  $\text{CH}_3$ ), 17.5 (s,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -62.2$  ppm.

LIFDI-MS berechnet für  $\text{C}_{46}\text{H}_{52}\text{B}_2\text{F}_3\text{N}_5$ :  $m/z = 753.4355$ ;  $m/z$  gefunden: 753.4346.

### Synthese von XXIII(PhN) (34a)

In einem *J.-Young*-NMR-Rohr wurde **33a** (20.0 mg, 0.03 mmol) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.6 mL) gelöst und auf 100 °C erhitzt. Nach 15 d zeigten  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösung eine selektive und vollständige Umwandlung in **34a**. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck und Waschen mit Hexan (1 x 0.1 mL) wurde **34a** in Form eines farblosen Feststoffs in einer Ausbeute von 97% (18.5 mg, 0.03 mmol) erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.05$  (s, 1 H, Ar-CH), 6.87–6.83 (m, 4 H, Ar-CH), 6.79 (s, 1 H, Ar-CH), 6.78–6.70 (m, 5 H, Ar-CH), 6.63 (s, 1 H, Ar-CH), 6.45 (s, 1 H, Ar-CH), 6.44 (s, 1 H, Ar-CH), 4.23 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 4.5$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 2.7$  Hz, 1 H, B-CH), 3.83 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 13.7$  Hz,  $^2J_{\text{HH}} = 5.1$  Hz, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.37–3.30 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.22 (dt,  $^3J_{\text{HH}} = 11.2$  Hz,  $^2J_{\text{HH}} = 3.9$  Hz, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.84 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 12.6$  Hz,  $^2J_{\text{HH}} = 4.0$  Hz,  $^2J_{\text{HH}} = 2.2$  Hz, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.80 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 13.9$  Hz,  $^2J_{\text{HH}} = 2.8$  Hz, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.46–2.43 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.36 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.35 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.32 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.29 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.25 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.22 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.18 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.17 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.13 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.94 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.52 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{11}\text{B}$ -NMR (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = n. d.$

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 146.0$  (s,  $\text{C}_q$ ), 145.7 (s,  $\text{C}_q$ ), 144.8 (s,  $\text{C}_q$ ), 144.1 (s,  $\text{C}_q$ ), 142.3 (s,  $\text{C}_q$ ), 139.1 (s,  $\text{C}_q$ ), 139.1 (s,  $\text{C}_q$ ), 138.9 (s,  $\text{C}_q$ ), 137.7 (s,  $\text{C}_q$ ), 136.7 (s,  $\text{C}_q$ ), 136.1 (s,  $\text{C}_q$ ), 136.0 (s,  $\text{C}_q$ ), 136.0 (s,  $\text{C}_q$ ), 135.2 (s,  $\text{C}_q$ ), 134.5 (s,  $\text{C}_q$ ), 130.6 (s, Ar-CH), 130.3 (s, Ar-CH), 129.8 (s, Ar-CH), 129.5 (s, Ar-CH), 129.4 (s, Ar-CH), 129.3 (s, Ar-CH), 127.6 (s, Ar-CH),

127.3 (s, Ar-CH), 125.2 (s, Ar-CH), 60.4 (br, B-CH), 52.0 (s, CH<sub>2</sub>), 51.0 (s, CH<sub>2</sub>), 37.2 (s, CH<sub>2</sub>), 25.2 (s, CH<sub>3</sub>), 23.0 (s, CH<sub>3</sub>), 22.4 (s, CH<sub>3</sub>), 21.2 (s, CH<sub>3</sub>), 21.1 (s, CH<sub>3</sub>), 21.0 (s, CH<sub>3</sub>), 20.4 (s, CH<sub>3</sub>), 19.8 (s, CH<sub>3</sub>), 17.9 (s, CH<sub>3</sub>), 17.5 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

**LIFDI-MS** berechnet für C<sub>45</sub>H<sub>53</sub>B<sub>2</sub>N<sub>3</sub>: m/z = 657.4420; m/z gefunden: 657.4397.

### Synthese von XXIII(*p*-NMe<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N) (**34b**)

In einem *J.-Young*-NMR-Rohr wurde **33b** (20.0 mg, 0.03 mmol) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.6 mL) gelöst und auf 100 °C erhitzt. Nach 20 d zeigten <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösung eine selektive und vollständige Umwandlung in **34b**. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde der orangefarbene Rückstand mit Hexan extrahiert. Langsames Abdampfen der Hexanlösung lieferte **34b** in Form gelber Kristalle in einer Ausbeute von 74% (14.2 mg, 0.02 mmol).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.3 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.06 (s, 1 H, Ar-CH), 6.89 (s, 1 H, Ar-CH), 6.86 (s, 1 H, Ar-CH), 6.85 (s, 1 H, Ar-CH), 6.80 (s, 1 H, Ar-CH), 6.75–6.72 (m, 2 H, Ar-CH), 6.66 (s, 1 H, Ar-CH), 6.49 (s, 1 H, Ar-CH), 6.46 (s, 1 H, Ar-CH), 6.29–6.27 (m, 2 H, Ar-CH), 4.31 (br, 1 H, B-CH), 3.90 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 13.9 Hz, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 5.1 Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>), 3.42–3.35 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 3.26 (td, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 11.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 4.1 Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.89–2.86 (br m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.82 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 13.9 Hz, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.49 (br d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 11.8 Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.41 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.38 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.36 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.30 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.29 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.28 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.25 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.20 (s, 9 H, CH<sub>3</sub>), 1.92 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.69 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 45.3 (br), 30.2 (br) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 148.2 (s, C<sub>q</sub>), 145.9 (s, C<sub>q</sub>), 145.0 (s, C<sub>q</sub>), 143.9 (s, C<sub>q</sub>), 142.6 (s, C<sub>q</sub>), 139.2 (s, C<sub>q</sub>), 138.9 (s, C<sub>q</sub>), 137.5 (s, C<sub>q</sub>), 136.7 (s, C<sub>q</sub>), 136.3 (s, C<sub>q</sub>), 135.9 (s, C<sub>q</sub>), 135.8 (s, C<sub>q</sub>), 135.4 (s, C<sub>q</sub>), 135.2 (s, C<sub>q</sub>), 134.4 (s, C<sub>q</sub>), 130.6 (s, Ar-CH), 130.2 (s, Ar-CH), 129.8 (s, Ar-CH), 129.5 (s, Ar-CH), 129.4 (s, Ar-CH), 129.3 (s, Ar-CH), 127.4 (s, Ar-CH), 112.3 (s, Ar-CH), 60.3 (br, B-CH), 52.0 (s, CH<sub>2</sub>), 51.0 (s, CH<sub>2</sub>), 40.1 (s, CH<sub>3</sub>), 37.3 (s, CH<sub>2</sub>), 25.0 (s, CH<sub>3</sub>), 23.0 (s, CH<sub>3</sub>), 22.5 (s, CH<sub>3</sub>), 21.2 (s, CH<sub>3</sub>), 21.1 (s, CH<sub>3</sub>), 21.1 (s, CH<sub>3</sub>), 21.0 (s, CH<sub>3</sub>), 20.5 (s, CH<sub>3</sub>), 19.8 (s, CH<sub>3</sub>), 17.9 (s, CH<sub>3</sub>), 17.9 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

**LIFDI-MS** berechnet für C<sub>47</sub>H<sub>58</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>: m/z = 700.4842; m/z gefunden: 700.4833.

**Synthese von XXIII(*p*-CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N) (34c)**

In einem *J.-Young*-NMR-Rohr wurde **33c** (30.0 mg, 0.03 mmol) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.6 mL) gelöst und für 12 d auf 80 °C, anschließend für 1 d auf 100 °C erhitzt, woraufhin <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösung eine selektive und vollständige Umwandlung in **34c** zeigten. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck und Waschen mit Hexan (2 x 0.2 mL) wurde **34c** in Form eines schwach gelben Feststoffs in einer Ausbeute von 95% (27.4 mg, 0.04 mmol) erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch langsames Abdampfen einer gesättigten Hexanlösung bei Raumtemperatur erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.10 (s, 1 H, Ar-CH), 7.09 (s, 1 H, Ar-CH), 7.05 (s, 1 H, Ar-CH), 6.88 (s, 1 H, Ar-CH), 6.81 (s, 1 H, Ar-CH), 6.77 (s, 1 H, Ar-CH), 6.73 (s, 1 H, Ar-CH), 6.71 (s, 1 H, Ar-CH), 6.64 (s, 1 H, Ar-CH), 6.60 (s, 1 H, Ar-CH), 6.42 (s, 2 H, Ar-CH), 4.15 (br, 1 H, B-CH), 3.74–3.70 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 13.8 Hz, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 4.9 Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>), 3.34–3.29 (br m, 1 H, N-CH<sub>2</sub>), 3.18 (dt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 11.4 Hz, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 4.2 Hz, 1 H, N-CH<sub>2</sub>), 2.82 (br m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.78 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 14.2 Hz, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 2.4 Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.40 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.37 (br d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 12.0 Hz, 1 H, N-CH<sub>2</sub>), 2.31 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.30 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.22 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.21 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.19 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.17 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.11 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.06 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.92 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.37 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 45.9 (br), 36.2 (br) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 149.5 (s, C<sub>q</sub>), 149.5 (s, C<sub>q</sub>), 145.6 (s, C<sub>q</sub>), 144.6 (s, C<sub>q</sub>), 144.2 (s, C<sub>q</sub>), 141.8 (s, C<sub>q</sub>), 139.5 (br, C<sub>q</sub>), 138.9 (s, C<sub>q</sub>), 138.9 (s, C<sub>q</sub>), 138.9 (s, C<sub>q</sub>), 138.1 (s, C<sub>q</sub>), 136.6 (s, C<sub>q</sub>), 136.6 (s, C<sub>q</sub>), 136.3 (s, C<sub>q</sub>), 136.1 (br, C<sub>q</sub>), 135.7 (s, C<sub>q</sub>), 135.1 (s, C<sub>q</sub>), 134.7 (s, C<sub>q</sub>), 130.6 (s, Ar-CH), 130.5 (s, Ar-CH), 129.9 (s, Ar-CH), 129.6 (s, Ar-CH), 129.5 (s, Ar-CH), 129.4 (s, Ar-CH), 127.4 (s, Ar-CH), 125.3 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 3.7 Hz, CF<sub>3</sub>), 60.3 (br, B-CH), 51.9 (s, CH<sub>2</sub>), 50.9 (s, CH<sub>2</sub>), 37.0 (s, CH<sub>2</sub>), 25.1 (s, CH<sub>3</sub>), 23.0 (s, CH<sub>3</sub>), 22.3 (s, CH<sub>3</sub>), 21.2 (s, CH<sub>3</sub>), 21.0 (s, CH<sub>3</sub>), 21.0 (s, CH<sub>3</sub>), 21.0 (s, CH<sub>3</sub>), 20.4 (s, CH<sub>3</sub>), 19.7 (s, CH<sub>3</sub>), 17.8 (s, CH<sub>3</sub>), 17.2 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR (376.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -61.9 ppm.

**LIFDI-MS** berechnet für C<sub>46</sub>H<sub>52</sub>B<sub>2</sub>F<sub>3</sub>N<sub>3</sub>: m/z = 725.4294; m/z gefunden: 725.4278.

## 5.11 Aktivierung kleiner Moleküle

### Umsetzung von XXIV mit CO

Lösungen von **XXIV** in  $C_6D_6$  wurden für 24 h unter CO-Atmosphäre auf 80 °C erhitzt, woraufhin Farbänderungen nach grün, sowie  $^{11}B$ -NMR-Resonanzen bei  $\delta = 26.9$  und 5.2 ppm, zusätzlich zu jenen des Edukts **XXIV**, beobachtet wurden.  $^1H$ -NMR-spektroskopische Messungen zeigten zwischen  $\delta = 0.15$  und 10.1 ppm eine Vielzahl an Signalen. Durch Verlängerung der Reaktionszeiten auf 7 d ließen sich mehrere hochfeldverschobene  $^{11}B$ -NMR-Resonanzen zwischen  $\delta = -2.9$  und  $-19.4$  ppm detektieren. Das Entfernen der CO-Atmosphäre resultierte in Farbänderungen nach rot. Durch Abkühlen der Reaktionsmischung unter CO-Atmosphäre von 80 °C auf Raumtemperatur konnten Einkristalle erhalten werden, die röntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnten. Die Isolierung eines analysenreinen Feststoffs gelang nicht.

NMR-Resonanzen von **36**:

$^{11}B$ -NMR (128.4 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 26.9$  ppm.

### Synthese von XXIII(CO) (37)

Eine Lösung von **XXIII** (77.7 mg, 0.14 mmol) in Benzol (2.0 mL) wurde für 24 h unter einer CO-Atmosphäre gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde der Rückstand mit Benzol (2 x 0.8 mL) gewaschen, wodurch **37** in Form eines gelben Feststoffs in einer Ausbeute von 74% (60.0 mg, 0.10 mmol) erhalten wurde. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer gesättigten Benzollösung erhalten.

$^1H$ -NMR (400.6 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 6.97$  (s, 2 H, Ar-CH), 6.74 (s, 1 H, Ar-CH), 6.69 (s, 3 H, Ar-CH), 6.66 (s, 2 H, Ar-CH), 3.48 (s, 1 H, B-CH-B), 3.10–2.73 (m, 4 H,  $NCH_2CH_2N$  + s, 3 H,  $CH_3$ ), 2.38 (d,  $^2J_{HH} = 16.8$  Hz, 1 H,  $CH_2$ ), 2.33 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 2.21 (s, 6 H,  $CH_3$ ), 2.19 (s, 6 H,  $CH_3$ ), 2.08 (s, 6 H,  $CH_3$ ), 1.99 (s, 6 H,  $CH_3$ ), 1.73 (d,  $^2J_{HH} = 16.8$  Hz, 1 H,  $CH_2$ ), 1.33 (s, 3 H,  $CH_3$ ) ppm.

$^{11}B$ -NMR (160.5 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 60.2$  (br s),  $-15.7$  (NHC-B) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 147.8$  (s,  $C_q$ ), 141.8 (s,  $C_q$ ), 141.0 (s,  $C_q$ ), 138.4 (s,  $C_q$ ), 138.3 (s,  $C_q$ ), 136.1 (s,  $C_q$ ), 135.9 (s,  $C_q$ ), 135.5 (s,  $C_q$ ), 135.3 (s,  $C_q$ ), 135.1 (s,  $C_q$ ), 134.9 (s,

C<sub>q</sub>), 130.4 (s, Ar-CH), 129.4 (s, Ar-CH), 128.1 (s, Ar-CH, *durch HSQC detektiert*), 127.5 (s, Ar-CH), 126.8 (s, Ar-CH), 75.2 (br s, O-CH, *durch HSQC detektiert*), 50.5 (s, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 24.0 (s, CH<sub>3</sub>), 23.2 (s, CH<sub>3</sub>), 22.5 (s, CH<sub>3</sub>), 21.5 (s, CH<sub>3</sub>), 21.0 (s, CH<sub>3</sub>), 18.0 (s, CH<sub>3</sub>), 17.7 (s, CH<sub>3</sub>) ppm. *Das Kohlenstoffatom der Bor-gebundenen CH<sub>2</sub>-Einheit konnte aufgrund von Verbreiterung nicht detektiert werden.*

**LIFDI-MS** berechnet für C<sub>40</sub>H<sub>48</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O: m/z = 594.3947; m/z gefunden: 594.3942.

### Synthese von **38**

In einem *J.-Young*-NMR-Rohr wurde eine Lösung von **37** (20.0 mg, 0.03 mmol) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> für 4 d auf 80 °C erhitzt. <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten eine annähernd quantitative Umlagerung zu **38**. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde der gelbe Rückstand mit Hexan (1 x 0.8 mL) gewaschen und **38** in Form eines gelben Feststoffs in einer Ausbeute von 92% (18.4 mg, 0.03 mmol) erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch langsames Abdampfen einer gesättigten Benzollösung erhalten werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.3 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 6.74–6.63 (br, 7 H, Ar-CH), 6.55 (s, 1 H, Ar-CH), 6.06 (s, 1 H, B-CH), 3.02 (s, 4 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 2.56 (br, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.27 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.18 (br s, 15 H, CH<sub>3</sub>), 2.11 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.07 (s, 9 H, CH<sub>3</sub>), 2.02 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 48.5 (br s, O-B), 18.8 (s, NHC-B) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.7 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 155.4 (s, C<sub>q</sub>), 142.2 (s, C<sub>q</sub>), 140.5 (s, C<sub>q</sub>), 138.0 (s, C<sub>q</sub>), 137.4 (s, C<sub>q</sub>), 136.9 (s, C<sub>q</sub>), 136.6 (s, C<sub>q</sub>), 135.5 (s, C<sub>q</sub>), 130.3 (s, Ar-CH), 126.5 (s, Ar-CH), 124.0 (s, Ar-CH), 50.4 (s, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 22.8 (s, CH<sub>3</sub>), 21.8 (s, CH<sub>3</sub>), 21.3 (s, CH<sub>3</sub>), 21.1 (s, CH<sub>3</sub>), 18.0 (s, CH<sub>3</sub>) ppm. *Das Kohlenstoffatom der Bor-gebundenen CH<sub>2</sub>-Einheit konnte aufgrund von Verbreiterung nicht detektiert werden.*

### Synthese von **XXIII(H<sub>2</sub>) (39)**

Eine Lösung von **XXIII** (20.0 mg, 0.04 mmol) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.6 mL) wurde 5 d unter einer H<sub>2</sub>-Atmosphäre (5 bar) gelagert. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde der Rückstand mit Hexan versetzt. Durch Behandlung mittels Ultraschallbad bildete sich ein farbloser Niederschlag, welcher isoliert und mit Hexan

(2 x 2.0 mL) gewaschen wurde. Trocken im Vakuum lieferte **39** in Form eines farblosen Feststoffs in einer Ausbeute von 93% (18.6 mg, 0.03 mmol). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch langsames Abdampfen einer gesättigten Benzollösung erhalten werden. *Das Produkt wurde als Diastereomeren-Gemisch charakterisiert.*

NMR-spektroskopische Daten des Hauptisomers:

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.81$  (s, 3 H, Ar-CH), 6.65 (s, 1 H, Ar-CH), 6.60 (s, 4 H, Ar-CH), 5.07 (br s, 1 H, BH), 2.91 (s, 4 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 2.35 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.32 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.18 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.09 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.06 (s, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.04 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.69 (t,  $^2J_{\text{HH}} = 5.9$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.90 (br s, 2 H, BH) ppm.

$^{11}\text{B}$ -NMR (128.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 12.6$  (br s),  $-9.2$  (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 189.1$  (br s,  $\text{C}_{\text{Carben}}$ ), 151.5 (s,  $\text{C}_q$ ), 144.0 (s,  $\text{C}_q$ ), 143.1 (br s,  $\text{C}_q$ ), 142.3 (br s,  $\text{C}_q$ ), 139.0 (s,  $\text{C}_q$ ), 138.8 (s,  $\text{C}_q$ ), 135.7 (s,  $\text{C}_q$ ), 135.3 (s,  $\text{C}_q$ ), 134.8 (s,  $\text{C}_q$ ), 134.0 (s,  $\text{C}_q$ ), 133.4 (s,  $\text{C}_q$ ), 129.9 (s, Ar-CH), 128.1 (s, Ar-CH, *durch HSQC detektiert*), 127.2 (s, Ar-CH), 125.7 (s, Ar-CH), 50.0 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 24.2 (s,  $\text{CH}_3$ ), 24.0 (br s,  $\text{CH}_2$ ), 22.6 (s,  $\text{CH}_3$ ), 21.6 (s,  $\text{CH}_3$ ), 21.4 (s,  $\text{CH}_3$ ), 21.1 (s,  $\text{CH}_3$ ), 17.7 (s,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

Charakteristische NMR-spektroskopische Resonanzen des Nebenisomers:

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.70$  (s, Ar-CH), 3.82 (br s, BH), 2.99 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 2.29 (s,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{11}\text{B}$ -NMR (128.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -6.4$  (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 129.8$  (s, Ar-CH), 50.1 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 18.3 (s,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**Elementaranalyse** berechnet (%) für  $\text{C}_{39}\text{H}_{50}\text{B}_2\text{N}_2$ : C 82.40, H 8.87, N 4.93; gefunden (%): C 80.08, H 8.72, N 4.98.

**LIFDI-MS** berechnet für  $\text{C}_{39}\text{H}_{49}\text{B}_2\text{N}_2$  [ $\text{M}-\text{H}^+$ ]:  $m/z = 567.4076$ ;  $m/z$  gefunden: 567.4064.

### Synthese von XXIII(D<sub>2</sub>) (**39**<sup>D<sub>2</sub></sup>)

Die Darstellung der deuterierten Spezies **39**<sup>D<sub>2</sub></sup> verläuft analog zur Synthese von **39**.

$^2\text{D}$  NMR (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.04$ , 0.83 ppm.

**LIFDI-MS** berechnet für  $\text{C}_{39}\text{H}_{47}\text{D}_2\text{B}_2\text{N}_2$  [ $\text{M}-\text{H}^+$ ]:  $m/z = 569.4202$ ;  $m/z$  gefunden: 569.4187.

## 5.12 Synthese eines zwitterionischen Triborans

### Synthese von **40a**

Eine Lösung von  $B_3Br_2(NMe_2)_3$  (**L**, 500 mg, 1.54 mmol) in Pentan (20 mL) wurde auf  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von CAAC (483.9 mg, 1.70 mmol, 1.1 Äq.) versetzt, woraufhin die Bildung eines farblosen Feststoffs beobachtet wurde. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend noch 1 h gerührt. Nach Filtration wurde das Filtrat mit Pentan (3 x 5 mL) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet, wodurch das Rohprodukt **40a** (370 mg) erhalten wird.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.5 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 50.9, 44.1, 39.1$  ppm.

### Reduktion von **40a** unter CO-Atmosphäre

Eine Mischung aus **40a** (30.0 mg, 0.05 mmol) und  $KC_8$  (16.6 mg, 0.15 mmol, 2.5 Äq.) wurden auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und mit THF (0.8 mL) versetzt. Die Mischung wurde 15 min bei dieser Temperatur gerührt, anschließend wurde die Argon-Atmosphäre durch eine CO-Atmosphäre ausgetauscht, woraufhin eine Farbänderung nach rot beobachtet wurde. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt und NMR-spektroskopisch untersucht.

*Nach mehreren Tagen in Lösung wird eine Farbänderung nach gelb beobachtet.*

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.5 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 55.1$  (br),  $35.5$  (br),  $-25.5$  ppm.

### Synthese von **40b**

**40a** (370 mg) wurde in THF (20 mL) suspendiert und mit  $KBAr^{Cl_4}$  (401.6 mg, 0.63 mmol) versetzt. Nach Rühren für 1 h bei Raumtemperatur wurde das entstandene KBr abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in THF (30 mL) gelöst und Hexan (40 mL) wurde zur Fällung eines farblosen Feststoffs (**40b**, 369 mg) zugegeben.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.5 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 51.3$  (br),  $43.1$  (br),  $40.2$  (br),  $-6.9$  ( $BAr^{Cl_4}$ ) ppm.

**Synthese von B<sub>3</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CAAC)(IMe) (42)**

Eine Mischung aus **40b** (100 mg) und KC<sub>8</sub> (36 mg, 0.27 mmol) wurde auf -78 °C gekühlt und mit THF (5.0 mL) und IMe (8.5 mg, 0.09 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt, woraufhin ein Farbumschlag nach dunkelblau, anschließend nach dunkelrot beobachtet wurde. Nach Filtration wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Pentan (3 x 1.0 mL) extrahiert. Durch langsames Abdampfen der vereinten Pentanlösung wurde **42** in Form roter Kristalle erhalten.

<sup>11</sup>B-NMR (128.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 50.9, 45.0, 20.8 ppm.

LIFDI-MS berechnet für C<sub>31</sub>H<sub>57</sub>B<sub>3</sub>N<sub>6</sub>: m/z = 546.4918; m/z gefunden: 546.4911.



## VII Anhang zur Kristallstrukturanalyse

Verbindung	1	3	4
CCDC-Nummer	-	1851076	1854774
Empirische Formel	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> B <sub>2</sub> F <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> B <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	C <sub>63</sub> H <sub>46</sub> B <sub>2</sub>
M [g/mol]	443.90	414.04	824.62
Temperatur [K]	111(2)	100(2)	103(2)
Strahlung, $\lambda$ [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	18.703(12)	15.010(8)	17.286(5)
<i>b</i> [Å]	7.961(4)	13.878(7)	11.333(4)
<i>c</i> [Å]	13.094(5)	19.709(10)	22.600(7)
$\alpha$ [°]	90	90	90
$\beta$ [°]	112.30(2)	93.77(2)	96.45(3)
$\gamma$ [°]	90	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1803.8(16)	4097(4)	4400(2)
<i>Z</i>	4	8	4
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.635	1.343	1.245
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.168	0.088	0.070
<i>F</i> (000)	888	1712	1736
Beugungsbereich	2.354 bis 26.731°	1.360 bis 26.372°	1.185 bis 26.022°
Gemessene Reflexe	40654	40863	111867
Unabhängige Reflexe	1913	8390	8648
minimale/maximale Transmission	0.6931/0.7454	0.6424/0.7457	0.6909/0.7459
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	1913 / 139 / 0	8390 / 577 / 0	8648 / 595 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.095	0.998	1.071
finale R-Werte [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0311, wR <sup>2</sup> = 0.0787	R <sub>1</sub> = 0.0493, wR <sup>2</sup> = 0.1006	R <sub>1</sub> = 0.0525, wR <sup>2</sup> = 0.1342
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0417, wR <sup>2</sup> = 0.0868	R <sub>1</sub> = 0.1018, wR <sup>2</sup> = 0.1220	R <sub>1</sub> = 0.0629, wR <sup>2</sup> = 0.1432
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.311 / -0.207	0.223 / -0.211	0.487 / -0.241

Verbindung	7	8a	9a
CCDC-Nummer	-	1552049	1552048
Empirische Formel	C <sub>38</sub> H <sub>26</sub> B <sub>2</sub> F <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>66</sub> H <sub>73</sub> B <sub>2</sub> ClN <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> Si
M [g/mol]	608.23	1035.53	328.91
Temperatur [K]	100(2)	296(2)	100
Strahlung, $\lambda$ [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	10.212(4)	12.570(4)	14.783(7)
<i>b</i> [Å]	17.533(4)	13.106(3)	7.424(3)
<i>c</i> [Å]	16.640(4)	18.258(6)	16.441(8)
$\alpha$ [°]	90	108.975(15)	90
$\beta$ [°]	93.688(14)	91.02(2)	112.30(3)
$\gamma$ [°]	90	91.98(3)	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2973.1(16)	2841.2(14)	1669.5(14)
<i>Z</i>	4	2	4
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.359	1.210	1.309
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.096	0.154	0.299
<i>F</i> (000)	1256	1104	696
Beugungsbereich	2.453 bis 26.372°	1.683 bis 26.021°	1.489 bis 26.022°
Gemessene Reflexe	30359	60155	15102
Unabhängige Reflexe	6076	11187	3275
minimale/maximale Transmission	0.6622/0.7454	0.3552/0.7457	0.5072/0.7456
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	6076 / 443 / 72	11187 / 630 / 30	3275 / 252 / 246
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.010	1.088	1.081
finale R-Werte [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0647, wR <sup>2</sup> = 0.1379	R <sub>1</sub> = 0.0649, wR <sup>2</sup> = 0.1818	R <sub>1</sub> = 0.0709, wR <sup>2</sup> = 0.2188
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.1195, wR <sup>2</sup> = 0.1619	R <sub>1</sub> = 0.0799, wR <sup>2</sup> = 0.1964	R <sub>1</sub> = 0.0798, wR <sup>2</sup> = 0.2291
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.504 / -0.299	0.794 / -0.659	0.748 / -1.236

Verbindung	8c	10	11
CCDC-Nummer	1552050	-	1560442
Empirische Formel	C <sub>54</sub> H <sub>61</sub> B <sub>2</sub> FN <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>42</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
M [g/mol]	862.86	384.96	523.17
Temperatur [K]	296(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, $\lambda$ [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Tetragonal
Raumgruppe	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$	$P4_32_12$
Abmessung der Einheitszelle			
$a$ [Å]	10.439(3)	8.1947(19)	12.362(3)
$b$ [Å]	12.848(5)	14.517(5)	12.362(3)
$c$ [Å]	17.699(5)	18.156(3)	38.073(7)
$\alpha$ [°]	85.27(2)	100.478(7)	90
$\beta$ [°]	82.060(12)	97.422(8)	90
$\gamma$ [°]	81.96(2)	94.90(2)	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2323.1(13)	2093.0(9)	5818(3)
Z	2	4	8
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.234	1.222	1.195
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.122	0.313	0.245
$F(000)$	920	816	2240
Beugungsbereich	1.164 bis 26.020°	2.307 bis 26.022°	2.140 bis 26.016°
Gemessene Reflexe	16352	61623	61599
Unabhängige Reflexe	9135	8243	5726
minimale/maximale Transmission	0.5961/0.7457	0.6831/0.7454	0.6778/0.7457
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	9135 / 581 / 0	8243 / 485 / 0	5726 / 331 / 0
GOF von $F^2$	1.016	1.054	1.062
finale R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0555, wR <sup>2</sup> = 0.1119	R <sub>1</sub> = 0.0401, wR <sup>2</sup> = 0.0862	R <sub>1</sub> = 0.0302, wR <sup>2</sup> = 0.0695
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.1003, wR <sup>2</sup> = 0.1301	R <sub>1</sub> = 0.0547, wR <sup>2</sup> = 0.0919	R <sub>1</sub> = 0.0348, wR <sup>2</sup> = 0.0714
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.359 / -0.299	0.265 / -0.255	0.225 / -0.207

Verbindung	12	13	14
CCDC-Nummer	1560441	1560440	1965308
Empirische Formel	C <sub>32</sub> H <sub>46</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>62</sub> B <sub>2</sub> F <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>31</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>3</sub>
M [g/mol]	551.23	682.57	566.98
Temperatur [K]	296(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, $\lambda$ [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoclinic	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	9.198(2)	9.595(4)	9.4709(6)
<i>b</i> [Å]	10.869(2)	24.297(10)	10.8616(6)
<i>c</i> [Å]	16.114(4)	16.928(11)	13.3353(10)
$\alpha$ [°]	97.766(14)	90	75.983(3)
$\beta$ [°]	102.763(8)	106.09(2)	70.506(2)
$\gamma$ [°]	100.085(8)	90	86.232(2)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1521.2(6)	3792(3)	1254.48(14)
Z	2	4	2
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.203	1.196	1.501
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.237	0.076	3.251
<i>F</i> (000)	592	1480	576
Beugungsbereich	1.935 bis 26.021°	2.217 bis 26.372°	1.666 bis 26.018°
Gemessene Reflexe	38652	39915	26828
Unabhängige Reflexe	5998	7690	4962
minimale/maximale Transmission	0.6684/0.7457	0.6714/0.7454	0.6948/0.7454
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	5998 / 351 / 0	7690 / 457 / 0	4962 / 300 / 12
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.052	1.023	1.029
finale R-Werte [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0344, wR <sup>2</sup> = 0.0923	R <sub>1</sub> = 0.0405, wR <sup>2</sup> = 0.0942	R <sub>1</sub> = 0.0351, wR <sup>2</sup> = 0.0669
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0397, wR <sup>2</sup> = 0.0966	R <sub>1</sub> = 0.0548, wR <sup>2</sup> = 0.1028	R <sub>1</sub> = 0.0603, wR <sup>2</sup> = 0.0747
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.382 / -0.240	0.338 / -0.223	0.495 / -0.412

Verbindung	16	18	19
CCDC-Nummer	1965310	1965311	1851070
Empirische Formel	C <sub>46</sub> H <sub>34</sub> B <sub>2</sub> F <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>40</sub> B <sub>2</sub> F <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pt
M [g/mol]	702.39	963.65	645.21
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, $\lambda$ [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	10.182(3)	13.475(3)	9.098(3)
<i>b</i> [Å]	10.397(3)	19.327(3)	14.582(4)
<i>c</i> [Å]	16.963(7)	14.243(3)	20.853(3)
$\alpha$ [°]	81.522(14)	90	90
$\beta$ [°]	84.882(19)	114.592(16)	99.45(2)
$\gamma$ [°]	88.280(17)	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1768.9(10)	3372.8(12)	2729.1(13)
Z	2	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.319	1.898	1.570
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.084	7.170	5.282
<i>F</i> (000)	732	1856	1280
Beugungsbereich	1.981 bis 26.370°	2.630 bis 26.020°	2.423 bis 26.732°
Gemessene Reflexe	42889	40140	37007
Unabhängige Reflexe	7194	6639	5793
minimale/maximale Transmission	0.7167/0.7454	0.1056/0.2240	0.3645/0.5864
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	7194 / 487 / 0	6639 / 405 / 0	5793 / 292 / 0
GOF von $F^2$	1.007	1.034	1.050
finale R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0444, wR <sup>2</sup> = 0.1120	R <sub>1</sub> = 0.0273, wR <sup>2</sup> = 0.0673	R <sub>1</sub> = 0.0210, wR <sup>2</sup> = 0.0476
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0539, wR <sup>2</sup> = 0.1183	R <sub>1</sub> = 0.0333, wR <sup>2</sup> = 0.0698	R <sub>1</sub> = 0.0271, wR <sup>2</sup> = 0.0496
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.339 / -0.188	1.746 / -0.891	0.555 / -1.615

Verbindung	21	23c	24a
CCDC-Nummer	1851071	1817094	1817099
Empirische Formel	C <sub>53</sub> H <sub>65</sub> B <sub>2</sub> F <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub>	C <sub>64</sub> H <sub>53</sub> B <sub>2</sub> CuF <sub>5</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>48</sub> B <sub>2</sub> CuF <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S
M [g/mol]	1213.79	1030.24	779.02
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, $\lambda$ [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	10.568(3)	12.0586(5)	12.6136(6)
<i>b</i> [Å]	10.666(3)	22.7131(10)	11.2206(4)
<i>c</i> [Å]	21.787(8)	18.5050(8)	28.1600(12)
$\alpha$ [°]	95.40(2)	90	90
$\beta$ [°]	98.984(14)	90.4920(10)	100.508(2)
$\gamma$ [°]	90.482(14)	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2414.3(14)	5068.1(4)	3918.7(3)
Z	2	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.670	1.350	1.320
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	5.897	0.494	0.664
<i>F</i> (000)	1194	2140	1632
Beugungsbereich	2.222 bis 26.732°	2.199 bis 27.928°	2.336 bis 26.020°
Gemessene Reflexe	90124	56002	45429
Unabhängige Reflexe	10264	12085	7719
minimale/maximale Transmission	0.5647/0.7454	0.6716/0.7456	0.6560/0.7457
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	10264 / 562 / 0	12085 / 795 / 985	7719 / 484 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.031	1.016	0.941
finale R-Werte [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0248, wR <sup>2</sup> = 0.0591	R <sub>1</sub> = 0.0434, wR <sup>2</sup> = 0.0891	R <sub>1</sub> = 0.0382, wR <sup>2</sup> = 0.0830
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0377, wR <sup>2</sup> = 0.0651	R <sub>1</sub> = 0.0869, wR <sup>2</sup> = 0.1040	R <sub>1</sub> = 0.0728, wR <sup>2</sup> = 0.0895
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.690 / -1.727	0.329 / -0.455	0.348 / -0.480

Verbindung	24b	24c	25
CCDC-Nummer	1817098	1817097	-
Empirische Formel	C <sub>39</sub> H <sub>48</sub> B <sub>2</sub> ClCuN <sub>2</sub>	C <sub>57</sub> H <sub>60</sub> B <sub>2</sub> CuF <sub>5</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>39</sub> H <sub>48</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
M [g/mol]	665.40	953.23	566.41
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	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	15.5422(5)	17.268(2)	12.685(4)
<i>b</i> [Å]	34.7505(10)	19.391(2)	15.340(7)
<i>c</i> [Å]	16.3980(6)	14.9332(18)	18.452(6)
$\alpha$ [°]	90	90	76.733(16)
$\beta$ [°]	97.531(2)	90.765(4)	85.678(9)
$\gamma$ [°]	90	90	72.755(16)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	8780.2(5)	4999.9(10)	3338(2)
<i>Z</i>	8	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.007	1.266	1.127
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.582	0.495	0.064
<i>F</i> (000)	2816	2000	1224
Beugungsbereich	1.172 bis 27.102°	2.097 bis 27.910°	2.008 bis 26.021°
Gemessene Reflexe	156155	154335	44957
Unabhängige Reflexe	19330	11939	13051
minimale/maximale Transmission	0.5847/0.7456	0.6699/0.7456	0.6858/0.7454
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	19330 / 841 / 0	11939 / 771 / 1244	13051 / 797 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.115	1.039	1.036
finale R-Werte [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0640, wR <sup>2</sup> = 0.1587	R <sub>1</sub> = 0.0351, wR <sup>2</sup> = 0.0803	R <sub>1</sub> = 0.0491, wR <sup>2</sup> = 0.1162
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0771, wR <sup>2</sup> = 0.1653	R <sub>1</sub> = 0.0543, wR <sup>2</sup> = 0.0892	R <sub>1</sub> = 0.0744, wR <sup>2</sup> = 0.1301
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.744 / -0.951	0.346 / -0.405	0.271 / -0.264

Verbindung	28a	28b	30
CCDC-Nummer	1922537	1922538	-
Empirische Formel	C <sub>39</sub> H <sub>48</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	C <sub>39</sub> H <sub>48</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S	C <sub>42</sub> H <sub>54</sub> B <sub>3</sub> N <sub>2</sub>
M [g/mol]	582.41	598.47	619.30
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	103(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>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	12.017(5)	12.3083(17)	12.496(13)
<i>b</i> [Å]	8.345(4)	8.2219(11)	14.026(17)
<i>c</i> [Å]	33.497(13)	34.364(5)	21.94(2)
$\alpha$ [°]	90	90	90
$\beta$ [°]	94.968(14)	93.549(8)	104.09(3)
$\gamma$ [°]	90	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3346(3)	3470.9(8)	3731(7)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.156	1.145	1.103
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.067	0.122	0.062
<i>F</i> (000)	1256	1288	1340
Beugungsbereich	1.701 bis 26.372°	1.979 bis 26.022°	1.680 bis 26.372°
Gemessene Reflexe	39686	78123	31395
Unabhängige Reflexe	6849	6825	7608
minimale/maximale Transmission	0.6973/0.7454	0.6969/0.7454	0.4992/0.7454
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	6849 / 408 / 0	6825 / 412 / 0	7608 / 450 / 18
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.022	1.159	1.023
finale R-Werte [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0535, wR <sup>2</sup> = 0.1158	R <sub>1</sub> = 0.0497, wR <sup>2</sup> = 0.1178	R <sub>1</sub> = 0.0861, wR <sup>2</sup> = 0.1788
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0920, wR <sup>2</sup> = 0.1295	R <sub>1</sub> = 0.0526, wR <sup>2</sup> = 0.1195	R <sub>1</sub> = 0.1918, wR <sup>2</sup> = 0.2254
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.242 / -0.209	0.334 / -0.339	0.500 / -0.350

Verbindung	31a	31c	33a
CCDC-Nummer	1993150	1993152	1993145
Empirische Formel	C <sub>61</sub> H <sub>55</sub> B <sub>2</sub> N <sub>5</sub>	C <sub>118</sub> H <sub>102</sub> B <sub>4</sub> F <sub>6</sub> N <sub>10</sub>	C <sub>45</sub> H <sub>53</sub> B <sub>2</sub> N <sub>5</sub>
M [g/mol]	879.72	1817.33	685.54
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, $\lambda$ [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	CuK $\alpha$ 1.54184	MoK $\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	$P \bar{1}$	$P2_1/n$	$P \bar{1}$
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	16.155(4)	20.8855(2)	10.776(4)
<i>b</i> [Å]	17.629(3)	17.84136(11)	12.867(4)
<i>c</i> [Å]	18.200(4)	29.1284(3)	15.077(4)
$\alpha$ [°]	76.749(8)	90	99.007(10)
$\beta$ [°]	76.424(9)	109.8873(11)	108.967(15)
$\gamma$ [°]	74.29(2)	90	90.735(9)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	4773.7(18)	10206.70(16)	1948.1(10)
Z	4	4	2
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.224	1.183	1.169
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.071	0.610	0.068
<i>F</i> (000)	1864	3816	736
Beugungsbereich	1.169 bis 26.022°	2.2496 bis 72.127°	2.339 bis 26.021°
Gemessene Reflexe	87045	86896	31092
Unabhängige Reflexe	18816	20046	7667
minimale/maximale Transmission	0.6662/0.7454	0.74403/1.00000	0.6207/0.7454
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	18816 / 1355 / 537	20046 / 1263 / 0	7667 / 480 / 0
GOF von $F^2$	0.980	1.056	1.016
finale R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0508, wR <sup>2</sup> = 0.1236	R <sub>1</sub> = 0.0589, wR <sup>2</sup> = 0.1462	R <sub>1</sub> = 0.0533, wR <sup>2</sup> = 0.1287
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0860, wR <sup>2</sup> = 0.1447	R <sub>1</sub> = 0.0769, wR <sup>2</sup> = 0.1570	R <sub>1</sub> = 0.0785, wR <sup>2</sup> = 0.1449
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.465 / -0.403	0.536 / -0.391	0.300 / -0.229

Verbindung	33b	33c	34a
CCDC-Nummer	1993147	1993148	1993151
Empirische Formel	C <sub>53</sub> H <sub>64</sub> B <sub>2</sub> N <sub>6</sub>	C <sub>52</sub> H <sub>58</sub> B <sub>2</sub> F <sub>3</sub> N <sub>5</sub>	C <sub>45</sub> H <sub>53</sub> B <sub>2</sub> N <sub>3</sub>
M [g/mol]	806.72	831.65	657.52
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, $\lambda$ [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	CuK $\alpha$ 1.54184	CuK $\alpha$ 1.54184
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	13.097(5)	10.5695(2)	10.4340(3)
<i>b</i> [Å]	14.799(7)	15.3466(3)	12.8967(5)
<i>c</i> [Å]	14.975(5)	16.2221(3)	15.2156(5)
$\alpha$ [°]	63.842(16)	65.195(2)	71.824(3)
$\beta$ [°]	85.29(2)	87.805(2)	84.929(2)
$\gamma$ [°]	64.034(18)	72.0887(19)	86.835(3)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2319.9(17)	2260.22(8)	1936.87(11)
Z	2	2	2
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.155	1.222	1.127
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.067	0.633	0.483
<i>F</i> (000)	868	884	708
Beugungsbereich	1.530 bis 26.372°	3.0177 bis 72.127°	3.0655 bis 77.858°
Gemessene Reflexe	40497	46487	40303
Unabhängige Reflexe	9500	8844	8114
minimale/maximale Transmission	0.6377/0.7454	0.86105/1.00000	0.708/1.000
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	9500 / 594 / 288	8844 / 570 / 0	8114 / 462 / 0
GOF von $F^2$	1.014	1.028	1.017
finale R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0500, wR <sup>2</sup> = 0.1309	R <sub>1</sub> = 0.0610, wR <sup>2</sup> = 0.1792	R <sub>1</sub> = 0.0479, wR <sup>2</sup> = 0.1285
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0709, wR <sup>2</sup> = 0.1432	R <sub>1</sub> = 0.0643, wR <sup>2</sup> = 0.1827	R <sub>1</sub> = 0.0542, wR <sup>2</sup> = 0.1346
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.413 / -0.384	0.870 / -0.585	0.269 / -0.224

Verbindung	34b	34c	36
CCDC-Nummer	1993149	1993146	-
Empirische Formel	C <sub>47</sub> H <sub>58</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>46</sub> H <sub>52</sub> B <sub>2</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>35</sub> BN <sub>2</sub>
M [g/mol]	700.62	725.52	506.47
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, $\lambda$ [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	CuK $\alpha$ 1.54184	MoK $\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	8.538(2)	8.36154(12)	10.470(2)
<i>b</i> [Å]	11.120(3)	13.32837(19)	10.8127(19)
<i>c</i> [Å]	21.468(6)	18.5663(2)	14.663(6)
$\alpha$ [°]	98.920(10)	74.6571(12)	73.015(19)
$\beta$ [°]	91.290(16)	78.6214(12)	89.603(7)
$\gamma$ [°]	96.808(12)	85.0559(11)	62.815(8)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1997.6(9)	1954.91(5)	1396.5(7)
<i>Z</i>	2	2	2
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.165	1.222	1.204
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.067	0.641	0.069
<i>F</i> (000)	756	772	540
Beugungsbereich	2.404 bis 26.022°	2.510 bis 72.125°	2.211 bis 26.022°
Gemessene Reflexe	43396	40282	12720
Unabhängige Reflexe	7886	7701	5514
minimale/maximale Transmission	0.6850/0.7454	0.579/1.00000	0.6157/0.7454
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	7886 / 491 / 0	7701 / 498 / 0	5514 / 358 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.032	1.052	1.031
finale R-Werte [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0498, wR <sup>2</sup> = 0.1274	R <sub>1</sub> = 0.0382, wR <sup>2</sup> = 0.0993	R <sub>1</sub> = 0.0530, wR <sup>2</sup> = 0.1263
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0641, wR <sup>2</sup> = 0.1371	R <sub>1</sub> = 0.0414, wR <sup>2</sup> = 0.1017	R <sub>1</sub> = 0.0835, wR <sup>2</sup> = 0.1420
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.319 / -0.271	0.316 / -0.277	0.335 / -0.213

Verbindung	38	39	42
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C <sub>46</sub> H <sub>54</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	C <sub>39</sub> H <sub>50</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>31</sub> H <sub>57</sub> B <sub>3</sub> N <sub>6</sub>
M [g/mol]	672.53	568.43	546.25
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, $\lambda$ [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	CuK $\alpha$ 1.54184
Kristallsystem	Orthorhombisch	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pca</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	21.977(8)	14.833(4)	20.1261(3)
<i>b</i> [Å]	12.786(6)	15.399(5)	11.0918(2)
<i>c</i> [Å]	14.063(5)	15.477(5)	14.6806(3)
$\alpha$ [°]	90	90	90
$\beta$ [°]	90	90	90
$\gamma$ [°]	90	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3952(3)	3535(2)	3277.21(10)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.130	1.068	1.107
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.066	0.060	0.487
<i>F</i> (000)	1448	1232	1200
Beugungsbereich	1.593 bis 26.731°	2.316 bis 26.020°	4.4970 bis 76.7910°
Gemessene Reflexe	31319	82571	46050
Unabhängige Reflexe	8262	6958	18200
minimale/maximale Transmission	0.6319/0.7454	0.6532/0.7453	0.952/0.980
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	8262 / 471 / 1	6958 / 412 / 0	18200 / 379 / 1
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.022	1.124	1.363
finale R-Werte [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0442, wR <sup>2</sup> = 0.0977	R <sub>1</sub> = 0.0701, wR <sup>2</sup> = 0.1586	R <sub>1</sub> = 0.0651, wR <sup>2</sup> = 0.1670
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0684, wR <sup>2</sup> = 0.1094	R <sub>1</sub> = 0.0919, wR <sup>2</sup> = 0.1685	R <sub>1</sub> = 0.0705, wR <sup>2</sup> = 0.1707
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.212 / -0.190	0.302 / -0.275	0.638 / -0.231

---

## VIII Literaturverzeichnis

- [1] D. Prieschl, *Masterarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2016**.
- [2] W. N. Lipscomb, *Science* **1977**, *196*, 1047–1055.
- [3] W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 985–988.
- [4] D. S. Jones, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 3133–3134.
- [5] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2007**.
- [6] B. Rušćić, M. Schwarz, J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 4576–4581.
- [7] M. A. Vincent, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5677–5680.
- [8] R. R. Mohr, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1053–1057.
- [9] K. Lammertsma, T. Ohwada, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7247–7254.
- [10] K. Hari Krishna Reddy, E. D. Jemmis, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 10633–10639.
- [11] E. Kaufmann, P. von Ragué Schleyer, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3987–3992.
- [12] B. M. Graybill, J. K. Ruff, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1062–1063.
- [13] E. R. Lory, R. F. Porter, S. H. Bauer, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1072–1075.
- [14] E. R. Lory, D. M. Ritter, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 939–942.
- [15] W. R. Deever, E. R. Lory, D. M. Ritter, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1263–1267.
- [16] W. VanDoorne, A. W. Cordes, G. W. Hunt, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1686–1689.
- [17] 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.
- [18] A. Stock, A. Brandt, H. Fischer, *Chem. Ber.* **1925**, *58*, 643–657.
- [19] A. Finch, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3573–3574.
- [20] T. Wartik, R. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3265–3266.
- [21] G. Urry, T. Wartik, R. E. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5293–5298.
- [22] G. Urry, J. Kerrigan, T. D. Parsons, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5299–5301.
- [23] P. Ceron, A. Finch, J. Frey, J. Kerrigan, T. Parsons, G. Urry, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6368–6371.
- [24] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1629–1632.
- [25] W. C. Schumb, E. L. Gamble, M. D. Banus, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3225–3229.
- [26] W. Haubold, P. Jacob, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *507*, 231–234.

- [27] B. Tollens, R. Fittig, *Liebigs Ann. Chem.* **1864**, *131*, 303–323.
- [28] A. Wurtz, *Liebigs Ann. Chem.* **1855**, *96*, 364–375.
- [29] W. Egon, R. Wilhelm, *Chem. Ber.* **1937**, *70*, 1393–1402.
- [30] H. Nöth, H. Pommerening, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 398–399.
- [31] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, J. L. Boone, H. M. Manasevit, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6245–6248.
- [32] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Petterson, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6242–6245.
- [33] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, A. Deibenberger, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, C. Hörl, J. Mies, J. H. Muessig, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8265–8267.
- [34] L. Trefonas, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 54–55.
- [35] Z.-H. Li, K.-N. Fan, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 6659–6664.
- [36] I. V. Kochikov, Y. I. Tarasov, *Struct. Chem.* **2003**, *14*, 227–238.
- [37] S. Samdal, V. S. Mastryukov, J. E. Boggs, *J. Mol. Struct.* **1996**, *380*, 43–53.
- [38] L. A. Nimon, K. S. Seshadri, R. C. Taylor, D. White, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 2416–2427.
- [39] D. E. Mann, L. Fano, *J. Chem. Phys.* **1957**, *26*, 1665–1670.
- [40] R. R. Ryan, K. Hedberg, *J. Chem. Phys.* **1969**, *50*, 4986–4995.
- [41] J. R. Durig, J. E. Saunders, J. D. Odom, *J. Chem. Soc.* **1971**, *54*, 5285–5295.
- [42] M. Atoji, P. J. Wheatley, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1957**, *27*, 196–199.
- [43] M. Atoji, W. N. Lipscomb, P. J. Wheatley, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1176–1176.
- [44] J. D. Odom, J. E. Saunders, J. R. Durig, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 1643–1651.
- [45] D. D. Danielson, K. Hedberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3199–3203.
- [46] J. Muessig, P. Lisinetskaya, R. D. Dewhurst, R. Bertermann, M. Thaler, R. Mitrić, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5531–5535; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 5574–5579.
- [47] L. Englert, A. Stoy, M. Arrowsmith, J. H. Muessig, M. Thaler, A. Deibenberger, A. Häfner, J. Böhnke, F. Hupp, J. Seufert, J. Mies, A. Damme, T. Dellermann, K. Hammond, T. Kupfer, K. Radacki, T. Thiess, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 8612–8622.
- [48] T. Wartik, E. F. Apple, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 6155–6158.
- [49] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422.

- [50] J. Böhnke, H. Braunschweig, W. C. Ewing, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9082–9085; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9228–9231.
- [51] J. H. Muessig, M. Thaler, R. D. Dewhurst, V. Paprocki, J. Seufert, J. D. Mattock, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 4405–4409; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 4451–4456.
- [52] W. Lu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5047–5050.
- [53] W. Haubold, J. Hrebicek, G. Sawitzki, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 1027–1031.
- [54] T. E. Stennett, J. D. Mattock, I. Vollert, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4098–4102; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 4162–4167.
- [55] P. Greiwe, A. Bethäuser, H. Pritzkow, T. Kühler, P. Jutzi, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000*, 1927–1929.
- [56] A. Kerr, N. C. Norman, A. Guy Orpen, M. J. Quayle, C. R. Rice, P. L. Timms, G. R. Whittell, A. Kerr, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **1998**, 319–320.
- [57] J. H. Muessig, D. Prieschl, A. Deißberger, R. D. Dewhurst, M. Dietz, J. O. C. Jiménez-Halla, A. Trumpp, S. R. Wang, C. Brunecker, A. Haefner, A. Gärtner, T. Thiess, J. Böhnke, K. Radacki, R. Bertermann, T. B. Marder, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13056–13063.
- [58] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, J. O. C. Jiménez-Halla, E. Matito, J. H. Muessig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 412–416; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 419–423.
- [59] C. Chambers, A. K. Holliday, *J. Chem. Soc.* **1965**, 3459–3462.
- [60] P. Frankhauser, F. Kuhlmann, A. Krämer, H. Protzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1291–1297.
- [61] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, *8*, 781–853.
- [62] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 395–397.
- [63] R. A. Geanangel, *J. inorg. nucl. Chem.* **1972**, *34*, 1083–1086.
- [64] C. Pubill-Ulldemolins, E. Fernández, C. Bo, J. M. Brown, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 9619–9628.
- [65] C. N. Welch, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 225–230.
- [66] T. Ishiyama, M. Murata, T.-A. Ahiko, N. Miyaura, *Org. Synth.* **2000**, *77*, 176–185.
- [67] P. Nguyen, G. Lesley, N. J. Taylor, T. B. Marder, N. L. Pickett, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4623–4624.
- [68] Hijazi A. Ali, I. Goldberg, M. Srebnik, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002*, 73–78.
- [69] H. Nöth, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 1463–1466.

- [70] F. J. Lawlor, N. C. Norman, N. L. Pickett, E. G. Robins, P. Nguyen, G. Lesley, T. B. Marder, J. A. Ashmore, J. C. Green, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5282–5288.
- [71] N. R. Anastasi, K. M. Waltz, W. L. Weerakoon, J. F. Hartwig, *Organometallics* **2003**, *22*, 365–369.
- [72] H. Braunschweig, F. Guethlein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12613–12616; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12821–12824.
- [73] H. Braunschweig, C. Claes, F. Guethlein, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *706-707*, 144–145.
- [74] H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, F. Guethlein, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Radacki, J. Wolf, L. Zöllner, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8605–8609.
- [75] T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaoura, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11018–11019.
- [76] T. B. Marder, N. C. Norman, *Top. Catal.* **1998**, *5*, 63–73.
- [77] H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7179–7182; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7317–7320.
- [78] H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15927–15931.
- [79] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kramer, T. Kupfer, K. Radacki, E. Siedler, A. Trumpp, K. Wagner, C. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8702–8707.
- [80] N. Arnold, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, K. Radacki, A. Trumpp, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 13927–13934.
- [81] A. Moezzi, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1082–1083; *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1075–1076.
- [82] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, A. Vargas, *Nature Chem.* **2013**, *5*, 115–121.
- [83] A. Damme, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2013**.
- [84] J. Seufert, E. Welz, I. Krummenacher, V. Paprocki, J. Böhnke, S. Hagspiel, R. D. Dewhurst, R. Tacke, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10752–10755; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 10912–10915.
- [85] H. Klusik, A. Berndt, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *234*, C17–C19.
- [86] A. Trumpp, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2016**.
- [87] J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4469–4473; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4551–4555.

- [88] N. Arnold, H. Braunschweig, W. C. Ewing, T. Kupfer, K. Radacki, T. Thiess, A. Trumpp, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 11441–11449.
- [89] R. Hunold, Philipps-Universität Marburg **1988**.
- [90] A. Höfner, B. Ziegler, R. Hunold, P. Willershausen, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 580–582.
- [91] K. Schlüter, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 57–58; *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 64–65.
- [92] A. Moezzi, M. M. Olmstead, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Organometallics* **1992**, *11*, 2383–2388.
- [93] N. Tsukahara, H. Asakawa, K.-H. Lee, Z. Lin, M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2593–2596.
- [94] Y. Katsuma, H. Asakawa, M. Yamashita, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 1301–1310.
- [95] H. Asakawa, K.-H. Lee, Z. Lin, M. Yamashita, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 1–9.
- [96] H. Asakawa, K.-H. Lee, K. Furukawa, Z. Lin, M. Yamashita, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 4267–4271.
- [97] C. Kojima, K.-H. Lee, Z. Lin, M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6662–6669.
- [98] Y. Katsuma, H. Asakawa, K.-H. Lee, Z. Lin, M. Yamashita, *Organometallics* **2016**, *35*, 2563–2566.
- [99] C. Borner, C. Kleeberg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 2486–2489.
- [100] C. Borner, L. Anders, K. Brandhorst, C. Kleeberg, *Organometallics* **2017**, *36*, 4687–4690.
- [101] W. J. Grigsby, P. Power, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 368–375.
- [102] E. C. Neeve, S. J. Geier, I. A. I. Mkhaliid, S. A. Westcott, T. B. Marder, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9091–9161.
- [103] R. D. Dewhurst, E. C. Neeve, H. Braunschweig, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9594–9607.
- [104] R. W. Kirk, D. L. Smith, W. Airey, P. L. Timms, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1392–1396.
- [105] P. Nguyen, C. Dai, N. J. Taylor, W. P. Power, T. B. Marder, N. L. Pickett, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4290–4291.
- [106] W. Clegg, C. Dai, F. J. Lawlor, T. B. Marder, P. Nguyen, N. C. Norman, N. L. Pickett, W. P. Power, A. J. Scott, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 839–846.
- [107] M. Gao, S. B. Thorpe, W. L. Santos, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3478–3481.

- [108] M. Gao, S. B. Thorpe, C. Kleeberg, C. Slebodnick, T. B. Marder, W. L. Santos, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3997–4007.
- [109] S. B. Thorpe, X. Guo, W. L. Santos, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 424–426.
- [110] K.-s. Lee, A. R. Zhugralin, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7253–7255.
- [111] K.-s. Lee, A. R. Zhugralin, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7253–7255.
- [112] C. Kleeberg, A. G. Crawford, A. S. Batsanov, P. Hodgkinson, D. C. Apperley, M. S. Cheung, Z. Lin, T. B. Marder, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 785–789.
- [113] F. A. Perras, D. L. Bryce, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2428–2437.
- [114] F. A. Perras, D. L. Bryce, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12596–12599.
- [115] S. Pietsch, U. Paul, I. A. Cade, M. J. Ingleson, U. Radius, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 9018–9021.
- [116] S. Würtemberger-Pietsch, U. Radius, T. B. Marder, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 5880–5895.
- [117] M. Eck, S. Würtemberger-Pietsch, A. Eichhorn, J. H. J. Berthel, R. Bertermann, U. S. D. Paul, H. Schneider, A. Friedrich, C. Kleeberg, U. Radius, T. B. Marder, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 3661–3680.
- [118] A. Hermann, J. Cid, J. D. Mattock, R. D. Dewhurst, I. Krummenacher, A. Vargas, M. J. Ingleson, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10091–10095; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 10248–10252.
- [119] A. F. Eichhorn, L. Kuehn, T. B. Marder, U. Radius, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 11694–11696.
- [120] H. Braunschweig, A. Damme, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kupfer, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6267–6271; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6372–6376.
- [121] S. R. Wang, M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, H. Kelch, I. Krummenacher, J. D. Mattock, J. H. Müssig, T. Thiess, A. Vargas, J. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8009–8013; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 8122–8126.
- [122] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kupfer, K. Radacki, K. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19044–19047.
- [123] H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2774–2776.
- [124] N. Arnold, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, L. Pentecost, K. Radacki, S. Stellwag-Konertz, T. Thiess, A. Trumpp, A. Vargas, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 4898–4901.

- [125] I. A. I. Mkhaldid, J. H. Barnard, T. B. Marder, J. M. Murphy, J. F. Hartwig, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890–931.
- [126] J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 864–873.
- [127] N. Miyaura, K. Yamada, H. Sugimoto, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 972–980.
- [128] T. Ohe, N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2201–2208.
- [129] K. Takahashi, T. Ishiyama, N. Miyaura, *Chem. Lett.* **2000**, *29*, 982–983.
- [130] K. Takahashi, T. Ishiyama, N. Miyaura, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *625*, 47–53.
- [131] L. Dang, H. Zhao, Z. Lin, T. B. Marder, *Organometallics* **2008**, *27*, 1178–1186.
- [132] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113–115.
- [133] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6710–6713.
- [134] H. Braunschweig, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5650–5653; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5732–5735.
- [135] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, K. Radacki, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2041–2044; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2085–2088.
- [136] M. Arrowsmith, D. Auerhammer, R. Bertermann, H. Braunschweig, M. A. Celik, J. Erdmannsdörfer, I. Krummenacher, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11263–11267; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 11417–11421.
- [137] M. Arrowsmith, J. D. Mattock, S. Hagspiel, I. Krummenacher, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15272–15275; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 15493–15497.
- [138] J. Landmann, J. A. P. Sprenger, R. Bertermann, N. Ignat'ev, V. Bernhardt-Pitchougina, E. Bernhardt, H. Willner, M. Finze, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4989–4992.
- [139] J. Landmann, F. Keppner, D. B. Hofmann, J. A. P. Sprenger, M. Häring, S. H. Zottnick, K. Müller-Buschbaum, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2795–2799; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 2839–2843.
- [140] E. Bernhardt, V. Bernhardt-Pitchougina, H. Willner, N. Ignatiev, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12085–12088.
- [141] D. A. Ruiz, G. Ung, M. Melaimi, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7590–7592; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7739–7742.
- [142] J. Landmann, J. A. P. Sprenger, M. Hailmann, V. Bernhardt-Pitchougina, H. Willner, N. Ignat'ev, E. Bernhardt, M. Finze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11259–11264; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 11411–11416.

- [143] G. Bélanger-Chabot, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 14270–14274; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 14408–14412.
- [144] R. Kinjo, B. Donnadiou, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610–613.
- [145] A. Bonet, H. Gulyás, E. Fernández, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5130–5134.
- [146] C. Pubill-Ulldemolins, A. Bonet, H. Gulyás, C. Bo, E. Fernández, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 9677–9682.
- [147] A. Bonet, C. Pubill-Ulldemolins, C. Bo, H. Gulyás, E. Fernández, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7158–7161.
- [148] J. Cid, A. Hermann, J. E. Radcliffe, L. D. Curless, H. Braunschweig, M. J. Ingleson, *Organometallics* **2018**, *37*, 1992–1998.
- [149] S. R. Wang, D. Prieschl, J. D. Mattock, M. Arrowsmith, C. Pranckevicius, T. E. Stennett, R. D. Dewhurst, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6347–6351; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 6456–6460.
- [150] H. Hommer, H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, H. Schwenk-Kircher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1519–1527.
- [151] T. Schaub, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5024–5030.
- [152] T. Schaub, P. Fischer, T. Meins, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3122–3126.
- [153] M. W. Kuntze-Fechner, C. Kerpen, D. Schmidt, M. Häring, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 1767–1775.
- [154] Y.-M. Tian, X.-N. Guo, M. W. Kuntze-Fechner, I. Krummenacher, H. Braunschweig, U. Radius, A. Steffen, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 17612–17623.
- [155] T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15964–15965.
- [156] J. Zhou, J. H. J. Berthel, M. W. Kuntze-Fechner, A. Friedrich, T. B. Marder, U. Radius, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 5789–5794.
- [157] T. Schaub, P. Fischer, A. Steffen, T. Braun, U. Radius, A. Mix, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9304–9317.
- [158] T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 2680–2690.
- [159] P. Fischer, K. Götz, A. Eichhorn, U. Radius, *Organometallics* **2012**, *31*, 1374–1383.
- [160] N. Arnold, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, L. Pentecost, K. Radacki, S. Stellwag-Konertz, T. Thiess, A. Trumpp, A. Vargas, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 4898–4901.
- [161] C. Dai, S. M. Johnson, F. J. Lawlor, P. Lightfoot, T. B. Marder, N. C. Norman, A. G. Orpen, N. L. Pickett, M. J. Quayle, C. R. Rice, *Polyhedron* **1998**, *17*, 4139–4143.

- [162] O. R. Luca, R. H. Crabtree, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1440–1459.
- [163] J. I. van der Vlugt, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 2651–2662.
- [164] P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9737–9740.
- [165] C. C. Scarborough, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9773–9793.
- [166] S. Liu, M.-A. Légaré, J. Seufert, D. Prieschl, A. Rempel, L. Englert, T. Dellermann, V. Paprocki, A. Stoy, H. Braunschweig, *Manuskript eingereicht*.
- [167] S. Liu, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2019**.
- [168] D. D. Axtell, A. C. Cambell, P. C. Keller, J. V. Rund, *J. Coord. Chem.* **1976**, *5*, 129–134.
- [169] F. E. Kühn, M. Groarke, É. Bencze, E. Herdtweck, A. Prazeres, A. M. Santos, M. J. Calhorda, C. C. Romão, I. S. Gonçalves, A. D. Lopes, M. Pillinger, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2370–2383.
- [170] S. M. Mansell, N. C. Norman, C. A. Russell, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5084–5086.
- [171] S. M. Mansell, C. J. Adams, G. Bramham, M. F. Haddow, W. Kaim, N. C. Norman, J. E. McGrady, C. A. Russell, S. J. Udeen, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5070–5072.
- [172] M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chemical Reviews* **2011**, *111*, 354–396.
- [173] B. Blom, M. Stoelzel, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 40–62.
- [174] G. Tan, B. Blom, D. Gallego, M. Driess, *Organometallics* **2014**, *33*, 363–369.
- [175] B. Blom, D. Gallego, M. Driess, *Inorganic Chemistry Frontiers* **2014**, *1*, 134–148.
- [176] M. Zhang, X. Liu, C. Shi, C. Ren, Y. Ding, H. W. Roesky, *Z. anorg. allg. Chem.* **2008**, *634*, 1755–1758.
- [177] S. Yao, Y. Xiong, M. Driess, *Organometallics* **2011**, *30*, 1748–1767.
- [178] U. Radius, J. Nitsch, M. J. Krauß, F. M. Bickelhaupt, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2020**, doi:10.1002/chem.202001062.
- [179] D. S. McGuinness, B. F. Yates, K. J. Cavell, *Organometallics* **2002**, *21*, 5408–5414.
- [180] N. Metzler, M. Denk, *Chem. Commun.* **1996**, 2657–2658.
- [181] A. Gackstatter, H. Braunschweig, T. Kupfer, C. Voigt, N. Arnold, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 16415–16419.
- [182] T. Kajiwara, N. Takeda, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Organometallics* **2004**, *23*, 4723–4734.
- [183] T. Kajiwara, N. Takeda, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Commun.* **2004**, 2218–2219.
- [184] J. P. Pillot, M. Birot, E. Bonnefon, J. Dunoguès, J. C. Rayez, M. T. Rayez, D. Liotard, J. P. Desvergne, *Chem. Commun.* **1997**, 1535–1536.

- [185] M. Pilz, J. Allwohn, M. Bühl, P. von Ragué Schleyer, A. Berndt, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 1085-1090.
- [186] W. Siebert, M. Hildenbrand, P. Hornbach, G. Karger, H. Pritzkow, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44b*, 1179–1186.
- [187] Y. Gu, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 373–379.
- [188] A. Deissenberger, E. Welz, R. Drescher, I. Krummenacher, R. D. Dewhurst, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1842-1846; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 1857–1861.
- [189] H. Kelch, S. Kachel, M. A. Celik, M. Schäfer, B. Wennemann, K. Radacki, A. R. Petrov, M. Tamm, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 13815–13818.
- [190] J. Böhnke, H. Braunschweig, A. Deißberger, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, J. O. C. Jiménez-Halla, S. Kachel, H. Kelch, D. Prieschl, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 12132–12135.
- [191] C.-W. Chiu, F. P. Gabbaï, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6878–6881.
- [192] K. Onuma, K. Suzuki, M. Yamashita, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1212–1215.
- [193] A. Hofmann, A. Lamprecht, O. F. González-Belman, R. D. Dewhurst, J. O. C. Jiménez-Halla, S. Kachel, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 1639–1642.
- [194] S. Bräse, K. Banert, *Organic Azides, Syntheses and Applications*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, U.K., **2010**.
- [195] L. Wolff, R. Krüche, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1912**, *394*, 23–59.
- [196] M. R. Aronoff, B. Gold, R. T. Raines, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 1538–1541.
- [197] K. Alder, G. Stein, H. Finzenhagen, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1931**, *485*, 211–222.
- [198] P. K. Kadaba, *Curr. Med. Chem.* **2003**, *10*, 2081–2108.
- [199] F. Sebest, L. Casarrubios, H. S. Rzepa, A. J. P. White, S. Díez-González, *Green Chem.* **2018**, *20*, 4023–4035.
- [200] D. B. Kimball, M. M. Haley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3338–3351.
- [201] H.-U. Meier, P. Paetzold, E. Schröder, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1954–1964.
- [202] R. L. Melen, A. J. Lough, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8674–8683.
- [203] R. L. Melen, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 4795–4798.
- [204] C. M. Mömning, G. Kehr, B. Wibbeling, R. Fröhlich, G. Erker, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7556–7564.
- [205] A. Stute, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4288–4290.

- [206] A. Stute, L. Heletta, R. Fröhlich, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11739–11741.
- [207] A. K. Swarnakar, C. Hering-Junghans, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 2337–2343.
- [208] K. Bläsing, J. Bresien, R. Labbow, D. Michalik, A. Schulz, M. Thomas, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 6540–6544; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 6610–6615.
- [209] E. Merling, V. Lamm, S. J. Geib, E. Lacôte, D. P. Curran, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2690–2693.
- [210] M. Müller, C. Maichle-Mössmer, H. F. Bettinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9380–9383; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9534–9537.
- [211] H. Braunschweig, C. Hörl, L. Mailänder, K. Radacki, J. Wahler, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9858–9861.
- [212] H. Braunschweig, M. A. Celik, F. Hupp, I. Krummenacher, L. Mailänder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6347–6351; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6445–6449.
- [213] H. Braunschweig, M. A. Celik, T. Dellermann, G. Frenking, K. Hammond, F. Hupp, H. Kelch, I. Krummenacher, F. Lindl, L. Mailänder, J. H. Müssig, A. Ruppert, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 8006–8013.
- [214] S. A. Couchman, T. K. Thompson, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, C. D. Martin, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11724–11726.
- [215] F. Lindl, S. Lin, I. Krummenacher, C. Lenczyk, A. Stoy, M. Müller, Z. Lin, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 338–342; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 344–348.
- [216] S. Yruegas, J. J. Martinez, C. D. Martin, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 6808–6811.
- [217] T. Thiess, G. Bélanger-Chabot, F. Fantuzzi, M. Michel, M. Ernst, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *10.1002/anie.202003050*.
- [218] 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.
- [219] N. Karadayi, S. Cakmak, M. Odabasoglu, O. Buyukgungor, *Acta Crystallogr. C* **2005**, *51*, o303–o305.
- [220] P. Schreyer, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 195–205.
- [221] M. Nutz, B. Borthakur, R. D. Dewhurst, A. Deißberger, T. Dellermann, M. Schäfer, I. Krummenacher, A. K. Phukan, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7975–7979; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 8084–8089.
- [222] N. N. Greenwood, J. H. Morris, *J. Chem. Soc.* **1965**, 6205–6029.

- [223] P. Paetzold, C. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schüfer, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1089–1102.
- [224] J. P. H. Charmant, C. Fan, N. C. Norman, P. G. Pringle, *Dalton Trans.* **2007**, 114–123.
- [225] H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2701–2703.
- [226] L. J. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, T. Solomun, *Acta Crystallogr. B* **1979**, *35*, 1237–1239.
- [227] P. R. Sharp, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4185–4189.
- [228] D. Curtis, M. J. Gerald Lesley, N. C. Norman, A. Guy Orpen, J. Starbuck, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1687–1694.
- [229] N. Lu, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, P. L. Timms, G. R. Whittell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4032–4037.
- [230] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9931–9934; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10069–10073.
- [231] P. Bissinger, A. Steffen, A. Vargas, R. D. Dewhurst, A. Damme, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4362–4366; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4436–4440.
- [232] J. Chatt, L. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939–2947.
- [233] S. Rixin Wang, M. Arrowsmith, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, V. Paprocki, L. Winner, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 11945–11947.
- [234] D. S. Jones, W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr. A* **1970**, *26*, 196–207.
- [235] D. J. Parks, W. E. Piers, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1998**, *17*, 5492–5503.
- [236] S. A. Snow, M. Shimoi, C. D. Ostler, B. K. Thompson, G. Kodama, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 511–512.
- [237] S. A. Snow, G. Kodama, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 795–796.
- [238] M. Shimoi, K. Katoh, H. Tobita, H. Ogino, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 814–817.
- [239] K. Katoh, M. Shimoi, H. Ogino, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 670–675.
- [240] R. W. Parry, G. Kodama, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *128*, 245–260.
- [241] M. Hata, Y. Kawano, M. Shimoi, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4482–4483.
- [242] N. Schulenberg, S. Litters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 2657–2661.
- [243] A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7395–7409.
- [244] A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5277–5279.
- [245] H. Braunschweig, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, B. Hupp, T. Kramer, J. D. Mattock, J. Mies, A. K. Phukan, A. Steffen, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4887–4893.

- [246] T. Kajiwara, T. Terabayashi, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6606–6610.
- [247] N. Schulenberg, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10444–10447; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10628–10631.
- [248] A. Sundararaman, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, F. Jäkle, *Chem. Commun.* **2005**, 1708–1710.
- [249] P. D. Grebenik, M. L. H. Green, M. A. Kelland, J. B. Leach, P. Mountford, G. Stringer, N. M. Walker, L.-L. Wong, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 799–801.
- [250] T. J. Coffy, G. Medford, J. Plotkin, G. J. Long, J. C. Huffman, S. G. Shore, *Organometallics* **1989**, *8*, 2404–2409.
- [251] R. S. Anju, D. K. Roy, B. Mondal, K. Yuvaraj, C. Arivazhagan, K. Saha, B. Varghese, S. Ghosh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2873–2877.
- [252] S. R. Wang, M. Arrowsmith, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, M. Dömling, J. D. Mattock, C. Pranckevicius, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 10661–10664.
- [253] W. Lu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1255–1258.
- [254] Y. Shoji, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8258–8260.
- [255] A. Yagi, H. Kisu, M. Yamashita, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 5496–5499.
- [256] H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, C. Schneider, S. Ullrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10271–10275; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10409–10413.
- [257] H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, W. C. Ewing, I. Fischer, M. Hess, F. R. Knight, A. Rempel, C. Schneider, S. Ullrich, A. Vargas, J. D. Woollins, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5606–5609; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 5697–5700.
- [258] K. Wagner, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2013**.
- [259] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, C. Hörl, I. Krummenacher, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 359–362; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 366–369.
- [260] H. Braunschweig, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. K. Phukan, A. Vargas, *Nature Chem.* **2013**, *5*, 1025–1028.
- [261] P. Paetzold, L. G eret-Baumgarten, R. Boese, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1040–1042; *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1071–1073.
- [262] N. Schulenberg, O. Ciobanu, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5201–5210.

- [263] A. Appel, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2329–2342.
- [264] H. Duddeck, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1995**, *27*, 1–323.
- [265] A. F. Eichhorn, S. Fuchs, M. Flock, T. B. Marder, U. Radius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10209–10213; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 10343–10347.
- [266] D. Schmidt, J. H. J. Berthel, S. Pietsch, U. Radius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8881–8885; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9011–9015.
- [267] M. R. Momeni, E. Rivard, A. Brown, *Organometallics* **2013**, *32*, 6201–6208.
- [268] P. Paetzold, B. Redenz-Stormanns, R. Boese, M. Bühl, P. v. Ragué-Schleyer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1059–1060; *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1059–1060.
- [269] N. Schulenberg, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10444–10447; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10628–10631.
- [270] H. Braunschweig, C. Hörl, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10983–10985.
- [271] A. Hermann, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2020**.
- [272] B. R. Barnett, M. L. Neville, C. E. Moore, A. L. Rheingold, J. S. Figueroa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7195–7199; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 7301–7305.
- [273] B. D. Dombek, *Adv. Catal.* **1983**, *32*, 325–416.
- [274] P. M. Maitlis, V. Zanotti, *Chem. Commun.* **2009**, 1619–1634.
- [275] D. W. Stephan, *Science* **2016**, *354*, aaf7229.
- [276] M. Sajid, L.-M. Elmer, C. Rosorius, C. G. Daniliuc, S. Grimme, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2243–2246; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2299–2302.
- [277] J. Yu, G. Kehr, C. G. Daniliuc, G. Erker, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 1393–1396.
- [278] R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4974–4977.
- [279] M. Finze, E. Bernhardt, A. Terheiden, M. Berkei, H. Willner, D. Christen, H. Oberhammer, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15385–15398.
- [280] M. Gerken, G. Pawelke, E. Bernhardt, H. Willner, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7527–7536.
- [281] A. Fukazawa, J. L. Dutton, C. Fan, L. G. Mercier, A. Y. Houghton, Q. Wu, W. E. Piers, M. Parvez, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1814–1818.
- [282] W. Lu, H. Hu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6650–6661.
- [283] F. Dahcheh, D. Martin, D. W. Stephan, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13159–13163.
- [284] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, M. Nutz, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, Q. Ye, *Nature* **2015**, *522*, 327–330.
- [285] H. Braunschweig, I. Krummenacher, M.-A. Légaré, A. Matler, K. Radacki, Q. Ye, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1802–1805.

- [286] M.-A. Légaré, C. Prankevicius, H. Braunschweig, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8231–8261.
- [287] P. Paetzold, B. Redenz-Stormanns, R. Boese, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 900–902; *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 910–911.
- [288] J. Teichmann, H. Stock, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 459–463.
- [289] Y. Katsuma, N. Tsukahara, L. Wu, Z. Lin, M. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6109–6114; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 6217–6222.
- [290] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14287–14292; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 14475–14480.
- [291] A. Stoy, J. Böhnke, J. O. C. Jiménez-Halla, R. D. Dewhurst, T. Thiess, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5947–5951; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 6055–6059.
- [292] J. Böhnke, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2018**.
- [293] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439–441.
- [294] A. V. Protchenko, K. H. Birjkumar, D. Dange, A. D. Schwarz, D. Vidovic, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6500–6503.
- [295] G. H. Spikes, J. C. Fettinger, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12232–12233.
- [296] J. Li, C. Schenk, C. Goedecke, G. Frenking, C. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18622–18625.
- [297] Y. Peng, M. Brynda, B. D. Ellis, J. C. Fettinger, E. Rivard, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2008**, 6042–6044.
- [298] T. J. Hadlington, C. Jones, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2321–2323.
- [299] P. Vasko, S. Wang, H. M. Tuononen, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3802–3805.
- [300] K. Nagata, T. Murosaki, T. Agou, T. Sasamori, T. Matsuo, N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12877–12880; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 13069–13072.
- [301] Z. Zhu, X. Wang, Y. Peng, H. Lei, J. C. Fettinger, E. Rivard, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2031–2034.
- [302] A. Seifert, D. Scheid, G. Linti, T. Zessin, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12114–12120.
- [303] A. Schäfer, M. Reißmann, A. Schäfer, M. Schmidtman, T. Müller, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9381–9386.
- [304] P. Spies, S. Schwendemann, S. Lange, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7543–7546; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7654–7657.

- [305] G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124–1126.
- [306] G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880–1881.
- [307] P. Spies, G. Erker, G. Kehr, K. Bergander, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2007**, 5072–5074.
- [308] A. L. Kenward, W. E. Piers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 38–41; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 38–42.
- [309] N. Dettenrieder, Y. Aramaki, B. M. Wolf, C. Maichle-Mössmer, X. Zhao, M. Yamashita, K. Nozaki, R. Anwander, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6259–6262; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6373–6377.
- [310] C. Fan, L. G. Mercier, W. E. Piers, H. M. Tuononen, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9604–9606.
- [311] A. Y. Houghton, V. A. Karttunen, C. Fan, W. E. Piers, H. M. Tuononen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 941–947.
- [312] E. von Grothuss, M. Diefenbach, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14067–14071; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 14273–14277.
- [313] Y. Su, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 7846–7849; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 7972–7975.
- [314] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, T. Dellermann, K. Hammond, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17169–17172.
- [315] M. Dömling, M. Arrowsmith, U. Schmidt, L. Werner, A. C. Castro, J. O. C. Jiménez-Halla, R. Bertermann, J. H. Müssig, D. Prieschl., H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9782–9786; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 9884–9889.
- [316] L. Englert, *persönliche Mitteilung*.
- [317] A. Jayaraman, *persönliche Mitteilung*.
- [318] D. Auerhammer, M. Arrowsmith, R. D. Dewhurst, T. Kupfer, J. Böhnke, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 2252–2260.
- [319] M. Arrowsmith, D. Auerhammer, R. Bertermann, H. Braunschweig, G. Bringmann, M. A. Celik, R. D. Dewhurst, M. Finze, M. Grüne, M. Hailmann, T. Hertle, I. Krummenacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14464–14468; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 14680–14684.
- [320] J. Böhnke, M. Arrowsmith, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10368–10373.

- [321] D. A. Ruiz, M. Melaimi, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 7837–7839.
- [322] L. Kong, Y. Li, R. Ganguly, D. Vidovic, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 9280–9283.
- [323] H. Wang, J. Zhang, H. K. Lee, Z. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 3888–3891.
- [324] H. Wang, L. Wu, Z. Lin, Z. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 13680–13683.
- [325] A. D. Ledet, T. W. Hudnall, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 9820–9826.
- [326] M.-A. Légaré, G. Bélanger-Chabot, R. D. Dewhurst, E. Welz, I. Krummenacher, B. Engels, H. Braunschweig, *Science* **2018**, 359, 896–900.
- [327] M.-A. Légaré, M. Rang, G. Bélanger-Chabot, J. I. Schweizer, I. Krummenacher, R. Bertermann, M. Arrowsmith, M. C. Holthausen, H. Braunschweig, *Science* **2019**, 363, 1329–1332.
- [328] M. Nutz, B. Borthakur, C. Prankevicius, R. D. Dewhurst, M. Schäfer, T. Dellermann, F. Glaab, M. Thaler, A. K. Phukan, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 6843–6847.
- [329] S. K. Sarkar, M. M. Siddiqui, S. Kundu, M. Ghosh, J. Kretsch, P. Stollberg, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, A. C. Stückl, B. Schwederski, W. Kaim, S. Ghorai, E. D. Jemmis, H. W. Roesky, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 8551–8555.
- [330] M. Arrowsmith, J. I. Schweizer, M. Heinz, M. Härterich, I. Krummenacher, M. C. Holthausen, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2019**, 10, 5095–5103.
- [331] C. Prankevicius, C. Herok, F. Fantuzzi, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 12893–12897; *Angew. Chem.* **2019**, 131, 13025–13029.
- [332] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2008**, 64, 112–122.
- [333] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2015**, 71, 3–8.
- [334] H. Nöth, H. Schick, W. Meister, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 1, 401–410.
- [335] R. Hunold, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **1988**.
- [336] P. Zark, A. Schäfer, A. Mitra, D. Haase, W. Saak, R. West, T. Müller, *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 398–408.
- [337] A. R. Petrov, T. Bannenberg, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 10503–10512.
- [338] N. Arnold, *Diplomarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2012**.
- [339] T. Yoshida, S. Otsuka, *Inorg. Synth.* **1979**, 19, 110–111.
- [340] T. Yoshida, S. Otsuka, D. G. Jones, J. L. Spencer, P. Binger, A. Brinkmann, P. Wedemann, *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 113–126.
- [341] T. Schaub, U. Radius, *Inorg. Synth.* **2010**, 35, 78–91.



## DANKSAGUNG

Zuerst gebührt mein Dank meinem Doktorvater Prof. Dr. Holger Braunschweig, für die Möglichkeit die vorliegende Arbeit in seinem Arbeitskreis anfertigen zu dürfen. Holger, danke für die tolle Arbeitsatmosphäre die du uns bereitest, sowie für das stetige Vertrauen in meine Arbeit und die wissenschaftlichen Freiheiten die du mir gewährt hast. Ich danke dir für dein stets offenes Ohr und deine menschliche Art – und auch für die Schafkopfrunden.

Ein großes Dankeschön auch an Birgit Zepke für die Unterstützung in bürokratischen Angelegenheiten.

Ein großer Dank geht ebenfalls an meine alten und neuen Laborkollegen aus den Laboren 207 und 02.001 für die tolle Arbeitsatmosphäre und die gute Zeit. Besonders danke ich Alex M. und Tobi, ihr wart eine große Hilfe!

Die aus dieser Arbeit entstandenen Publikationen wären ohne die schlaun Köpfe von Dr. Rian Dewhurst, Dr. Merle Arrowsmith, Dr. Guillaume Bélanger-Chabot, Dr. Marc-André Légaré, Dr. Rixin Sunewang Wang und Dr. Jonas Müssig nicht möglich gewesen, danke euch dafür vielmals! Danke Ivo, für die CV-Messungen. Dr. Rüdiger Bertermann, Marie-Luise Schäfer und Laura Wolz möchte ich für die vielen NMR-spektroskopischen Messungen danken. Sabine Timmroth und Liselotte Michels danke ich für die CHN-Analysen, Christoph Mahler gilt ein großes Dankeschön für die vielen HRMS-Messungen! Danke auch an Cornelia Walter, Alfred Schertzer und Gertrud Wunderling die diesen Laden am Laufen halten. Danke an meine Kooperationspartner in Rechenfragen aus Guanajuato (Dr. Oscar Jiménez-Halla), Sussex (Dr. James Mattock, Dr. Alfredo Vargas), Hong Kong (Xueying Guo, Zhenyang Lin) und Würzburg (Dr. Felipe Fantuzzi, Benedikt Ritschel, Jacqueline Ramler), sowie an Prof. Dr. Todd Marder.

Krzys, vielen Dank für alles was du für uns in Fragen X-ray und IT tust! Danke für die vielen Hilfen und deine ganze Zeit die du da unten im Keller verbringst. An dieser Stelle gebührt ein großes Dankeschön auch dir Anna, für die vielen Messungen an der Synergy und deine Hilfsbereitschaft beim Lösen von Kristallstrukturen.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinen Praktikanten Annalena Gärtner und Maximilian Dietz für deren fleißige Mitarbeit.

Ein großer Dank geht auch an Kai Hammond und Marcel Müller für die stets helfende Hand. Danke für die Versorgung mit Chemikalien und das stets offene Ohr bei präparativen Fragestellungen.

Weiter bedanke ich mich bei Antonius Eichhorn und Lena Winner, die essentiell zu meiner Ausbildung beigetragen und mir zum Glück den Weg in die AC geebnet haben. Danke auch an alle damaligen Mitarbeiter aus dem ehemaligen 3. Stock, die mit unvergesslichen Abenden im Kaffeeraum die AC zu dem gemacht haben was sie ist. Danke an dieser Stelle auch an Jonas und Jens für die große Unterstützung vor allem zu Beginn meiner Zeit im 2. Stock.

Juli, Alex H., Rian, Thomas und vor allem dir, Valerie, danke ich für das gewissenhafte Korrigieren dieser Arbeit. Danke für eure viele Zeit und Mühe.

Ein großes Dankeschön geht an alle Mitarbeiter der Arbeitskreise Braunschweig und Lichtenberg für die wunderbare Zeit und die ideale Arbeitsatmosphäre. Danke für die schönen Weihnachtsfeiern, Sommerfeste, Grillgelegenheiten, Feierabendbierchen und nicht zuletzt für den Sieg im ChemCup! An dieser Stelle sei auch ein Dank an alle weiteren Arbeitskreise des Instituts ausgesprochen für die freundliche Atmosphäre, Hilfsbereitschaft, Kooperationen und die gute Zeit!

Tobi (danke für die Love-Box, Keule!), Anna, Juli, Saale, Felix, Taddl, Katha, Jacky, Eike, Max R., Laura, Matze, Uwe, Alex und Valerie danke ich für das überragende Rahmenprogramm außerhalb der Uni. Die vielen Stunden auf Balkonen, in Küchen, beim Kartenspielen, in Biergärten, Bars, hinter der alten AC oder auch beim Stickstoff/im Naturschutzgebiet möchte ich nicht missen. Ihr seid die Besten!

Ein besonderer Dank geht auch an meine Kommilitonen: Matze, Laura, Uwe, Alex, Mosi, Johanna, Moritz und Patrick, ohne euch wäre ich nie so weit gekommen! Uwe und Alex danke ich zusätzlich für die Zeit während Masterarbeit und Promotion, für das stets offene Ohr in wissenschaftlichen Fragestellungen aber auch privaten Angelegenheiten. Matze, danke für deine Freundschaft!

Zu guter Letzt möchte ich meiner Familie danken. Lisa und Jannis, ihr seid die besten Geschwister die man sich wünschen kann. Mama und Papa, danke für eure andauernde Unterstützung in allen Lebenslagen, ohne euch wäre das Studium und die Promotion nicht möglich gewesen. Danke, dass ihr immer für mich da seid. Valerie, ich hoffe du weißt wie dankbar ich dir bin. Du bist in allen Belangen eine enorme Stütze und gibst mir stets den nötigen Halt. Von Herzen, danke für alles.