

JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT

WÜRZBURG

LEWISBASENSTABILISIERTE
BOR-BOR-MEHRFACHBINDUNGSSYSTEME

—

DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄTSSTUDIEN

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

vorgelegt von

Tobias Walter Brückner

aus Lendershausen

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: _____

Meiner Omi

Meiner Familie

Danksagung

Natürlich geht mein Dank in erster Linie an meinen Doktorvater Dr. Prof. Holger Braunschweig. Danke Holger für das Vertrauen, die Möglichkeiten und vor allem die freie Hand, die du mir während diesen hervorragenden drei Jahren gegeben hast.

Als nächstes natürlich Birgit Zepke, ohne dich wüsste ich in den meisten organisatorischen Fragen vermutlich nicht wo vorne und hinten ist. Im gleichen Zuge dem Rest der organisatorischen Abteilung Cornelia Walter und Sabine Timmroth.

Zudem natürlich auch die Abteilung der NMR-, Masse- und CHN-Analyse. Dr. Rüdiger Bertermann, Marie-Luise Schäfer und Laura Wolz für das Messen der NMR-Spektren am 500 MHz-Gerät. Christoph Mahler für die Aufnahme der HRMS-Spektren und Sabine Timmroth sowie Liselotte Michels für die Elementaranalysen.

Alles was so über die letzten Jahre passiert ist und vor allem funktioniert hat, verdanke ich in einem großem Maße Kai Hammod und Marcel Müller! Dafür, dass der endlose Strom an NHCs niemals nachgelassen hat, auch wenn die Dinge des öfteren nicht so sinnvoll waren :)

Experimentelle Ergebnisse müssen natürlich auch theoretisch fundiert werden. So geht mein Dank zum einen an Merlin Heß. Junge, was du alles gerechnet hast ist echt der Wahnsinn, und es hat immer super gepasst :) Zudem natürlich auch an Benny Ritschel und Andy Stoy! Und zu guter letzt natürlich Dr. Felipe Fantuzzi! Man, you made my life easier!

Zudem Dr. Merle Arrowsmith, Dr. Ivo Krummenacher, Dr. Rian Dewhurst für das Korrigieren und Publizieren! In diesem Zuge weiß ich nicht was über Dr. Thomas EDWARD Stennett sagen soll! Danke Tom für deine Ideen, Diskussionen, Tipps in allen möglichen Bereichen und vor allem Publikationen! Ich wusste genau warum ich dich im Labor haben wollte :)

Wenn wir vom Labor reden, dann auch wieder an Malle Heß, Dr. Lena Winner und Fabian Schorr, Lab 215 war schon einfach das Beste! Und dann auch das neue Labor! War schon cool! Also danke an die zwei oben genannten Jungs aus dem alten Labor und Anna-Lena Gärtner, Michl Dömling, Uwe Schmidt. Und dann gibts ja noch unseren Domi Prieschl. Die „LOVE-BOX“ war schon der Hammer! Komplette Produktivität, oder wie man drei Bier um 2 Uhr nachmittag auch nennen mag, konzentriert auf zwei Quadratmetern.

Neben den oben genannten Merle, Ivo, Tom und Rian muss ich meinen, von tiefsten Herzen kommenden Dank an Dr. Valerie Paprocki, Dr. Juila Schuster und Dr. Alexander Hermann für das Korrigieren dieser Arbeit!

Und auch in Sachen Kristallzeugs möchte ich mich bei Dr. Krzysztof Radacki, Anna Rempel, Dr. Merle Arrowsmith, Dr. Valerie Paprocki, Dr Julian Böhnke und Thorsten Thiess bedanken. Zum einen für das Sammeln der Daten und Hilfe beim Lösen wilder Fehlorderungen. In diesem Zuge auch an Prof. Dr. Maik Finze, dass ich die Synergy benutzen durfte.

Auch Prof. Dr. Udo Radius und seiner Gruppe möchte ich meinen Dank aussprechen, für das bereitwillige Bereitstellen der Phosphinidenaddukte.

Zudem der Gruppe um Prof. Dr. Oscar Jimenez-Halla für quantenchemische Rechnungen.

Viele Ideen entstehen natürlich nicht von alleine. Somit muss ich wieder mal Leute doppelt nennen. Durch hohe Diskussionsbereitschaft zeichnen sich hier Domi Prieschl, Anna Rempel, Uwe Schmidt, Benny Ritschel, Marcel Härterich, Andy Stoy und vor allem der allwissende Felix Lindl aus!

In diesem Sinne ebenso an die Leute ausm Studium, vor allem Anna Hanft und Julian Fink.

So, falls ich jemanden vergessen hab, dann tuts mir Leid! Sagt einfach bescheid, ich geb n Bier aus!

Aber natürlich hab ich meine Mama und meinen Papa nich vergessen. ich weiß, diese Worte habt ihr von mir seit 10 Jahren nich mehr gehört, aber danke, dass ihr mir das alles ermöglicht hab! Ich wüsste nicht, wo ich ohne euch heute wäre! Ich weiß genau, niemand hats geglaubt, aber ich habs der OMI versprochen und hier isse!

So Taddl, nun bekommst du auch dein Fett weg :) Danke für die Unterstützung und vor allem für meine fünf Minuten Chemie am Tag bevor ich zur Ruhe gebeten wurde. Während dessen hatte ich immer die besten Ideen.

Und zu guter letzt. egal ob, und wen ich vergessen habe. ihr kennt mich alle! Ich hoffe ich war immer nett zu euch und wenn ihr was zu beanstanden habt, dann kommt vorbei, ich erklär's euch! In diesem Sinne, viel Spaß mit der nachfolgenden Arbeit!

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experimente wurden in der Zeit von Mai 2017 Juli 2020 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Holger Braunschweig durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

„Single and double activation of acetone by isolobal B–N and B–B triple bonds“

J. Boehnke, T. Brueckner, A. Hermann, O. F. Gonzalez-Belman, M. Arrowsmith, J. O. C. Jimenez-Halla, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 5354.

„Synthesis of fused B,N-heterocycles by alkyne cleavage , NHC ring-expansion and C–H activation at a diboryne“

T. Brueckner, M. Arrowsmith, M. Hess, K. Hammond, M. Mueller, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 6700.

„Mild synthesis of diboryldiborenes by diboration of B–B triple bonds“

T. Brueckner, R. D. Dewhurst, T. Dellermann, M. Mueller, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 7375.

„Single and double hydroboration of B–B triple bonds and convergent routes to a cationic tetraborane“

T. Brueckner, T. E. Stennett, M. Hess, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 14898.

„Hydrophosphination of boron-boron multiple bonds“

T. E. Stennett, A. Jayaraman, T. Brueckner, L. Schneider, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 1335.

Abkürzungsverzeichnis

2e-2c	2-Elektronen-2-Zentren
2e-3c	2-Elektronen-3-Zentren
9-BBN	9-Borabicyclo[3.3.1]nonan
Å	Angström
An	Anthracenyl
BAr ^F	Tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borat
BICAAC	2-(2,6-Diisopropylphenyl)-1,4,5-trimethyl-2-azabicyclo[2.2.2]oct-3-yliden
br.	breit
CAAC ^{Me}	1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethyl-2-pyrrolidinylden
Car	Carbazolyl
cat	Cathecolato
Cp	Cyclopentadienyl
C _q	quartäres Kohlenstoffatom
Cy	Cyclohexyl
δ	chemische Verschiebung
d	Dublett
Dep	2,6-Diethylphenyl
Dip	2,6-Diisopropylphenyl
dmpe	1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan
dmsO	<i>N,N</i> -Dimethylsulfoxid
dppm	1,2-Bis(diphenylphosphino)methan
Dur	Duryl

ESR	Elektronenspinresonanz
Fc	Ferrocenyl
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarot
Fur	Furanyl
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
HMQC	<i>Heteronuclear Multiple Quantum Correlation</i>
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (<i>highest occupied molecule orbital</i>)
HRMS	Hochauflösende Massenspektroskopie (<i>High resolution mass spectroscopy</i>)
HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Correlation</i>
Hz	Hertz
IDep	1,3-Bis(2,6-diethylphenyl)imidazol-2-yliden
IDip	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden
IDip ⁱ Pr	1-(2,6-diisopropylphenyl)-3-isopropyl-imidazol-2-yliden
Ind	Indolyl
IMe	1,3-Dimethylimidazol-2-yliden
IMes	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden
ⁱ Pr	<i>Isopropyl</i>
ⁱ Pr ₂ bimy	1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)benzimidazol-2-yliden
^t Bu	1,3- <i>tert</i> -Butylimidazol-2-yliden
<i>J</i>	Kopplungskonstante
LIFDI	<i>Liquid Injection Field Desorption Ionisation</i>
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (<i>lowest unoccupied molecule orbitale</i>)
MAS	<i>Magic-Angle-Spinning</i>
Me	Methyl
Mes	Mesityl

MO	Molekülorbital
n. a. i.	nicht analysenrein isoliert
n. d.	nicht detektiert
NHC	<i>N</i> -Heterocyclisches Carben
NMR	Kernspinresonanz (<i>nuclear magnetic resonance</i>)
NPA	natürliche Besetzungsanalyse (<i>natural population analysis</i>)
Np	Neopentyl
Ph	Phenyl
pin	Pinacolato
ppm	<i>parts per million</i>
Py	Pyrrolyl
q	Quartett
ROESY	<i>Rotating frame Overhauser Enhancement Spectroscopy</i>
s	Singulett
Scat	Thiocathecholato
Seg	Thioethylenglykolato
SIDep	1,3-Bis(2,6-diethylphenyl)imidazolin-2-yliden
SIDepMes	1-(2,6-diethylphenyl)-3-(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-yliden
SIDip	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolin-2-yliden
SIDipMes	1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3-(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-yliden
SIDipTol	1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3-(2-methylphenyl)imidazolin-2-yliden
SOMO	einfach besetztes Molekülorbital (<i>single occupied molecule orbital</i>)
t	Triplett
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
TDep	2,4-Bis(2,6-diethylphenyl)-3-phenyl-1,2,4-Triazol-5-yliden

TDip	2,4-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-3-phenyl-1,2,4-Triazol-5-yliden
TDX	2-(2,6-Diisopropylphenyl)-4(2,6-dimethylphenyl)-3-phenyl-1,2,4-Triazol-5-yliden
Thi	Thiophenyl
THF	Tetrahydrofuran
TMP	2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl
TMX	2-(2,4,6-Trimethylphenyl)-4(2,6-dimethylphenyl)-3-phenyl-1,2,4-Triazol-5-yliden
TMS	Trimethylsilyl
Tol	<i>ortho</i> -Tolyl
Trip	2,4,6-Triisopropylphenyl
UV	Ultraviolett
Vis	sichtbarer Bereich des Lichts
WBI	Wiberg Bindungsindex (<i>Wiberg bond indices</i>)
xs.	Überschuss

Inhaltsverzeichnis

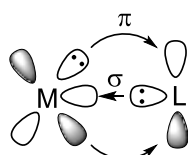
I	Einleitung	1
1	<i>N</i> -Heterocyclische Carbene	1
2	Neutrale und anionische Diboranverbindungen.....	7
3	Basenfreie, neutrale, niedervalente, homodinukleare Mehrfachbindungssysteme....	10
4	Neutrale, basenstabilisierte, homodinukleare Mehrfachbindungssysteme.....	12
5	Molekülorbitaltheoretische Betrachtung und Reaktivität von Diborinen.....	17
II	Ergebnisse und Diskussion.....	19
1	Synthese neuer Carbene, B ₂ Br ₄ -Addukte und deren Reduktion.....	19
1.1	Darstellung eines zweifach NHC-stabilisierten Borylborylen	19
1.2	Darstellung eines Diboracumulens.....	25
1.3	Darstellung von 1,2,4-Triazol-5-ylidenstabilisierten Diborinen	28
2	Reaktivität von Diborinen.....	37
2.1	Reaktivität gegenüber Aceton	37
2.2	Reaktivität gegenüber Alkinen.....	42
2.3	Reaktivität gegenüber chalcogensubstituierten Diboranen(4)	54
2.4	Reaktivität gegenüber Monohydroboranen	63
2.5	Reaktivität gegenüber Dihydroboranen.....	82
2.6	Reaktivität gegenüber Phosphorverbindungen.....	89
2.7	Reaktivität gegenüber Amininen.....	111
2.8	Reaktivität gegenüber Silanen.....	126
2.9	Reaktivität gegenüber Heteroaromaten	135
2.10	Reaktivität gegenüber Carbenen.....	148

III	Zusammenfassung	159
IV	Summary	171
V	Experimenteller Teil	183
1	Allgemeine Arbeitsmethoden.....	183
2	Analytische Methoden.....	183
3	Ausgangsverbindungen.....	185
4	Darstellung und Charakterisierung.....	186
4.1	Synthese neuer Carbene, B ₂ Br ₄ -Addukte und Reduktion.....	186
4.2	Reaktivität von Diborinen.....	191
VI	Anhang.....	237
1	Substanzverzeichnis.....	237
2	Daten zur Kristallstrukturanalyse.....	241
VII	Literaturverzeichnis.....	263

I Einleitung

1 N-Heterocyclische Carbene

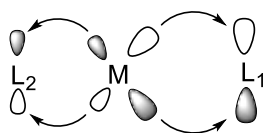
Neben Brønsted-Säuren und -Basen, welche sich durch die Fähigkeit Protonen abzugeben bzw. aufzunehmen auszeichnen, kann eine Einteilung nahezu aller anderen Verbindungen nach *Gilbert Newton Lewis* erfolgen. Das Lewis-Säure-Base-Konzept basiert darauf, ob ein Molekül Elektronenpaare akzeptieren oder donieren kann. So stellen beispielsweise Borane, als Vertreter der Gruppe 13 Lewis Säuren dar, da durch das freie p_z -Orbital Elektronen aufgenommen werden können. Verbindungen der Gruppe 15 hingegen, bieten gute Beispiele für Lewis-Basen, welche durch das freie Elektronenpaar die Möglichkeit der Elektronendonation aufweisen. Die Kombination einer Lewis Säure und -base ergibt ein Lewis-Säure-Base-Paar, wie beispielsweise Amminboran ($\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BH}_3$), welche als Addukte bezeichnet werden. Die Möglichkeit der Adduktbildung wurde schon früh ein wichtiger Bestandteil der Chemie. So wurden diverse Lewis-Basen, wie Derivate des Ammoniaks, Heteroaromaten und Phosphane zur Stabilisierung oder Isolierung hochreaktiver, flüchtiger Borverbindungen,^[1-6] sowie als Liganden in der Übergangsmetallchemie genutzt.^[7-9] Die genaue Betrachtung vieler Lewis-Basen zeigt jedoch die Besonderheit dieser Verbindungsklasse. Neben der Donorfähigkeit besitzen diese auch Akzeptorvermögen, was bisher nur Lewis-Säuren zugeschrieben wurde. Diese Aspekte können auch bei Alkenen und Alkinen gefunden werden, für welche das Dewar-Chatt-Duncanson-Modell (DCD) aufgestellt wurde.^[10-12] Untersuchungen an Übergangsmetallkomplexen zeigten, dass diese Theorie auf nahezu alle Komplexverbindungen angewendet werden kann (*Schema 1*). Als Grundlage dieser Theorie dienen meist die d -Orbitale des zentralen Metallatoms (M) und s - bzw. p -Orbitale der Liganden (L), welche auf Grund übereinstimmender Symmetrie und vergleichbarer energetischer Lage in Wechselwirkung treten können.



Schema 1: Schematische Darstellung des DCD-Modells.

So erfolgt die σ -Hinbindung aus dem HOMO des Liganden in ein passendes σ -symmetrisches unbesetztes Orbital des Zentralatoms bei gleichzeitiger π -Rückbindung ausgehend von einem besetzten d-Orbital des Metalls in das LUMO des Liganden, woraus theoretisch eine M–L-Doppelbindung entsteht. Während das HOMO bzw. LUMO des Zentralatoms in den meisten Fällen den d-Orbitalen der Metallatome entspricht, können für verschiedene Liganden, wie H_2 , Alkene, Alkine, CO, und Phosphane diverse Molekülorbitale beteiligt sein. Wohingegen die π -Rückbindung im Falle von beispielsweise CO durch ein π^* -Orbital aufgenommen wird, erfolgt die Rückbindung bei Phosphanen in ein σ^* -Orbital der P–R-Bindung. Da ein Übergangsmetallkomplex jedoch meist aus einem Zentralatom, aber mehreren Liganden aufgebaut ist, herrscht eine Konkurrenzsituation der Liganden um die freien Orbitale (σ -Hinbindung) bzw. um die Elektronen (π -Rückbindung) des Metalls. Anders als homoleptische Komplexe weisen Liganden heteroleptischer Komplexe unterschiedliche elektronische Eigenschaften, und somit unterschiedlich starke Bindungen zum Zentralatom auf. Die M–L-Bindung besteht, nach dem DCD-Modell, immer aus σ -Hin- und π -Rückbindung. Diese Wechselwirkungen liefern, je nach Ligand, einen unterschiedlich hohen Beitrag zur M–L-Bindungsstärke. Die Betrachtung der spektrochemischen Reihe liefert Auskunft darüber, wie stark der Ligand eine Bindung zum Zentralatom anhand von σ -Donation bzw. π -Akzeptanz ausbilden kann.

Liegt nun ein heteroleptischer Komplex vor, sind folglich alle Liganden unterschiedlich stark an das Metall gebunden. Auf Grund der Geometrie von Übergangsmetallkomplexen, welche nie willkürlich entsteht, sondern sich aus der räumlichen Ausrichtung und energetischen Lage der d-Orbitale ergibt, müssen Liganden für lineare, quadratisch-planare und oktaedrische Komplexe in *trans*-Stellung gebunden sein. Die oben beschriebene Konkurrenzsituation der Liganden führt aus thermodynamischer Sicht zum sog. *trans*-Einfluss. *Schema 2* zeigt eine vereinfachte, rein auf π -Anteile beschränkte Wechselwirkung zwischen einem Zentralatom (M) und zwei unterschiedlich starken π -Akzeptoren ($L_1 > L_2$).



Schema 2: Schematische Darstellung des *trans*-Einflusses.

Stellt L_1 gegenüber L_2 einen besseren π -Akzeptor dar, so werden die Elektronen des Zentralatoms in höherem Maße auf L_1 abgegeben. Somit ist die M– L_1 - im Vergleich zur

M–L₂-Bindung gestärkt.

Da schon früh eine Vielzahl an Metallkomplexen bekannt war, musste eine Klassifizierung der verschiedenen Liganden ermittelt werden. Als nahezu ideale Sonde wurde hierfür Kohlenmonoxid als Ligand in Komplexen gewählt, da die π -Rückbindung starken Einfluss auf verschiedenste Parameter dieses Moleküls ausübt. Zum einen kann anhand Röntgendiffraktometrie der M–C-Abstand ermittelt werden, welcher geringer wird, je mehr π -Rückbindung erfolgt. Des Weiteren kann auf gleichem Weg der C–O-Abstand bestimmt werden, welcher bei erhöhter Rückbindung aufgeweitet wird. Diese beiden Parameter werden allerdings nur gering beeinflusst und geben zudem nur die Situation im Festkörper wieder. Als sensitivstes Maß stellte sich die, über Infrarot-Spektroskopie messbare, symmetrische A₁-C–O-Streckschwingung heraus. Diese wird, gemessen an freiem CO (2143 cm⁻¹), in klassischen Komplexen bei erhöhter π -Rückbindung, zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Die Anfänge dieser Untersuchungen begannen mit der Umsetzung von [Ni(CO)₄] mit tertiären Phosphanen zu [Ni(PR₃)(CO)₃] durch *Chadwick Tolman* in den 1970er Jahren.^[13-16] Anhand des *Tolman electronic parameter* (TEP) sollte ursprünglich die σ -Donorstärke der Phosphanliganden beschrieben werden, jedoch kann der synergistische Effekt der σ -Hin- und π -Rückbindung nicht unterdrückt werden. Auf Grund der tetraedrischen Geometrie von NiL₄-Komplexen kommt der *trans*-Effekt hier jedoch nicht zum Tragen. Zudem weisen diese Verbindungen durch Nickel und die CO-Liganden hohe Toxizität auf und zeigen bei Einsatz sterisch anspruchsvoller Phosphane geringe Stabilität. So wurden in den folgenden Jahren diverse lineare, quadratisch-planare und oktaedrische Komplexe genutzt, um die Befunde zu bestätigen und zu verbessern.^[17-22] Da vor allem auf dem Gebiet der Phosphane ein großes Interesse bestand, wurde zudem eine Differenzierung anhand deren sterischen Anspruchs, dem sog. *Tolman cone angle* aufgestellt.^[16]

Die oben beschriebenen Liganden, wie CO, Phosphane, Alkene, Alkine und weitere Substanzklassen sorgten für eine große Varianz an dargestellten Komplexverbindungen. Da zur Stabilisierung reaktiver Moleküle ein teilweise sehr spezielles Zusammenspiel aus elektronischen Eigenschaften und sterischer Abschirmung nötig ist, ergeben sich für die vorgestellten Liganden negative Aspekte. So stellt CO zwar einen starken π -Akzeptor dar, liefert jedoch nahezu keine sterische Abschirmung. Phosphane hingegen können durch Wahl der Substituenten beliebig in ihrem sterischen Anspruch variiert werden, besitzen aber kaum π -Akzeptorvermögen. Abhilfe hiervon liefern Carbenliganden. Nach der Darstellung der ersten, isolierbaren *N*-heterocyclischen Carbene (NHC) durch *Arduengo et al.* 1991^[23] ergaben sich

neue synthetische Möglichkeiten in vielen Bereichen der Chemie. Daraufhin begann die Variation von Carbenliganden in Bezug auf sterischen Anspruch und elektronische Eigenschaften. Die Klassifizierung dieser Verbindungsklasse kann analog der Einteilung von Phosphanen erfolgen. Zudem wurden die schwingungsspektroskopischen Untersuchung für Carbenliganden vor allem an $[(\text{NHC})\text{M}(\text{CO})_2\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) sowie $[(\text{NHC})\text{Au}(\text{CO})]^{0/+}$ durchgeführt.^[24-26] Weiterhin können NMR-spektroskopische Methoden herangezogen werden. So liefern die ^{31}P -NMR- von NHC-Phosphiniden-, sowie die ^{77}Se -NMR-Signale von NHC-Selen-Addukten qualitative Aussagen über das π -Akzeptorvermögen der Carbene.^[27-29] Des Weiteren verhilft die $^1J_{\text{PtC}}$ -Kopplungskonstante in $[(\text{L})\text{PtCl}_2(\text{dmsO})]$ -Komplexen zur Einteilung der eingesetzten Carbenliganden. Eine neuere Methode, der sog. *Huynh Electronic Parameter* (HEP), legt eine Konkurrenz zwischen *trans*-ständigen Carbenliganden in einem quadratisch-planaren Palladiumkomplex $[(^i\text{Pr}_2\text{-bimy})\text{PdBr}_2(\text{NHC})]$ zu Grunde.^[30] Hierbei können Aussagen über das Donorvermögen der zu untersuchenden Carbenliganden hinsichtlich der Verschiebung des ^{13}C -NMR-Signals des $^i\text{Pr}_2\text{-bimy}$ -Liganden getroffen werden. Neben der Unterscheidung der Carbenliganden anhand ihrer elektronischen Eigenschaften, können diese analog zu Phosphanen, nach ihrem sterischen Anspruch, dem sog. *buried Volume* klassifiziert werden.^[31-32]

Die Untersuchungen, anhand der oben genannten Methoden, lieferte eine hohe Varianz allein innerhalb der Verbindungsklasse. Die Variation des Grundkörpers um das Carbenkohlenstoffatom führt zu erheblich veränderten elektronischen Eigenschaften.^[27-30, 33-34] *Abbildung 1* zeigt einen qualitativen Vergleich der entscheidenden Grenzorbitale eines ungesättigten (links) und eines gesättigten NHCs (Mitte), sowie eines cyclischen Amino(alkyl)carbena (CAAC, rechts).

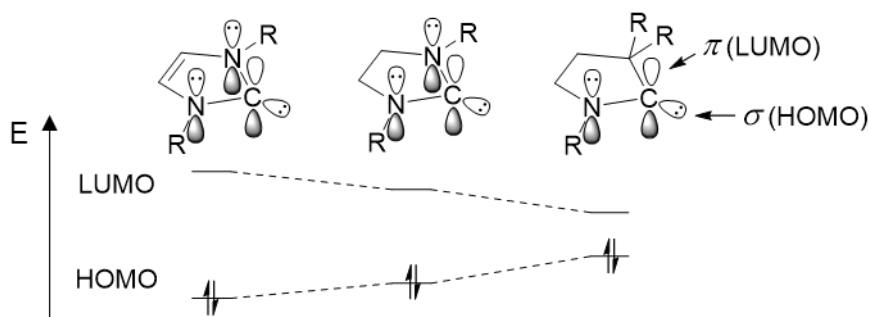


Abbildung 1: Ausgewählte hypothetische Singulett-Carbene, geordnet nach steigendem π -Akzeptorvermögen; ungesättigter NHC (links), gesättigter NHC (mitte), CAAC (rechts).

Wie *Abbildung 1* zu entnehmen ist, führt die Absättigung des Rückgrates bei cyclischen Vertretern zu gesteigertem π -Akzeptorvermögen. Des Weiteren erweist sich die Anzahl der Stickstoffatome im zentralen Ring als ausschlaggebend. Trotz der bisher großen Anzahl dargestellter Carbenliganden zeigt ein Blick in die Literatur, dass vor allem ungesättigte (Imidazolylidene) und gesättigte NHCs (Imidazolinylidene), sowie cyclische Amino(alkyl)carbene (CAAC, Pyrrolidinylidene) die Liganden der Wahl sind.^[30, 35] Die Verringerung des HOMO-LUMO-Abstandes bei Sättigung des Rückgrates resultiert aus der verringerten Delokalisierung des π -Systems. Dies führt zu verstärkter π -Donation der Stickstoffatome (+M-Effekt) in das freie p_z -Orbital des Carbenkohlenstoffatoms, wodurch das LUMO energetisch abgesenkt wird. Die Anhebung des HOMO wird durch die schwächer elektronenziehenden Eigenschaften der Stickstoffatome (-I-Effekt) bewirkt. Die weitere Verringerung des HOMO-LUMO-Abstandes von gesättigten NHC im Vergleich zu CAAC^{Me} resultiert aus der Substitution eines Stickstoffatoms durch ein quartäres Kohlenstoffatom. Somit liegt nun nur noch ein -I-Effekt vor. Zudem besitzt das carbenkohlenstoffgebundene Kohlenstoffatom einen +I-Effekt, wodurch das HOMO weiter angehoben wird. Aus diesen Aspekten resultiert auch die energetische Absenkung des antibindenden LUMO, wodurch das π -Akzeptorvermögen erhöht wird.^[36-40] Die in *Abbildung 1* aufgeführten Carbene weisen einen Singulett-Grundzustand und ein sp^2 -hybridisiertes Carbenkohlenstoffatom auf.

Die vorteilhaften Eigenschaften von Carbenen gegenüber anderen Lewis-Basen, wie beispielsweise Phosphanen, ließen die Darstellung und Charakterisierung einer ganzen Reihe von neuen Komplexverbindungen und niedervalenten Verbindungen der Haupt- und Nebengruppenelemente zu. Eines der bekanntesten Beispiele für den Austausch eines Phosphans durch ein *N*-heterocyclisches Carben und die daraus folgenden optimierten Eigenschaften sind die von *Robert H. Grubbs* dargestellten Olefin-Metathese-Katalysatoren.^[41-43] Die Ligandensubstitution führte hier zu einer enormen Steigerung der Katalysefähigkeit und Stabilität des Komplexes. Im Bereich der Hauptgruppenelementchemie konnten durch Wahl geeigneter Substituenten und Carbenliganden höchst reaktive mononukleare borhaltige Verbindungen, sowie Atome, vor allem der Gruppe 14 in der Oxidationsstufe 0, die zu hypothetischen B^I-NHC-Fragmenten isoelektronisch sind, isoliert werden. So gelang beispielsweise der Arbeitsgruppe um *Braunschweig* 2016 die Darstellung der ersten Be⁰-Spezies und 2010 die Isolierung eines Borolyanions (*Abbildung 2*, oben).^[44-45] *Gabbai et al.* konnten 2009 ein Bismesitylborenium-Kation, sowie das entsprechende persistente, neutrale borzentrierte Radikal mit dem gleichen Substitutionsmuster darstellen (*Abbildung 2*, oben).^[46]

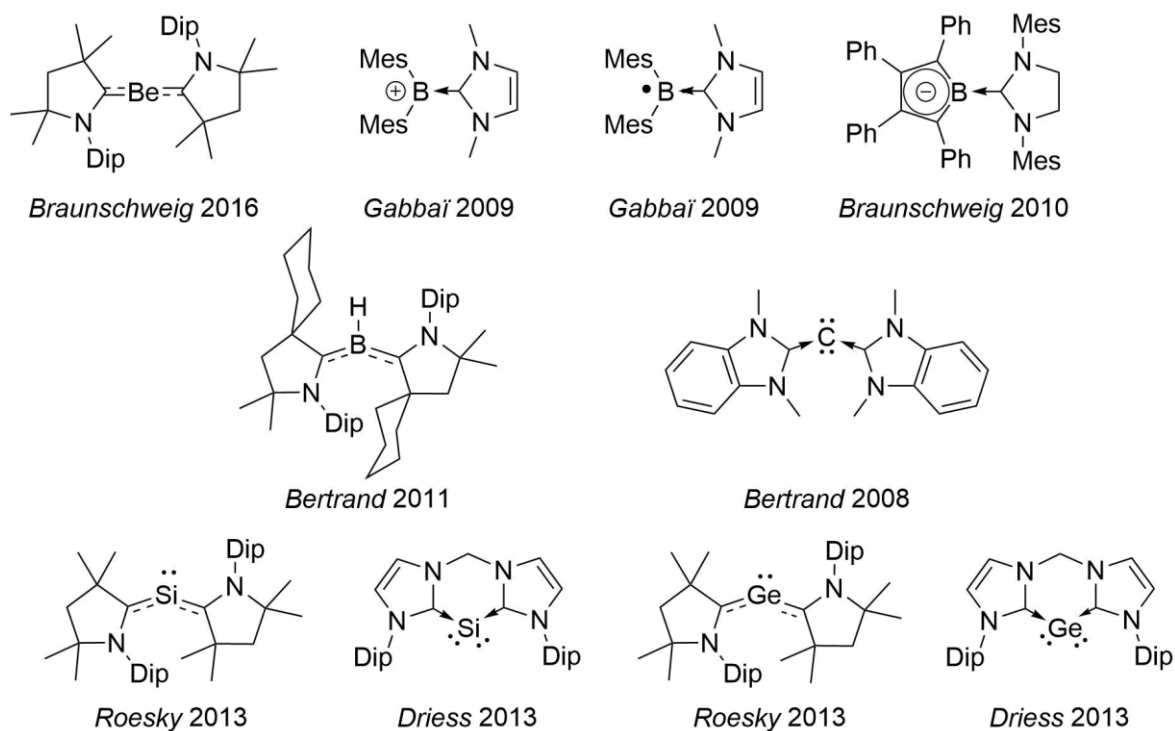


Abbildung 2: Ausgewählte NHC und CAAC stabilisierte niedervalente Hauptgruppenverbindungen.

Durch doppelte CAAC-Stabilisierung gelang 2011 die Isolierung des ersten Borylens durch *Bertrand*.^[47] Des Weiteren konnte 2008 ein Carbodicarben mit einem C⁰-Atom realisiert werden (*Abbildung 2, Mitte*).^[48] Im Jahr 2013 konnten mehrere Gruppen über die Darstellung von doppelt carbenstabilisierten Si⁰-, sowie Ge⁰-Atomen berichten (*Abbildung 2, unten*).^[49-52]

2 Neutrale und anionische Diboranverbindungen

Auf Grund des Elektronenmangels der Boran-Stammverbindung BH_3 dimerisiert diese zu dem stabileren Diboran(6). Hierbei kommt es zur Ausbildung von 2e-3c-Bindungen anhand verbrückender Wasserstoffatome und zu sp^3 -Hybridisierung der Boratome.^[9] Dementgegen kommt bei BX_3 (X = Halogen) der +M-Effekt der Substituenten zu Tragen, wodurch diese als Monomere, unter Erhalt der sp^2 -Hybridisierung der Boratome, vorliegen. Durch Reduktion von BCl_3 an einer Zn-Anode durch *Stock* konnte B_2Cl_4 1925 als erste elektronenpräzise B_2 -Einheit dargestellt werden.^[53] Die Gruppen um *Schlesinger*, *Nöth* und *Haubold* konnten nachfolgend die weiteren halogenhomologen Diboranverbindungen isolieren und charakterisieren.^[54-56] Während die niederen Homologen als sp^2 -hybridisierte Monomere vorliegen, stabilisiert sich B_2I_4 weiter anhand von Oligomerisierung im Festkörper.^[57] Die aufgeführten Verbindungen weisen kaum Stabilität gegenüber Wasser und Sauerstoff auf, des weiteren ist in manchen Fällen eine Temperaturlabilität zu verzeichnen. Die Substitution der Halogenatome durch Amino- oder Alkoxygruppen an Mono- bzw. Diboranen wirkt dieser Instabilität entgegen. Die anfänglichen Untersuchungen der $\text{BCl}_{3-n}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_n$ -Klasse ($n = 0-3$)^[58] führten anhand intensiver Forschung zu luft- und wasserstabilen Diboran(4)-Verbindungen^[59-61], welche als Ausgangsverbindungen für bis heute relevante, großtechnische Anwendungen, wie beispielsweise die *Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung* dienen.^[62] Auch im Bereich der niedervalenten Borchemie dienen Diborane(4) als Startmaterialien diverser Synthesestrategien. Ausgehend von Tetrakis(dimethylamino)diboran(4) und diverser Tetralkoxydiborane(4) konnten unterschiedlichst organylsubstituierte Diborane(4) dargestellt werden.

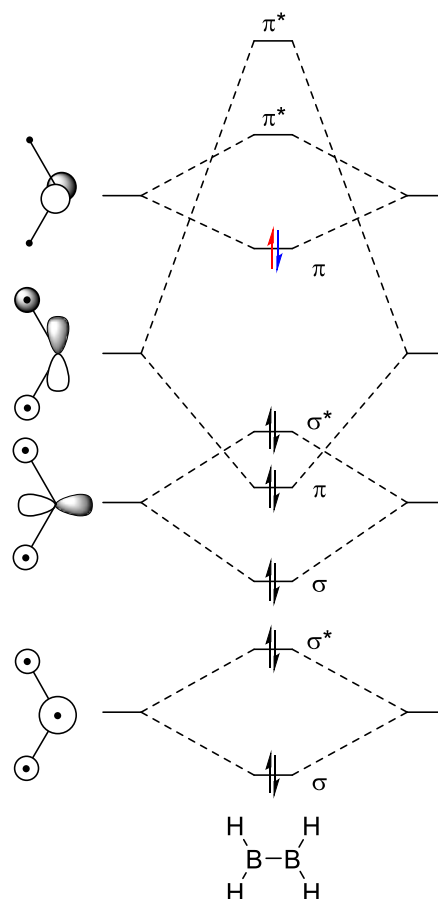


Abbildung 3: MO-Schema des D_{2h} -symmetrischen Diborans(4) B_2H_4 (10 Elektronen, in schwarz gezeichnet), des anionischen Monoradikals (11 Elektronen, Extradielektron in rot gezeichnet), sowie des Dianions (12 Elektronen, Extradielektron in blau gezeichnet). In Anlehnung an Literatur.^[63]

Die auffälligste elektronische Besonderheit von Diboranen(4) mit D_{2h} -Symmetrie ist der bindende Charakter des π -symmetrischen LUMO, wodurch bei Besetzung dieses Orbitals eine Erhöhung der Bindungsordnung erreicht werden kann (*Abbildung 3*). Erste experimentelle Beweise für diese These konnten durch *Berndt et al.* 1981 erbracht werden. Die Reduktion von B_2Np_4 (Np = Neopentyl) lieferte ein NMR-spektroskopisch-inaktives Radikalanion, welches über ESR-Spektroskopie charakterisiert werden konnte (*Abbildung 4*, links).^[64] Die ersten strukturellen Beweise lieferte *Power* 1996 und 1997 anhand der Reduktion von $B_2Mes_2(OMe)_2$ (*Abbildung 4*, Mitte) und B_2Mes_3Ph (*Abbildung 4*, rechts) mit Lithium bzw. KC_8 .^[65-66]

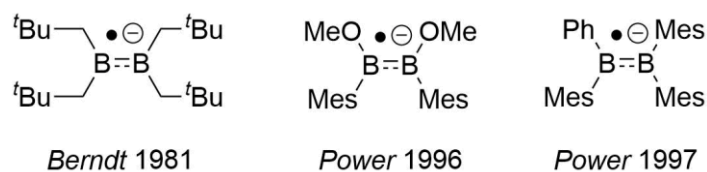


Abbildung 4: Radikalanionen ausgewählter Diborane(4); die Gegenionen wurden nicht abgebildet.

In den erhaltenen Festkörperstrukturen äußert sich die Erhöhung der Bindungsordnung in einer B–B-Bindungslängenkontraktion um ca. 5 pm im Vergleich zu den neutralen Vorstufen. Quantenchemische Untersuchungen an $\text{Li}_2[\text{B}_2\text{H}_4]$ durch *Schleyer et al.* gaben Hinweise auf die Möglichkeit einer Zwei-Elektronenreduktion unter Erhalt eines Diborandianions, welches im Vergleich zu Radikalanionen eine stärker verkürzte B–B-Bindung aufweist.^[67] Die Bestätigung der theoretischen Prognose gelang den Gruppen um *Power* und *Nöth* in den Jahren 1992 (*Abbildung 5*, links und Mitte) bzw. 1999 (*Abbildung 5*, rechts).^[68-70]

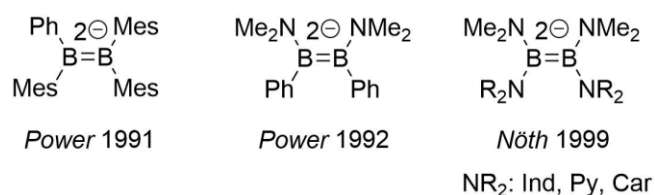


Abbildung 5: Dianionen ausgewählter Diborane(4); die Gegenionen wurden nicht abgebildet.

Wie prognostiziert findet die erwartete B–B-Bindungskontraktion statt. Auffällig ist, dass je nach Substitutionsmuster die Bindungslängen variieren. So weist *Nöths* Tetraaminodiborandianion mit 1.584(4) Å (*Abbildung 5*; rechts) einen kürzeren B–B-Abstand auf als *Powers* Tetraorganyldiboran-Dianion (1.636(11)) Å (*Abbildung 5*; links). Diese Bindungsverkürzungen von Diboranen auf deren mono- bzw. dianionischen Pendants fallen, verglichen zu C–C-Einfach- auf Doppelbindungen, auf Grund der elektrostatischen Abstoßung der negativen Ladungen geringer aus, zeigen jedoch den erwarteten Trend.

3 Basenfreie, neutrale, niedervalente, homodinukleare Mehrfachbindungssysteme

Natürlich vorkommende, homodinukleare Mehrfachbindungssysteme von Hauptgruppenelementen sind auf Distickstoff, Alkine, Alkene und Disauerstoff beschränkt, wobei vorwiegend als Diradikal beschrieben werden muss. Ausgenommen Sauerstoff, zeichnen sich die genannten Verbindungsklassen durch eine hohe Bindungsdissoziationsenergie, sowie thermische Stabilität und kinetische Inertheit aus.^[9] Mit Etablierung der Schlenk-Technik gelang jedoch die Darstellung, Isolierung und Untersuchung basenfreier niedervalenter Verbindungen, vor allem der Gruppe 13 und 14.

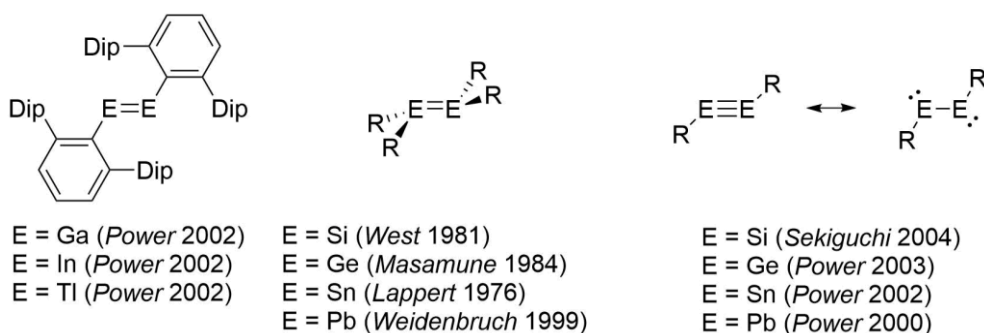
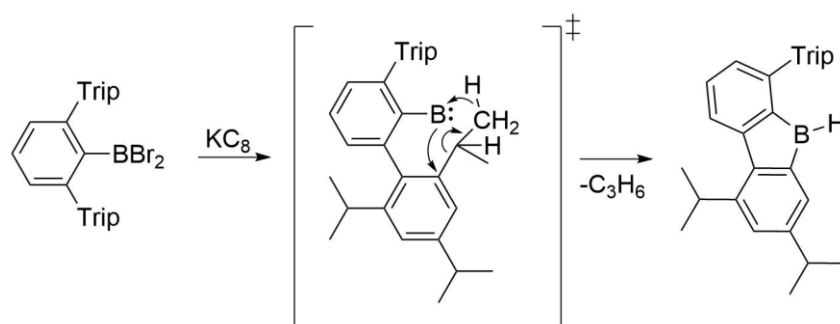


Abbildung 6: Neutrale Mehrfachbindungssysteme der Gruppe 13 (links) und der Gruppe 14 (Mitte/rechts).

Im Falle der Gruppe 14 war die Isolierung aller alkenanalogen (*Abbildung 6*, Mitte),^[71-75] sowie alkinanalogen (*Abbildung 6*, rechts) Mehrfachbindungssystemen anhand sterischer Abschirmung realisierbar.^[76-79] Bei letzteren zeigt sich der, auf relativistischen Effekten basierende, *Inertpaar*-Effekt. Hierbei führt der von Silicium zu Blei immer höher werdende s-Charakter des freien Elektronenpaares der zentralen Atome zum Vorliegen einer Bindungssituation, welche vorwiegend als Einfachbindung mit einem freien Elektronenpaar an jedem der beiden Bindungspartner beschrieben werden muss. Dies erzwingt eine zum Teil stark abgewinkelte Geometrie, welche von linearen Alkinen bis zu 90° abweicht. Ein ähnliches Bild liefern ebenso die alkenanalogen Verbindungen dieser Gruppe. Bei den meisten dieser Verbindungen kann die planare Struktur der Alkene auf Grund von Hybridisierungsdefekten der höheren Homologen nicht eingenommen werden, weshalb es zur Ausbildung einer *trans-bent*-Geometrie kommt. Durch den Einsatz sterisch anspruchsvoller Terphenylliganden gelang *Power et al.* ebenfalls die Isolierung und Charakterisierung von Verbindungen höherer Homologen der Gruppe 13 mit neutraler E–E-Doppelbindung (*Abbildung 6*, links), wobei die höheren Homologen in Lösung zum Teil in Monomere dissoziieren.^[80-82]

Die Darstellung der beschriebenen Mehrfachbindungssysteme wird durch die sterische Abschirmung der Liganden und den *Inertpaar*-Effekt der höheren Homologen des Bors ermöglicht. Der Versuch der Darstellung eines basenfreien Boranalogons der von *Power* dargestellten Ditrielen resultierte nach Reduktion eines Dibromborans zu C–H-Aktivierung unter Abspaltung von Isopropen (*Schema 3*).^[83] Des Weiteren konnte auch bei Vermeidung aktivierbarer Gruppen unter Einsatz sterisch weniger anspruchsvoller Liganden keine präzise B–B-Doppelbindung erhalten werden. In den meisten Fällen kam es zur Bildung von Oligomeren bzw. Borclustern.^[84-85]



Schema 3: Reduktion eines Dibromborans und Insertion des Borylenintermediats in eine C–H-Bindung.

4 Neutrale, basenstabilisierte, homodinukleare Mehrfachbindungssysteme

Der Einsatz von Carbenliganden ermöglichte die Darstellung von neutralen niedervalenten mononuklearen Verbindungen mit Atomen der Gruppe 14 in der formalen Oxidationsstufe 0 (*Kapitel I.1*). Diese Ligandenklasse konnte auch genutzt werden, um neutrale dinukleare Vertreter mit Mehrfachbindungscharakter der selben Gruppe zu synthetisieren.^[86-89]

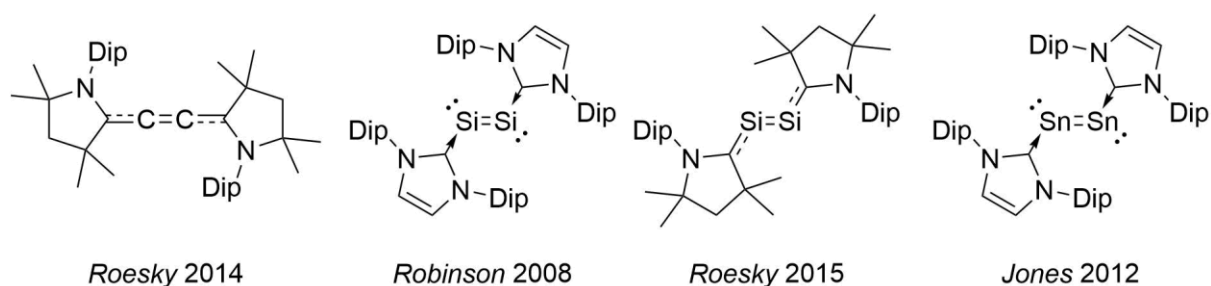


Abbildung 7: Homodinukleare carbenstabilisierte Gruppe 14-E₂-Verbindungen in der Oxidationsstufe 0.

Entgegen den basenfreien, homodinuklearen Mehrfachbindungen der Gruppe 14 konnte dieses Verbindungsmotiv bisweilen nicht für Germanium und Blei erhalten werden.

Im Falle der Gruppe 13 sind neutrale, basenstabilisierte, homodinukleare Mehrfachbindungssysteme der höheren Homologen des Bors nur für Aluminium bekannt. Der Gruppe um *Inoue* gelang 2017 und 2020 die Synthese der ersten Vertreter mit einer Al–Al-Doppelbindung durch reduktive Kupplung von monosubstituierten carbenstabilisierten Dihalogenalanen (*Abbildung 8*).^[90-91]

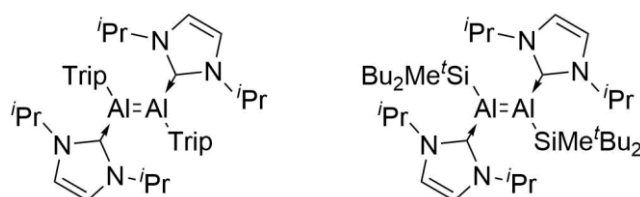
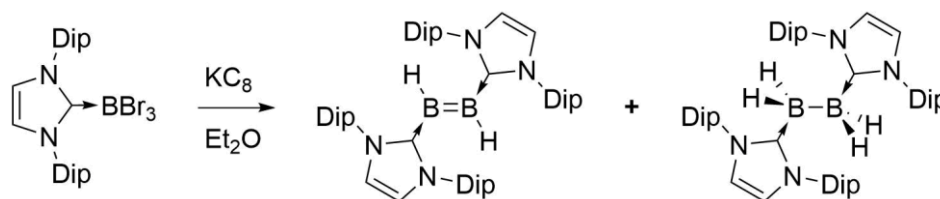


Abbildung 8: *Inoues* carbenstabilisierte Dialumene.

Die Darstellung des ersten isolierbaren Diborens gelang *Robinson et al.* unter Einsatz eines *N*-heterocyclischen Carbens. Die Reduktion eines IDip–BBr₃-Adduktes mit Kaliumgraphit (*Schema 4*) resultierte in einem Produktgemisch aus zweifach basenstabilisierten Dihydrodiboren ($\delta(^{11}\text{B}) = 25.3 \text{ ppm}$, $d_{\text{BB}} = 1.561(18) \text{ \AA}$) und Tetrahydrodiboran ($d_{\text{BB}} = 1.828(4) \text{ \AA}$).^[92]



Schema 4: Reduktion von IDip-BBr₃ mit KC₈ zum IDip-stabilisierten Dihydrodiboren und Tetrahydrodiboran.

Die Ausbeute dieser unselektiven Reaktion liegt jedoch für das Dihydrodiboren sowie für das Tetrahydrodiboran jeweils unter 15%, weshalb sich diese Reaktionsstrategie nicht etablieren konnte. Des Weiteren stammen die borgebundenden Wasserstoffatome vermutlich durch radikalische Abstraktion aus dem Lösungsmittel. Diese Umsetzung zeigte jedoch eine Möglichkeit zur kurzzeitigen Stabilisierung reaktiver Intermediate (vgl. *Schema 3*) bei Einsatz von Carbenliganden. Die Verringerung des sterischen Anspruchs des Liganden und die Einführung eines organischen Restes am Boratom ermöglichte der Arbeitsgruppe um *Braunschweig* seit 2012 schließlich die Darstellung einer Vielzahl an divers substituierten Diborenen ($\delta(^{11}\text{B}) = 20.0 - 28.4$ ppm, $d_{\text{BB}} = 1.567(4) - 1.603(3)$ Å) (*Abbildung 9*). Dies gelang anhand der gezielten reduktiven Kupplung von carbenstabilisierten Organyldihalogenboranen.^[93-98]

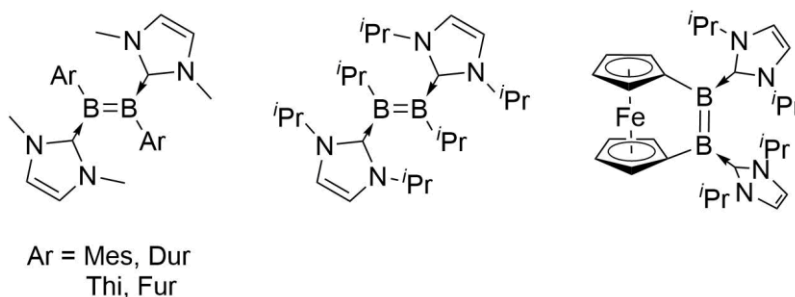


Abbildung 9: Auswahl carbenstabilisierter Diborene.

Eine analoge Synthesestrategie war für phosphan-stabilisierte Diborene nicht realisierbar. Zur Darstellung dieser Verbindungen ist eine bereits vorhandene B-B-Bindung ausschlaggebend. So gelang wiederum *Braunschweig et al.* die Isolierung und Charakterisierung phosphan-stabilisierter *trans*- und *cis*-Diborene ($\delta(^{11}\text{B}) = 16.3 - 28.3$ ppm, $d_{\text{BB}} = 1.573(6) - 1.593(2)$ Å) (*Abbildung 10*).^[99-100]

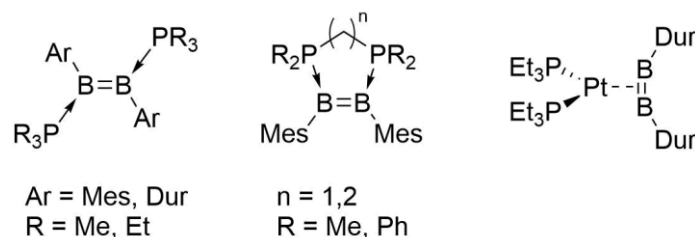
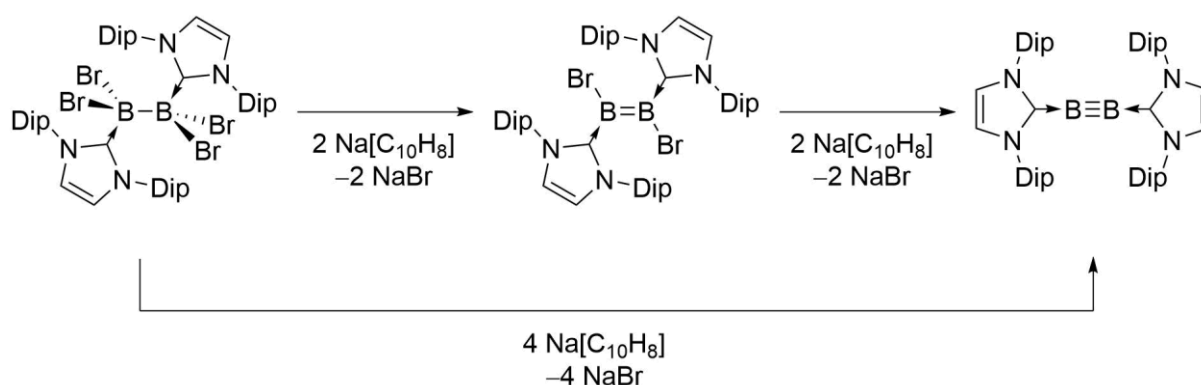


Abbildung 10: Phosphanstabilisierte Diborene und ein platinstabilisierter π -Diborenkomplex.

Der selben Gruppe war es zudem möglich, einen basenfreien, platinstabilisierten, π -Diborenkomplex darzustellen ($\delta(^{11}B) = 129.9$ ppm, $d_{BB} = 1.510(14)$ Å). Dieser weist einen Triplett-Grundzustand und eine gewinkelte DurBBDur-Einheit auf und kann analog zu π -Alkinkomplexen über das DCD-Modell beschrieben werden.^[101]

Das Vorliegen der kovalent gebundenen organischen Reste in den oben beschriebenen Diborenen verhindert die Ausbildung einer B–B-Dreifachbindung durch homolytische B–C-Bindungsspaltung. Arbeiten von *Zhou* und *Li* zeigten, dass Verbindungen des Strukturmotivs einer B–B-Dreifachbindung darstellbar sind. *Zhou* konnte 2002 das Molekül OC–B≡B–CO, nach Laserverdampfen von elementarem Bor unter CO-Atmosphäre in einer Argonmatrix bei 8 K kondensieren und mittels FT-IR-Spektroskopie nachweisen.^[102] Die Gruppe um *Li* gelang der Nachweis des negativ geladenen [OB–B≡B–BO]²⁻-Fragments in der Gasphase anhand von Photoelektronenspektroskopie.^[103] Quantenchemische Untersuchungen dieser hochreaktiven Verbindungen liefern einen zentralen B–B-Abstand von 1.453 bzw. 1.481 Å. In den folgenden Jahren postulierten weitere Forschungsgruppen die Stabilität eines linearen L→B≡B←L-Strukturmotivs bei ausreichend sterischer Abschirmung durch den eingesetzten Liganden.^[104-107]

2012 konnten *Braunschweig et al.* durch Reduktion des $B_2Br_4(IDip)_2$ -Adduktes mit zwei Äquivalenten Natriumnaphthalid das entsprechende Dibromodiboren darstellen, welches mit zwei weiteren Äquivalenten des Reduktionsmittels zum ersten, bei Raumtemperatur isolierbaren Diborin **A** reduziert werden konnte (*Schema 5*).^[108]



Schema 5: Reduktion von $B_2Br_4(IDip)_2$ mit $Na[C_{10}H_8]$ zu $B_2Br_2(IDip)_2$ und $B_2(IDip)_2$ (**A**).

Die grüne, alkinanalogue Verbindung **A** zeigt ein ^{11}B -NMR-Signal bei einer Verschiebung von $\delta(^{11}B) = 39$ ppm und weist eine B–B-Bindungslänge von 1.449(3) Å auf. In den folgenden Jahren wurden anhand dieser Synthesestrategie weitere Diborane dargestellt. So konnte der sterische Anspruch des Liganden im Falle von $B_2(IDep)_2$ (**B**) gemindert werden,^[109] sowie gesättigte NHCs zur Stabilisierung genutzt werden, wodurch $B_2(SIDip)_2$ (**C**), $B_2(SIDep)_2$ (**D**) und $B_2(SIDipMes)_2$ (**E**) dargestellt werden konnten. (Abbildung 11).^[110-112] Die veränderten elektronischen Eigenschaften bei Sättigung des NHC-Rückgrates und der verminderte sterische Anspruch führen zu einer Steigerung der Reaktivität. Zudem weisen die Diborane **C–E** eine rote Farbe anstelle der für **A** und **B** gefundenen Grünfärbung auf. Des Weiteren kommt es auf Grund der besseren π -Akzeptorfähigkeit des Liganden zu einer Tieffeldverschiebung der ^{11}B -NMR-Signale auf $\delta(^{11}B) = 58$ (**C**), $\delta(^{11}B) = 56$ (**D**) und $\delta(^{11}B) = 55$ (**E**) ppm, sowie zur Aufweitung des B–B-Abstandes auf 1.465(2) (**C**), 1.452(4) (**D**) und 1.454(4) Å (**E**). Die weitere Steigerung des Akzeptorvermögens des Liganden ($CAAC^{Me}$) führte zur Bildung eines LBBL-Fragmentes ($B_2(CAAC^{Me})_2$ **F**), nach Reduktion von $B_2Br_4(CAAC^{Me})_2$ mit cumulenartigen Charakter der CBBC-Einheit (Abbildung 11).^[113] Das violette Diboracumulen besitzt eine B–B-Bindungslänge von 1.489(2) Å und zeigt ein ^{11}B -NMR-Signal bei einer Verschiebung von $\delta(^{11}B) = 80.0$ ppm.

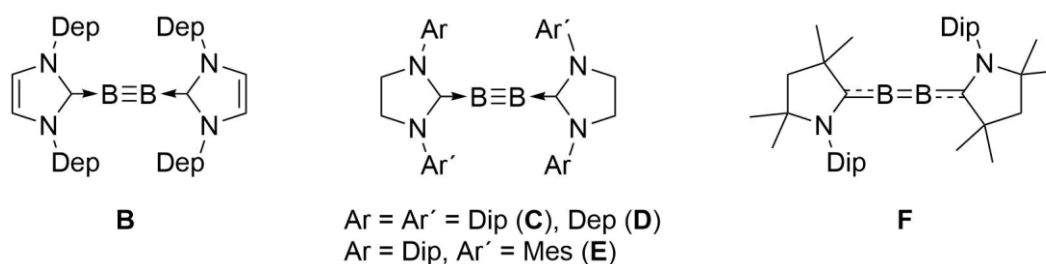
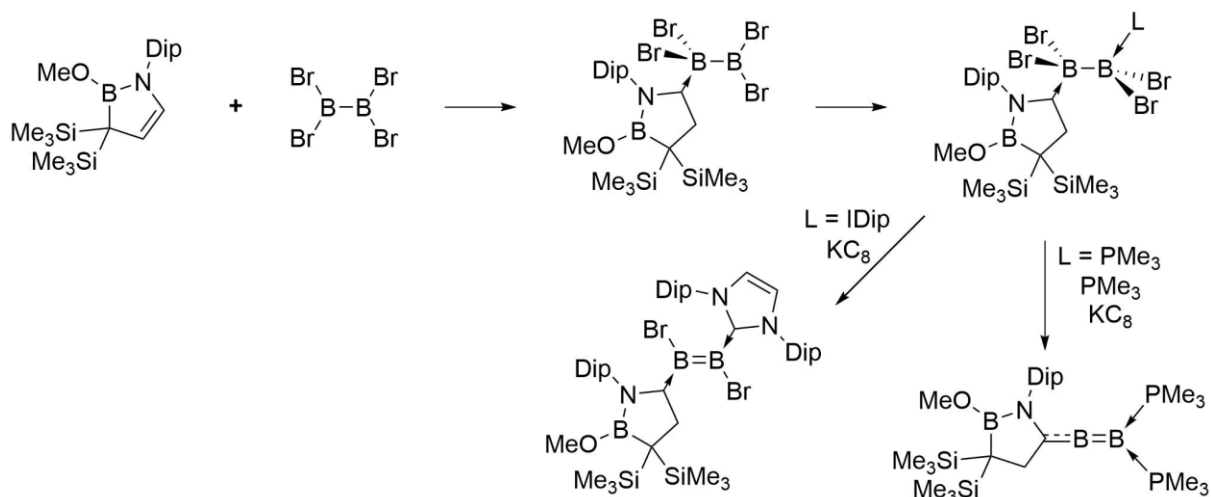


Abbildung 11: IDep-stabilisiertes Diborin **B**, Diborine mit gesättigtem NHC **C**, **D** und **E** und Diboracumulen **F**.

Durch den Einsatz eines CAAC-ähnlichen B,N-Heterocyclus gelang der Gruppe um *Kinjo* die Darstellung eines B_2Br_4 -Monoadduktes. Durch Absättigung des verbliebenen sp^2 -Boratoms mit IDip bzw. PMe_3 konnten unsymmetrische B_2Br_4 -Bisaddukte isoliert werden. Nachfolgende Reduktionen mit KC_8 lieferten ein unsymmetrisches Dibromodiboren bzw. ein allenisches Diboren (*Schema 6*).^[114-115]



Schema 6: Darstellung eines B_2Br_4 -Monoadduktes, unsymmetrischer Bisaddukte und anschließende Reduktion zu einem unsymmetrischen Dibromodiboren und einem allenischen Diboren.

5 Molekülorbitaltheoretische Betrachtung und Reaktivität von Diborinen

Nach der Darstellung des ersten isolierbaren Diborins **A** begann die theoretische Untersuchung dieser Verbindung. *Frenking et al.*^[116-117] betrachteten zunächst das isolierte B₂-Fragment, welches auf Grund der sechs Valenzelektronen der Boratome im Grundzustand ($X^3\Sigma_g^+$) eine Bindungsordnung von 1 aufweist (*Abbildung 12*, links).

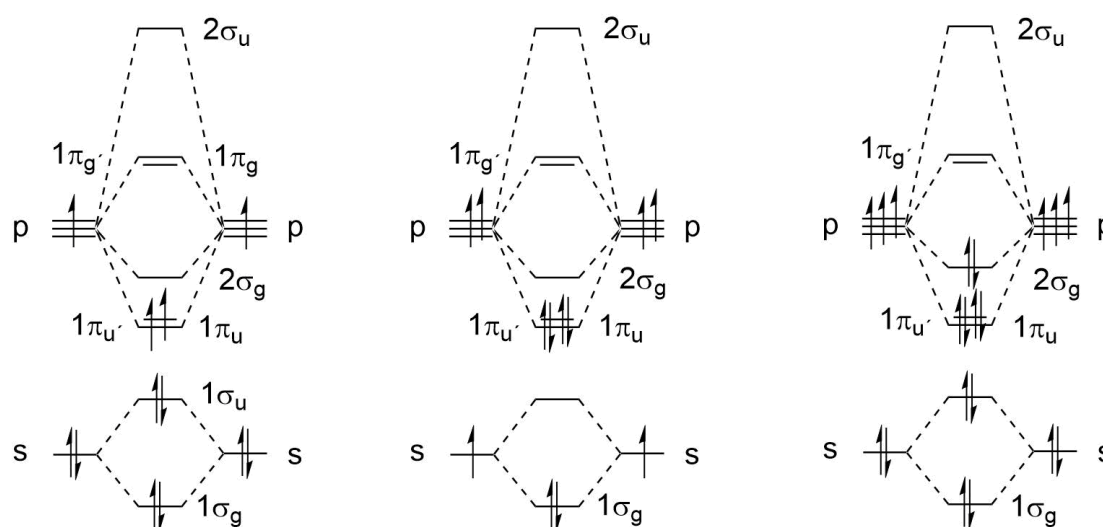


Abbildung 12: Molekülorbitalschemata des B₂-Fragments, links: Grundzustand; Mitte: 3. angeregter Zustand; rechts: vier zusätzliche Elektronen durch Donation der Liganden; in Anlehnung an Literatur.^[116-117]

Die starke Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen zentraler B₂-Einheit und den Carbenliganden legt die Annahme zu Grunde, dass der elektronische Zustand des Moleküls (LBBL) vorzugsweise als dritter angeregter Zustand ((3) $^1\Sigma_g^-$) beschrieben werden muss (*Abbildung 12*, mitte). Aus der Anregung zweier Elektronen aus dem 1σ_u in 1π_u und 1π_g ergibt sich ein Singulett-Zustand, sowie die erwartete Bindungsordnung von 3. Begründet wird diese Annahme durch die σ-Ladungsdonation der Carbenelektronen in 1σ_u sowie 2σ_g. Der Ladungsüberschuss wird durch π-Rückbindung aus 1π_u und 1π_g in die freien p_z-Orbitale des Carbenliganden gemindert. Das Einbeziehen der vier Carbenelektronen führt zu einer Gesamtelektronenzahl von zehn. Bei Verteilung aller Elektronen im MO-Schema nach Pauli-Prinzip und Beachtung der Hund'schen Regel ergibt sich eine B–B-σ-, sowie zwei B–B-π-Bindungen, wodurch die Dreifachbindung repräsentiert werden kann (*Abbildung 12*, rechts). Die quantenchemischen Untersuchungen gaben, nach Bindungsdissoziationsanalyse, Aufschluss über die Bindungssituation. So stammen 66% der B–C-Orbitalwechselwirkung aus

σ -Donation und 33% aus π -Rückbindung. Zwar wurden für die weiteren dargestellten Diborine mit gesättigtem NHC-Rückgrat **C–E** vergleichbare Untersuchungen nicht angefertigt, jedoch kann von ähnlichem Aufbau ausgegangen werden, wobei sich die Verteilung der Bindungsanteile zwischen den Boratomen und den Liganden zugunsten der π -Rückbindung verschiebt.

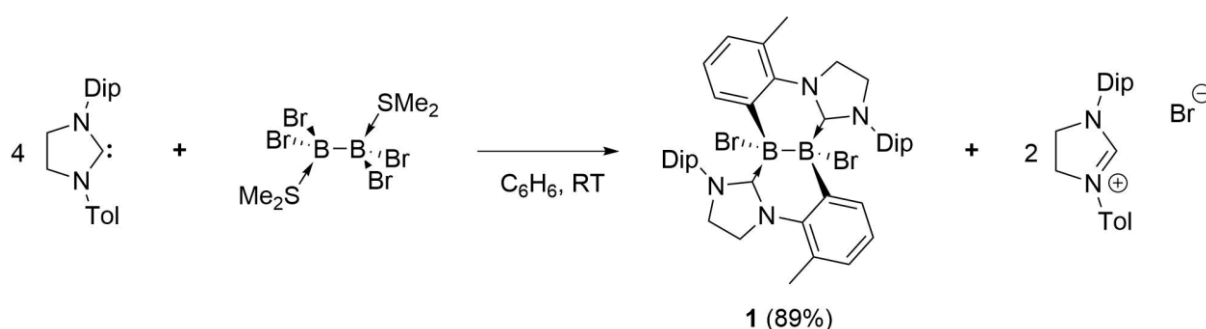
Nach Darstellung der Verbindungsklasse B_2L_2 wurden diese Verbindungen intensiv auf ihre Reaktivität gegenüber kleinen Molekülen untersucht. So gelang die Umsetzung mit CO und dazu isoelektronischen Isonitrilen. Hierbei konnten in Abhängigkeit des Liganden Bis(boraketene), Bis(boralactone), Bis(boraketenimine), ein Biscyanodiboren, sowie diverse Umlagerungsprodukte isoliert werden.^[110, 118-120] Des Weiteren konnten Komplexierungen von Alkalimetallkationen und Cu(I)-Verbindungen realisiert werden.^[121-122] Die hohe Elektronendichte der zentralen B_2 -Einheit zeigt sich anhand des hohen Reduktionsvermögens. Unter Oxidation der Boratome insertieren elementare Chalkogene in die B–B-Dreifachbindung unter Ausbildung heterocyclischer Systeme.^[123] Bei Umsetzung mit Dichalkogenverbindungen können zweifach basenstabilisierte sulfid- bzw. selenidsubstituierte Diborene bzw. cyclische einfach telluridsubstituierte kationische Diborene isoliert werden.^[96, 124] Bei geeigneter Wahl des Liganden und der Reaktionsbedingungen konnte zudem H_2 katalysatorfrei 1,2-addiert werden^[111] und im Falle des Diboracumulens **F** gelang die Ausbildung eines Diborabenzols durch Umsetzung mit Acetylen.^[125]

II Ergebnisse und Diskussion

1 Synthese neuer Carbene, B₂Br₄-Addukte und deren Reduktion

1.1 Darstellung eines zweifach NHC-stabilisierten Borylborylen

Die bekannten NHC-stabilisierten Diborine des Typs B₂L₂ (L = IDip, IDep, SIDip, SIDep, SIDipMes)^[108-112] erhalten ihre Stabilität neben den elektronischen Eigenschaften vor allem durch den hohen sterischen Anspruch der Arylsubstituenten. Eine Verringerung der Sterik und Sättigung des NHC-Rückgrates steigert jedoch die Reaktivität der Diborine von A–E. Als Beispiel hierfür dient die erfolgreiche 1,2-Addition von Wasserstoff an B₂(SIDep)₂ (**D**), wohingegen diese Reaktivität für B₂(IDip)₂ (**A**), sowie B₂(SIDip)₂ (**C**) nicht realisiert werden konnte.^[111] Bei Reduktion der B₂Br₄-Addukte von SIMes und SIDepMes mit vier Äquivalenten Natriumnaphthalid gab die rote Lösung bei –78 °C zwar Hinweise auf die Bildung der Diborine, eine Isolierung bei Raumtemperatur war jedoch nicht möglich. Im Falle von SIMes und SIDepMes, sowie IDipⁱPr und IMes konnten jedoch die Dibromdiborene isoliert werden.^[126] Die Basenaustauschreaktion an B₂Br₄(SMe₂)₂ durch SIDipTol lieferte nicht das erwartete Addukt B₂Br₄(SIDipTol)₂. Die vorliegende *ortho*-CH-Einheit des Tolyrestes des Carbens unterlag einer C–H-Aktivierung unter HBr-Eliminierung und der Bildung des bicyclischen internen Basenadduktes **1** (Schema 7). Der freiwerdende Bromwasserstoff wird hierbei von zwei zusätzlichen freien Carbenen abgefangen.



Schema 7: Darstellung des cyclischen Diboran(6) **1** unter HBr-Eliminierung.

Die HBr-Eliminierung an Halogenboran-Addukten konnte anhand der Umsetzung von BBr₃ mit ^tBu bereits gezeigt werden.^[127] **1** stellt jedoch den ersten Vertreter für eine C–H-Aktivierung an einer, im Vergleich zu einer *tert*-Butylgruppe, weniger aciden, aromatischen C–H-Bindung dar. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten

durch Eindampfen von Hexan in eine gesättigte Lösung von **1** in THF erhalten werden (Abbildung 13).

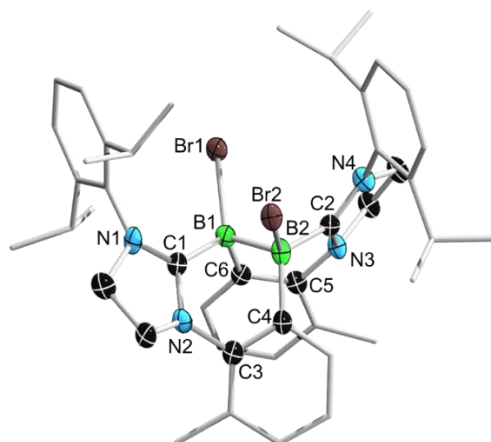


Abbildung 13: Festkörperstruktur von **1**. Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ellipsoide, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: C1–B1 1.58(1), B1–B2 1.79(1), B2–C2 1.59(1), B1–Br1 2.063(8), B2–Br2 2.054(7), B1–C6 1.61(1), B2–C4 1.62(1).

Die Bor-Carben-Bindungen liegen mit 1.58(1) (C1–B1) bzw. 1.59(1) Å (B2–C2) im erwarteten Bereich. Auch die B–B-Bindung zeigt mit 1.79(1) Å den erwarteten Abstand für zweifach basenstabilisierte Diborane.

Das in THF gemessene Cyclovoltammogramm (Abbildung 14) zeigt für die negative Messrichtung (oben) zwei irreversible Redoxprozesse bei –2.31 und –3.19 V, welche der einfachen und der doppelten Reduktion zugeschrieben werden.

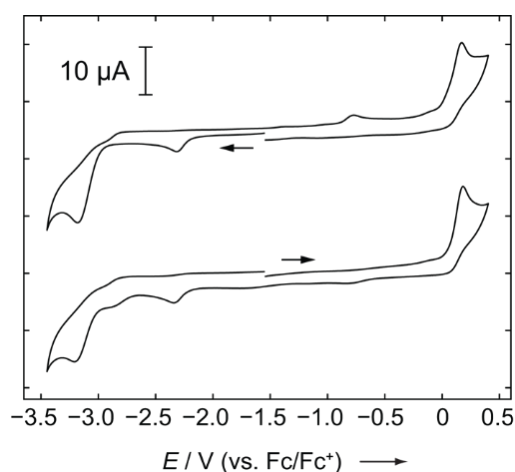
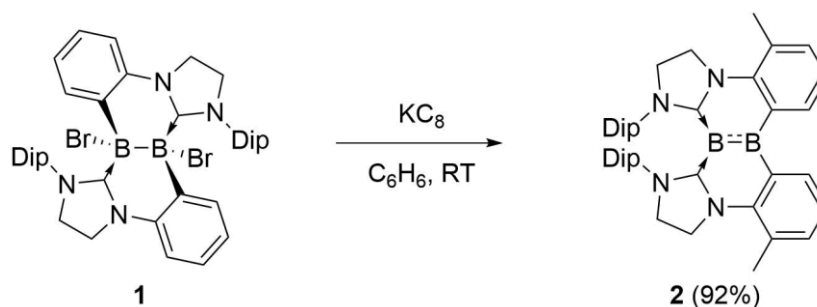


Abbildung 14: Cyclovoltammogramm von **1**, gemessen in THF/0.1 M [nBu₄][PF₆] mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV/s, relativ zu Fc/Fc⁺. Negative (oben) und positive (unten) Messrichtung. Formale Potenziale: E_{pc}: –2.31 V, –3.19 V (korrespondierende Oxidation: E_{pa}: –0.78 V); E_{pa} : +0.18 V (korrespondierende Reduktion: E_{pc}: –2.85 V)

Die Reduktion von $B_2Br_2(SIDipTol)_2$ (**1**) mit Natriumnaphthalid in THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ oder bei Raumtemperatur mit KC_8 in THF lieferte eine orange Lösung und zeigte ^{11}B -NMR-Resonanzen bei $\delta(^{11}\text{B}) = 48$ und $\delta(^{11}\text{B}) = 15$ ppm. Nach Extraktion mit Benzol, Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum und Waschen mit Hexan konnte das bicyclische Borylborylen **2** in 52% Ausbeute als oranger Feststoff isoliert werden. Ein Wechsel des Lösungsmittels von THF auf Benzol zeigte nach drei Tagen bei Raumtemperatur vollständigen, selektiven Umsatz, wodurch die Ausbeute auf 95% gesteigert werden konnte (Schema 8).



Schema 8: Darstellung von **2** durch Reduktion von **1** mit KC_8 .

Wie bei Borylborylenen zu erwarten, liegen die Boratome in den formalen Oxidationsstufen 0 und +2 vor. Das ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = 47.9$ ppm kann dem Diarylborylrest, und die Resonanz bei $\delta(^{11}\text{B}) = 14.7$ ppm dem Borylen zugeordnet werden. Im Vergleich zu bekannten gemischtvalenten $B^{\text{II}}-B^0$ -Verbindungen liegt die ^{11}B -NMR-Resonanz des B^{II} -Atoms im erwarteten Bereich (**III**: $\delta(^{11}\text{B}) = 52.2$ ppm, **IVa**: $\delta(^{11}\text{B}) = 53.5$ ppm, **V**: $\delta(^{11}\text{B}) = 40$ ppm, **VI**: $\delta(^{11}\text{B}) = 52.5$ ppm, *Abbildung 15*). Die ^{11}B -NMR-Verschiebung des Borylens jedoch zeigt eine starke Tieffeldverschiebung (**III**: $\delta(^{11}\text{B}) = -21.1$ ppm, **IVa**: $\delta(^{11}\text{B}) = -18.4$ ppm, **V**: $\delta(^{11}\text{B}) = -25$ ppm, **VI**: $\delta(^{11}\text{B}) = -17.6$ ppm.).^[128-131] In sehr gutem Einklang steht es jedoch mit **IVb** ($\delta(^{11}\text{B}) = 15.4$ ppm).^[132] Das Auftreten eines Signals bei $\delta(^{13}\text{C}) = 201$ ppm im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum für die magnetisch und chemisch äquivalenten Carbenkohlenstoffatome.

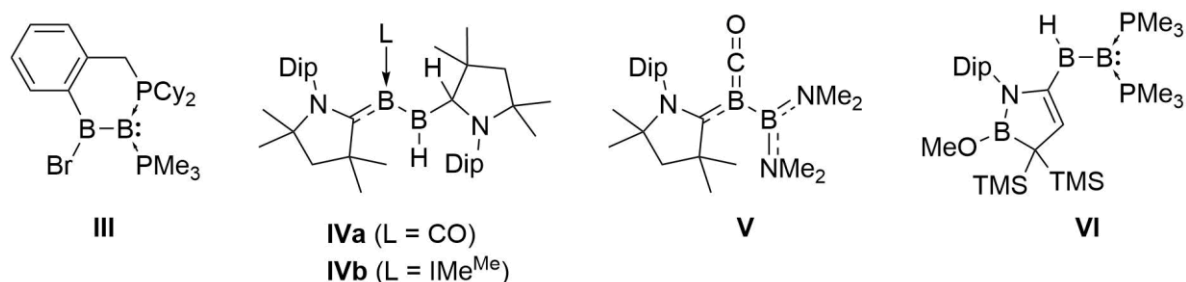


Abbildung 15: Bekannte Borylborylene **III**, **IVa**: L = CO, **IVb**: L = IMe^{Me}, **V** und **VI**.

Durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung von **2** konnten Einkristalle erhalten werden, die zur Röntgendiffraktometrie geeignet waren. Die gesammelten Daten zeigen ein zweifach NHC-stabilisiertes bicyclisches Borylborylen (*Abbildung 16*). Die Verbindung **2** ist aus sechs kondensierten Ringen aufgebaut, welche einen helikalen Twist entlang der B–B-Achse aufweisen.

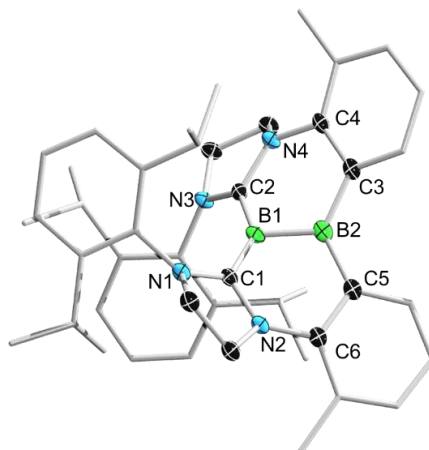


Abbildung 16: Festkörperstruktur von **2**. Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ellipsoide, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: B1–B2 1.612(3), C1–B1 1.514(2), C2–B1 1.523(2), C1–N1 1.382(2), C1–N2 1.396(2), C2–N3 1.374(2), C2–N4 1.384(2), N2–C6 1.422(2), N4–C4 1.408(2), B2–C3 1.550(2), B2–C5 1.558(2), C5–C6 1.417(2), C3–C4 1.422(2), C1–B1–C2 141.6(1), C1–B1–B2 110.0(1), C2–B1–B2 108.4(1), B1–B2–C5 116.2(2), B1–B2–C3 117.3(1), C3–B2–C5 126.5(1).

Der B–B-Abstand mit 1.612(3) Å liegt zwischen denen von **III** (1.558(7) Å), **VI** (1.579(3) Å) und **V** (1.732(2) Å) und entspricht somit, wie bei **III** und **VI** einer partiellen B–B-Doppelbindung. Die B1–C1- (1.514(2) Å) und B1–C2-Abstände (1.523(2) Å) bestätigen das Vorliegen einer zweifach carbenstabilisierten Borylenspezies. Die Winkelsumme von 360.0° um B2 zeigt die trigonal planare Umgebung des Atoms und belegt somit die sp²-Hybridisierung des Atoms. Entgegen den bereits bekannten Borylborylenen zeigt **2** eine Symmetrieebene entlang der B–B-Bindung und ist der erste doppelt NHC-stabilisierte Vertreter

dieser Verbindungsklasse. Diese bisher nicht bekannte Art der Stabilisierung könnte der Grund für die Tieffeldverschiebung des B^0 -Signals sein, da sich das Carben zwar als stärkerer σ -Donor, jedoch auch als stärkerer π -Akzeptor im Vergleich zu Phosphanen auszeichnet. Dies erklärt auch die aufgeweitete B–B-Bindungslänge gegenüber den Phosphananaloga **III** und **VI**, da durch die höhere π -Akzeptorfähigkeit der Carbene weniger Elektronendichte durch π -Rückbindung in das leere p_z -Orbital des B^{II} doniert wird. Trotz der gegenüber NHCs stärkeren π -Akzeptoren ($CAAC^{\text{Me}}$, CO) erfahren die Borylborylene **IVa** und **V** durch das Kohlenstoffmonoxid eine typische Hochfeldverschiebung im ^{11}B -NMR-Spektrum. Auf Grund der Stabilisierung durch, kombiniert elektronisch ähnliche Liganden, $CAAC^{\text{Me}}$ und IMe , sowie eines elektronisch vergleichbaren Borylrestes stimmt die ^{11}B -NMR-Verschiebung **2** mit **IVb** gut überein.

Zum besseren Verständnis der Bindungssituation von **2** wurden DFT-Rechnungen auf B3LYP(D3BJ)/def-SVP-Niveau von *Dr. Felipe Fantuzzi* angestellt (*Abbildung 17*).

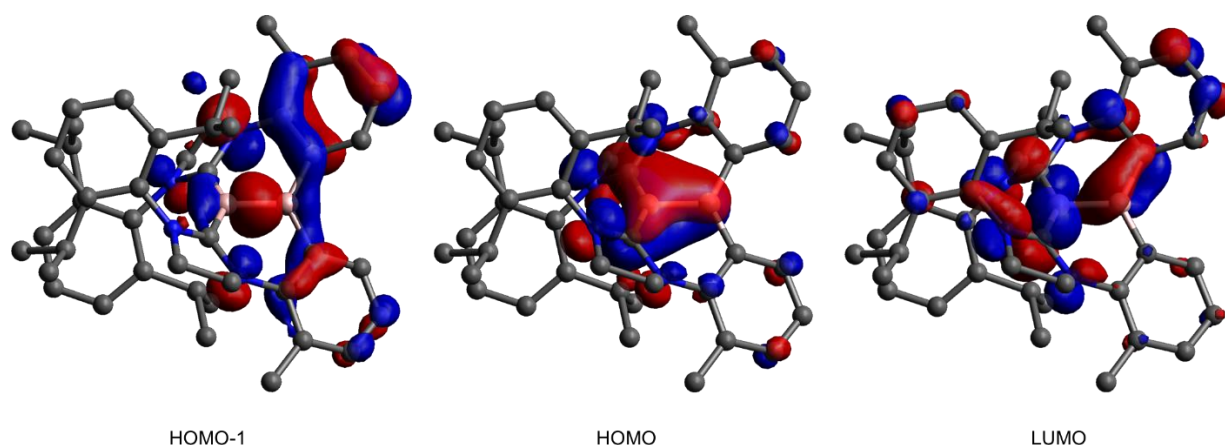


Abbildung 17: Berechnete Grenzorbitale von **2** (B3LYP(D3BJ)/def-SVP).

Die Befunde zeigen im HOMO–1 sowohl B–B- σ -Bindungscharakter, als auch π -Anteile auf den Arylsubstituenten. Das HOMO entspricht dem delokalisierten $B^{\text{II}}B^0(\text{C})C$ - π -System. Hierbei wird die π -Rückbindung vom Borylenboratom auf die Carbene und das Borylboratom deutlich. Dies erklärt das tieffeldverschobene ^{11}B -NMR-Signal, da durch Delokalisierung des freien Elektronenpaares über vier Atome eine gesteigerte Entschirmung des B^0 -Atoms vorherrscht. Das LUMO entspricht π -symmetrischen Orbitalen der B^0 -Carben-Bindungen und zeigt zudem eine π -Wechselwirkung zwischen dem B^{II} -Atom und einem Arylsubstituenten.

In *Abbildung 18* ist das in Benzol aufgenommene UV/Vis-Spektrum (links) und das in THF gemessene Cyclovoltammogramm (rechts) von **2** gezeigt.

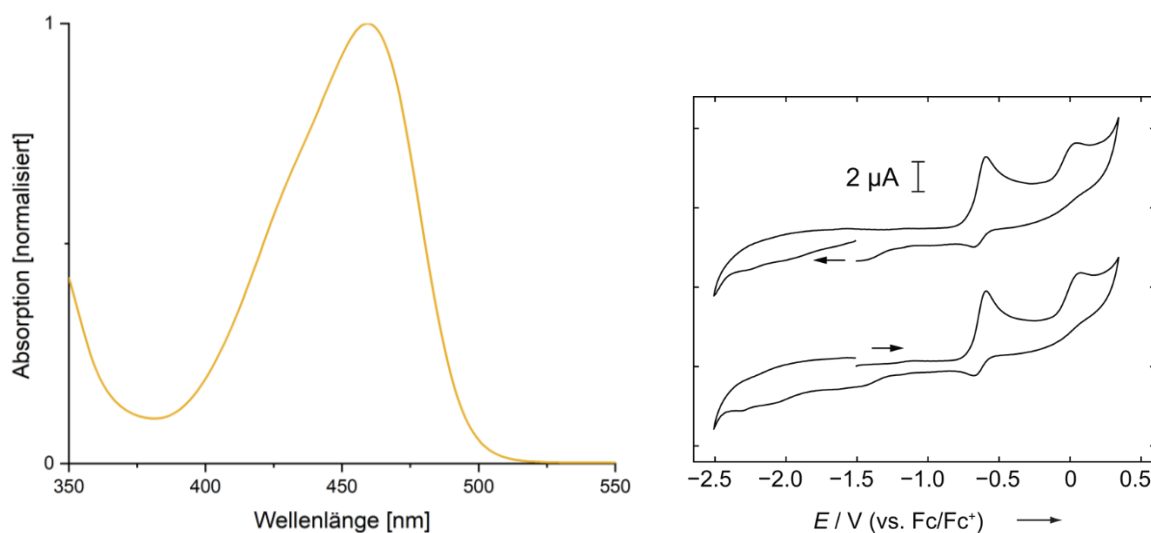
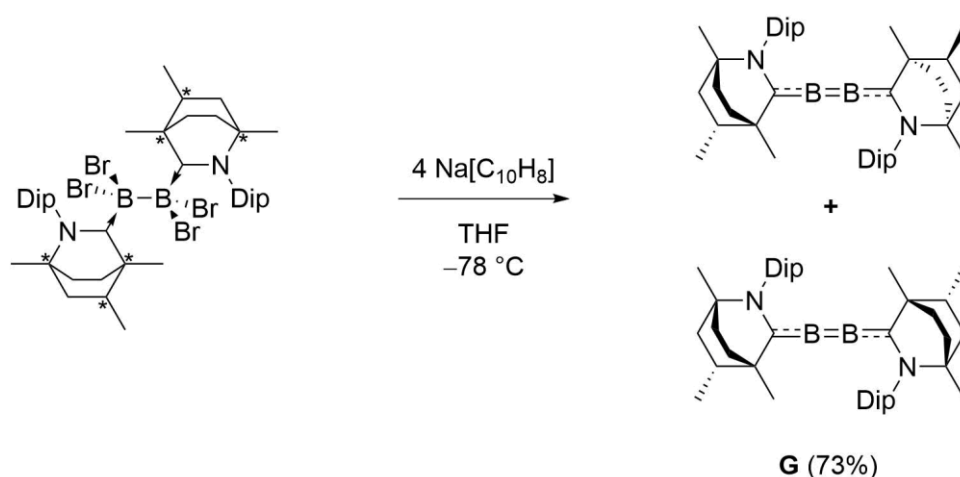


Abbildung 18: UV/Vis Spektrum von **2** (gemessen in Hexan) (links), Cyclovoltammogramm von **2** (rechts), gemessen in THF/0.1 M $[n\text{Bu}_4][\text{PF}_6]$ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV/s, relativ zu Fc/Fc⁺. Negative (oben) und positive (unten) Messrichtung. Formale Potenziale: E_{pa} : -0.59, +0.06 V.

Im UV/Vis-Spektrum weist das Borylborylen **2** ein Absorptionsmaximum bei $\lambda = 467$ nm auf. Das Cyclovoltammogramm zeigt einen partiell reversiblen Redoxprozess bei -0.59 V und einen irreversiblen Redoxprozess +0.06 V, welche der einfachen bzw. doppelten Einelektronenoxidation zugesprochen werden. Nasschemische Versuche, das oxidierte Radikalkation bzw. Dikation von **2** darzustellen, schlugen jedoch fehl.

1.2 Darstellung eines Diboracumulens

Anhand der Darstellung der NHC-stabilisierten Diborane **A–E** und des CAAC^{Me}-stabilisierten Diboracumulens **F** durch die Arbeitsgruppe um *Braunschweig* konnte der Einfluss des Liganden auf die Reaktivität dieser Verbindungen gezeigt werden.^[44, 108-110, 113, 118, 121-122] Bei Betrachtung der elektronischen Grundzustände der Verbindungen wird ersichtlich, dass die π -Akzeptorfähigkeit und der sterische Anspruch des Liganden die entscheidenden Aspekte im Bezug auf die Reaktivität darstellte. So soll zum einen eine Verbindung dargestellt werden, welche die Lücke zwischen Diborinen und Diboracumulen schließt, und zum Anderen müssen bessere π -Akzeptoren, bei gleichzeitig geringerem sterischen Anspruch, gefunden werden, welche die Darstellung einer noch reaktiveren B₂L₂-Spezies erlauben. Der Gruppe um *Bertrand* gelang 2017 die Synthese eines bicyclischen CAACs, welches die benötigten elektronischen Eigenschaften für Letzteres aufweist.^[133] Dieses BICAAC besitzt bessere π -Akzeptor- und σ -Donoreigenschaften verglichen mit CAAC^{Me}. Die Darstellung des B₂Br₄(BICAAC)₂-Adduktes gelang analog zur Literaturvorschrift der bekannten B₂Br₄L₂-Verbindungen.^[108] Die nachfolgende Reduktion mit Natriumnaphthalid bei –78 °C ergab eine violette Suspension (*Schema 9*). Nach Extraktion mit Pentan und Entfernen des Naphthalins im Hochvakuum konnte das BICAAC-stabilisierte Diboracumulen **G** in 73% Ausbeute als violetter Feststoff isoliert werden.



Schema 9: Darstellung der Konstitutionsisomere von **G** durch Reduktion mit Natriumnaphthalid.

Die Verbindung zeigt ein ¹¹B-NMR-Signal bei einer Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = 85$ ppm und ist somit, verglichen mit **F** ($\delta(^{11}\text{B}) = 80$ ppm), geringfügig tieffeldverschoben. Im ¹H-NMR-Spektrum wird je ein Multiplett für jedes der vier Methinprotonen (1:1:1:1) der Dip-Substituenten detektiert, während die übrigen alkyliischen Protonen als überlagernde

Multipletts und Singulets im Bereich von $\delta(^1\text{H}) = 3.10\text{--}0.65$ ppm gefunden werden. Auf Grund des unsymmetrischen bicyclischen Rückgrates des Liganden, wodurch dieser jeweils als ein Diastereomerenpaar ($2^{\text{S}},4^{\text{S}},5^{\text{R}} / 2^{\text{R}},4^{\text{R}},5^{\text{S}}$) vorliegt, kann **G** als ein Isomerenpaar aus zwei Diastereomeren vorliegen. Ein Diastereomerenpaar auf Grund des bicyclischen Liganden wurde von *Betrand* anhand eines $[\text{Cu}(\text{BICAAC})_2][\text{CuBr}_2]$ -Komplexes beschrieben.^[133] Im Falle von **G** besteht jedoch, neben den zwei Diastereomeren, durch die gehinderte Rotation, die Möglichkeit weiterer Konformationsisomere. Dies zeigt sich vor allem bei der Betrachtung des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums. Während die Carbenkohlenstoffe nicht gefunden wurden, konnten in diesem Spektrum 15 anstatt der maximal zu erwartenden zwölf Resonanzen des Diastereomerenpaars für die aromatischen quartären Kohlenstoffatome detektiert werden. Des Weiteren konnten acht aromatische CH-, 16 CH_2 -Rückgrat- und acht Resonanzen für quartäre alkyliche Kohlenstoffatome gefunden werden. Entsprechend dem Protonenspektrum wurden für die Methinkohlenstoffatome vier Signale im Kohlenstoffspektrum detektiert.

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung von **G** erhalten werden (*Abbildung 19*). Eine Fehlordnung im Rückgrat des Liganden der Festkörperstruktur (*nicht abgebildet*) gibt Hinweise auf das Vorliegen der oben diskutierten Diastereomere.

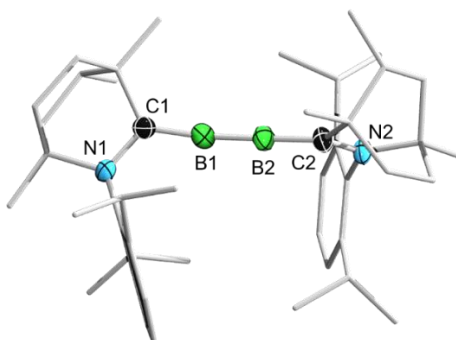


Abbildung 19: Festkörperstruktur von **G**. Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ellipsoide, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.492(5), C1–B1 1.456(5), C2–B2 1.458(5), C1–N1 1.378(6), C2–N2 1.374(5), C1–C3 1.529(5), C2–C4 1.532(5), C3–C1–N1 110.7(4), C3–C1–B1 125.3(3), N1–C1–B1 123.6(4), C4–C2–N1 110.8(4), C4–C2–B2 123.9(3), N2–C2–B2 125.2(4), N1–C1–C2–N2 93.8(4).

Die B1–B2- (1.492(5) Å), C1–B1- (1.456(5) Å) und B2–C2-Bindungen (1.458(5) Å) sind mit denen von **F** vergleichbar, wodurch die cumulenartige Struktur der CBBC-Einheit bestätigt wird. Der Cumulencharakter erklärt die Entstehung der möglichen weiteren Konformationsisomere, da die freie Drehbarkeit um die B–C-Bindungen auf Grund des hohen

π -Anteils gehindert ist. Unterschiede zwischen **F** und **G** zeigen sich im Torsionswinkel der beiden CCN-Ebenen der Liganden. Während die Verkippung in **G** 94° beträgt, liegt diese in **F** bei 77° .

Die hohe Vergleichbarkeit der Verbindungen konnte auch experimentell bestätigt werden. Wie für **F** berichtet, ^[110, 125, 134] konnte ausgehend von **G** ein Diborabenzol, ein Bis(boraketen) und ein analoger Kupfer-(I)-Komplex dargestellt werden. Lediglich die Umsetzung mit Wasserstoff lieferte nicht das erwünschte Dihydrodiboren^[111], jedoch die Spaltung der B–B-Bindung mit Erhalt des BICAAC–BH₃-Adduktes.

Zum weiteren Vergleich der beiden Diboracumulene wurde ein UV/Vis-Spektrum und ein Cyclovoltammogramm von **G** aufgenommen (Abbildung 20).

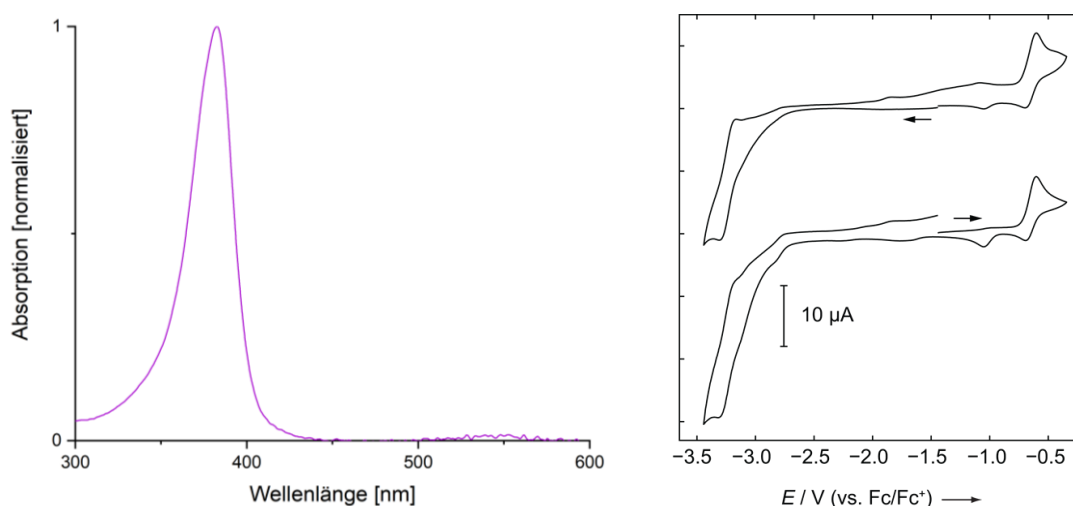


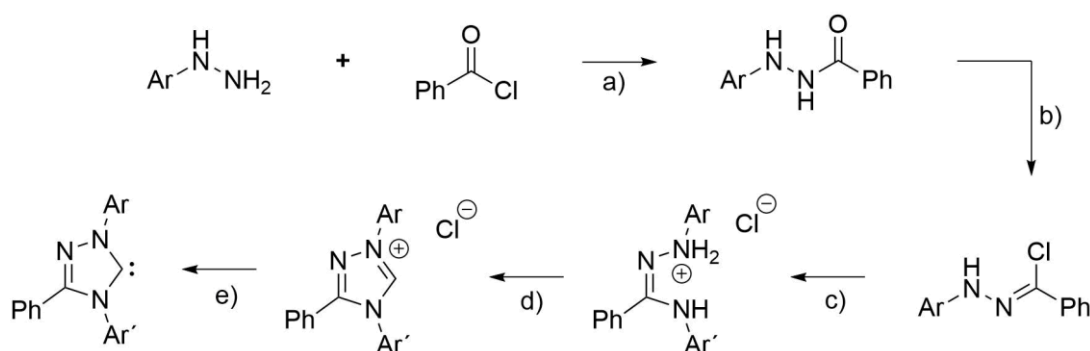
Abbildung 20: UV/Vis-Spektrum (links), aufgenommen in Benzol und Cyclovoltammogramm (rechts) von **G**; gemessen in THF/0.1 M [*n*Bu₄][PF₆] mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV/s, relativ zu Fc/Fc⁺. Negative (oben) und positive (unten) Messrichtung. Formale Potenziale: $E_{1/2}$: -0.65 V (korrespondierende Reduktion: E_{pa} : -1.05 V), E_{pa} : ca. -2.80 V.

Im UV/Vis-Spektrum zeigt **G** ein Absorptionsmaximum bei $\lambda = 382$ nm, sowie eine zweite, sehr schwache Absorptionsbande bei $\lambda = 550$ nm und ist somit identisch mit **F**. Das Cyclovoltammogramm zeigt eine partiell reversible Redoxwelle bei -0.65 V, welcher der Ein-Elektronen-Oxidation zugeschrieben wird. Entgegen den bisherigen Befunden zeigen sich hier erhebliche Unterschiede zu **F**. Da **F** eine reversible Oxidationswelle bei -1.28 V aufweist, welche um ca. 0.6 eV zu **G** im negativeren Bereich des Spektrums liegt, ist dieses schwerer zu oxidieren. Somit lassen sich Schlussfolgerungen auf die energetische Lage des HOMO von **G** ziehen, welches energetisch niedriger liegt als das HOMO von **F** und ein geringeres Reduktionspotential aufweist.^[113]

1.3 Darstellung von 1,2,4-Triazol-5-ylidenstabilisierten Diborinen

Die Variation der Substituenten des Carbenkohlenstoffatoms führt zu zum Teil erheblichen Unterschieden in den elektronischen Eigenschaften der Carbenliganden. Untersuchungen von *Braunschweig et al.* auf dem Gebiet der Reduktion von $B_2X_4(L)_2$ -Addukten zeigten, dass im Falle von NHC-Liganden 2,6-Diethylphenyl als Substituent an den Stickstoffatomen der kleinstmögliche Rest zur Synthese eines stabilen Diborins darstellt.^[135] Elektronenziehende Substituenten, wie beispielsweise Chlor am Kohlenstoffrückgrat verhindern auf Grund ihrer Reduktionsanfälligkeit ebenso die Isolierung einer B–B-Dreifachbindung. Der Austausch eines Rückgratkohlenstoffatoms durch ein Stickstoffatom liefert formal ein Triazolyliden. Während bei der Umsetzung von mesoionischen 1,2,3-Triazol-5-ylidenen mit B_2X_4 -Verbindungen keine isolierbaren Produkte gebildet wurden, konnten für Monoborane die entsprechenden Addukte erhalten werden.^[136-138]

Zur Vermeidung des mesoionischen Charakters kann das Substitutionsmuster abgewandelt werden, wodurch 1,2,4-Triazol-5-ylidene erhalten werden können (*Schema 10*).



Schema 10: Darstellung der 1,2,4-Triazol-5-ylidene; Ar = Ar' = Dip: **3**; Ar = Ar' = Dep: **4**; Ar = Xyl, Ar' = Dip: **5**; Ar = Xyl, Ar' = Mes: **6**; a): DMAP, LM = THF; b): CCl_4 , PPh_3 , LM = MeCN; c): 100 °C; d): $HC(OEt)_3$, HCl, LM = PhCl; e): KH, KO^tBu , LM = THF.

Die nukleophile Substitution durch ein Arylhydrazinderivat an Benzoesäurechlorid liefert das entsprechende Hydrazone (a), welches anschließend zum Hydrazoneoylchlorid umgesetzt wird (b). Die nachfolgende Substitutionsreaktion mit dem gewählten Amin ergibt das Hydrochloridsalz des N_3C -Rückgrates (c). Nach säurekatalysiertem Ringschluss (d) und Deprotonierung mit KH und KO^tBu (e) können die freien 1,2,4-Triazol-5-ylidene **3–6** als farblose Feststoffe in einer Gesamtausbeute von 8–13% isoliert werden.

Die freien Carbene zeigen ein Signal für das Carbenkohlenstoff im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei ca. $\delta(^{13}\text{C}) = 220$ ppm und liegen somit zwischen den gesättigten und ungesättigten Imidazolylidenen.^[30] Bestätigt wird dies durch das ^{77}Se -NMR-Signal von $\text{TDX}=\text{Se}$ (**5**·Se) bei $\delta(^{77}\text{Se}) = 105$ ppm.^[29]

Durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung von **5** und **6** konnten Einkristalle erhalten werden die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (*Abbildung 21*).

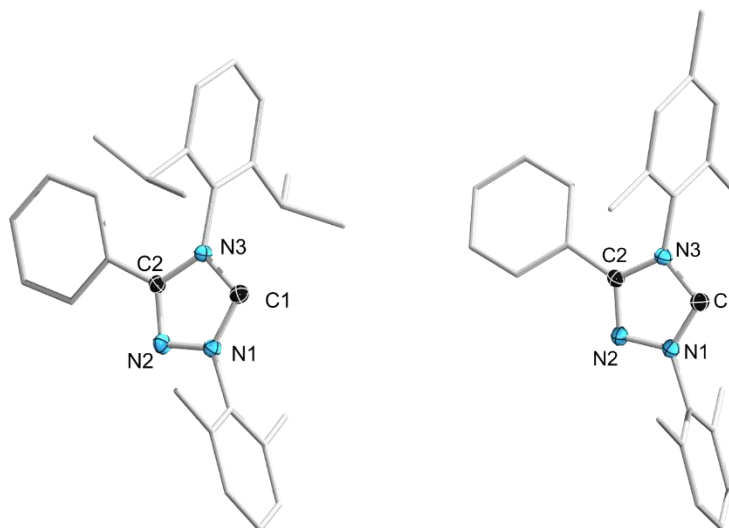
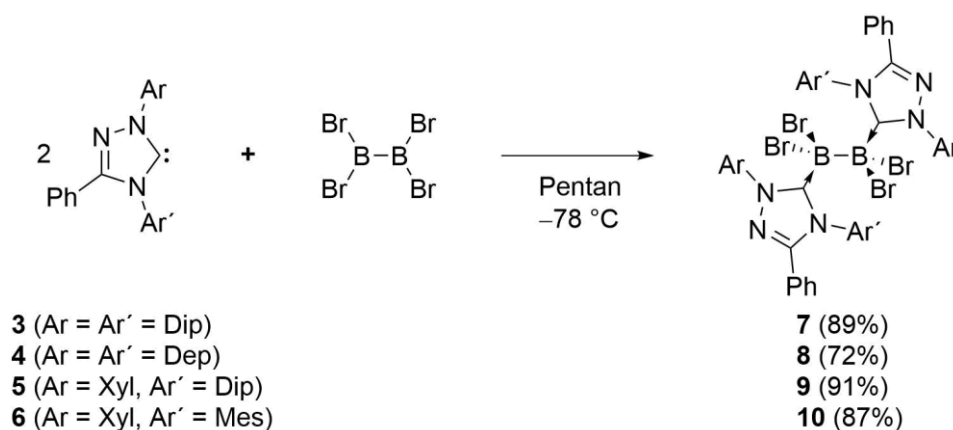


Abbildung 21: Festkörperstrukturen von **5** (links) und **6** (rechts). Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ellipsoide, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **5**: C1–N3 1.378(2), C1–N1 1.344(2), N1–N2 1.388(2), N2–C2 1.307(2), N3–C2 1.392(2), N1–C1–N3 100.1(1), C1–N1–N2 116.2(1), N1–N2–C2 103.4(1), N2–C2–N3 109.2(1), C2–N3–C1 111.1(1); **6**: C1–N3 1.382(2), C1–N1 1.345(2), N1–N2 1.390(2), N2–C2 1.309(2), N3–C2 1.388(2), N1–C1–N3 100.1(1), C1–N1–N2 116.2(1), N1–N2–C2 103.1(1), N2–C2–N3 109.6(1), C2–N3–C1 111.0(1).

Die N2–C2-Bindungslängen mit 1.307(2) (**5**) bzw. 1.309(2) Å (**6**) zeigen eine Doppelbindung. Auffällig ist der Unterschied zwischen den zwei Carben-Stickstoff-Abständen. Während die C1–N3-Bindungen bei 1.378(2) (**5**) und 1.382(2) Å (**6**) liegen, sind die C1–N1-Abstände (1.344(2) (**5**), 1.345(2) Å (**6**)) verglichen hiermit verkürzt. Zurückzuführen ist dieser Aspekt auf das an N1 gebundene Stickstoffatom N2, welches durch seinen +M-Effekt die π -Elektronendichte auf N1 erhöht, weshalb dieses stärker in das freie p-Orbital des Carbenkohlenstoffatoms doniert, woraus eine Bindungsstärkung resultiert.

Nach Isolierung der freien Carbene **3**, **4**, **5** und **6** wurden diese bei -78 °C in Pentan mit 0.5 Äquivalenten B_2Br_4 umgesetzt (*Schema 11*). Die so gebildeten Bisaddukte **7–10** konnten als farblose Feststoffe in Ausbeuten von 87–91% isoliert werden. Während die

Adduktvorstufen der bekannten Diborane **A–E**, sowie der Diboracumulene **F** und **G** durch Reaktion der freien Carbenliganden mit dem, im Vergleich zu B_2Br_4 erheblich stabileren $B_2Br_4(SMe_2)_2$ anhand einer Ligandenaustauschreaktion dargestellt werden können, gelingt dies für die Triazolcarbene nicht.



Schema 11: Darstellung der Triazolylidenaddukte von B_2Br_4 ; Ar = Ar' = Dip: **7**; Ar = Ar' = Dep: **8**; Ar = Xyl, Ar' = Dip: **9**; Ar = Xyl, Ar' = Mes: **10**.

Auf Grund der Quadrupolverbreiterung und der schlechten Löslichkeit der Addukte **7–10** konnten keine ^{11}B -NMR-Signale detektiert werden. Des Weiteren konnten im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum die Signale der Carbenkohlenstoffe nicht identifiziert werden.

Durch Eindampfen von Hexan in eine gesättigte Benzollösung von **8** und **9** konnten Einkristalle erhalten werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (*Abbildung 22*).

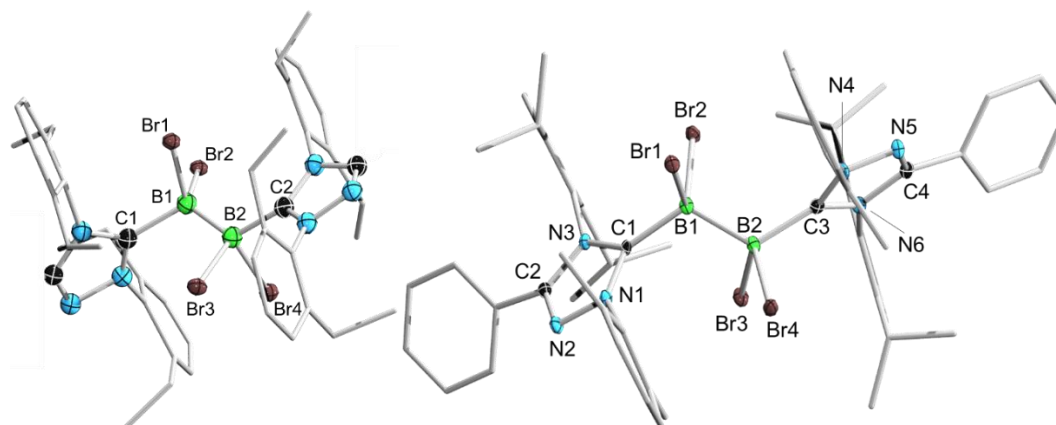


Abbildung 22: Festkörperstruktur von **8** (links) und **9** (rechts). Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% (**8**) bzw. 50% (**9**) dargestellt. Ellipsoide, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, sowie die Phenylreste von **8** wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: **8**: Die gesammelten Daten sind für eine Bindungsdiskussion nicht ausreichend. **9**: B1–B2 1.746(4), C1–B1 1.669(3), C1–N3 1.384(3), C1–N1 1.354(2), N2–C2 1.299(3), B2–C3 1.668(3), C3–N6 1.385(3), C3–N4 1.352(3), C4–N5 1.297(2).

Die erhaltenen Daten zeigen im Falle des $B_2Br_4(TDX)_2$ -Adduktes (**9**) einen B–B-Abstand von 1.746(4) Å und Bor-Carben-Bindungslängen von 1.669(3) bzw. 1.668(3) Å. Die Betrachtung der C–N-Bindungslängen der Carbenliganden liefert nur geringfügige Änderungen dieser Parameter im Vergleich zum freien Carben.

Zum Einblick in das Reduktionsverhalten der Verbindungen $B_2Br_4(TDip)_2$ (**7**) und $B_2Br_4(TDep)_2$ (**8**) wurden Cyclovoltammogramme der Addukte angefertigt (*Abbildung 23*).

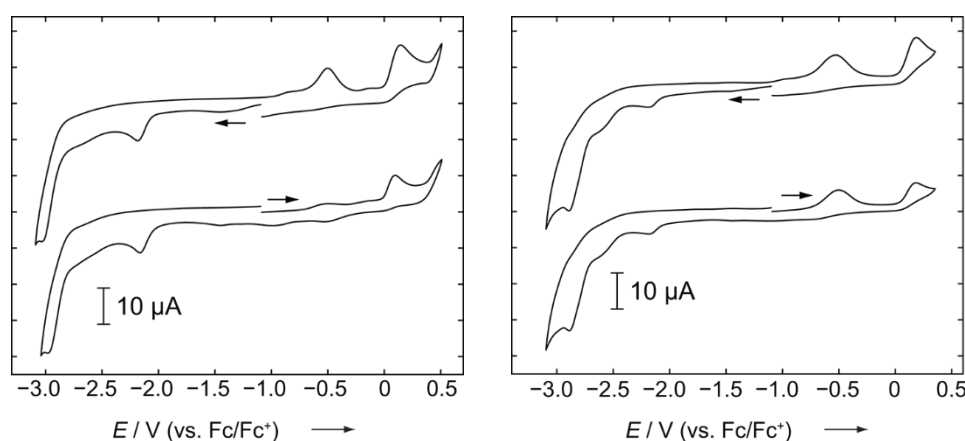
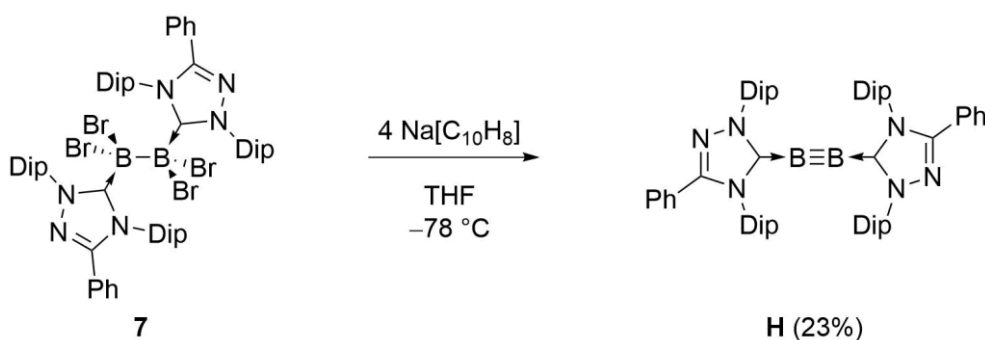


Abbildung 23: Cyclovoltammogramme von **7** (links) und **8** (rechts); gemessen in THF/0.1 M $[nBu_4][PF_6]$ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV/s, relativ zu Fc/Fc^+ . **7**: Negative (oben) und positive (unten) Messrichtung. Formale Potenziale: E_{pc} : –2.17 V, –2.97 V (korrespondierende Oxidation: E_{pa} : –0.50 V); **8**: Negative (oben) und positive (unten) Messrichtung. Formale Potenziale: E_{pc} : –2.17 V, –2.56 V, –2.89 V (korrespondierende Oxidation: E_{pa} : –0.78V); E_{pa} : +0.18 V.

Das Cyclovoltammogramm von **7** zeigt zwei irreversible Redoxprozesse bei -2.17 und -2.97 V, welche der jeweiligen Zweielektronenreduktion zum entsprechenden Dibromodiboren bzw. Diborin zugeordnet werden. Im Cyclovoltammogramm von **8** wird neben den, zu **7** vergleichbaren Redoxprozessen (-2.17 , -2.89 V), ein weiterer irreversibler Prozess bei -2.56 V detektiert.

Die nasschemische Reduktion der Addukte **7–10** mit vier Äquivalenten Natriumnaphthalid bei -78 °C in THF lieferte nur für **7** ein isolierbares 1,2,4-Triazol-5-yliden-stabilisiertes Diborin **H** (Schema 12). In allen anderen Fällen konnte zwar ein entsprechendes Signal im ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung beobachtet werden, jedoch war eine Isolierung nicht erfolgreich.



Schema 12: Darstellung des 1,2,4-Triazol-5-yliden stabilisierten Diborins **H** durch Reduktion von **7** mit Natriumnaphthalid.

Nach Isolierung mit Pentan und Entfernen des Naphthalins im Vakuum wurde im ^1H -NMR-Spektrum ein Gemisch aus Diborin **H** und freiem Triazolyliden **3** detektiert. Waschen mit Pentan und Abdampfen des Restlösungsmittels lieferte das Produkt als grünen kristallinen Feststoff in 23% Ausbeute. Das Produkt erwies sich als instabil im Vakuum. Das Diborin **H** zeigt ein ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = 45$ ppm und liegt somit zwischen den Diborinen $\text{B}_2(\text{IDip})_2$ (**A**, $\delta(^{11}\text{B}) = 39$ ppm) und $\text{B}_2(\text{SIDip})_2$ (**C**, $\delta(^{11}\text{B}) = 58$ ppm)^[108, 110]. Im ^1H -NMR-Spektrum werden die Methinprotonen der *Isopropyleinheiten* als zwei Septetts ($^3J_{\text{HH}} = 6.98$ Hz) bei $\delta(^1\text{H}) = 3.27$ und $\delta(^1\text{H}) = 3.08$ ppm detektiert. Die CH_3 -Gruppen der *Isopropylgruppen* können als vier Dubletts ($^3J_{\text{HH}} = 6.98$ Hz) bei $\delta(^1\text{H}) = (1.30, 1.16, 1.09$ und $0.95)$ ppm identifiziert werden. Die Carbenkohlenstoffatome konnten weder im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum detektiert, noch durch $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -HMBC-Untersuchungen identifiziert werden. Als charakteristisches Signal konnte eine Resonanz bei einer Verschiebung von $\delta(^{13}\text{C}) = 155.1$ ppm dem quartären Iminkohlenstoffatom zugeordnet werden. Zur

Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung von **H** erhalten werden (*Abbildung 24*).

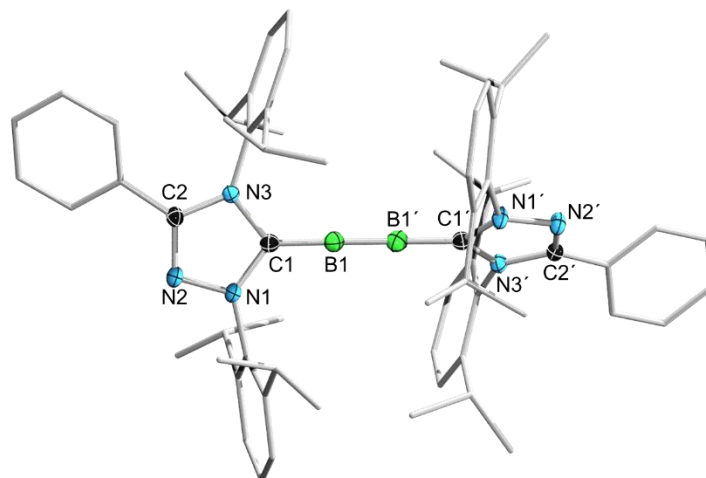


Abbildung 24: Festkörperstruktur von **H**. Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ellipsoide, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B1' 1.458(3), C1–B1 1.483(3), C1–N1 1.367(3), N1–N2 1.387(2), N2–C2 1.302(3), C2–N3 1.378(3), N3–C1 1.399(3), C1–N3–C2 108.8(2), N2–C2–N2 111.4(2), C2–N2–N1 104.3(2), N2–N1–C1 113.7(2), N3–C1–B1 128.8(2), N1–C1–B1 129.3(2), C1–B1–C1' 178.9(1), N1–N3–N3'–N1' 60.5(1).

Die Verbindung zeigt einen B–B-Abstand von 1.458(3) Å und eine Bor-Carben-Bindungslänge von 1.483(3) Å. Diese Parameter liegen, wie die NMR-spektroskopischen Experimente, sowie die Untersuchungen an den freien Carbenen vermuten lassen, zwischen **A** (d_{BB} : 1.449(3), d_{BC} : 1.495(3) Å) und **C** (d_{BB} : 1.465(2), d_{BC} : 1.480(2) Å). Im Vergleich zur Vorstufe **7** kommt es zur C1–N1/3-Bindungsaufweitung durch die verstärkte π -Rückbindung der B₂-Einheit auf das Carbenkohlenstoffatom. Die CBBC-Einheit zeigt mit 178.9(1)° eine nahezu lineare Struktur und ist somit vergleichbar mit **C** (CBBC: 179.6(2)°), liegt jedoch wiederum zwischen den bereits bekannten NHC^{Dip}-Vertretern (**A**: CBBC 173.3(2)°). Die Verdrehung der NCN-Ebenen der beiden Liganden zueinander beträgt in **H** 60.5° und liegt somit auch zwischen **A** (56.0°) und **C** (74.2°).

Zum besseren Verständnis der Bindungssituation in **H** wurden quantenchemische Rechnungen auf B3LYP/6-311G*-Niveau (*Abbildung 25*) von Dr. Felipe Fantuzzi angestellt.

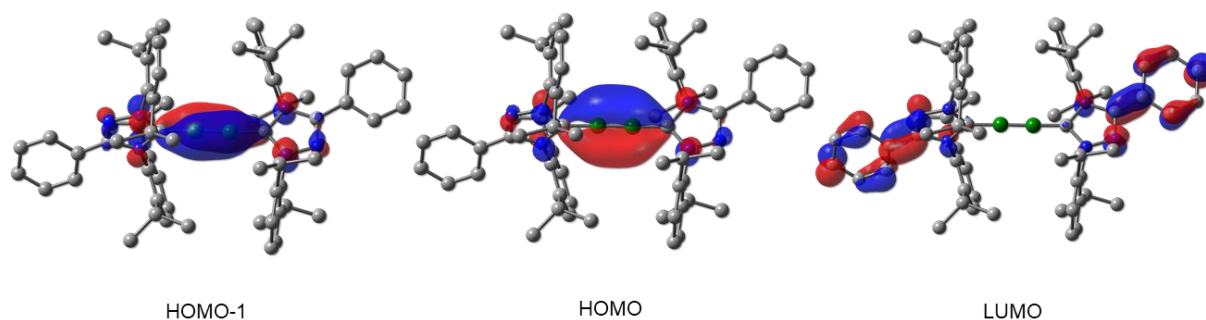


Abbildung 25: HOMO–1 und Grenzorbitale von **H** (B3LYP/6-311G*).

Das HOMO–1 und das HOMO repräsentieren die p-Orbitale der B–B-Einheit mit Delokalisierung auf die Carbenkohlenstoffatome und weisen nur einen geringen Energieunterschied von 0.1 eV auf. Während diese Orbitale mit den entsprechenden Rechnungen für die Diborine **A** und **C** vergleichbar sind, weicht die Situation im LUMO erheblich ab. Das LUMO von **A** bzw. **C** ist auf der der B₂-Einheit als π -Rückbindung auf die Carbenkohlenstoffatome lokalisiert, wohingegen im LUMO von **H** keine Beteiligung des zentralen CBBC-Fragments zu erkennen ist. Der HOMO-LUMO-Abstand von **H** beträgt 2.52 eV.

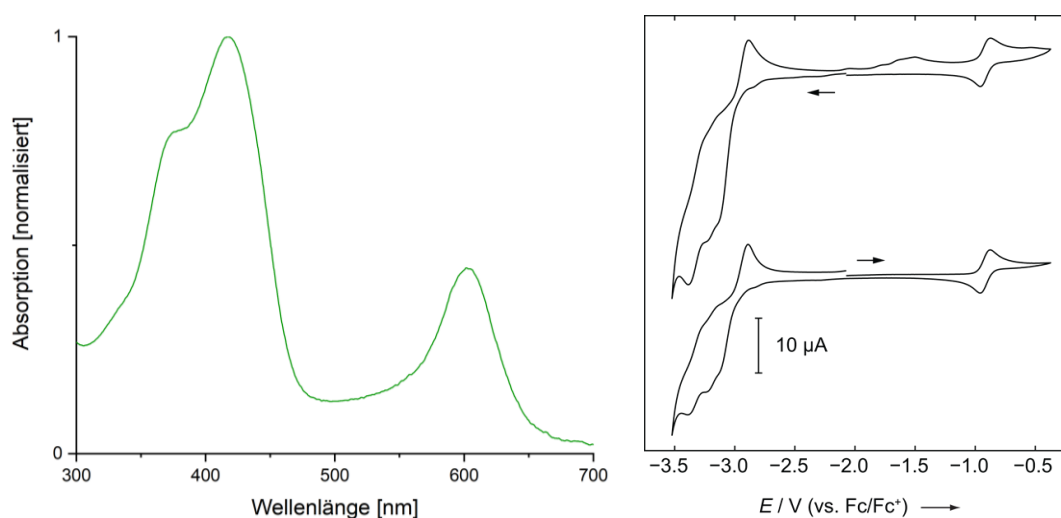


Abbildung 26: UV/Vis-Spektrum (links), aufgenommen in Pentan und Cyclovoltammogramm (rechts) von **H**; gemessen in THF/0.1 M [*n*Bu₄][PF₆] mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV/s, relativ zu Fc/Fc⁺. Negative (oben) und positive (unten) Messrichtung. Formale Potenziale: E_{1/2}: –0.90 V, E_{pc}: ca. –3.00 V, (korrespondierende Oxidation: E_{pa}: –2.90, ca.–1.60 V).

Die grüne Verbindung **H** zeigt im UV/Vis-Spektrum (*Abbildung 26*) ein Absorptionsmaximum bei $\lambda = 417$ nm. Zudem kann eine Schulter bei $\lambda = 375$ nm und eine weitere Absorptionsbande bei $\lambda = 604$ nm detektiert werden. Der Vergleich dieses Spektrums mit den entsprechenden Absorptionsspektren von **A** und **C** liefert eine hohe Ähnlichkeit zu **A**. Das

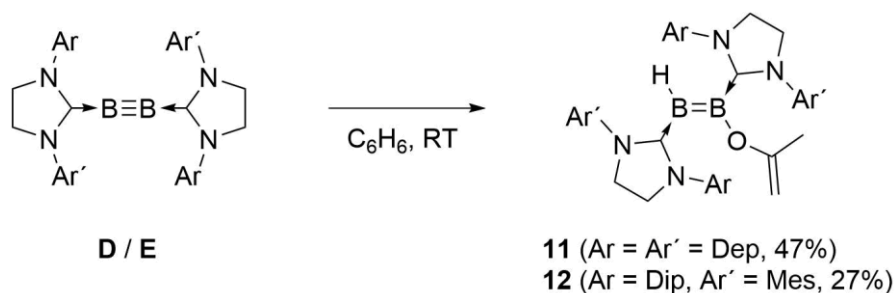
Cyclovoltammogramm von **H** zeigt einen reversiblen Redoxprozess bei -0.90 V, welcher der Ein-Elektronen-Oxidation zugeschrieben wird und eine irreversible Redoxwelle bei -3.00 V. **A** und **C** weisen ebenfalls eine vergleichbare reversible Oxidation bei -1.28 bzw. -1.04 V auf, zeigen zudem jedoch eine weitere irreversible Oxidation bei $+0.11$ bzw. $+0.44$ V. Somit kann davon ausgegangen werden, dass **H** elektronenärmer als **A** und **C**, und sein Reduktionspotential geringer ist.

Die gefundenen Parameter von **H** hinsichtlich NMR- und UV/Vis-spektroskopischen, sowie röntgendiffraktometrischen Daten lassen eine Einordnung dieser Verbindung zwischen den bekannten Diborinen mit gesättigtem und ungesättigtem NHC zu. Zur weiteren Verifizierung müssen jedoch Reaktionsstudien angestellt werden, da sich die Reaktivität zwischen den bereits bekannten Diborinen **A–E** zum Teil erheblich unterscheidet.

2 Reaktivität von Diborinen

2.1 Reaktivität gegenüber Aceton

Neben der, aus der organischen Chemie bekannten, Reaktivität von Ketonen und Aldehyden als Enolat und Elektrophil wurde deren Verhalten gegenüber anorganischen Substraten vor allem an Iminoboranen untersucht. Die Arbeitsgruppe *Paetzold* konnte die 1,2-Addition unter Dimerisierung eines polaren Iminoborans bzw. eines Amino(imino)borans mit Ketonen, sowie die Ausbildung eines sechsgliedrigen Heterocylus mit Aldehyden zeigen.^[139-140] Anders als bei sterisch wenig abgeschirmten Iminoboranen findet bei der Umsetzung des sterisch gehinderten Amino(imino)borans (Tmp)B≡N[(2,6-(CHPh₂)₂-4-^tBuC₆H₂)] mit Aceton die 1,2-Addition ohne Dimerisierung des Iminoborans (**VIIa**, *Abbildung 30*) statt.^[141] Während die Diborine **A** und **C**, auch bei harschen Bedingungen keine Reaktivität gegenüber Aceton zeigten, reagieren **D** und **E** bereits bei Raumtemperatur. Die Umsetzung von **D** mit Aceton zeigte durch einen sofortigen Farbumschlag von rot nach blau die Bildung einer neuen Verbindung. Durch den höheren sterischen Anspruch des Liganden bei **E** war hier eine Reaktionszeit von einigen Stunden nötig. Die erhaltenen 1,2-Enoldiborene **11** und **12** konnten nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum und Kristallisation aus Hexan als blaue Feststoffe in 47 (**11**) bzw. 27% Ausbeute (**12**) isoliert werden.



Schema 13: Darstellung von **11** und **12** durch Reaktion von **D** und **E** mit Aceton; Ar = Ar' = Dep **11**; Ar = Dip, Ar' = Mes **12**.

Die 1,2-Enoldiborene zeigen im ¹¹B-NMR-Spektrum Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 38$ (BO) und 19 ppm (BH). Das Protonenspektrum zeigt zwei inäquivalente Signalsätze für die Liganden. Für **11** weist das borgebundene Wasserstoffatom eine Verschiebung von $\delta(^1\text{H}) = 2.81$ im ¹H{¹¹B}-NMR-Spektrum auf und die Signale der 2-Propenyloxyprotonen können Verschiebung bei $\delta(^1\text{H}) = 4.17$ und 3.48 ppm zugeordnet werden. Entsprechende Signale können im ¹H{¹¹B}-NMR Spektrum für **12** bei $\delta(^1\text{H}) = 2.81$ (BH) und 3.93 bzw. 3.47 ppm detektiert werden.

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten jeweils durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung von **11** und **12** erhalten werden (*Abbildung 27*).

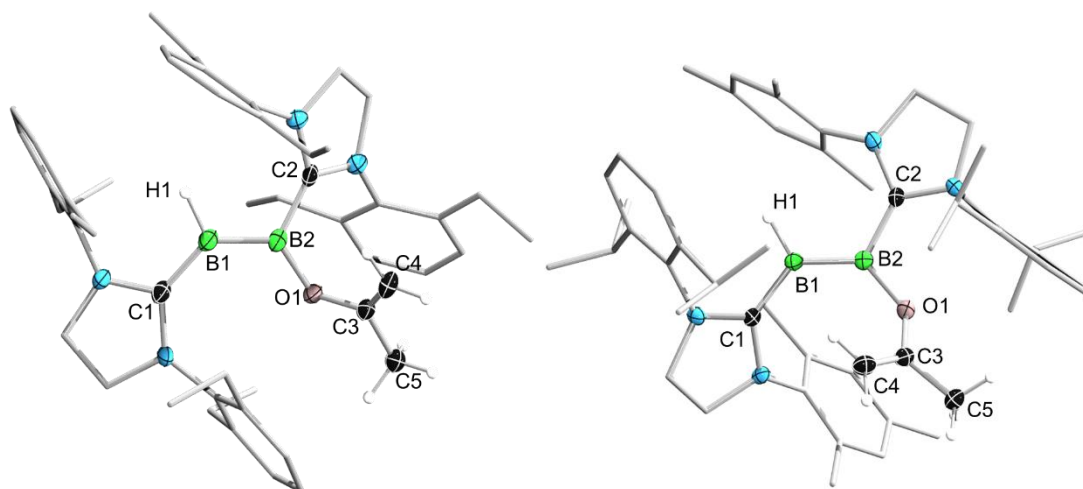
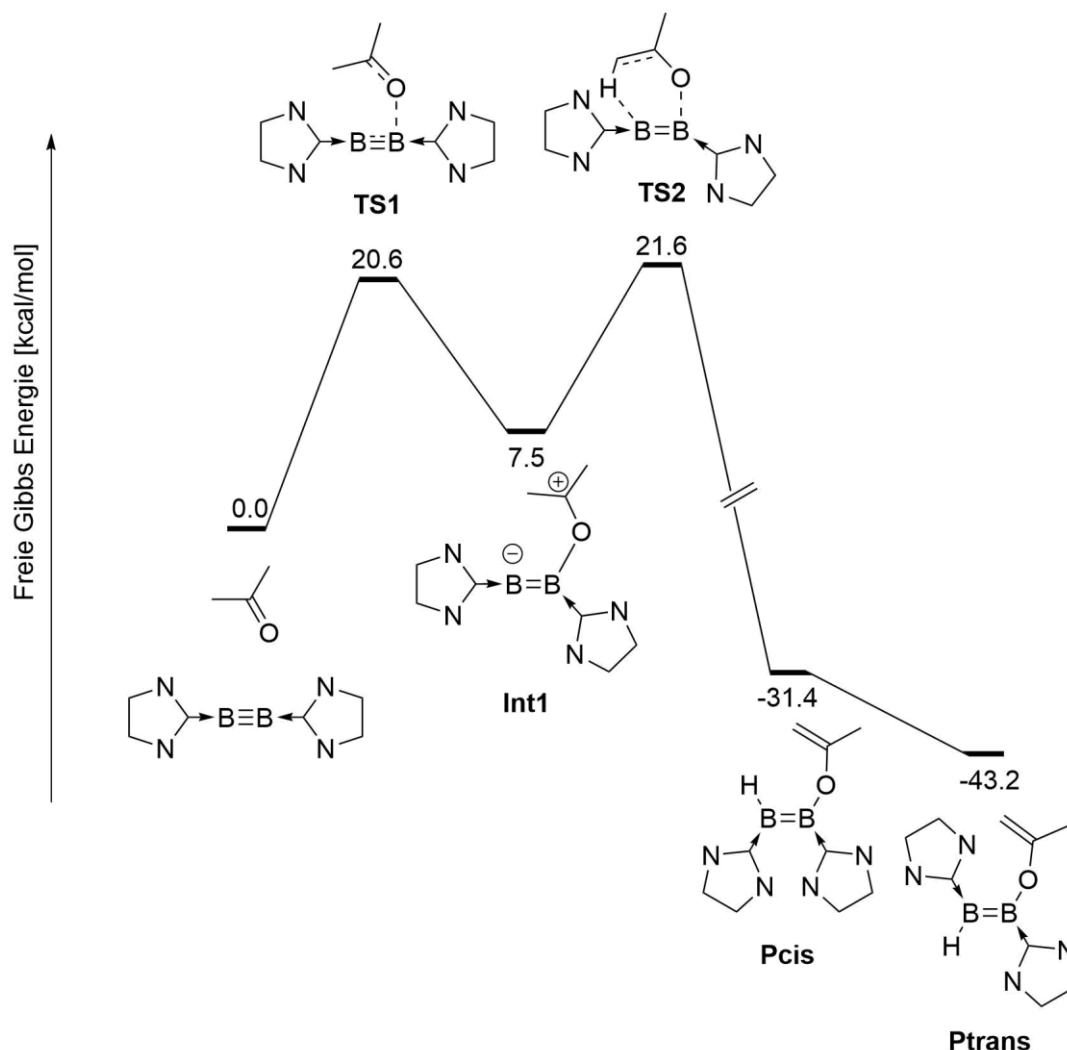


Abbildung 27: Festkörperstruktur von **11** (links) und **12** (rechts). Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ellipsoide und Wasserstoffatome, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **11**: C1–B1 1.524(4), B1–B2 1.597(4), B2–O1 1.455(3), B2–C2 1.574(4), O1–C3 1.351(3), C3–C4 1.317(3), C3–C5 1.499 (3), C1–B1–B2 131.9(2), B1–B2–C2 118.8(2), B1–B2–O1 126.9(2), C2–B2–O1 112.8(2), B2–O2–C3 124.1(2), O1–C3–C4 125.3(2), O1–C3–C5 111.3(2), C4–C3–C5 123.4(2), C1–B1–B2–C2 162.9 (2); **12**: B1–C1 1.539(2), B1–B2 1.606(2), B2–O1 1.449(2), B2–C2 1.565(3), O1–C3 1.351(2), C3–C4 1.328(2), C3–C5 1.502(2), O1–B2–B1 131.2(1), C2–B2–B1 120.0(1), O1–B2–C2 108.8(1), B1–B2–C2 129.8(1), C4–C3–C5 123.1(2), C5–C3–O1 110.5(1), C4–C3–O1 126.4(1), C3–O1–B2 126.1(1), C2–B2–B1–C1 173.6(2).

Die B–B–Bindungslängen entsprechen mit 1.597(4) Å (**11**) bzw. 1.606(2) Å (**12**) denen eines neutralen Diborens und sind vergleichbar mit der Stammverbindung (SIDep)(H)B=B(H)(SIDep) (**I**).^[111] Die NCN-Ebene des SIDep-Liganden der BH-Einheit von **11** steht mit einem Torsionswinkel von 12.1(5)° nahezu coplanar zur B–B-Doppelbindung. Dieser Aspekt, sowie der kurze B–C-Abstand von 1.524(4) Å deuten auf verstärkte π -Rückbindung hin. Im Gegensatz hierzu zeigt der SIDep-Ligand der BO-Einheit eine Verdrehung zur Doppelbindungsebene von 35.5° und einen B–C-Abstand von 1.574(4) Å. Dies weist auf überwiegende σ -Donor-Interaktion hin. Der unsymmetrische sterische Anspruch des SIDipMes-Liganden von **12** bedingt eine zu **11** abgewandelte Geometrie. Während der B1–C1-Abstand mit 1.539(2) Å gegenüber der entsprechenden Bindung in **11** aufgeweitet ist, verkürzt sich die B2–C2-Bindungslänge in **12** auf 1.565(3) Å. Die Anordnung der Imidazolebenen der Liganden steht mit diesen Befunden im Einklang. Die NCN-Ebene des BH-gebundenen Carbons ist nun um ca. 27° und die des Liganden auf der BO-Seite um nur

noch ca. 13° verdreht. Somit ist die Delokalisierung der π -Elektronendichte in **12** vermutlich mehr auf C2 ausgeprägt.



Schema 14: Berechnetes Energieprofil der Aktivierung von Aceton an Diborin **D**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die 2,6-Diethylphenylgruppen der Carbenliganden nicht abgebildet.

Zum besseren Verständnis der Aktivierung von Aceton durch eine B–B–Dreifachbindung wurden DFT–Rechnungen auf ONIOM(M06–2X/6–311+G(d):PM6)-Niveau in Kooperation mit der Arbeitsgruppe *Jimenez-Halla* angestellt. *Schema 14* zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchungen. Der initiiierende Schritt ist eine attraktive Wechselwirkung des Ketonsauerstoffs mit einem der beiden Boratome (**TS1**, $\Delta G^\ddagger = 20.6$ kcal/mol). Aus der daraus resultierenden Zwischenstufe **Int1** ($\Delta G^\ddagger = 7.5$ kcal/mol) und der folgenden Wechselwirkung zwischen dem zweiten Boratom mit einem acidifiziertem Wasserstoffatom einer Methylgruppe des Acetons (**TS2**, $\Delta G^\ddagger = 21.6$ kcal/mol) wird eine Protonenmigration erleichtert und das

cis-Isomer **Pcis** ($\Delta G^\ddagger = -31.4$ kcal/mol) gebildet. Durch die Rotation um die B–B-Bindung wird das stabilere *trans*-Isomer **Ptrans** ($\Delta G^\ddagger = -43.2$ kcal/mol) als finales Produkt erhalten.

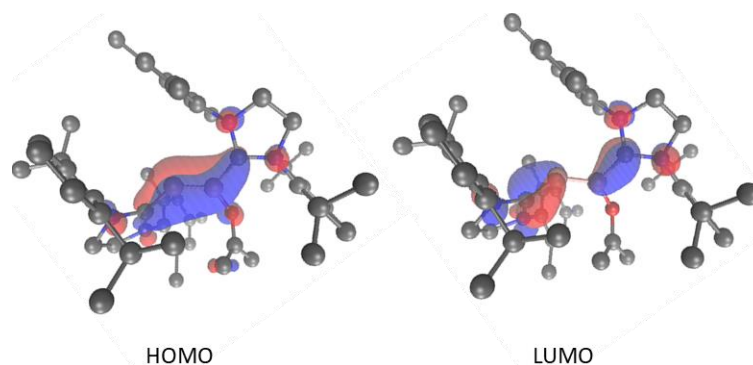


Abbildung 28: Berechnete Grenzorbitale von **12** (B3LYP/6-311G*).

Zur näheren Untersuchung der Bindungsverhältnisse in **12** wurden quantenchemische Rechnungen von *Merlin Heß* auf B3LYP/6-311G*-Niveau angefertigt (*Abbildung 28*). Die erhaltenen Grenzorbitale zeigen eine Delokalisierung des HOMO über die CBBC-Achse und eine Knotenebene auf der BB-Einheit im LUMO. Das HOMO-LUMO-Gap beträgt 2.15 eV.

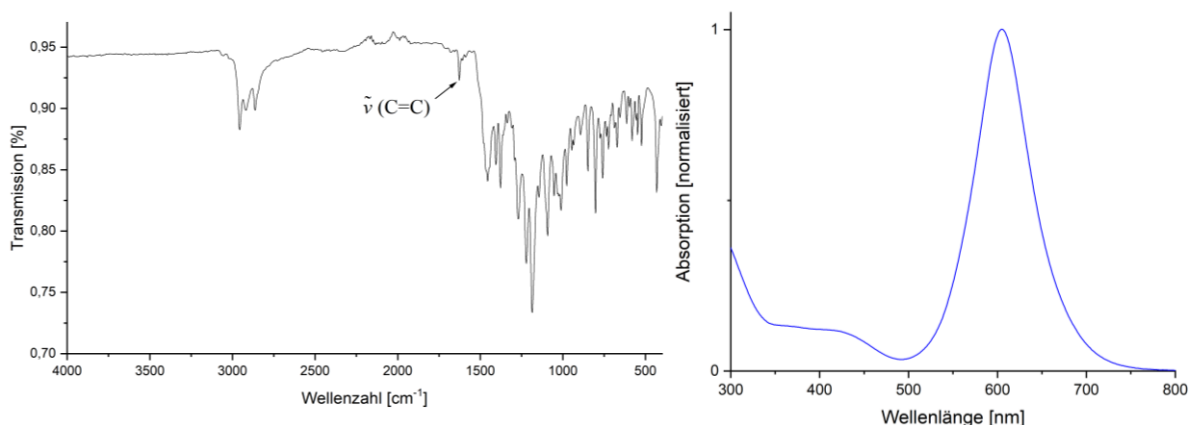


Abbildung 29: FT-IR- (links) und UV/Vis-Spektrum (rechts, aufgenommen in Pentan) von **12**.

Infrarotspektroskopische Messungen von **12** zeigen für die C–C-Doppelbindung eine charakteristische Bande bei $\tilde{\nu} = 1629$ cm^{-1} , wohingegen die B–H-Schwingung nicht detektiert wurde. Die Verbindung weist im UV/Vis-Spektrum ein Absorptionsmaximum bei $\lambda = 605$ nm auf.

Im Zuge der Untersuchung der Reaktivität von **D** und **E**, sowie des sterisch anspruchsvollen Aminoiminoborans (Tmp)B≡N[(2,6-(CHPh₂)₂-4-^tBuC₆H₂)] gegenüber Aceton wurde auch das Diboracumulen **F** mit Aceton umgesetzt. Berechnungen hierzu zeigen, dass es ebenfalls zur Bildung eines Enoldiborens kommt, welches jedoch auf Grund der höheren

π -Akzeptorfähigkeit des CAAC^{Me}-Liganden gegenüber den NHCs^[27] weiterreagiert.^[141] Als finales Produkt wird bei dieser Reaktion ein basenstabilisiertes 2,3-Dihydro-5-methyl-1,2,3-oxadiborol (**VIIb**) gefunden.

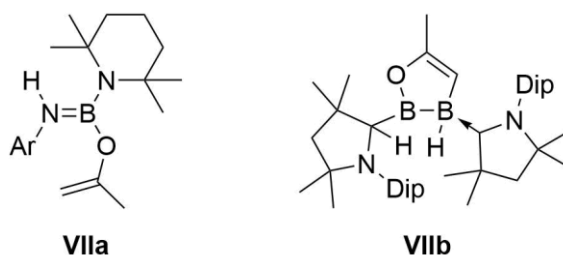


Abbildung 30: Reaktionsprodukte **VIIa** und **VIIb** der Umsetzungen von (Tmp)B≡N[(2,6-(CHPh₂)₂-4-^tBuC₆H₂)] und **F** mit Aceton.

Neben Aceton wurden **D** und **E** mit weiteren Ketonen und Aldehyden, wie beispielsweise Acetylaceton, Benzophenon, Acetaldehyd und Acetophenon umgesetzt. Die Isolierung eines Produktes war jedoch in allen Fällen nicht möglich.

2.2 Reaktivität gegenüber Alkinen

Cycloadditionen von nicht aktivierten Alkinen benötigen harsche Reaktionsbedingung oder die Zugabe von Katalysatoren. Im Vergleich hierzu laufen diese Reaktionen mit homodinuklearen Mehrfachbindungssystemen der Gruppe 13 und 14 spontan ab. Entscheidend hierfür ist das energetisch höher liegende π -symmetrische HOMO der Heteroeene ($E=E$) bzw. -ine ($E\equiv E$).^[142-145] Während für schwere Gruppe 14 Analoga von Alkenen [2+2]-Cycloadditionen mit terminalen Alkinen bekannt sind, konnten für das Digermin, respektive Disilin [2+2+2]-Cycloadditionen mit diversen Alkinen gezeigt werden.^[146-147] Für Vertreter der Gruppe 13 konnten [2+2]-Cycloadditionen von *Tokitoh* und *Inoue* durch Umsetzung von Aluminiumverbindungen mit π -Systemen erhalten werden, wohingegen *Powers* Digallen eine [2+2+2]-Cycloaddition eingeht.^[90, 148-149] Neben den höheren Homologen der Gruppe 13 sind ähnliche Reaktivitäten auch für Bor bekannt. So reagiert das Diboren $B_2Mes_2(PMe_3)_2$ mit 2-Butin unter photolytischen Bedingungen zu einem 1,3-Dihydro-1,3-diboret (**VIII**) in Folge der Umlagerung aus einem intermediär gebildeten 1,2-Diboret (*Abbildung 31*).

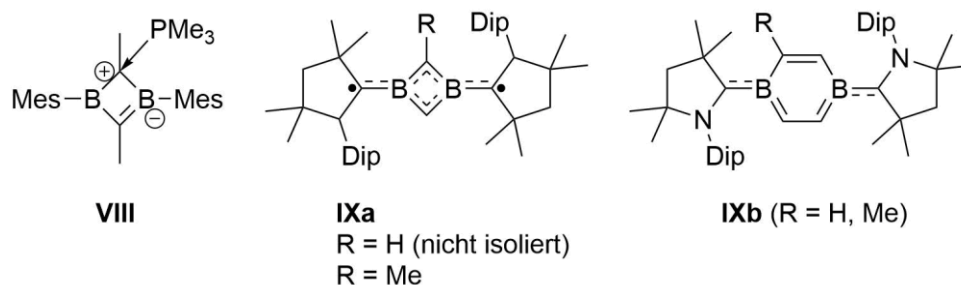
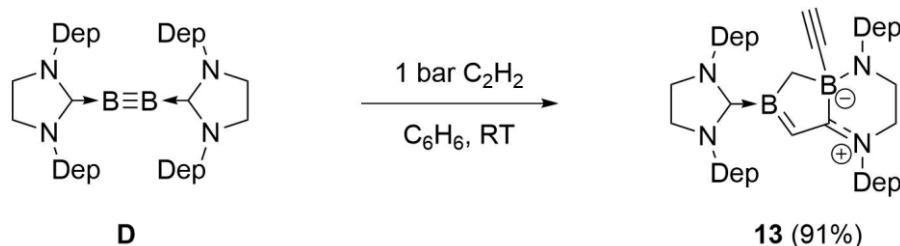


Abbildung 31: Reaktionsprodukte **VIII** und **IXa/b** der Umsetzung von $B_2Mes_2(PMe_3)_2$ und **F** mit Alkinen.

Bei der Reaktion des Diboracumulens **F** mit Propin bzw. Acetylen kommt es bei Raumtemperatur zur Ausbildung eines 2π -aromatischen 1,3-Diboretbiradikals (**IXa**), welches mit einem weiteren Äquivalent Acetylen bei 80 °C zu den jeweiligen CAAC-stabilisierten 1,4-Diborabenzolderivaten (**IXb**) weiterreagiert.^[125] Neben Cycloaddition konnten bei Reaktionen von terminalen Alkinen und ausgewählten Diborenen einfache CH-Aktivierungen unter Bildung von alkinylsubstituierten Diboranen erhalten werden.^[126]

Nachdem die Umsetzung von **A**, **C** und **B** mit Acetylen auch bei erhöhter Temperatur oder unter Photolyse keine Reaktion zeigte, konnte nach Austausch der Argonatmosphäre gegen Acetylen bei einer Lösung von **D** in C_6H_6 ein sofortiger Farbumschlag von rot nach gelb festgestellt werden. ^{11}B -NMR-spektroskopische Messungen zeigten neue Signale bei $\delta(^{11}B) = 54.0$ und -10.2 ppm. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum und Waschen des gelben

Rückstandes mit Hexan konnte der zwitterionische $C_5B_2N_2$ -Heterocyclus **13** als gelber Feststoff in 91% Ausbeute isoliert werden.



Schema 15: Darstellung von **13** durch Reaktion von **D** mit Acetylen.

Der B_2C_3 -Kern zeigt im 1H -NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta(^1H) = 4.04$ ppm für das $B=CH$ -Wasserstoffatom und für die magnetisch nicht äquivalenten BCH_2B -Protonen ein, auf Grund der Abschirmung, hochfeldverschobenes AB Dublettsystem bei $\delta(^1H) = -0.12$ und -0.74 ppm ($^2J = 16.3$ Hz). Das Singulett bei einer Verschiebung von $\delta(^1H) = 1.90$ ppm kann dem terminalen Alkinylproton zugeordnet werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Benzollösung von **13** erhalten werden.

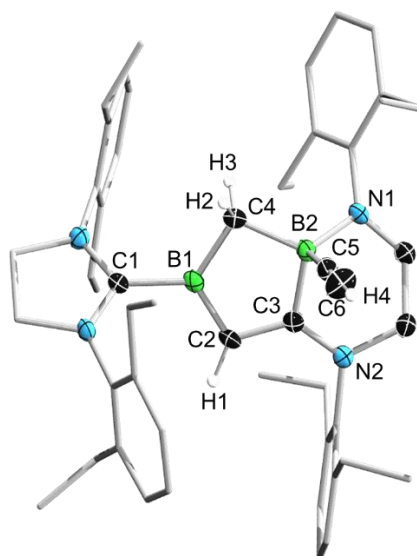


Abbildung 32: Festkörperstruktur von **13**. Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ellipsoide und Wasserstoffatome, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: C1–B1 1.596(5), B1–C2 1.464(5), C2–C3 1.397(5), C3–B2 1.612(4), B2–C4 1.643(5), C4–B1 1.582(4), C3–N2 1.340(4), B2–N1 1.542(4), B2–C5 1.626(5), C5–C6 1.194(5), C1–B1–C2 121.8(3), C1–B1–C4 123.7(3), C2–B1–C4 114.4(4), B1–C2–C3 106.8(3), C2–C3–B2 114.2(3), C3–B2–C4 101.7(2), B2–C4–B1 101.1 (2), C4–B2–N1 119.6(3), C4–B2–C5 108.4(2), C3–B2–C5 105.5(2), N1–B2–C5 112.4(2), C2–C3–N2 126.8(3), B2–C3–N2 118.9(3) N1–B2–C3 107.8(3).

Die Betrachtung der Bindungslängen von **13** im Festkörper zeigt das Vorliegen einer B–C- (B1–C2: 1.464(5) Å) und einer C–N-Doppelbindung (C3–N2: 1.340(4) Å). Mit einem C–C-Abstand von 1.397(5) Å liegt diese Bindung zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung und spiegelt die Delokalisierung der positiven Ladung über das π -System des BCCN-Fragments wider. Die Bindungslängen um das vierfach koordinierte B2-Atom liegen im erwarteten Bereich für Bor-Element-Einfachbindungen. Durch das Vorliegen des sp^3 -hybridisierten C4-Atoms nimmt der zentrale Fünfring eine Halbsesselkonformation ein.

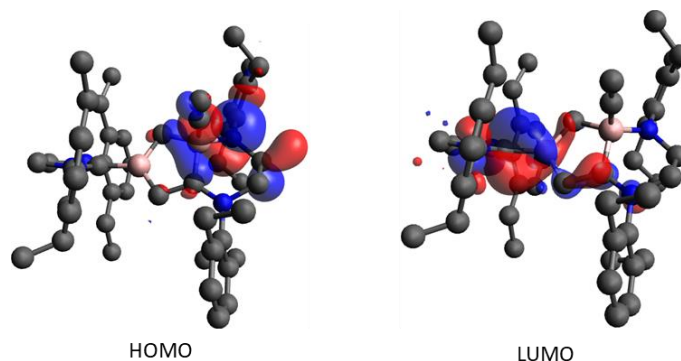
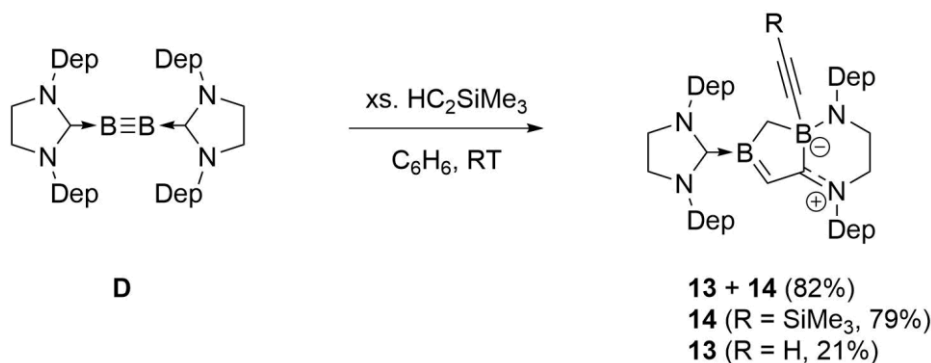


Abbildung 33: Berechnete Grenzorbitale von **13** (B3LYP/6–311G*).

Die Betrachtung der von *Merlin Heß* auf B3LYP/6–311G*-Niveau angefertigten Grenzorbitale zeigen keine Beteiligung der B=C-Bindung im HOMO (*Abbildung 33*). Anstelle dessen ist es mit Knotenebenen um die negative Ladung des Boratanions delokalisiert, wohingegen sich das LUMO über die C_{Carben}B=CC-Einheit erstreckt.

Die Reaktion von **D** mit Trimethylsilylacetylen zur Darstellung von **14** verlief unter der Zugabe eines Überschusses (80 Äquivalente) des Alkins und zeigte nach 18 h bei Raumtemperatur vollständigen Umsatz.



Schema 16: Darstellung von **13** und **14** durch Reaktion von **D** mit HC₂SiMe₃; R = H: **13**, R = SiMe₃: **14**.

Nach Isolierung des Produktgemisches in 82% Ausbeute und ^1H -NMR-spektroskopischer Untersuchung konnte ein Produktgemisch aus **13** und **14** im Verhältnis 21:79 identifiziert werden. Der Verlust der Silylgruppen konnte durch NMR-spektroskopische Studien in C_6D_6 aufgeklärt werden. Nach Verbrauch des Diborins (**D**) wurden 36 Äquivalente Trimethylsilylacetylen in Acetylen und Bistrimethylsilylacetylen umgewandelt. Da **D** keine Reaktivität gegenüber $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ zeigt, erfolgt die initiiierende Reaktion erst nach Bildung von Acetylen, gefolgt von einer Konkurrenzreaktion zwischen entstandenem Acetylen und Trimethylsilylacetylen. Die Produktverteilung zugunsten des Me_3Si -substituierten Produkts **14** kann dementsprechend durch den Überschuss an terminalen Monosilylalkin erklärt werden. Eine derartige σ -Bindungsmetathese an Alkinen, welche demnach vermutlich durch das Diborin **D** katalysiert wird, wurde bisher nur für einen sauerstoffverbrückten, zweikernigen Urankomplex nachgewiesen.^[150]

Durch Eindampfen einer gesättigten Benzollösung konnten zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden, welche die Bildung von **14** bestätigen. Die Betrachtung der Bindungsparameter zeigt keine Auffälligkeiten im Vergleich zu **13** (Abbildung 34).

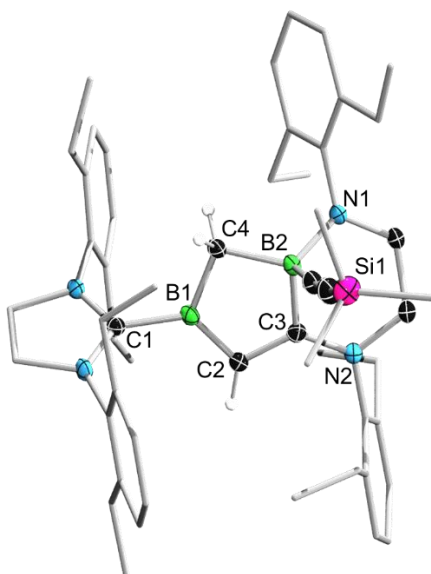
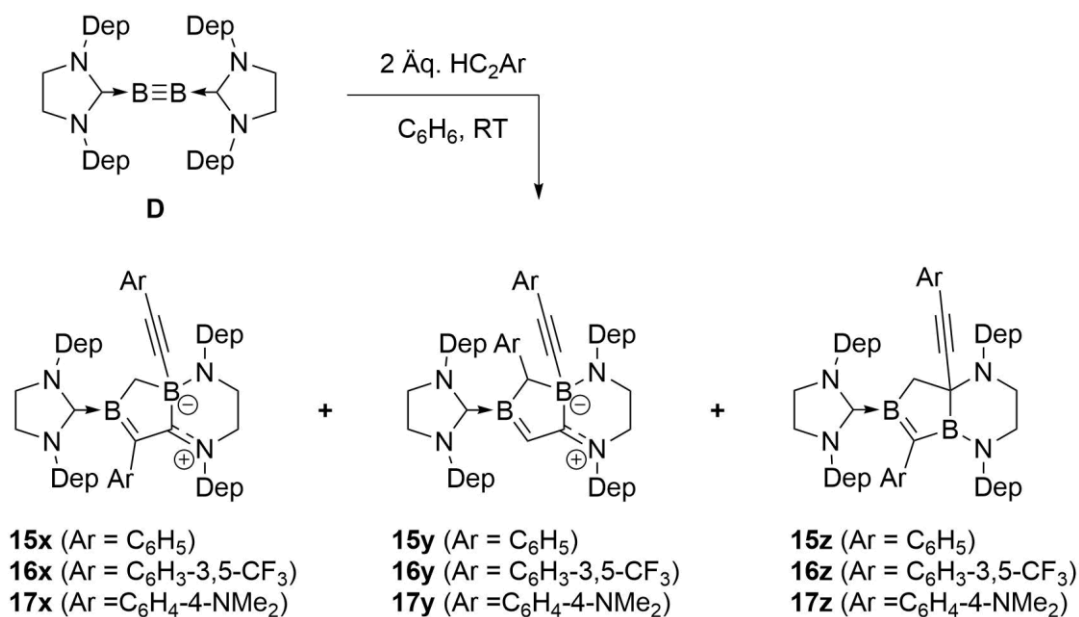


Abbildung 34: Festkörperstruktur von **14**. Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ellipsoide und Wasserstoffatome, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: C1–B1 1.594(2), B1–C2 1.485(2), C2–C3 1.401(2), C3–B2 1.626(3), B2–C4 1.644(2), C4–B1 1.583(3), C3–N2 1.344(2), B2–N1 1.540(2), C1–B1–C2 125.9(2), C1–B1–C4 119.9(1), C2–B1–C4 114.2(1), B1–C2–C3 106.8(1), C2–C3–B2 113.6(1), C3–B2–C4 102.0(1), B2–C4–B1 101.1 (1), C4–B2–N1 118.8(1), C2–C3–N2 127.7(1), B2–C3–N2 118.7(1), N1–B2–C3 107.9(1).

Die Reaktion von **D** mit arylsubstituierten terminalen Alkinen verläuft ebenfalls über die Aktivierung von zwei Äquivalenten des jeweiligen Substrates (**15**: Aryl = C₆H₅, **16**: C₆H₄-*p*-CF₃, **17**: C₆H₄-*p*-NMe₂). Die ¹¹B-NMR-Reaktionsverfolgung zeigte hierbei die Bildung verschiedener Reaktionsprodukte. Durch Analyse der 1D- und 2D-NMR-Spektren der isolierten Produktgemische (**15**: 57%, **16**: 61%, **17**: 53% Ausbeute) konnten die Konstitutionsisomere **x**, **y** und **z** identifiziert werden (*Schema 17*).



Schema 17: Reaktion von **D** mit terminalen Arylalkinen; Ar = C₆H₅: **15**, C₆H₄-*p*-CF₃: **16**, C₆H₄-*p*-NMe₂: **17**; **x**: Hauptprodukt-Borat, **y**: Nebenprodukt-Borat, **z**: Nebenprodukt-Boran.

In allen drei Fällen konnte durch das BCH₂B-AB-Dublettsystem im Hochfeld des ¹H-NMR-Spektrums ($\delta(^1\text{H}) = 0.2$ bis -0.8 ppm) und dem im ¹¹B-NMR-Spektrum zugehörigen Signals bei -10 ppm Borat **x** als Hauptprodukt nachgewiesen werden. Das regioisomere Borat **y** konnte anhand des charakteristischen Singuletts der B=CH-Einheit im Bereich um $\delta(^1\text{H}) = 4$ ppm im ¹H-NMR-Spektrum bestimmt werden und weist eine, zu **x** geringfügig tieffeldverschobene, Resonanz bei $\delta(^{11}\text{B}) = -8$ ppm im ¹¹B-NMR-Spektrum auf. Als drittes Produkt der Reaktionen konnte das Boran **z** durch ein ¹¹B-NMR-Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = 38$ ppm und ein BCH₂B-AB-Dublettsystem im Bereich von $\delta(^1\text{H}) = 0.5$ bis 1.2 ppm im Protonenspektrum identifiziert werden. In Abhängigkeit des Substituenten wurden verschiedene Produktverteilungen erhalten, welche in *Tabelle 1* aufgeführt sind.

Tabelle 1: Prozentuale Verteilung der Konstitutionsisomere der Produktgemische von **15**, **16** und **17**.

Verbindung	x [%]	y [%]	z [%]
15	82	3	15
16	55	10	35
17	93	1	6

Für das Produktgemisch **16** konnten die erhaltenen Daten der ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen durch die Analyse der ^{19}F -NMR-spektroskopischen Daten bestätigt werden.

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Hauptprodukte **15x**, **16x** und **17x** konnten durch Eindampfen einer gesättigten Benzollösung erhalten werden (*Abbildung 35*). Die jeweiligen Nebenprodukte **y** und **z** konnten jedoch nicht röntgenkristallographisch nachgewiesen werden.

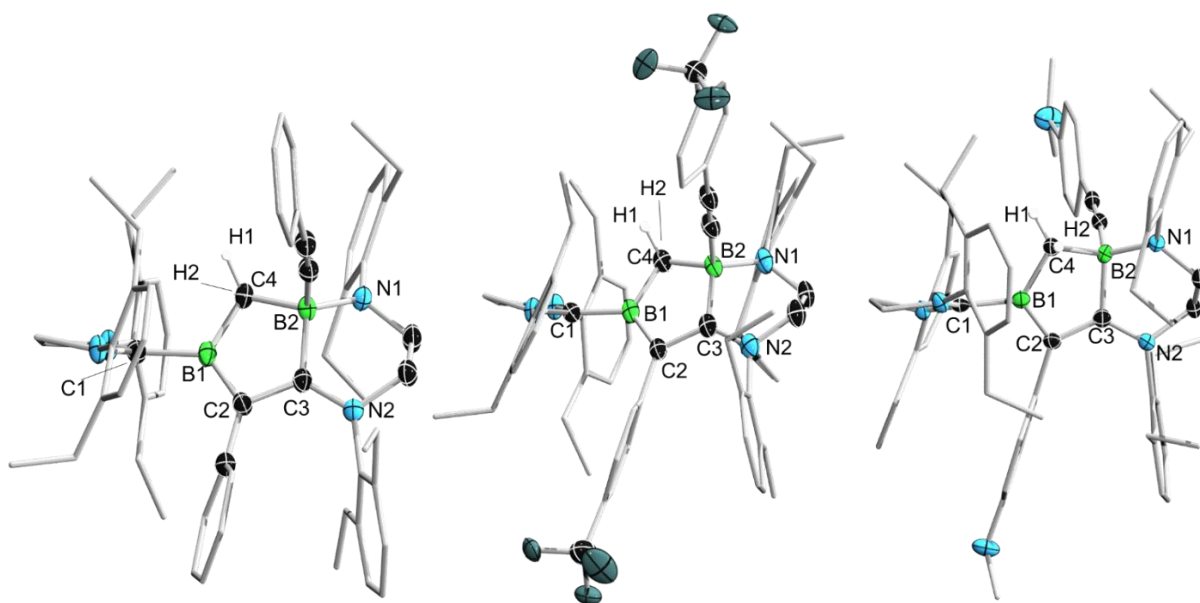
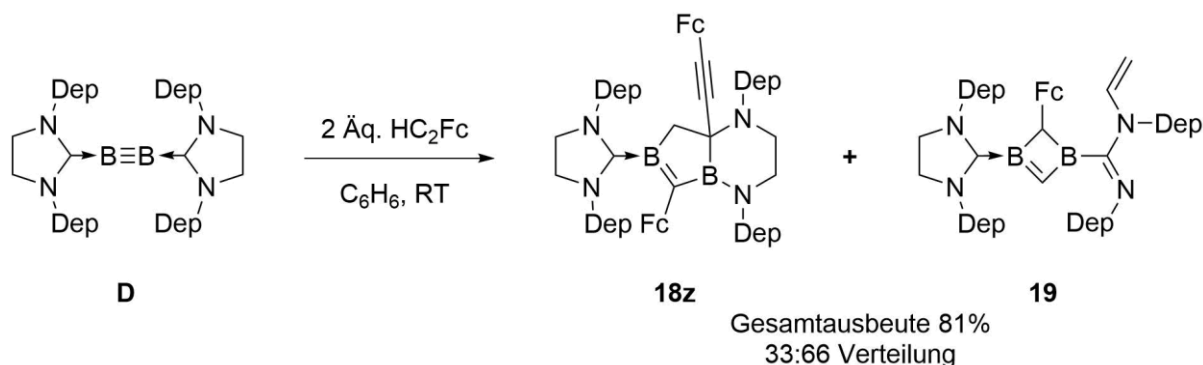


Abbildung 35: Festkörperstrukturen von **15x** (links) **16x** (mitte) (und **17x** (rechts)). Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ellipsoide und Wasserstoffatome, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA]: **15x**: C1–B1 1.598(6), B1–C2 1.499(7), C2–C3 1.425(6), C3–B2 1.622(6), B2–C4 1.612(7), C4–B1 1.573(6), C3–N2 1.361(6), B2–N1 1.512(5); **16x**: C1–B1 1.605(3), B1–C2 1.480(3), C2–C3 1.443(3), C3–B2 1.620(3), B2–C4 1.616(3), C4–B1 1.581(3), C3–N2 1.359(3), B2–N1 1.532(3); **17x**: C1–B1 1.602(5), B1–C2 1.482(4), C2–C3 1.410(5), C3–B2 1.628(4), B2–C4 1.625(4), C4–B1 1.574(5), C3–N2 1.360(3), B2–N1 1.546(4).

Die gesammelten Daten von **15x**, **16x** und **17x** bestätigen die NMR-spektroskopischen Ergebnisse. Alle Bindungsparameter sind trotz des elektronischen Einflusses der Arylsubstituenten mit den Daten von **13** vergleichbar.

Das neutral vorliegende, bisher ausschließlich durch NMR-Spektroskopie nachgewiesene Boran **z** konnte durch Reaktion von **D** mit Ferrocenylacetylen (*Schema 18*) analysenrein isoliert und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden.



Schema 18: Darstellung von **18z** und **19** durch Reaktion von **D** mit Ferrocenylacetylen.

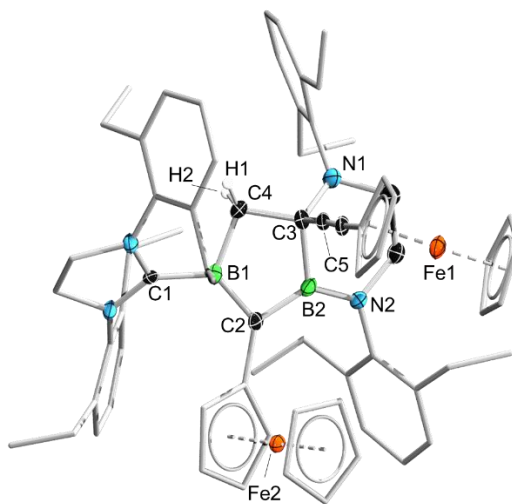


Abbildung 36: Festkörperstruktur von **18z**. Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ellipsoide und Wasserstoffatome, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–B1 1.607(6), B1–C2 1.478(6), C2–B2 1.553(7), C3–B2 1.610(6), C3–C4 1.544(6), C4–B1 1.591(6), C3–N1 1.470(5), B2–N2 1.434(6), C3–C5 1.489(8), C1–B1–C2 131.1(4), C1–B1–C4 115.3(4), C4–B1–C2 113.6(4), B1–C2–B2 103.7(4), C2–B2–N2 136.5(4), C2–B2–C3 108.2(4), C3–B2–N2 115.3(4), C4–C3–B2 103.8(4), B2–C3–C5 102.6(4), C5–C3–N1 113.7(4), N1–C3–B2 112.6(4), C4–C3–N1 112.3(4).

Die Addition des zweiten Äquivalents Ferrocenylacetylen verläuft, wie für **15z–17z** postuliert, über die C2–C3–Bindung unter Generierung eines Stereozentrums an C3. Die Verbindung **18z**

zeigt im ^{11}B -NMR-Spektrum Signale bei einer Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = 54$ und 39 ppm, sowie ein charakteristisches AB Dublett der BCH_2C -Einheit bei $\delta(^1\text{H}) = 0.77$ und 0.83 ppm im ^1H -NMR-Spektrum. Die B1–C2- und B2–N2-Abstände mit $1.478(6)$ Å bzw. $1.434(6)$ Å bestätigen das Vorliegen von Doppelbindungen, jedoch weist die verkürzte Einfachbindung zwischen C2 und B2 ($1.553(7)$ Å) auf Delokalisierung des π -Systems über das BCBN-Fragment hin.

Neben **18z** (32%) entstand bei der Reaktion auch das Borat **18x** zu etwa 2%. Das ^{11}B -NMR-Reaktionsspektrum zeigte mit weiteren, sich überlappenden Signalen bei $\delta(^{11}\text{B}) = 24$ und 29 ppm das Entstehen von Diboret **19**. Verbindung **19** charakterisiert sich im ^1H -NMR-Spektrum über ein BCH_2B Singulett bei $\delta(^1\text{H}) = -0.07$ ppm, sowie drei charakteristischen Multipletts bei $\delta(^1\text{H}) = 3.45$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz), 3.59 (d, $^3J_{\text{HH}} = 15.2$ Hz) und 6.45 ppm (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 15.2 Hz), welche der Vinyleinheit des gespaltenen NHC-Rückgrates zugeordnet werden können.

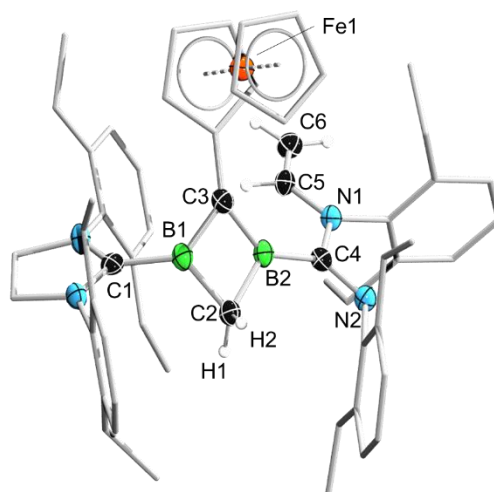
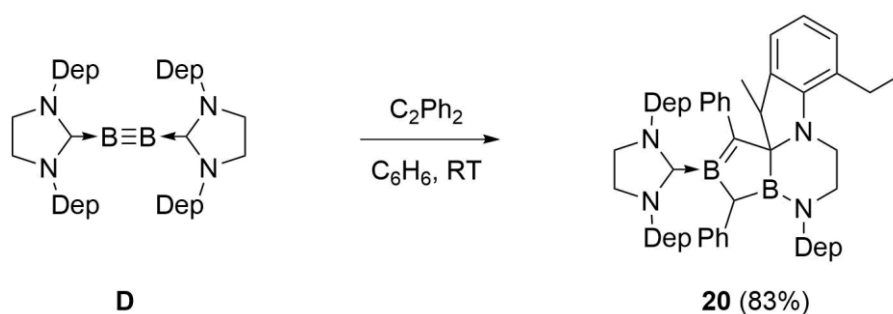


Abbildung 37: Festkörperstruktur von **19**. Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ellipsoide und Wasserstoffatome, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–B1 $1.592(5)$, B1–C2 $1.588(5)$, B2–C3 $1.490(5)$, C3–B1 $1.475(5)$, B2–C4 $1.602(4)$, C4–N2 $1.295(4)$, C4–N1 $1.404(3)$, N1–C5 $1.391(4)$, C5–C6 $1.326(4)$, C1–B1–C2 $127.4(3)$, C1–B1–C3 $131.3(3)$, C3–B1–C2 $100.6(3)$, C2–B2–C3 $99.5(3)$, C2–B2–C4 $124.5(3)$, C3–B2–C4 $135.8(3)$, B2–C4–N2 $123.1(3)$, B2–C4–N1 $122.3(3)$, N1–C4–N2 $114.4(3)$, C4–N1–C5 $122.0(3)$, N1–C5–C6 $125.4(2)$.

Das zentrale 3-Fc-1,2-Dihydro-1,3-diboret von **19** ist über B2 an ein *N*-Vinylcarbamimid gebunden und resultiert aus der Deprotonierung und anschließenden Ringöffnung des NHC-Rückgrates. Dieser Reaktionsverlauf stellt die erste Deprotonierung am Rückgrat eines gesättigten NHCs dar. Der B_2C_2 -Vierring liegt in Schmetterlingskonformation vor und die

B1C3B2-Ebene liegt coplanar zu den Cp-Liganden des Ferrocenylrestes. Durch die Bindungslängen zwischen B1–C3 (1.475(5) Å), C3–B2 (1.490(5) Å), welche alle Doppelbindungscharakter besitzen, und der Coplanarität kann von einer Delokalisierung des π -Systems ausgegangen werden. Das planare π -System des Carbamimidrestes liegt als isolierte Einheit vor, da der B2–C4-Abstand mit 1.602(4) Å im Bereich einer Einfachbindung liegt.

Als Vertreter für interne Alkine wurde Diphenylacetylen mit **D** umgesetzt. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktion zeigte Signale bei einer Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = 49$ und 23 ppm. Nach Aufarbeitung konnte das Boran **20** als gelber Feststoff in 83% Aubeute isoliert werden.



Schema 19: Darstellung von **20** Reaktion von **D** mit Diphenylacetylen.

Nach der Insertion des Diphenylacetylens und der Ringerweiterung des NHCs erfolgt hierbei eine intramolekulare CH-Aktivierung einer CH_2 -Gruppe eines Ethylrestes, wodurch ein tetracyclisches Indolderivat gebildet wird.

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Benzollösung von **20** erhalten werden (*Abbildung 38*).

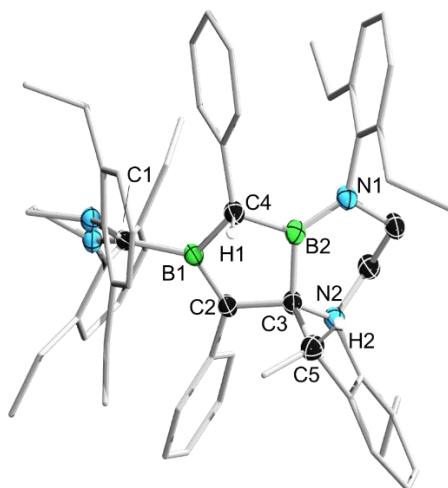


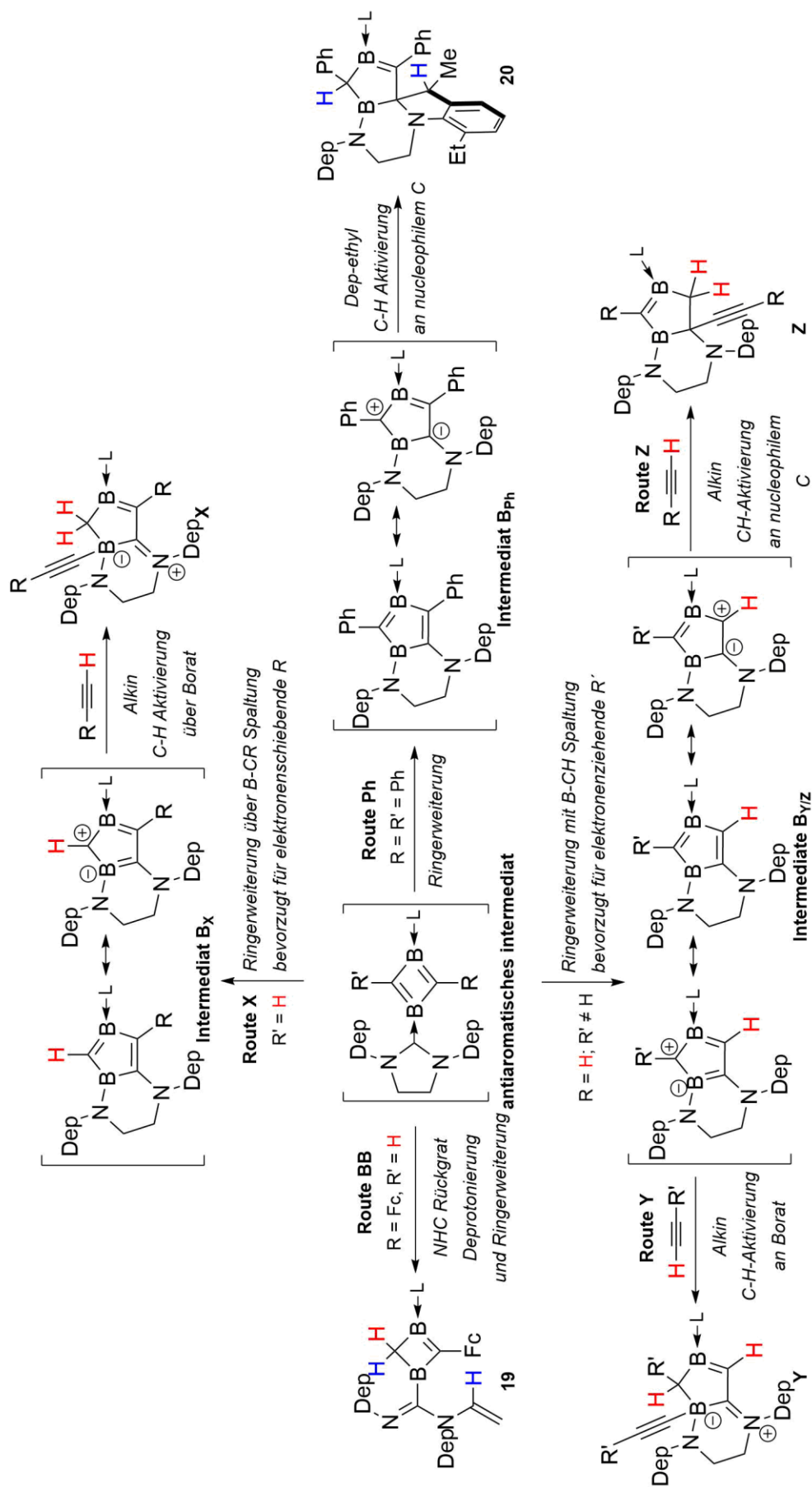
Abbildung 38: Festkörperstruktur von **20**. Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ellipsoide und Wasserstoffatome, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: C1–B1 1.596(3), B1–C2 1.462(3), C2–C3 1.546(2), C3–B2 1.587(3), B2–C4 1.586(3), C4–B1 1.694(3), C3–N2 1.495(3), B2–N1 1.404(2), C3–C5 1.590(2), C1–B1–C2 127.6(2), C1–B1–C4 120.3(1), C4–B1–C2 112.0(1), B1–C2–C3 109.9(2), C2–C3–N2 111.9(2), C2–C3–B2 100.2(2), B2–C3–N2 115.9(2), N2–C3–C5 102.0(2), C4–B2–C3 102.7(2), C2–C3–C5 117.8(2), C4–B2–N1 130.8(2), N1–B2–C3 118.6(2), C4–B2–C3 110.6(2).

Die Verbindung weist mit C3, C4 und C5 drei Stereozentren auf, wodurch acht Diastereomere vorliegen können. ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten sechs dieser Diastereomere, wobei das $(\text{C3}^{\text{R}}, \text{C4}^{\text{S}}, \text{C5}^{\text{S}})/(\text{C3}^{\text{S}}, \text{C4}^{\text{R}}, \text{C5}^{\text{R}})$ Diastereomerenpaar (*Abbildung 38*) mit ca. 77% als Hauptprodukt erhalten wurde. Dieses Isomer zeigt ein Singulett für die $\text{BCH}(\text{Ph})\text{B}$ -Atome bei $\delta(^1\text{H}) = 2.08$ ppm und ein Quartett bei $\delta(^1\text{H}) = 3.96$ ppm für H2. In diesem Vertreter der Reaktionen von **D** gegenüber Alkinen liegt das Alkylidenboran als isolierte BC-Doppelbindung mit einer Bindungslänge von 1.462(3) Å vor. Auch die Bindung B2–N1 (1.404(3) Å) zeigt mehr Doppelbindungscharakter als in den zuvor aufgeführten Verbindungen.

Die Bildung der Produkte **x**, **y** und **z** für die Reaktion von **D** mit terminalen Arylalkinen und die unterschiedliche prozentuale Produktverteilung in Abhängigkeit des elektronischen Einflusses des Arylrestes weist auf mehrere mögliche Reaktionspfade hin (*Schema 20*).

Nach der [2+2]-Cycloaddition der B–B- und C–C-Dreifachbindungen zu einem antiaromatischen 1,2-Diboret und anschließender Umlagerung zum thermodynamisch stabileren 1,3-Diboret wird für terminale Arylalkine mit elektronenschiebende Reste bevorzugt Route **X** beschritten. Hierbei findet bei der Ringerweiterung zu dem Intermediat **Bx** eine Spaltung der B–CR-Bindung und somit die Ausbildung einer B=C(H)–B-Einheit statt. Der

entstandene Fünfring kann über mesomere Grenzstrukturformeln sowohl neutral als auch zwitterionisch beschrieben werden. Die anschließende CH-Aktivierung eines weiteren terminalen Alkins aus der zwitterionischen Form am Borat führt über diese Route zu Produkt **x**. Besitzt der Rest des Alkins elektronenziehende Eigenschaften werden bevorzugt Route **Y** und **Z** über die Ringerweiterung mit B–CH-Bindungsspaltung beschritten. Das Intermediat **B_{Y/Z}** weist eine B=C(R)–B-Einheit auf. Im Gegensatz zu Intermediat **B_X** reagiert Intermediat **B_{Y/Z}** aus einer weiteren mesomeren Grenzstruktur. In Abhängigkeit der Lokalisierung der negativen Ladung kann die finale CH-Aktivierung über das Borat (Route **Y**) oder über das anionische Kohlenstoffatom (Route **Z**) erfolgen. Ein weiterer Verlauf folgt Route **BB**, wobei der B₂C₂-Vierring intakt bleibt und es stattdessen zur Deprotonierung und anschließender Spaltung des NHC-Rückgrates kommt. Das so entstandene Produkt **19** konnte jedoch nur für die Reaktion mit Ferrocenylacetylen nachgewiesen werden. Mit Diphenylacetylen als Vertreter der internen Alkine kann keine intermolekulare CH-Aktivierung mit einem zweiten Äquivalent erfolgen, weshalb sich Intermediat **B_{Ph}** über eine intramolekulare CH-Aktivierung an einem Ethylrest zu **20** stabilisiert.



Schema 20: Postulierte Reaktionspfade der Reaktion von Diborin **D** mit Alkinen.

2.3 Reaktivität gegenüber chalkogensubstituierten Diboranen(4)

Neben der Monoborylierung von Aromaten und C–C-Mehrfachbindungen liegt auch die 1,2-Addition von Tetraalkoxydiboranen(4), wie B_2Cat_2 und B_2pin_2 seit Jahren im Interesse der organischen Chemie, da borylsubstituierte Kohlenstoffverbindungen Ausgangsstoffe für diverse Funktionalisierungen darstellen. Die Bedeutung dieser Funktionalisierungen zeigt sich durch die Vergabe des Nobelpreises 2010 an *Akira Suzuki* für die Entdeckung der palladiumkatalysierten Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung.^[62] Während zur Borylierung bzw. Diborierung von nicht aktivierten bzw. symmetrischen Aromaten, Alkinen und Alkenen mit den genannten Diboranen(4) Metallkatalysatoren und/oder Basen benötigt werden, gelingt die Addition von B_2Cat_2 , B_2Pin_2 und $PinBBMes_2$ an unsymmetrische Alkine ohne den Einsatz von Metallkatalysatoren.^[151-152] Werden in den resultierenden bisborylierten Alkenen die zentralen Kohlenstoffatome systematisch durch Boratome ersetzt, ergeben sich isoelektronische Verbindungen des Butadiendikations. Moleküle, deren Grundgerüst ausschließlich aus Boratomen besteht, sind bereits seit den 1970er Jahren bekannt. So gelang der Arbeitsgruppe *Nöth* die Synthese von (Dimethylamino)oligoboranen mit einer Kettenlänge von sechs Boratomen durch reduktive Kupplung von Chloro[tris(dimethylamino)]diboranen(4) oder Komproportionierung von Diboranen mit Monoboranen.^[153-154] Der Arbeitsgruppe *Braunschweig* war es 2012 möglich ein lewisbasenfreies Tetraboran am Übergangsmetall zu stabilisieren, ehe der Einsatz von Carbenen und Phosphanen die Synthese weiterer Tetraborane (**X**, **XI**) durch 1,2-Addition von B_2cat_2 an Diborene im Jahr 2018 ermöglichte.^[155-156] Im gleichen Jahr gelang auch die Synthese des ersten Diboryldiborens (**XII**) durch reduktive Kupplung carbenstabilisierter sp^2 - sp^3 -Dihalogendiboranen (*Abbildung 39*).^[157]

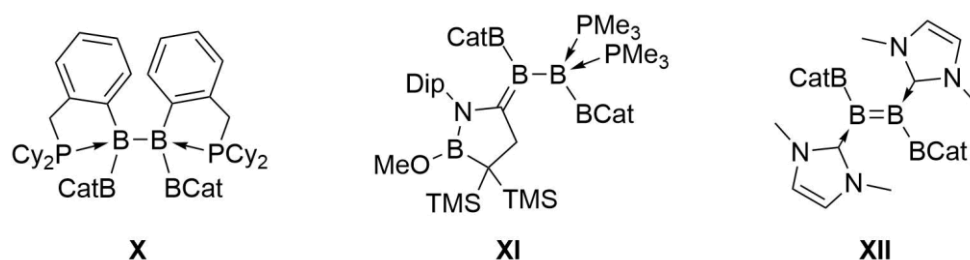
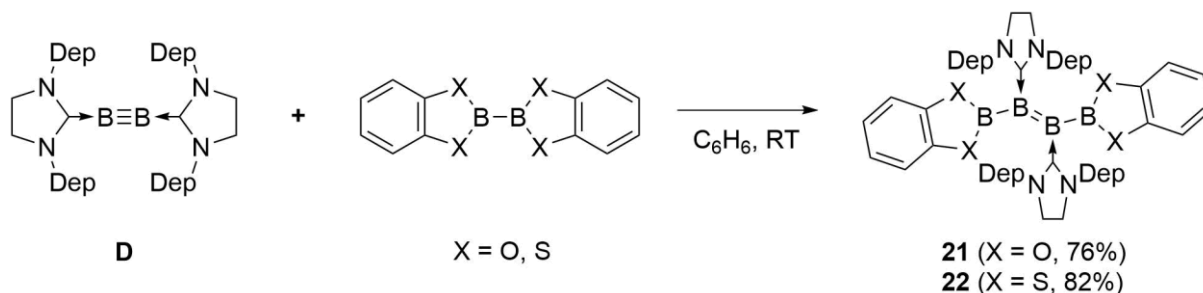


Abbildung 39: 1,2-Additionsprodukte **X** und **XI** der Umsetzung von B_2cat_2 mit einem bicyclischen Diboren und einem allenischen Diboren; Diboryldiboren (**XII**, exemplarisch das IMe-Derivat) erhalten durch reduktive Kupplung.

Auf Grund der so erwiesenen Stabilität von Diboryldiborenen und bekannten 1,2-Additionen von Element-Element- σ -Bindungen an Diborine,^[124] wurden die Diborine **B**, **D** und **E** mit B_2cat_2 , B_2Scat_2 und B_2Seg_2 umgesetzt.

Ein sofortiger Farbumschlag bei äquimolarer Reaktion von **D** mit B_2Cat_2 und B_2Scat_2 von rot nach violett (**21**) bzw. blau (**22**) (Schema 21) zeigte die erfolgreiche Reaktion der Verbindungen.



Schema 21: Darstellung von **21** und **22** durch Reaktion von Diborin **D** mit B_2Cat_2 und B_2Scat_2 .

^{11}B -NMR-spektroskopische Messungen der Reaktionsmischung zeigten schon nach wenigen Minuten bei Raumtemperatur die vollständige Umsetzung der Edukte und neue Signale bei Verschiebungen von $\delta(^{11}B) = 25-30$ ($B=B$) und 43 ($BCat$) bzw. 70 ppm ($BScat$). Nach Entfernen des Lösungsmittels, Waschen und anschließender Extraktion mit Hexan konnten die Diboryldiborene **21**, **22** als blaue Feststoffe in 76 bzw. 82% Ausbeute isoliert werden. Durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung konnten Einkristalle erhalten werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 40).

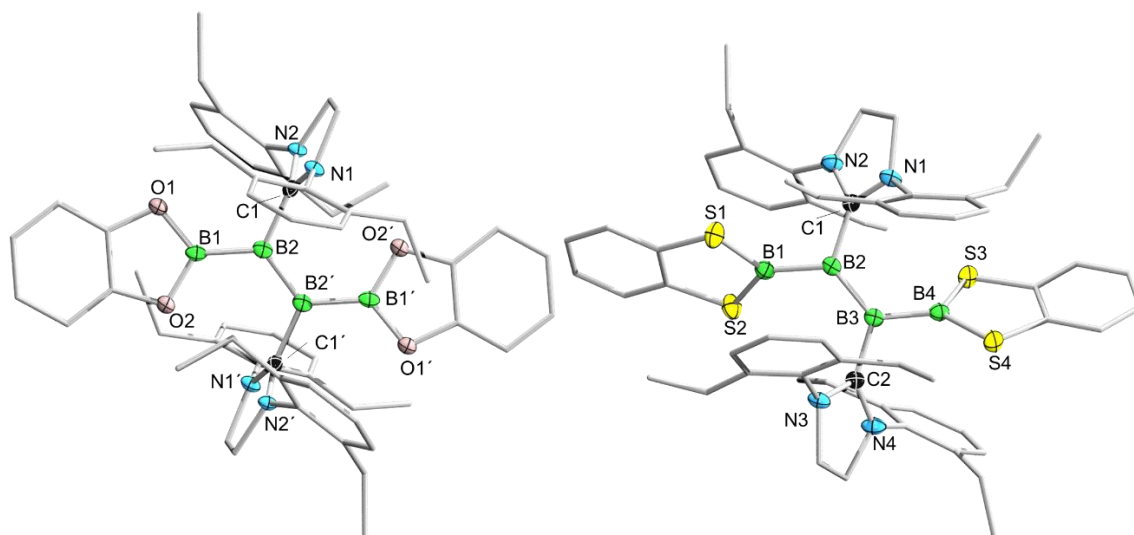


Abbildung 40: Festkörperstrukturen von **21** (links) und **22** (rechts). Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ellipsoide, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **21**: B1–B2 1.650(3), B2–B2′ 1.605(3), B2–C1 1.580(3), C1–N1 1.346(2), C1–N2 1.353(3), B1–B2–C1 118.6(2), C1–B2–B2′ 116.3(2), B1–B2–B2′ 125.1(2), B1–B2–B2′–B1′ 0.0(1), O1–O2–O2′–O1′ 0.0(1), **22**: B1–B2 1.691(4), B2–B3 1.619(3), B3–B4 1.687(4), B2–C1 1.568(3), B3–C2 1.566(4), C1–N1 1.366(2), C1–N2 1.362(3), C2–N3 1.377(4), C2–N4 1.356(3), B1–B2–B3 126.3(2), B1–B2–C1 111.8(2), C1–B2–B3 121.4(2), B2–B3–B4 125.4(2), B2–B3–C2 119.2(2), C2–B3–B4 114.7(2), B1–B2–B3–B3 22.2(2), S1–S2–S3–S4 66.6(2).

Die Boratome des catecholatosubstituierten B₄-Diborens **21** zeigen eine ¹¹B–NMR-Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = 43.0$ und 27.9 ppm, sowie einen symmetrischen Signalsatz der den Liganden und Catecholatosubstituenten im ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zugeordnet werden kann, was auf eine hohe Symmetrie der Verbindung schließen lässt. Die B–B-Abstände liegen mit 1.650(3) Å (B1–B2) und 1.605(3) Å (B2–B2′) zwar im Bereich für B–B-Einfach- bzw. -Doppelbindungen, geben jedoch Hinweise auf partielle π -Konjugation über alle vier Boratome. Die Verschiebungen der Boratome im ¹¹B–NMR-Spektrum des Thio catecholatoanalogon **22** werden bei $\delta(^{11}\text{B}) = 69.9$ bzw. $\delta(^{11}\text{B}) = 29.7$ ppm detektiert. Anders als **21** weist **22** zwei Signalsätze für die Liganden und Thio catecholatosubstituenten auf. Die Bindungslängen der Boratome (B1–B2: 1.691(4) Å; B2–B3: 1.619(3) Å) sind gegenüber **21** leicht aufgeweitet, was auf den elektronischen Einfluss der Schwefelatome zurückzuführen ist, welche elektropositiver sind als Sauerstoff und einen schlechteren Orbitalüberlapp zu den Boratomen aufweisen. Dies führt zu einer geringeren Delokalisierung des π -Systems und zeigt sich ebenso in der Anordnung der Chalkogencatecholsubstituenten. Während diese bei **21** parallel (O1–O2–O2′–O1′: 0.0°) und

nur ca. 16° zur B–B-Doppelbindung verkippt sind, stehen sie in **22** in einem Winkel von 66.6° (S1–S2–S3–S4) zueinander und weichen um ca. 53° von der Doppelbindungsebene ab.

Zur genaueren Untersuchung der elektronischen Struktur von **21** und **22** wurden cyclovoltammetrische Messungen durchgeführt (Abbildung 41).

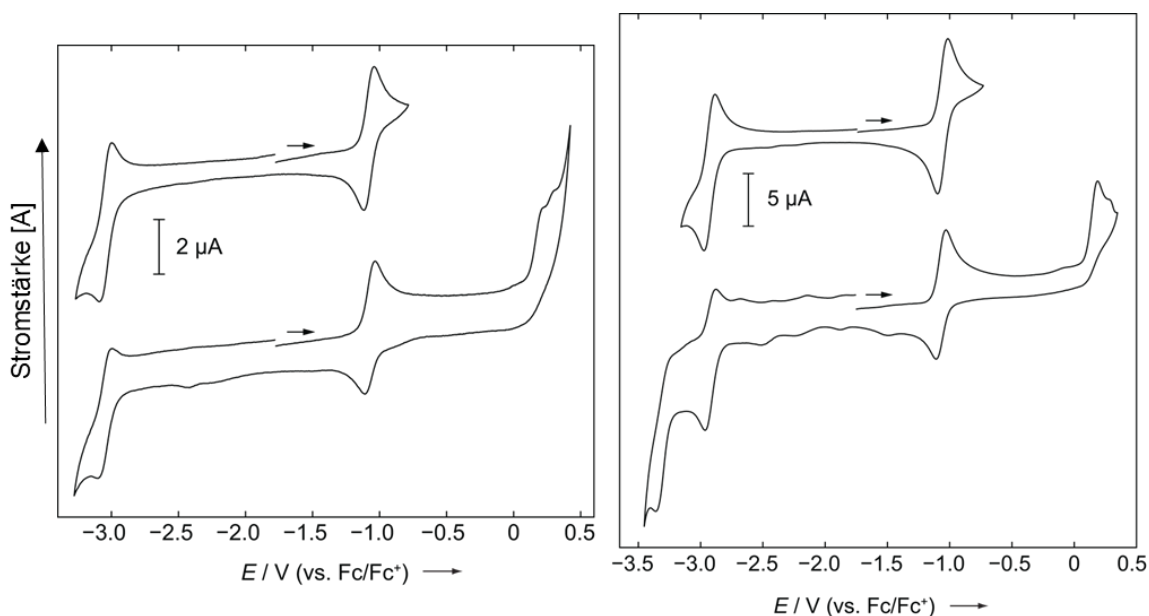


Abbildung 41: Vollständiges (unten) und partielles (oben) Cyclovoltammogramm von **21** (links) und **22** (rechts) in THF/0.1 M [n-Bu₄N][PF₆] gemessen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV/s. Formale Potentiale: **21**: $E_{1/2} = -3.05$ V, $E_{1/2} = -1.07$ V, $E_{pa1} = +0.21$ V, $E_{pa2} = +0.29$ V; **22**: $E_{pc} = -3.34$ V, $E_{1/2} = -2.90$ V, $E_{1/2} = -1.05$ V, $E_{pa} = +0.21$ V (relativ zu Fc/Fc⁺).

Im Cyclovoltammogramm können für **21** und **22** jeweils zwei reversible und zwei irreversible Redoxprozesse beobachtet werden. Die reversiblen Redoxprozesse von **21** werden bei -3.05 und -1.07 V detektiert. Mit seinen reversiblen Redoxprozessen bei -2.90 und -1.05 V verhält sich **22** vergleichbar. Während **21** ausschließlich Oxidationen bei 0.21 und 0.29 V als irreversible Prozesse aufweist, wird bei **22** neben der irreversiblen Oxidation bei 0.21 V eine irreversible Reduktion bei -3.34 V detektiert. Die Redoxprozesse bei -1.07 (**21**) bzw. -1.05 V (**22**) liegen im Bereich der irreversiblen Oxidation von **XII** (-0.95 V),^[157] weshalb hier die Einelektronenoxidation zum Monokation vermutet wird. Die weitere Redoxwelle bei -3.05 (**21**) bzw. -2.90 V (**22**) würde somit der zweifachen Oxidation zum Dikation entsprechen. Versuche, diese Kationen nasschemisch darzustellen, waren jedoch nicht erfolgreich.

Die Umsetzung von **B** mit B₂Cat₂ und B₂Scat₂ lieferte innerhalb weniger Minuten einen Farbumschlag von grün nach blau (**23**) bzw. rot (**24**) (Schema 22).

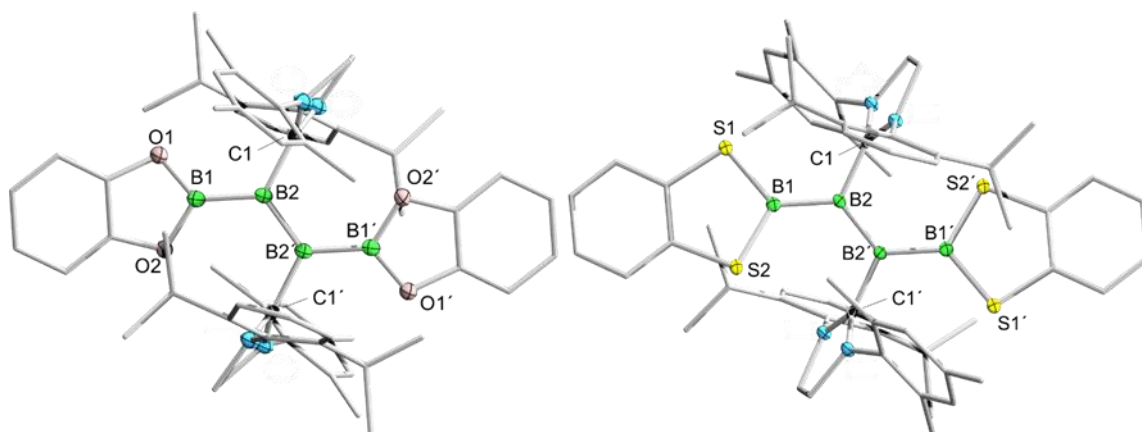
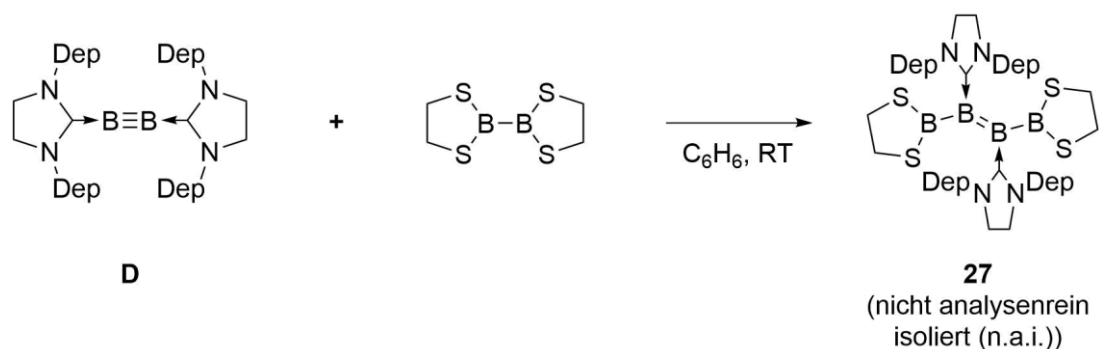


Abbildung 43: Festkörperstrukturen von **25** (links) und **26** (rechts). Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ellipsoide, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: **25**: B1–B2 1.652(2), B2–B2′ 1.608(2), B1–B2–C1 120.9(1), C1–B2–B2′ 113.9(1), B1–B2–B2′ 124.8(1), B1–B2–B2′–B1′ 0.0(1), O1–O2–O2′–O1′ 0.0(1), **26**: B1–B2 1.664(2), B2–B2′ 1.628(2), B2–C1 1.584(2), C1–N1 1.353(2), C1–N2 1.353(2), B1–B2–C1 118.7(1), C1–B2–B2′ 114.1(1), B1–B2–B2′ 127.1(1), B1–B2–B2′–B1′ 0.0(1), S1–S2–S2′–S1′ 0.0(1).

Die B–B-Abstände der SIDipMes-stabilisierten Diboryldiborene sind vergleichbar mit den entsprechenden Bindungslängen in **21** und **22** und belegen die beschriebene π -Delokalisierung über die B₄-Einheit. Während die Parallelität der Substituenten im Falle des catecholsubstituierten Diborens **25** den Befunden der Festkörperstruktur von **21** entspricht, zeigt **26** trotz der Schwefelatome des Substituenten nun ebenfalls ein erhöhtes Maß an π -Konjugation im Vergleich zu **22** und **24**. Die Abweichung der Borylsubstituenten von der B=B-Ebene beträgt ca. 20 (**25**) bzw. ca. 30° (**26**). Die geringe Löslichkeit von **25** und **26**, welche auf die hohe Kristallinität der Verbindungen zurückgeführt werden kann, könnte auch den Grund für deren Stabilität gegenüber Luft und Wasser darstellen. Während sich **21** und **22** innerhalb weniger Minuten als Feststoff an Luft zersetzen, konnte die Stabilität von **25** und **26** selbst nach Tagen kristallographisch bestätigt werden. Zu weiteren Stabilitätsuntersuchungen wurde eine Suspension von **25** in D₂O NMR-spektroskopisch verfolgt. Hierbei konnte erst nach einer Woche das Zersetzungsprodukt Borsäure in geringen Mengen detektiert werden. Wird dieser Suspension CD₂Cl₂ zugesetzt, wird das Diboren zum Teil gelöst und die Zersetzung der gelösten Bestandteile tritt ein.

Nach der erfolgreichen 1,2-Addition der B–B- σ -Bindungen von B₂Cat₂ und B₂Scat₂ an das π -System der B–B-Dreifachbindung, war die Darstellung von B₄-Diborenen mit den weniger

lewis-sauren Vertretern B_2Pin_2 und B_2Eg_2 nicht möglich. Lediglich das Thioderivat B_2Seg_2 konnte an Diborin **D** unter Darstellung des violetten Diborens **27** addiert werden (Schema 24).



Schema 24: Darstellung von **27** durch Reaktion von Diborin **D** mit B_2Seg_2 .

Das erhaltene Diboryldiboren **27** zeigt verbreiterte ^{11}B -NMR-Resonanzen bei $\delta(^{11}B) = 74$ und 32 ppm. Weitere NMR spektroskopische Untersuchungen konnten auf Grund der geringen Stabilität der Verbindung nicht durchgeführt werden. Durch Eindampfen einer gesättigten Pentanlösung von **27** konnten Einkristalle erhalten werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 44).

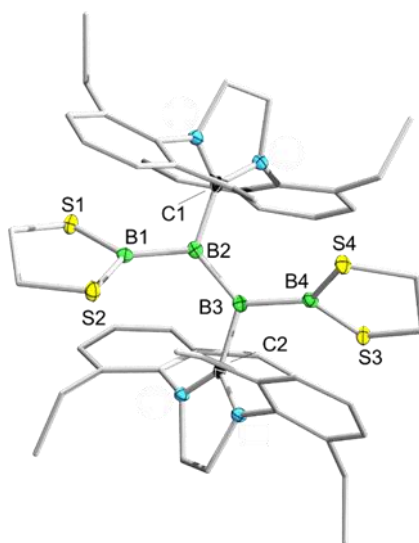


Abbildung 44: Festkörperstruktur von **27**. Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ellipsoide, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.700(3), B2–B3 1.619(3), B3–B4 1.696(4), B2–C1 1.579(3), B3–C2 1.565(3), C1–N1 1.361(2), C1–N2 1.362(2), C2–N3 1.374(2), C2–N4 1.367(2), B1–B2–B3 128.4(2), B1–B2–C1 110.6(1), C1–B2–B3 120.6(2), B2–B3–B4 126.9(2), B2–B3–C2 119.0(2), C2–B3–B4 113.6(2), B1–B2–B3–B3 21.0(1), S1–S2–S3–S4 65.4(1).

Die Tieffeldverschiebung der ^{11}B -NMR-Signale im Vergleich zu **22** ergibt sich aus der geringeren Lewisacidität des Thioethylglykolsubstituenten, wodurch die Delokalisierung des

π -Systems gemindert wird. Die Aufweitung der B–B-Abstände spiegelt diesen Effekt durch eine B1–B2- und B3–B4 Bindungslänge von 1.700(3) bzw. 1.696(4) Å wider.

Für den mechanistischen Ablauf der Diborierung wird von einer π -Donation der Dreifachbindung in das σ^* -Orbital des Diborans ausgegangen, analog der 1,2-Addition von Tetrahalogendiboranen(4) an C–C-Mehrfachbindungen. Der so gebildete gespannte viergliedrige Übergangszustand wird anschließend thermodynamisch gesteuert geöffnet. Nach Isomerisierung der so gebildeten *cis*-Diborene, werden die Produkte **21–27** erhalten.^[158-160]

Da alle beschriebenen Diboryldiborene eine intensive Farbigkeit aufweisen, wurden von **21**, **22**, **25** und **26** UV/Vis-Spektren aufgenommen. Die Daten sind *Abbildung 45* zu entnehmen.

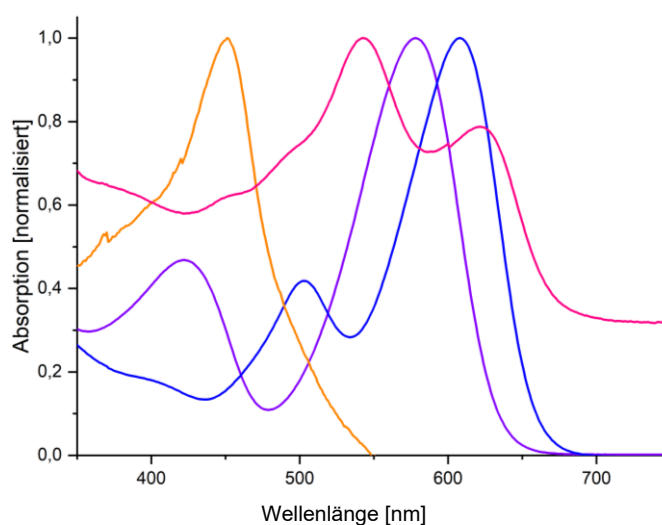
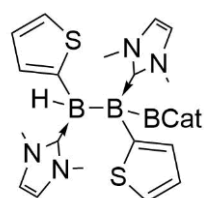


Abbildung 45: UV/Vis-Spektren von **21** (violett), **22** (blau), **25** (orange) und **26** (rosa), gemessen in Benzol.

Während Diborene **25** nur eine Absorptionsbande bei $\lambda = 451$ nm aufweist, zeigen **21**, **22** und **26** neben einem Maximum bei $\lambda = 578$, $\lambda = 608$ bzw. $\lambda = 543$ nm eine Schulter. Für **21** und **22** ist die zweite Bande hypsochrom zu $\lambda = 422$ bzw. $\lambda = 503$ nm verschoben. Bei **26** liegt diese mit 622 nm im bathochrom verschobenen Bereich. Entgegen dieser Diboryldiborene zeigen die über reduktive Kupplung dargestellten, weniger verkippte, stärker π -konjugierte B₄-Diborene **XII**, welche Absorptionsmaxima um $\lambda = 430$ nm aufweisen, nur geringe Farbigkeit.^[157] Diese Verschiebung in den längerwelligen Absorptionsbereich kann auf die besseren σ -Donor- und π -Akzeptor-Eigenschaften der gesättigten, sterisch anspruchsvolleren NHCs und der daraus resultierenden Auslenkung der Borylsubstituenten aus der B=B-Ebene zurückgeführt werden. Hierdurch ist mehr Elektronendichte auf der Doppelbindung lokalisiert, wodurch der HOMO-LUMO-Abstand verringert wird.

2.4 Reaktivität gegenüber Monohydroboranen

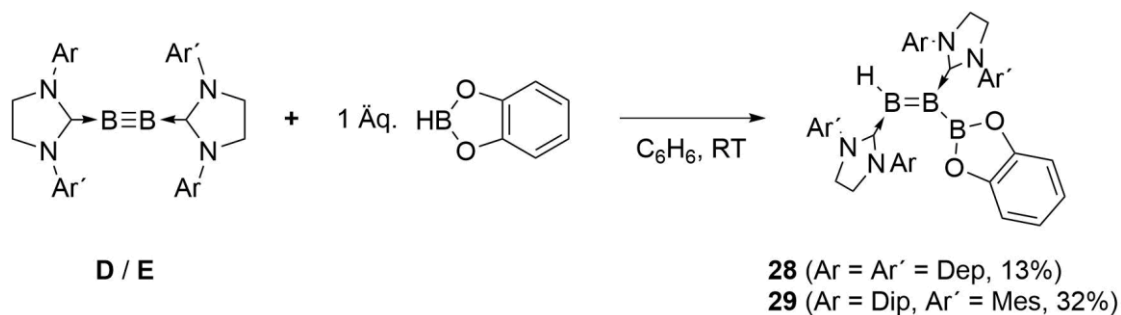
Zur Borylierung von C–C-Mehrfachbindungssystem besteht neben der Diborierung auch die Möglichkeit der Hydroborierung. Die Funktionalisierung mit HBcat und HBpin verläuft unkatalysiert nur unter erhöhter Reaktionstemperatur oder über 1,2-Addition von Dihydroboranen mit konsekutiver Veresterung ab.^[161-165] Stereoselektive Hydroborierungen bei milden Bedingungen benötigen wiederum den Einsatz von Metallkatalysatoren.^[166] Die Reaktivität von B–B-Doppelbindungssystemen gegenüber Hydroboranen konnte bereits 2014 durch die Arbeitsgruppe *Braunschweig* gezeigt werden. Die 1,2-Addition von HBcat an NHC-stabilisierte Diaryldiborene führte zur Ausbildung von Triboranen (*Abbildung 46, XIII*).^[94]



XIII

Abbildung 46: Hydroborierungsprodukt **XIII** durch 1,2 Addition von HBcat an $B_2Thi_2(IME)_2$.

Die Umsetzung von **D** und **E** mit einem Äquivalent HBcat in Benzol bei Raumtemperatur lieferte einen sofortigen Farbumschlag von rot nach violett (*Schema 25*). Das Auftreten drei neuer Resonanzen im ^{11}B -NMR-Spektrum bei ca. $\delta(^{11}B) = 43, 37$ und 19 ppm bestätigte die Bildung der Boryldiborene **28** und **29** durch 1,2-Addition der B–H- σ -Bindung an das π -System der B–B-Dreifachbindung. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum, Extraktion und Kristallisation aus Hexan, konnten die Produkte **28** und **29** als blaue Feststoffe in 13 bzw. 32% Ausbeute isoliert werden.



Schema 25: Darstellung von **28** und **29** durch Reaktion von Diborinen **D** und **E** mit einem Äquivalent HBcat.

Das Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = 43.0$ ppm in beiden ^{11}B -NMR-Spektren kann dem Borylboratom zugeordnet werden und entspricht der Verschiebung der Borylsubstituenten der catecholsubstituierten Diboryldiborene (**21** und **23**). Die Boratome, welche an der Doppelbindung beteiligt sind, zeigen Resonanzen bei $\delta(^{11}\text{B}) = 34.9$ (HB=BB) und 18.6 ppm (HB=BB) (**28**), bzw. $\delta(^{11}\text{B}) = 36.7$ (HB=BB) und 19.3 ppm (HB=BB) (**29**). Das borgebundene Wasserstoffatom konnte als verbreitertes Singulett bei $\delta(^1\text{H}) = 4.12$ (**28**) bzw. 4.27 (**29**) ppm im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum detektiert werden. Für die Protonen der Liganden werden in beiden Fällen zwei Signalsätze gefunden und das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **29** zeigt zwei Resonanzen bei $\delta(^{13}\text{C}) = 194.3$ und 190.7 ppm für die chemisch inäquivalenten Carbenkohlenstoffatome. Die aus Hexan erhaltenen Einkristalle waren zur Röntgenstrukturanalyse geeignet (*Abbildung 47*).

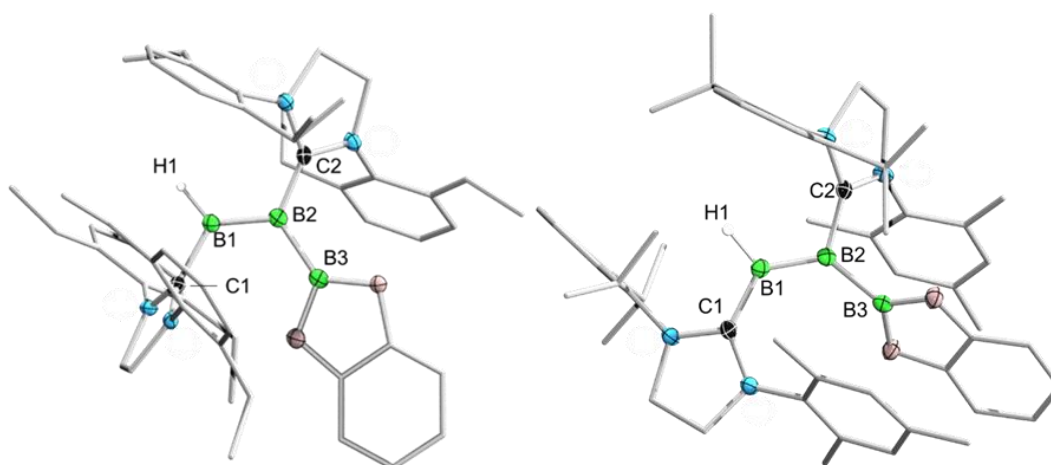


Abbildung 47: Festkörperstrukturen von **28** (links) und **29** (rechts). Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ellipsoide und Wasserstoffatome, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **28**: B1–B2 1.581(4), B2–B3 1.657(5), C1–B1 1.584(4), C2–B2 1.538(4), C1–B1–B2 124.8(2), B1–B2–C2 118.4(2), B1–B2–B3 121.3(2), 120.0(2), C1–B1–O1–O2 174.4(1), B2–C2–O1–O2 170.5(1); **29**: B1–B2 1.609(2), B2–B3 1.690(2), C1–B1 1.553(2), C2–B2 1.571(2), C1–B1–B2 128.9(1), B1–B2–C2 116.7(1), B1–B2–B3 133.4(1), 109.5(2), C1–B1–O1–O2 123.1(1), B2–C2–O1–O2 120.0(1).

Die Differenz der B–B-Doppelbindungslängen in **28** (B1–B2: 1.581(4) Å) und **29** (B1–B2: 1.609(2) Å) von ca. 0.03 Å lässt auf eine veränderte elektronische Struktur der Verbindungen schließen. Dies wird durch den unterschiedlichen B–B-Abstand zwischen B2 und B3 (**28**: 1.657(5) Å, **29**: 1.690(2) Å) verstärkt. Die Betrachtung der Festkörperstrukturen zeigt zudem abweichende Anordnungen der BH-gebundenen Carbenliganden und der Borylsubstituenten. Während die NCN-Ebene in **28** zur HB–B-Doppelbindungsebene um 74° verdreht ist, beträgt diese Abweichung in **29** nur etwa 20°. Die Situation der Borylsubstituenten

entsprechend ihrer Anordnung zur Doppelbindungsebene liegt mit diesen Befunden im Einklang. Während die OBO-Ebene in **28** mit einer Verkippung von ca. 5° fast planar zur B–B-Doppelbindung steht, ist der Borylligand bei **29** um ca. 60° verdreht. So findet in **28** eine Delokalisierung der π -Elektronen über alle drei Boratome statt, wohingegen sich diese Delokalisierung bei **29** verstärkt über $C_{\text{Carben}}B(H)B$ erstreckt. Dieser Effekt ist ebenso anhand der B– C_{Carben} -Bindung zu erkennen. Während der B1–C1-Abstand in **28** $1.584(4)$ Å beträgt, ist er in **29** auf Grund der gesteigerten π -Rückbindung auf $1.553(2)$ Å verkürzt. Weiterhin beeinflusst dies auch den B2–C2-Abstand. Da die Ausrichtung des Borylliganden nahezu keine Überlappung der Orbitale zulässt, kann in **29** mehr π -Rückbindung zwischen B2 und C2 stattfinden und die Bindungslänge verringert sich. Zum weiteren Verständnis der Bindungsverhältnisse in **28** und **29** wurden quantenchemische Rechnungen auf B3LYP/6-311G(d)-Niveau von *Merlin Heß* angestellt (*Abbildung 48*).

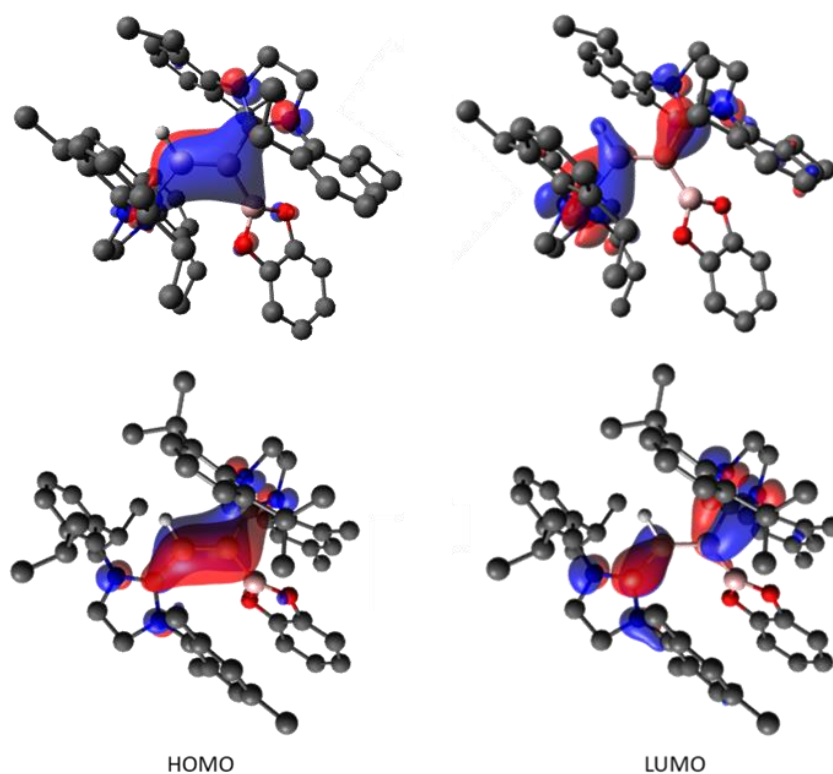
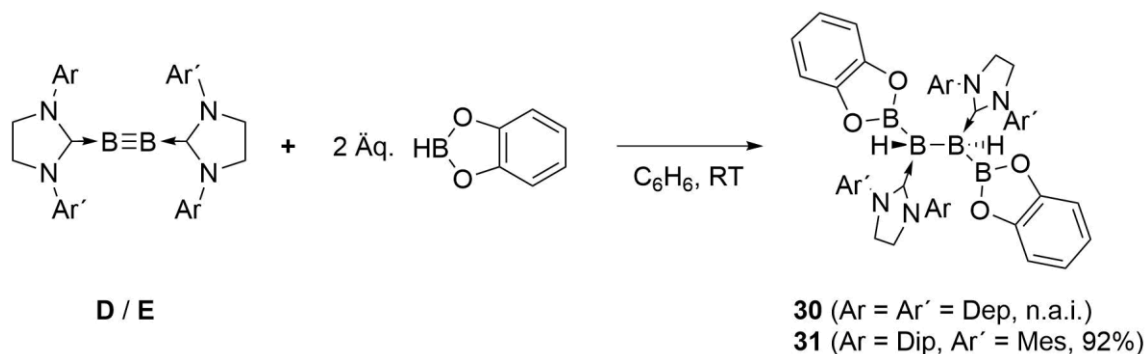


Abbildung 48: Berechnete Grenzorbitale von **28** (oben) und **29** (unten) (B3LYP/6–311G*).

Die aus den Festkörperstrukturen ermittelten Einflüsse auf die Delokalisierung des π -Systems können durch die Visualisierung der Grenzorbitale bestätigt werden. Die Betrachtung der HOMOs von **28** und **29** belegt die erhöhte Delokalisierung der π -Elektronen über das B_3 -Fragment in **28** gegenüber **29**. Das LUMO besitzt in beiden Fällen antibindenden Charakter und beschreibt die π -Rückbindung der Boratome auf die Carbenliganden.

Wie die einfache Hydroborierung an C–C-Mehrfachbindungen, bedarf die doppelte Aktivierung einer B–H- σ -Bindung den Einsatz von Katalysatoren.^[167-168] Des Weiteren werden bei diesen Reaktionen nur 1,1-Diboronsäureester erhalten. Dementgegen liefert die Umsetzung von **D** und **E** mit zwei Äquivalenten HBcat bei Raumtemperatur, nach direktem Farbumschlag von rot nach violett, innerhalb weniger Minuten die Entfärbung der Reaktionslösung. ¹¹B–NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten mit Signalen bei $\delta(^{11}\text{B}) = 43$ und -34 ppm die Bildung der 2,3-Dihydrotetraborane **30** und **31** (Schema 26).



Schema 26: Darstellung von **30** und **31** durch Reaktion der Diborane **D** und **E** mit zwei Äquivalenten HBcat.

Die Chemie der Hydridoborane hatte ihre Anfänge 1933 nach Entdeckung der Stammverbindung B_2H_6 durch *Alfred Stock*.^[169] Bis zur heutigen Zeit stellt diese Chemie einen intensiv untersuchten Bereich der anorganischen Forschung dar. Vor allem die Dehydrokupplung von Monoboranen zu Diboranen, welche wiederum als Ausgangsstoffe für eine große Anzahl von Folgereaktionen dienen, liegt im Interesse der Chemie. Nach der Isolierung des $\text{B}_2\text{H}_4(\text{PF}_3)_2$ -Adduktes durch *Deever* und *Ritter*,^[4-5] gelang *Sneddon* und *Corcoran* 1983 die erste Dehydrokupplung von Boranclustern durch Platinkatalyse.^[170-171] In den folgenden Jahren konnten durch *Marder et al.* (2001), *Himmel et al.* (2007) und *Weller et al.* (2013) rhodiumkatalysierte B–B-Bindungsküpfungen unter H_2 -Eliminierung gezeigt werden.^[172-174] Durch den Einsatz von Platin als Katalysator gelang der Arbeitsgruppe um *H. Braunschweig* 2011 bzw. 2016 die Knüpfung elektronenpräziser B–B-Bindungen.^[175-177]

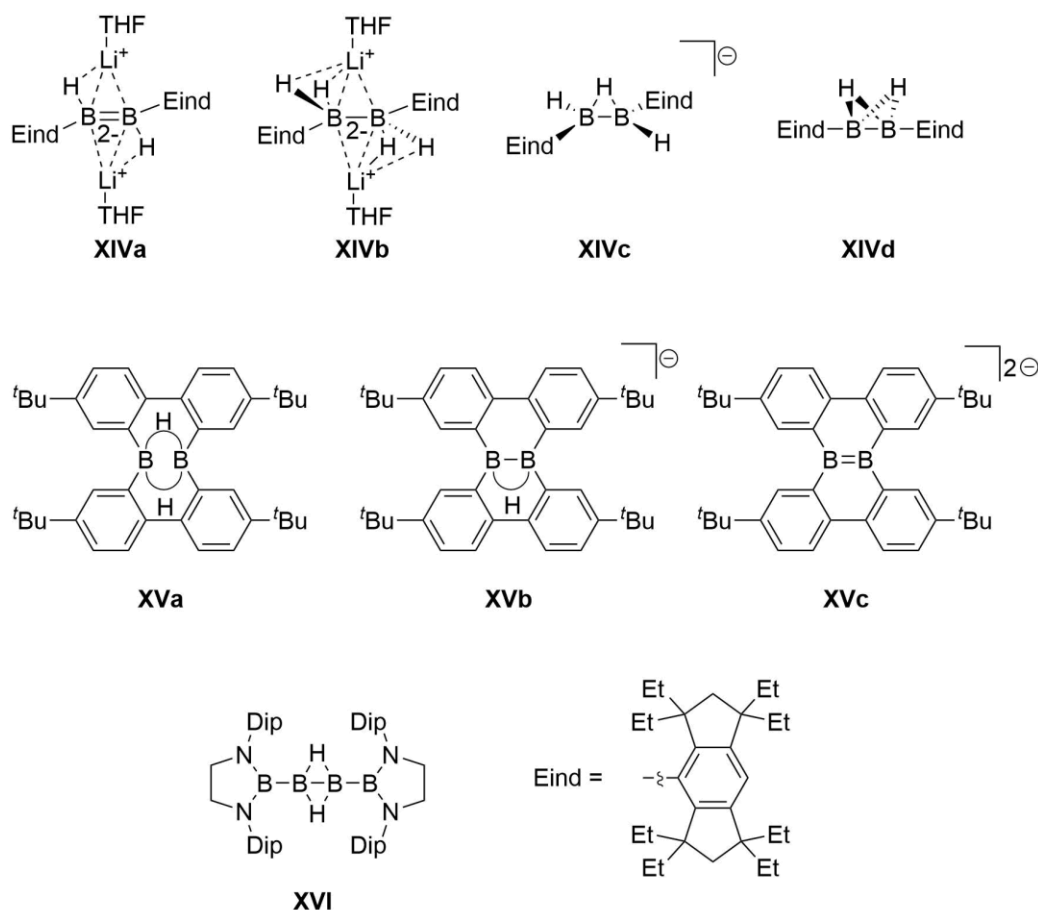


Abbildung 49: Anionische und neutrale Dihydrodiborane **XIVa/b/c/d**, **XVa/b/c** und Dihydotetraboran **XVI**.

Neben diesen, wiederum übergangsmetallkatalysierten B–B-Knüpfungen, konnten *Matsuo* und *Tamao et al.* ein Dihydrodiboran- (**XIVa**) bzw. Tetrahydridodiboran-Dianion (**XIVb**) aus zwei EindBF_2 bzw. dem neutralem Dimer $\text{M/EindHB}(\mu\text{-H})_2\text{BHM/Eind}$ durch reduktive Kupplung mit Lithium darstellen. Ausgehend von diesem Dianion war die Synthese eines hydridverbrückten monoanionischen Diboran(5) (**XIVc**) und unter weiterer Hydridabspaltung zum neutralen Diboran(4) (**XIVd**) möglich.^[178-180] Durch die Gruppe um *Wagner* wurde gezeigt, dass zweifach hydridverbrückte cyclische Tetraaryldiborane(6) (**XVa**) anhand von Alkalimetallen unter MH-Abspaltung ($\text{M} = \text{Alkalimetallkation}$) und Deprotonierung zu monoanionischen Diboranen(5) (**XVb**), respektive dianionischen Diborenen (**XVc**) reduziert werden können.^[181-183] Durch reduktive Kupplung von 1,1-Dibrom(diamino)diboran(4) erhielt *Yamashita* ein wasserstoffverbrücktes Diboran(4), welches zudem als basenfreies Tetraboran(6) (**XVI**) beschrieben werden kann.^[184] Die Isolierung der $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ -Dihydotetraborane(6) **30** und **31** zeigt Vertreter dieser Verbindungsklasse.

Während **30** auf Grund des nahezu identischen Löslichkeitsverhalten der Nebenprodukte nicht analysenrein isoliert werden konnte, kristallisierte **31** fast quantitativ aus der benzolischen

Reaktionslösung und wurde in 92% Ausbeute als farbloser kristalliner Feststoff erhalten. Beide Tetraborane(8) (**30** und **31**) zeigen im ^{11}B -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = 44$ ppm für die sp^2 -Borylboratome und ca. $\delta(^{11}\text{B}) = -35$ ppm für die wasserstoffsubstituierten sp^3 -Boratome. Im, durch gehinderte Rotation verbreiterten, $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von **31** in CD_2Cl_2 wird ein Signal bei $\delta(^1\text{H}) = 0.48$ ppm detektiert, welches dem borgebundenen Wasserstoffatomen zugeordnet werden kann. Dies wurde durch ein $^1\text{H},^{11}\text{B}$ -HMQC-NMR-Spektrum bestätigt. Durch Abkühlen auf -10 °C konnte die Linienverbreiterung verringert und das erwartete Aufspaltungsmuster erhalten werden. Des Weiteren konnte anhand des Protonenspektrums, trotz der chiralen Boratome, von den zwei möglichen Produkten das *meso*-Isomer als einziges Produkt identifiziert werden. Die Reaktion verläuft demnach regioselektiv. Die Bestätigung des klassischen 2c-2e-Tetraboran(8) (**30** bzw. **31**) gelang zudem über Röntgenstrukturanalyse anhand der, aus der Reaktionslösung erhaltenen, Einkristalle (*Abbildung 50*). Mit 1.670(7)/1.693(7) (**30**) bzw. 1.679(3) (**31**) Å liegen die Boryl-B-Bindung im Bereich der zuvor gezeigten catecholborylsubstituierten Diborene (**XII**, **21**, **25**, **28**, **29**) und Diborane (**X**, **XI**).^[155-157] Die B-B-Abstände (1.822(5) Å (**30**) bzw. 1.842(2) Å (**31**)) der inneren Diboraneinheiten sind im Vergleich zu dem wasserstoffverbrückten, basenfreien, neutralen Eind-diboran(4) (**XIVd**: 1.478(7) Å) und Yamashitas Diaminotetraboran(6) (**XVI**: 1.488(4) Å), aufgeweitet,^[178, 184] liegen aber im Bereich von borylsubstituierten carbenstabilisierten Tri- (**XIII**: 1.838(4) Å) bzw. phosphanstabilisierten Tetraboranen (**X**: 1.887(3) Å, **XI**: 1.798(4) Å).^[94, 155-156]

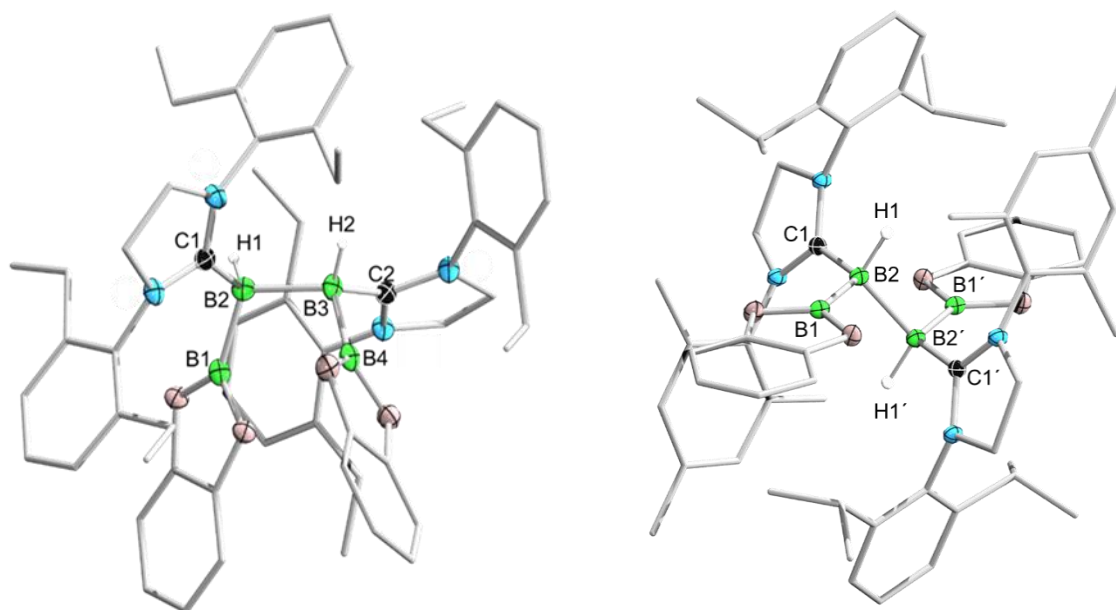


Abbildung 50: Festkörperstrukturen von **30** (links) und **31** (rechts). Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ellipsoide und Wasserstoffatome, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: **30**: B1–B2 1.670(7), B2–B3 1.822(5), B3–B4 1.693(7), C1–B2 1.588(4), C3–B3 1.604(5), B1–B2–C1 103.0(3), B1–B2–B3 106.4(3), C1–B2–B3 123.2(3), B2–B3–B4 109.7(3), B2–B3–C2 109.9(3), B4–B3–C2 111.8(3), C1–B2–B3–C2 162.7(2); **31**: B1–B2 1.679(3), B2–B2' 1.842(2), C1–B2 1.585(2), B1–B2–C1 116.9(1), B1–B2–B2' 110.6(1), C1–B2–B2' 109.6(2), C1–B2–B2'–C1' 180.0(1).

Die Betrachtung der Kristallstrukturen von **30** und **31** zeigt Unterschiede im Festkörper bezüglich der geometrischen Ausrichtung. Während sich die Borylreste in **30** *syn*-ständig B2–B3-Bindung anordnen, befinden sie sich in **31** *anti*-ständig und die OBO-Ebenen liegen parallel zueinander. Um die Bindungssituation in **31** besser zu untersuchen, wurden DFT-Rechnungen auf B3LYP/6-311G(d)-Niveau von *Merlin Heß* angestellt (*Abbildung 51*).

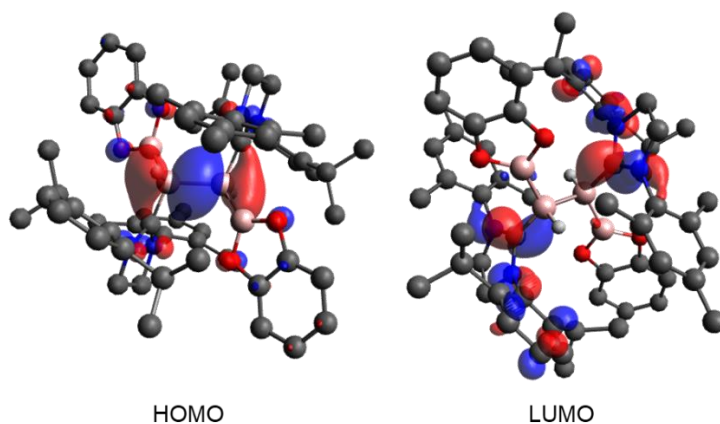


Abbildung 51: Berechnete Grenzorbitale von **31** (B3LYP/6-311G(d)).

Die quantenchemischen Rechnungen zeigen im HOMO die B2–B2'- σ -Bindung mit Beteiligung auf den B–H- σ -Bindungen, was den Elektronenreichtum dieser Einheit bestätigt. Das LUMO repräsentiert hauptsächlich die p_z -Orbitale der Carbenkohlenstoffe, wobei erwartungsgemäß keine π -Rückbindung von den Boratomen zu erkennen ist. Neben dem NMR-spektroskopischen Nachweis konnte die BH-Funktion zudem IR-spektroskopisch bestätigt werden. Das aufgenommene IR-Spektrum von **31** zeigt eine Bande bei $\tilde{\nu} = 2366 \text{ cm}^{-1}$ für die BH-Streckschwingung.

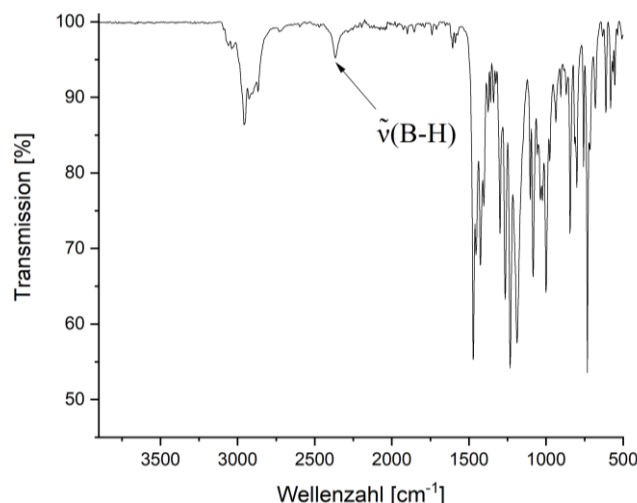
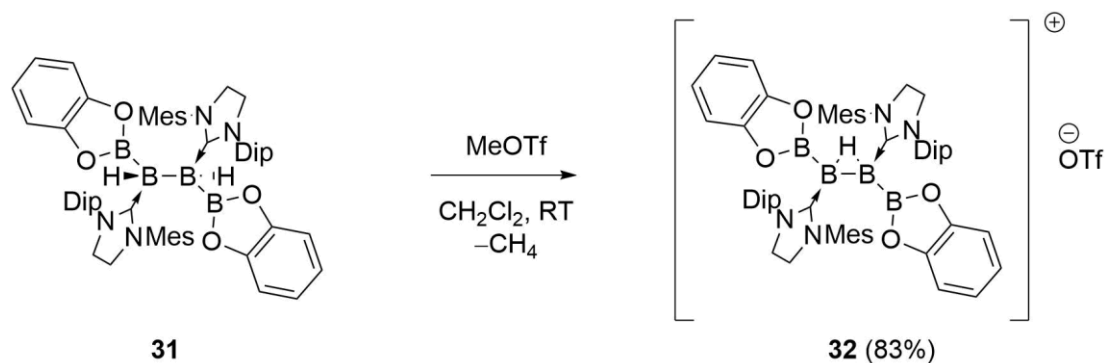


Abbildung 52: FT-IR-Spektrum von **31**.

Für den mechanistischen Reaktionsverlauf wird für die Hydroborierung der B–B-Doppel- bzw. Dreifachbindung ein viergliedriger Übergangszustand, analog der Hydroborierung organischer Mehrfachbindungssysteme angenommen.^[185]

Anhand der Hochfeldverschiebung der borgebundenen Wasserstoffatome kann von hydridischem Charakter dieser ausgegangen werden, weshalb Versuche unternommen wurden, die Wasserstoffatome zu abstrahieren. NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktion von **31** mit MeOTf zeigten im ¹¹B–NMR-Spektrum zwei neue, verbreiterte Signale bei ca. $\delta(^{11}\text{B}) = 35$ bzw. 24 ppm (*Schema 27*). Zudem konnte im ¹H{¹¹B}–NMR-Spektrum das charakteristische Signal für CH₄ bei $\delta(^1\text{H}) = 0.21$ ppm detektiert werden. Anstelle der Resonanz der beiden terminalen borgebundenen Wasserstoffatome waren zwei neue hochfeldverschobenes Signale bei $\delta(^1\text{H}) = -2.32$ und -2.39 ppm zu beobachten. HRMS-Messungen der isolierten Verbindung **32** zeigen zudem den Verlust einer Wasserstoff-Masseneinheit gegenüber **31**.



Schema 27: Darstellung von **32** durch Hydridabstraktion an **31**.

Nach Isolierung von **32** als farbloser Feststoff in 83% Ausbeute wurden im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum zwei, zum Teil verbreiterte, Signalsätze detektiert. Durch 1D- und 2D-NMR-Tieftemperaturmessungen bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ konnte die Verbreiterung minimiert werden und die Produkte als zwei Konformationsisomere des Tetraboran(5)-Kations identifiziert werden (*Abbildung 53*).

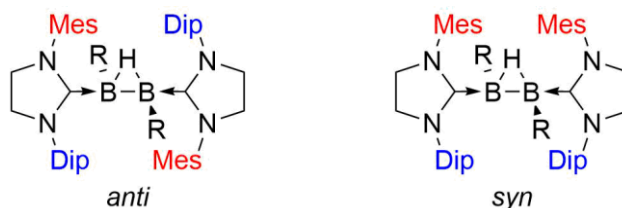


Abbildung 53: Konformationsisomere von **32** ($\text{R} = \text{BCat}$), Ladung und Gegenion wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Die Auswertung der NMR-Spektren zeigt eine 60:40 Verteilung der Isomere, wobei nur ein Isomer eine Linienverbreiterung bei Raumtemperatur erfährt. Anhand von $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -ROESY-NMR-Experimenten konnte das *anti*-Isomer durch Kreuzsignale zwischen *o*-Mesityl- und Methinprotonen der Dip-Reste als Hauptprodukt identifiziert werden, da das *syn*-Isomer auf Grund der Ununterscheidbarkeit der Carbenliganden keine Kreuzsignale zeigt. Durch Eindampfen von Pentan in eine gesättigte Lösung von **32** in CH_2Cl_2 konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Die gesammelten Daten zeigen das *anti*-Isomer des B_4 -Kations (*Abbildung 54*). Die B1–B2-Bindungslänge von $1.698(5)\text{ \AA}$ ist gegenüber **31** kaum aufgeweitet, wohingegen der B–B-Abstand der inneren Diboraneinheit ($1.632(5)\text{ \AA}$) um 21 pm verkürzt ist. Dementgegen erfährt die B–Carben-Bindungslänge nahezu keine Veränderung.

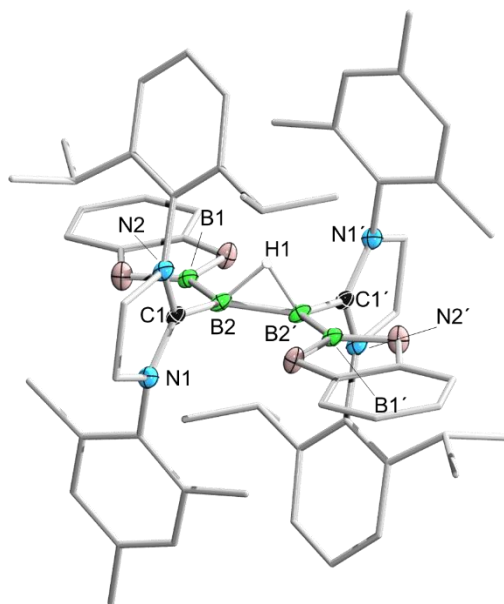
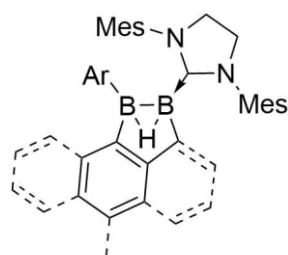


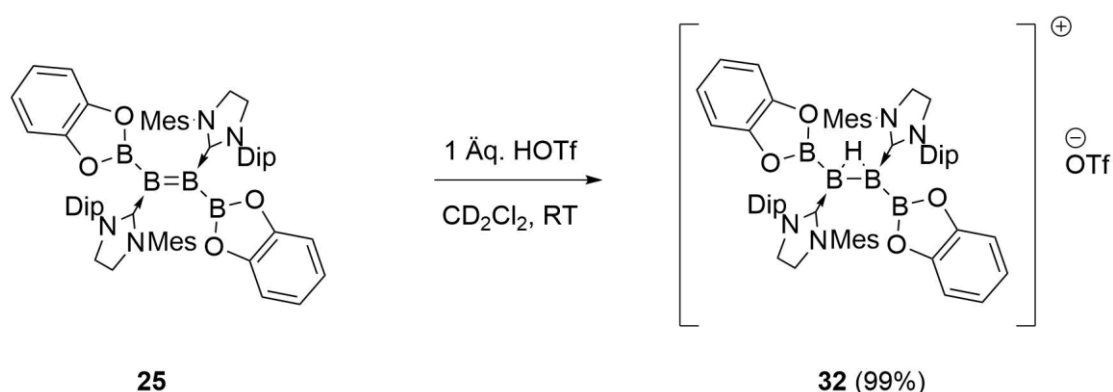
Abbildung 54: Festkörperstruktur von **32**. Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ellipsoide und Wasserstoffatome, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, sowie das Triflat-Gegenion wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: B1–B2 1.698(5), B2–B2' 1.632(5), C1–B2 1.590(5), B2–H1–B2' 84.5(3), C1–B2–B1 121.6(3), C1–B2–B2' 116.3(3), B1–B2–B2' 122.1(3), B1–B2–B2'–B1' 180.0(2).

Bei Betrachtung der Festkörperstruktur ist besonders die Coplanarität über die gesamte catBBBcat Einheit hervorzuheben, wobei sich das Proton senkrecht über dieser Ebene befindet. Neben der coplanaren Anordnung der Borylgruppen zeigt sich die hohe Symmetrie der Verbindung durch die parallele Ausrichtung der NCN-Ebenen der Carbenliganden. Kation **32**, sowie die neutrale Vorstufe **31** besitzen im Vergleich zu den zweifach wasserstoffverbrückten Vertretern **XIVd** (1.483(3) Å) und **XVI** (1.488(4) Å) eine erheblich aufgeweitete B–B-Bindungslänge.^[178, 184] Verglichen mit den monoanionischen, einfach hydridverbrückten Diboranen(5) (**XIVc**: 1.655(2) Å, **XVb**: 1.651(6) Å)^[179, 182] und den neutralen Vertretern **XVII** (**a**: 1.670(3) Å, **b**: 1.682(3) Å), welche durch Insertion eines *in situ* generierten Borylborylens in eine C–H-Bindung entstehen,^[127, 186] ist der B–B-Abstand verkürzt. Die beste Übereinstimmung besitzt **32** mit Diborenradikalkationen wie beispielsweise [B₂Ar₂(L)₂][BAr^F₄] (Ar = Mes, L = PEt₃: 1.631(6) Å, Ar = Dur, L = IMe: 1.636(4) Å).^[99]

**XVIIa** (Ar = Mes)**XVIIb** (Ar = An)**Abbildung 55:** Wasserstoffverbrückte Diborane(5) (Ar = Mes: **a**, Ar = An: **b**) **XVIIa/b**.

Die Bindungslängenvarianz resultiert somit aus den elektronischen Eigenschaften der Diboraneinheit. Die starke Bindungsverkürzung der anionischen Diborane **XIVa-c** und **XVb/c** ergibt sich aus der Besetzung des bindenden π -symmetrischen vormaligen LUMO, wodurch Doppelbindungscharakter generiert wird. Die beschriebenen, einfach und zweifach wasserstoffverbrückten Diborane **XIVd** und Diaminotetraboran **XVI** zeigen trotz neutralem Charakter eine Bindungsverkürzung gegenüber dem Phenyl(trimesityl)diboran(4) (1.706(12) Å).^[68] Quantenchemische Rechnung von *Lammertsma* und *Ohwada* beschreiben diese Art von Verbindungen als protonierte Mehrfachbindungssysteme,^[187] womit die Bindungslängen im Einklang stehen. Experimentellen Beweis für diese These wird zum einen von *Wagner et al.* durch die Deprotonierung von **XVa**^[183] und zum anderen von der Arbeitsgruppe um *Braunschweig* erbracht. Letztere konnte Cu(I)-Verbindungen an **XVIIa/b** koordinieren, was an einfache Diborane nicht möglich ist.^[186]

Die weitere Bestätigung der beschriebenen These gelang durch Protonierung des durch Diborierung von Diborinen erhaltenen Diboryldiboren **25** mit HOTf (*Schema 28*).

**Schema 28:** Darstellung von **32** durch Protonierung von **25** mit HOTf.

Nach Zugabe der Säure zu einer Suspension von **25** in CD_2Cl_2 konnten nach sukzessivem Lösen und Entfärben des roten Feststoffs die charakteristischen Resonanzen bei $\delta(^{11}\text{B}) = 35$ und

24 ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum detektiert werden. Das $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum bestätigte die selektive Bildung der Konstitutionsisomere von **32** in, zur Hydridabstraktion an **31** identischer Verteilung.

Zur näheren Untersuchung der Bindungssituation von **32** wurden wiederum quantenchemische Rechnungen von *Merlin Heß* auf B3LYP/6-311G(d)-Niveau angestellt (*Abbildung 56*). Die Optimierung der Struktur bestätigte die planare catBBBBcat-Ebene mit verbrückenden Wasserstoffatom über der inneren Boreinheit als energetisches Minimum.

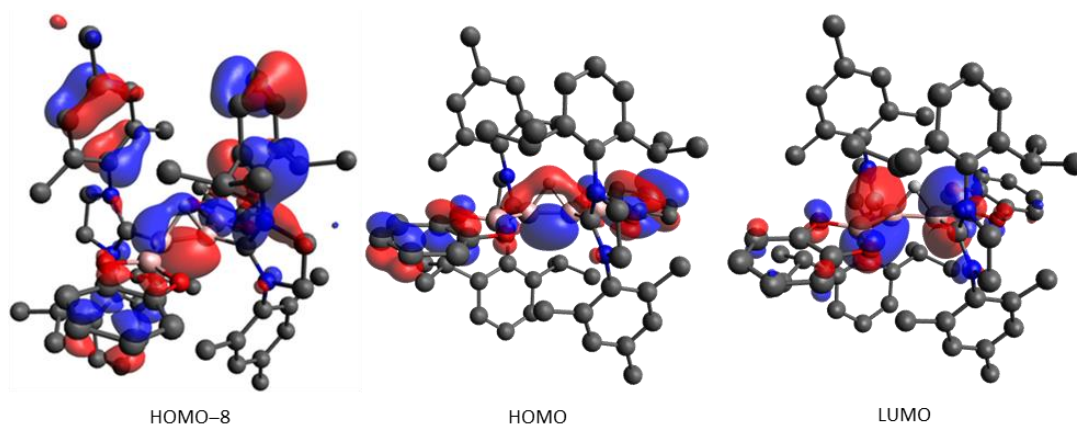


Abbildung 56: HOMO-8 und Grenzorbitale von **32** (B3LYP/6-311G(d)).

Im HOMO-8 und HOMO ist eine pseudo- π -Symmetrie über B-H-B zu erkennen. Dieser theoretische Befund spricht für eine 3c-2e-Bindung der zentralen Einheit. Während in HOMO-8 und HOMO keine Beteiligung der Borylsubstituenten zu verzeichnen ist, entspricht das LUMO dem π -Charakter der B1-B2-Bindung. Zudem zeigt sich eine Knotenebene auf der B2-B2'-Bindung. Der HOMO-LUMO-Abstand ist mit 4.586 eV deutlich größer als bei neutralen Diborenen, wodurch die Farblosigkeit der Verbindung erklärt werden kann. Des Weiteren wurden Wiberg-Bindungs-Indizes (WBI) berechnet und NPA-Untersuchungen durchgeführt (*Abbildung 57*).

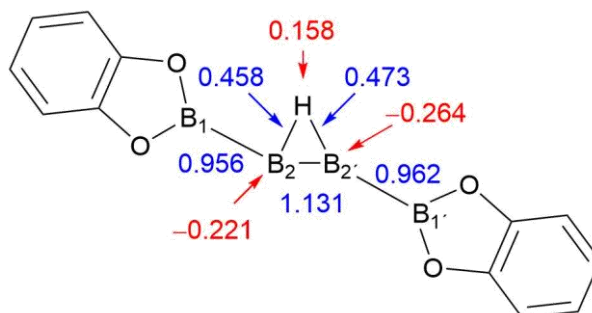


Abbildung 57: Berechnete WBI (blau) und NPA (rot) von **32**, (aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Liganden nicht abgebildet).

Die Berechnungen zeigen einen WBI von 1.131 für die B2–B2'-Bindung, wodurch der partielle Doppelbindungscharakter bestätigt wird. Die B1–B2- bzw. B2'–B1'-Bindungen liegen mit 0.956 bzw. 0.962 nahe 1.0 und spiegeln eine B–B-Einfachbindung wider. Der Aspekt des verbrückenden Wasserstoffatoms, welches an beide Boratome (B2/B2') gebunden ist, wird durch die WBIs von 0.458 und 0.473 gut beschrieben. Während die BH-Streckschwingung von **31** mittels IR-Spektroskopie detektiert werden konnte (*Abbildung 52*), kann für **32** keine eindeutige Bande gefunden werden (*Abbildung 58*).

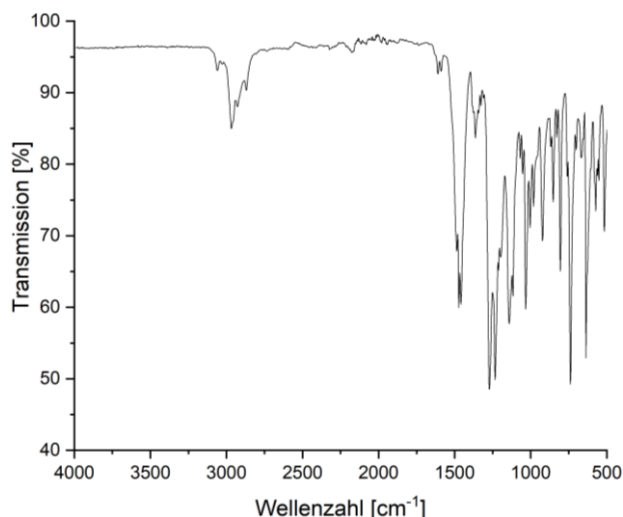
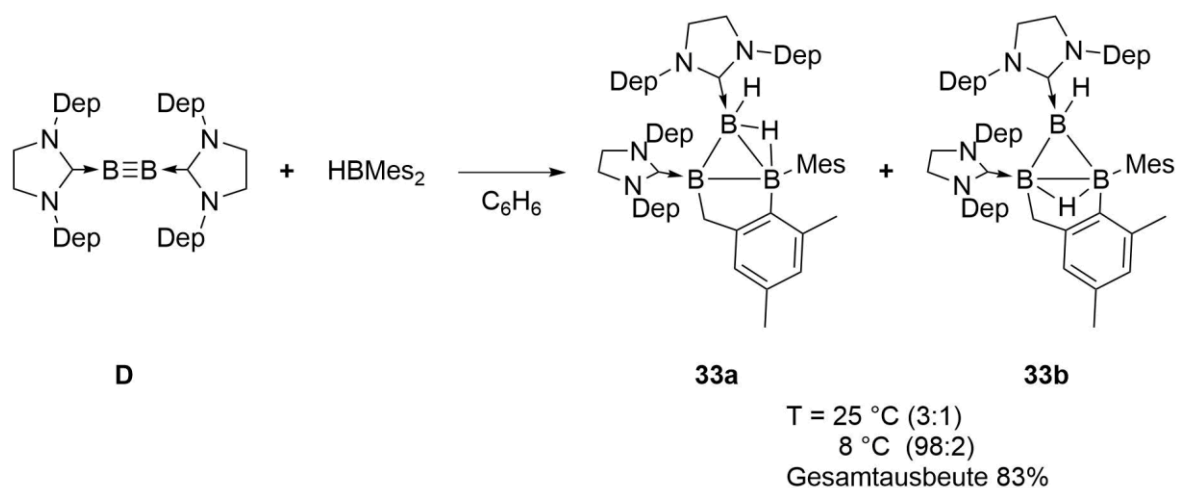


Abbildung 58: FT-IR-Spektrum von **32**.

Die Darstellung des Dikations durch Abspaltung des verbrückenden Wasserstoffatoms, konnte weder durch weitere Hydridabstraktion mit Halogensilanen oder $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{OTf}]$, noch durch Deprotonierung mit Hydridbasen realisiert werden.

Vergleichbare Reaktionen der Diborane **D** und **E** konnten mit HBpin, 9-BBN und diversen Monohydroboranen nicht beobachtet werden. In den meisten Fällen wurde nur die unselektive Bildung von nicht trennbaren Produktgemischen festgestellt. Einzig die Reaktion von **D** mit HBMes_2 lieferte isolierbare Produkte (*Schema 29*).



Schema 29: Darstellung des Isomerengemisches **33a/b** durch Umsetzung von **D** mit HBMes₂.

Nach Reaktion bei 25 °C über zwei Tage fand eine Farbänderung von rot nach rosa statt und das ¹¹B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte neue Signale bei -6, -11 und -16 ppm. Nach Waschen mit Hexan wurden im ¹H{¹¹B}-NMR-Spektrum zwei Isomere mit einer Verteilung von 3:1 detektiert. Die Durchführung der Umsetzung bei 8 °C verlängerte die Reaktionszeit auf sechs Tage bis zum vollständigen Verbrauch der Edukte, wodurch die Bildung des zweiten Isomers auf 3% minimiert werden konnte. Durch Erhitzen des isolierten 97:3-Isomerengemischs für sieben Tagen auf 33 °C konnte die Verteilung auf ein Verhältnis von 1:6 zu Gunsten des zweiten Isomers verschoben werden. Bei Raumtemperatur konnte nach 24 Stunden nur eine Verteilungverschiebung auf 10:1 und nach zwei Wochen auf 3:1 festgestellt werden. Neben ¹H-NMR-spektroskopischen Messungen kann die Überführung der Isomere ineinander auch im ¹¹B-NMR-Spektrum beobachtet werden. Hier zeigt die Verringerung der Signalintensität der oben beschriebenen Resonanzen ($\delta(^{11}\text{B}) = -6, -11, -16$ ppm) und das verstärkte Auftreten neuer Signale bei -15 und -17 ppm die Bildung des zweiten Isomers. Abkühlen auf Raumtemperatur und Lagerung über zwei Wochen führte zu einer minimalen Rückverlagerung der Verteilung auf 1:4 (Vgl. 1:6 bei 33 °C, 14 Tage). Weiteres Erhitzen über einen längeren Zeitraum oder auf höhere Temperaturen führte zur Zersetzung beider Verbindungen, wodurch das Gleichgewicht nicht weiter verschoben werden konnte. Quantenchemische Rechnungen von *Merlin Heß* zu den ¹¹B-NMR-Signalen auf B3LYP/6-311G(d)-Niveau konnten **33a** als zuerst gebildetes Isomer bestätigen (ber.: $\delta(^{11}\text{B}) = -7.0, -10.5, -19.9$ ppm). Die strukturelle Aufklärung der Isomere **33a** und **33b** gelang durch röntgendiffraktometrische Einkristallstrukturanalyse (*Abbildung 59*).

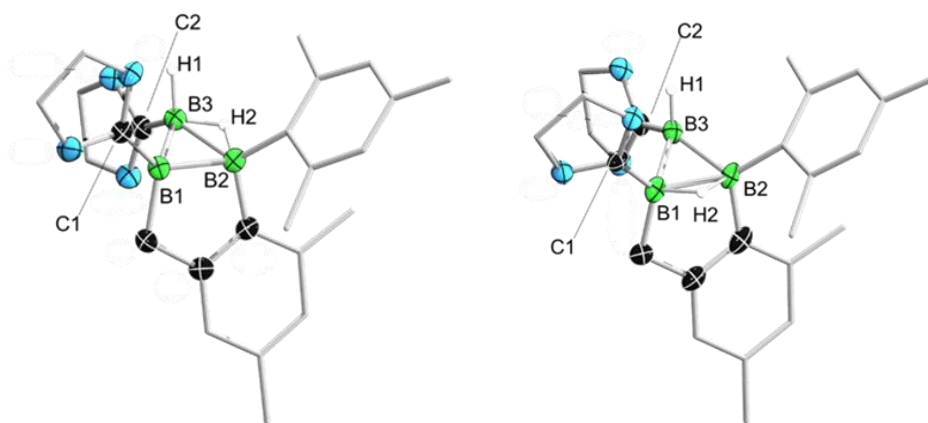


Abbildung 59: Festkörperstrukturen von **33a** (links) und **33b** (rechts). Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ellipsoide und Wasserstoffatome, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, sowie die 2,6-Diethylphenylreste der NHCs wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **33a**: B1–B2 1.823(3), B1–B3 1.775(3), B2–B3 1.853(3), C1–B1 1.554(3), C2–B3 1.601(3), B1–B2–B3 57.7(1), B2–B3–B1 60.3(1), B3–B1–B2 62.0(1), C1–B1–B3 108.4(1), C1–B1–B2 131.3(1), C2–B3–B1 119.8(1), C2–B3–B2 135.0(1), **33b**: B1–B2 1.866(3), B1–B3 1.787(4), B2–B3 1.791(4), C1–B1 1.560(3), C2–B3 1.562(4), B1–B2–B3 58.4(1), B2–B3–B1 62.9(1), B3–B1–B2 58.7(1), C1–B1–B3 106.6(1), C1–B1–B2 133.0(1), C2–B3–B1 118.8(1), C2–B3–B2 135.5(1).

Durch Eindampfen einer gesättigten Benzollösung des roten isolierten Feststoffs des 97:3-Gemischs konnten Einkristalle von **33a** erhalten werden. Geeignete Einkristalle von **33b** konnten ebenfalls durch Eindampfen einer gesättigten Benzollösung nach Erhitzen auf 35 °C für neun Tage erhalten werden (*Abbildung 59*). Die gesammelten Einkristalldaten zeigen für beide Isomere von **33** nach den Wade'schen Regeln *arachno*-cluster mit $2n+6$ Elektronen. Analoge Struktur motive (**XVIIIa/b**) konnten durch Umsetzung von 9-BBN mit NHC-stabilisierten Diaryldiborenen erhalten werden (*Abbildung 60*).^[188] Wie **XVIIIa/b** können **33a/b** als doppelt NHC-stabilisierte Analoga von B_3H_5 , bzw. zu dem von *Himmel et al.* dargestellten isoelektronischen $B_3H_6^+$ -Cluster-Pendant (**XIX**) beschrieben werden.^[189]

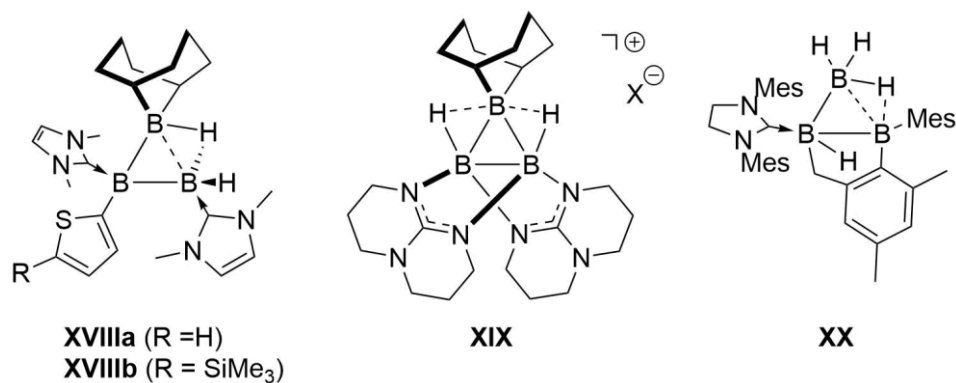


Abbildung 60: **XVIIIa/b** (a: R = H, b: R = SiMe₃), **XIX** (X = OTf, NTf₂), **XX**.

Nähere Betrachtung von **33a/b** zeigen unter Ausklammern der verbrückenden SIDepBH-Einheit das SIDep-Analogon von **XVIIa**. Die Umsetzung von **XVIIa** mit $\text{BH}_3\cdot\text{LB}$ (LB = SMe_2 , THF) lieferte das einfach NHC-stabilisierte B_3H_7 -Analogon **XX**.^[190]

Die erhaltenen ^{11}B -NMR-Signale von **33a/b** liegen zwar im erwarteten Bereich für quaternisierte Boratome, sind jedoch für Lewis-Basen-stabilisierte Dihydroborane tieffeldverschoben, da in **33a/b**, anders als bei **XVIIIa/b** bzw. **XX**, keine eindeutige BH_2 -Einheit vorliegt. Ersichtlich wird dies bei Gegenüberstellung der ^{11}B -NMR-Spektren von **XVIII** und **XX**, da diese cyclischen Triborane mit Signalen bei $\delta(^{11}\text{B}) = -31.7$ (**XVIIIa**), $\delta(^{11}\text{B}) = -30.7$ (**XVIIIb**) und $\delta(^{11}\text{B}) = -30.2$ ppm (**XX**) diese $\text{L}\rightarrow\text{BH}_2\text{R}$ -Einheit widerspiegeln. Bessere Übereinstimmung liefern die BH-Einheiten von **XVIIIa/b** und **XX**, welche mit Verschiebungen von $\delta(^{11}\text{B}) = -22.8$ (**XVIIIa**), $\delta(^{11}\text{B}) = -22.0$ (**XVIIIb**) bzw. $\delta(^{11}\text{B}) = -15.6$ ppm (**XX**) denen von **33a/b** entsprechen. Tieffeldresonanzen im positiven Bereich des ^{11}B -NMR-Spektrums ($\delta(^{11}\text{B}) = 5.5$ (**XVIIIa**), $\delta(^{11}\text{B}) = 5.8$ (**XVIIIb**), $\delta(^{11}\text{B}) = 18.2$ (**XX**), $\delta(^{11}\text{B}) = 39.0$ ppm (**XIX**)) weisen **33a/b** auf Grund des Einflusses des zweiten, an ein wasserstofftragendes Boratom gebundenen, Carbenliganden nicht auf. Während die borgebundenen Wasserstoffatome für **XVIII** nicht detektiert werden konnten, zeigen diese verbreiterte Signale im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von **33a** bei $\delta(^1\text{H}) = 1.99$ ppm für das verbrückende und bei $\delta(^1\text{H}) = 1.53$ ppm für das terminale Wasserstoffatom. Diese sind im Vergleich zu **XIX** ($\delta(^1\text{H}) = 2.31/2.38$ ppm) hochfeldverschoben, was vermutlich aus dem kationischen Charakter von **XIX** resultiert. Von den vier borgebundenen Wasserstoffatomen der Neutralverbindung **XX** können nur die Signale zweier Wasserstoffatome bei Verschiebungen von $\delta(^1\text{H}) = 2.13$ (s, 1H) und 1.61 ppm (s, 1H) gefunden werden, welche im vergleichbaren Bereich mit den entsprechenden Wasserstoffatomen von **33a** liegen. Die Wasserstoffatome der borgebundenen CH_2 -Gruppe von **33a** werden als Dublett bei $\delta(^1\text{H}) = 1.64$ ppm ($^2J_{\text{HH}} = 19$ Hz) und als Multiplett bei $\delta(^1\text{H}) = 1.18$ ppm. Das Kohlenstoffatom der CH_2 -Gruppe kann anhand des $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -HSQC-NMR-Spektrums bei einer Verschiebung von $\delta(^{13}\text{C}) = 28.8$ ppm lokalisiert werden. Während des Heizens des Isomerengemischs konnte durch kontinuierliche NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle die selektive Bildung des zweiten Isomers beobachtet werden. Angaben zur prozentualen Verteilung der beiden Produkte können anhand der aromatischen Signale im ^1H -NMR Spektrum der *meta*-CH-Protonen des aktivierten Mesitylens (**33a**: $\delta(^1\text{H}) = 5.71$ ppm, **33b**: $\delta(^1\text{H}) = 5.64$ ppm) gemacht werden. Auf Grund der nicht-vollständigen Umlagerung zu **33b** kommt es im ^1H -NMR-Spektrum zu Überlagerung der Signalsätze, weshalb eine eindeutige Zuordnung der Signale für **33b** nicht

möglich war. Lediglich die Abnahme der Resonanzen für **33a** kann detektiert werden. So kommt es zur Verschiebung der borgebundenen Wasserstoffatome in eine, von Alkylgruppen dominierten, Bereich des Spektrums, weshalb diese Wasserstoffatome nicht mehr identifiziert werden konnten. Weder der Vergleich von borgekoppelten und borentkoppelten ^1H -NMR-Spektren, noch die Messung eines $^{11}\text{B}, ^1\text{H}$ -HMQC-NMR-Spektrums konnten Aufschluss über die Verschiebung geben.

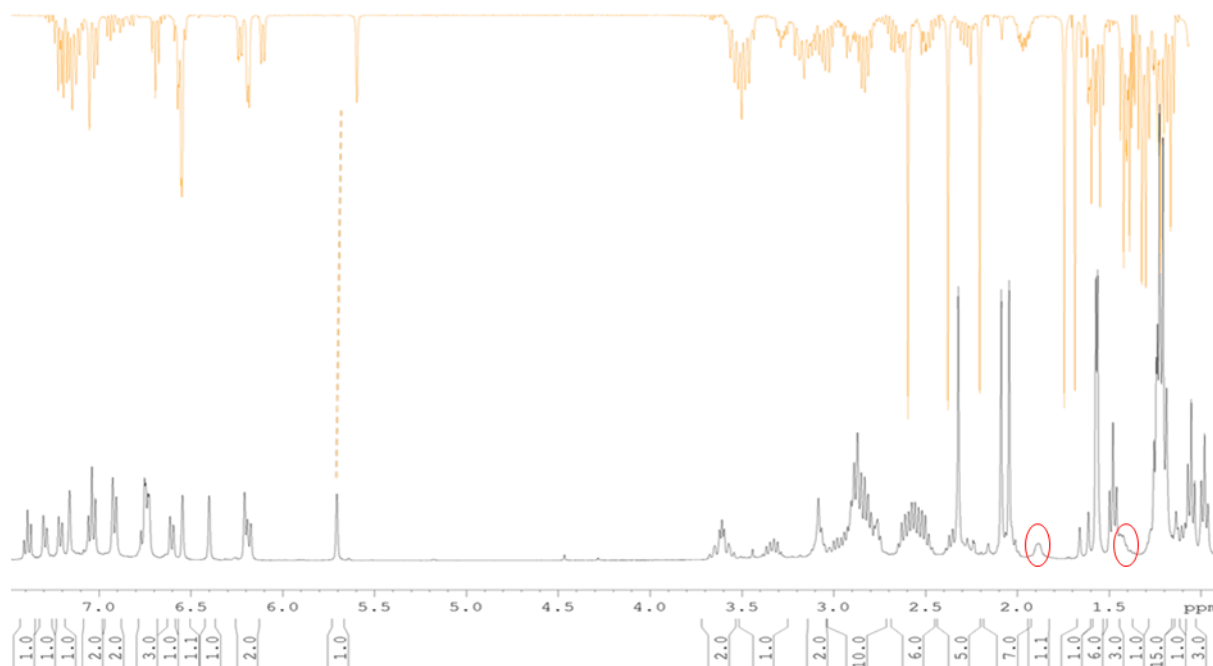


Abbildung 61: Protonendifferenzspektrum (orange, oben), $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von **33a** (grau, unten).

Abbildung 61 zeigt das $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum der 97:3-Verteilung von **33a** zu **33b** (grau, unten), sowie ein Differenzspektrum der 1:6-Verteilung (**33a:33b**) abzüglich der 97:3-Verteilung (orange, oben). Die gestrichelte Linie bei ca. $\delta(^1\text{H}) = 5.6$ ppm hebt die Verschiebung der aromatischen *meta*-Mesitylprotonen hervor, anhand welcher die Isomerenverteilung identifiziert werden kann. Die borgebundenen Wasserstoffatome wurden mit roten Ovalen markiert. Eine Integration des Differenzspektrums, sowie des Protonenspektrums der 1:6-Verteilung konnte nicht durchgeführt werden.

Für beide Verbindungen konnten die Carbonsstoffatome nicht detektiert werden. Die am weitesten tieffeldverschobenen Resonanzen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta(^{13}\text{C}) = 157.1$ (**33a**) bzw. 157.4 ppm (**33b**) können den borgebundenen quartären Kohlenstoffatomen des aktivierten Mesitylsubstituenten zugeordnet werden.

Trotz der vermeintlich geringsten Veränderung während des Heizvorgangs am zentralen H_2B_3 -Fragment, der Protonenwanderung von H2, wirkt sich diese erheblich auf die

Bindungsparameter der Verbindung aus. Erwartungsgemäß kommt es zur Bindungsaufweitung der B1–B2-Bindung von 1.823(3) Å (**33a**) auf 1.866(3) Å (**33b**), während die B2–B3-Bindung von 1.853(3) Å (**33a**) auf 1.791(3) Å (**33b**) verkürzt wird. Die Veränderung der B1–B3-Bindungslänge ist hingegen nur geringfügig (**33a**: 1.775(3) Å, **33b**: 1.787(2) Å). Während in **33a** Elektronendichte von B3 in die BH-Bindung investiert wird, kommt es nach Protonenwanderung in **33b** zur Verkürzung der B3–C2-Bindung auf 1.562(4) Å (**33a**: 1.601(3) Å), da diese nun mehr π -Charakter, auf Grund der stärkeren Rückbindung besitzt. Verglichen hiermit ist die B1–C1-Bindung nahezu nicht beeinflusst. Durch diese Befunde kann davon ausgegangen werden, dass H2 in beiden Isomeren größtenteils an B2 lokalisiert ist.

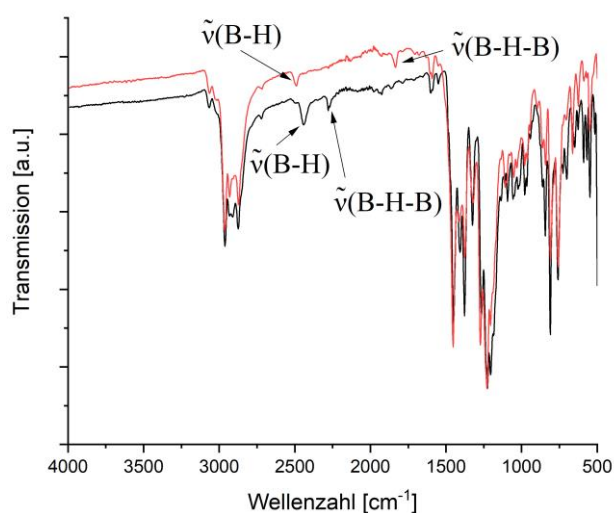


Abbildung 62: FT-IR-Spektren der Mischungen von **33a/b**, rot: a/b = 87:13, schwarz: a/b = 1:4.

Festkörper-Infrarotspektroskopische Untersuchungen unterschiedlicher Isomerengemischen von **33a/b** geben weiteren Aufschluss über die Bindungssituation des verbrückenden Wasserstoffatoms (*Abbildung 62*). Das IR-Spektrum eines 87:13-Gemisches (**a/b**, rot) zeigt eine Bande bei $\tilde{\nu} = 2491 \text{ cm}^{-1}$ (ber. (B3LYP-D3(BJ)/def2-SVP, von *Dr. Felipe Fantuzzi*): $\tilde{\nu} = 2530 \text{ cm}^{-1}$) für das borgebundene terminale Wasserstoffatom, sowie eine Bande bei $\tilde{\nu} = 1832 \text{ cm}^{-1}$ (ber. (B3LYP-D3(BJ)/def2-SVP): $\tilde{\nu} = 1910 \text{ cm}^{-1}$), welche dem verbrückenden Wasserstoffatom zugeordnet wird. Diese Banden liegen im erwarteten Bereich für das jeweilige Wasserstoffatom.^[173, 189] Im Spektrum einer 1:4 (**a/b**, schwarz) Verteilung zeigt eine charakteristische terminale BH-Bande bei $\tilde{\nu} = 2444 \text{ cm}^{-1}$ (ber. (B3LYP-D3(BJ)/def2-SVP): $\tilde{\nu} = 2455 \text{ cm}^{-1}$), sowie eine weitere, nur geringfügig verschobene Bande bei

$\tilde{\nu} = 2281 \text{ cm}^{-1}$ (ber. (B3LYP-D3(BJ)/def2-SVP): $\tilde{\nu} = 2072 \text{ cm}^{-1}$). Durch die Verschiebung der zweiten Bande bei $\tilde{\nu} = 2281 \text{ cm}^{-1}$ muss davon ausgegangen werden, dass es sich bei diesem Wasserstoffatom um eine vorwiegend terminale B–H-Bindung handelt.

Die veränderte Bindungssituation von **33a** zu **33b** wirkt sich, trotz der Geringfügigkeit, auf das Absorptionsverhalten der jeweiligen Verbindung aus (*Abbildung 63*). Die UV/Vis-Spektren der Isomere konnten in beiden Fällen nur als Isomerengemisch aufgenommen werden. Das Absorptionsspektrum von **33a** wurde bei einem Verhältnis von 97:3 auf Seiten **33a**, und das Spektrum von **33b** bei einer 12:88-Verteilung zu Gunsten von **33b** aufgenommen.

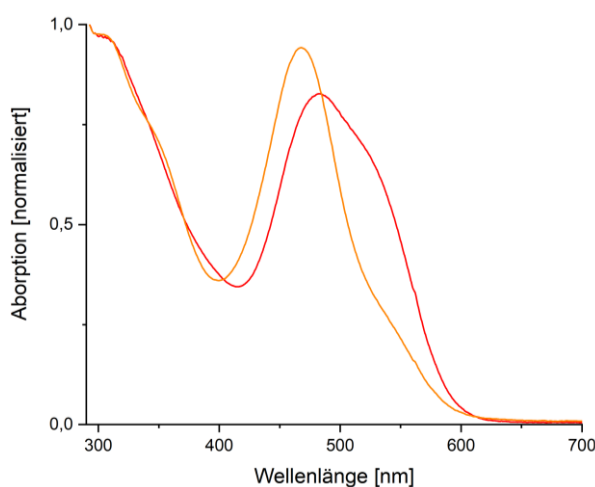


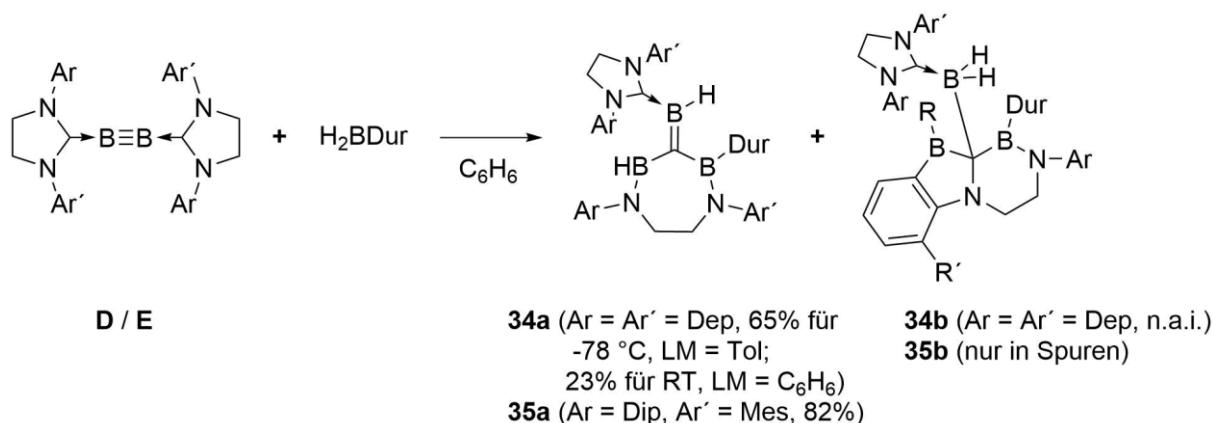
Abbildung 63: UV/Vis-Spektren von **33a/b** (a: rot, b: orange), aufgenommen in Benzol.

Das zuerst gebildete, rot gefärbte Isomer **33a** zeigt ein globales Absorptionsmaximum bei $\lambda = 484 \text{ nm}$. Zudem weist **33a** eine Schulter bei ca. $\lambda = 540 \text{ nm}$ und somit einen verbreiteten Absorptionsbereich im rotverschobenen Bereich des Spektrums auf. Dementgegen zeigt das orange gefärbte Umlagerungsprodukt **33b** ein eindeutiges Absorptionsmaximum bei $\lambda = 467 \text{ nm}$ und eine Schulter im Bereich um $\lambda = 550 \text{ nm}$, welche auf Grund des Isomerengemisches, vermutlich restlichem **33a** zugeschrieben wird.

2.5 Reaktivität gegenüber Dihydroboranen

Die Umsetzung von Diborinen mit chalcogensubstituierten Mono- und Diboranen liefert die angestrebte Hydro- bzw. Diborierung, während die Reaktion der B–B-Dreifachbindungen mit HBMe₂ in einem B₃H₇-Clusteranalogon resultiert. Zudem konnte durch *Braunschweig et al.* die doppelte Hydroborierung an einem *cis*-ständigen Ferrocenyldiboren mit vollständiger B–B-Bindungsspaltung gezeigt werden.^[191] So lag es nahe, die Reaktivität von Diborinen gegenüber Dihydroboranen zu untersuchen.

Nach Lösen der Edukte **D** und H₂BDur in Benzol verfärbte sich die Lösung innerhalb weniger Sekunden von rot zu gelb. ¹¹B- und ¹H-NMR spektroskopische Untersuchungen zeigten den Verbrauch der Startmaterialien und eine neue, stark verbreitete Resonanz bei ca. $\delta(^{11}\text{B}) = 40$ ppm und ein Singulett bei $\delta(^{11}\text{B}) = -24$ ppm. Das Protonenspektrum gab Aufschluss über die Bildung zweier Produkte (**34a** und **34b**, *Schema* 30). Nach Entfernen des Lösungsmittels und Aufnehmen des Rückstandes in Pentan kam es zur Separierung des breiten Signals im ¹¹B-NMR-Spektrum in zwei Resonanzen bei Verschiebungen von $\delta(^{11}\text{B}) = 41$ und 48 ppm. Zudem konnten so zwei weitere Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 69$ und 29 ppm detektiert werden. Die Kristallisation einer gesättigten Pentanlösungen bei -30 °C lieferte gelb-gefärbte (**34a**) und farblose (**34b**) Einkristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (*Abbildung* 65 (**34a**), *Abbildung* 68 (**34b**)). Bei der Umsetzung von **E** mit H₂BDur verläuft die Reaktion nahezu ausschließlich zum siebengliedrigen Heterocyclus **35a**, wohingegen das zweite Produkt **35b** nur in Spuren gebildet wird. Zudem verläuft die Reaktion erheblich langsamer. Hierbei kommt es zunächst zu einem Farbumschlag von rot zu blau, welcher jedoch nur einige Sekunden besteht, bevor sich die Lösung wiederum gelb färbt, weshalb ein Diboren als Zwischenstufe vermutet wird. Die Messung eines ¹¹B-NMR-Spektrums in Pentan führt zur Aufspaltung des verbreiterten Signals (C₆H₆: $\delta = 40$ ppm) in drei Resonanzen bei $\delta(^{11}\text{B}) = 48.3$, 40.1 und 30.9 ppm. Analog zu **34a/b** konnten Einkristalle von **35a** durch Eindampfen einer gesättigten Pentanlösung erhalten werden (*Abbildung* 65).



Schema 30: Darstellung von **34a/b** und **35a/b** durch Umsetzung von **D** und **E** mit Durylboran.

Durch fraktionierte Kristallisation konnte **34a** analysenrein isoliert werden. Auf Grund der Linienverbreiterung bei Raumtemperatur wurde die NMR-Charakterisierung bei -20°C in d_8 -Toluol durchgeführt. Dieser Verbindung kann das auf Grund von Überlagerung dreier Resonanzen verbreiterte ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = 40$ ppm zugeordnet werden. Den borgebundenen Wasserstoffatomen können Resonanzen im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum bei einer Verschiebung von $\delta(^1\text{H}) = 4.40$ (C=BH) und 4.10 (N-BH) ppm (C_6D_6 , 25°C : $\delta(^1\text{H}) = 4.48$, 4.18 ppm) zugeordnet werden. Die Protonen des geöffneten, vorherigen Carbenrückgrates spalten durch die unsymmetrische Kopplung in 4 Multipletts bei ca. $\delta(^1\text{H}) = (4.36, 4.02, 3.00$ und $2.96)$ ppm auf. Anhand von $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -HSQC-NMR-spektroskopischen Untersuchungen können die Resonanzen bei $\delta(^1\text{H}) = 4.36$ und 3.00 ppm dem CH_2 -Kohlenstoffatom bei $\delta(^{13}\text{C}) = 59.1$ ppm und die Signale bei $\delta(^1\text{H}) = 4.02$ und 2.96 ppm dem Kohlenstoffatom bei $\delta(^{13}\text{C}) = 57.3$ ppm im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zugeordnet werden. Diese Kohlenstoffatome sind dem Rückgrat des noch intakten Carbenliganden gegenüber tieffeldverschoben. Die Kohlenstoffatome des NHC-Rückgrates zeigen ein gemeinsames Signal bei 50.6 ppm im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Die zugehörigen Wasserstoffatome überlagern und können im ^1H -NMR-Spektrum als Multiplett bei 3.00 ppm detektiert werden. Weiterhin überlagern diese teilweise mit den Resonanzen der CH_2 -Wasserstoffatome des geöffneten Imidazolrings. Das Signal bei 191.1 ppm im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum kann dem Carbenkohlenkohlenstoffatom zugeordnet werden und das borgebundenen quartäre Kohlenstoffatom des Durylrestes entspricht der Resonanz bei 149.5 ppm. Das verbreiterte Signal bei 141.3 ppm im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist weder im $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -HSQC- noch im $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Spektrum Kreuzsignale auf und wird dem dreifach borylsubstituierten Kohlenstoffatom zugeschrieben.

Während die Umsetzung von **D** mit H₂BDur das beschriebene Produktgemisch liefert, bildet sich bei der Reaktion von **E** fast ausschließlich der siebengliedrige Heterocyclus **35a**. Wie auch **34a** zeigt **35a** ein verbreitertes Protonenspektrum bei Raumtemperatur. Die Aufnahme der NMR-Spektren bei -20 °C in d₈-Toluol führt im Falle des ¹H-NMR-Spektrums zur Aufspaltung der verbreiterten Signale. Auffällig an den gemessenen Protonenspektren ist zum einen die hohe Anzahl an Signalen und die Summe der Protonen bei geradzahlgiger Integration. So können zwölf Singulets für die Mesityl-CH₃-Gruppen und acht Singulets für die Duryl-CH₃-Gruppen detektiert werden, welche jeweils drei Protonen entsprechen. Zudem sind 16, teilweise überlagerte Dubletts (³J_{HH} = 6.00 Hz) für die Dip-CH₃-Gruppen für insgesamt 48 Protonen zu erkennen. Die beschriebenen Signale liegen alle im Bereich von δ(¹H) = 2.52 bis 0.54 ppm und ergeben somit eine Gesamtprotonenzahl von 108. Im Einklang hiermit steht die Integration der Multipletts der BH- und CH₂-Einheiten im Bereich von δ(¹H) = 4.71 bis 2.60 ppm, welche eine Gesamtprotonenzahl von 28 aufweisen. Die Integration der aromatischen Signale ergibt eine Gesamtprotonenzahl von 22. Der Vergleich von borgekoppelten und -entkoppelten Protonenspektren liefert das Auftreten von drei Resonanzen im ¹H{¹¹B}-NMR-Spektrum bei Verschiebungen von δ(¹H) = 4.46, 4.10 und 4.00 ppm (C₆D₆, 25 °C: δ(¹H) = 4.54, 4.15 ppm) für die borgebundenen Wasserstoffatome, welche im vergleichbaren Bereich der Resonanzen der BH-Atome von **34a** liegen. Diese Resultate legen dar, dass es sich bei den aufgenommenen Spektren um ein 1:1-Isomerengemisch von **35a** handelt (Abbildung 64) und erklärt somit die Verdopplung der detektierten Protonen. Zudem werden im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zwei Signale für die Carbenliganden bei δ(¹³C) = 192.2 und 190.4 ppm detektiert.



Abbildung 64: Isomere von **35a**.

Dieses Isomerengemisch erklärt das Auftreten des zusätzlich N–BH-Signals. Während das C=BH-Signal von der veränderten chemischen Umgebung kaum beeinflusst wird, verschiebt sich das N–BH-Signal in Abhängigkeit des Substituenten am Stickstoffatom. Somit wird die Resonanz bei δ(¹H) = 4.00 ppm dem MesN–BH-Isomer zugeordnet, da dieses durch den stärkeren +I-Effekt des Mesitylrestes höhere Abschirmung erfährt. Das Signal für das zentrale B₃C-Atom konnte nicht detektiert werden.

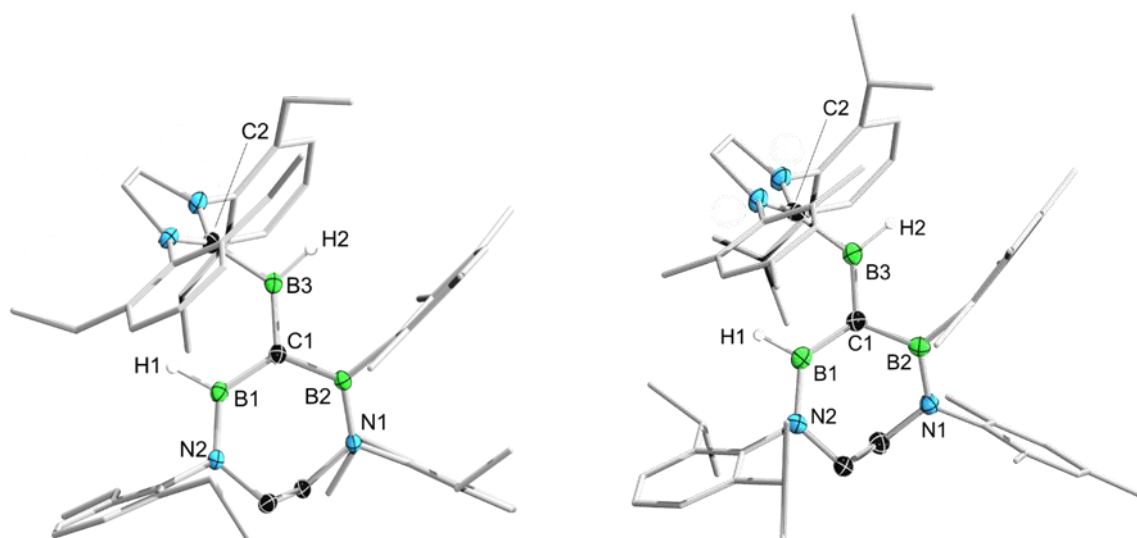


Abbildung 65: Festkörperstrukturen von **34a** (links) und **35a** (rechts). Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ellipsoide und Wasserstoffatome, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **34a**: N2–B1 1.419(2), B1–C1 1.526(2), C1–B2 1.548(2), C1–B3 1.462(2), B2–N1 1.428(2), B3–C2 1.598(2), B1–C1–B3 117.6(1), B1–C1–B2 128.5(1), B3–C1–B2 114.0(1), C1–B3–C2 125.4(1); **35a**: N2–B1 1.424(2), B1–C1 1.525(2), C1–B2 1.552(2), C1–B3 1.461(2), B2–N1 1.424(2), B3–C2 1.599(2), B1–C1–B3 119.3(1), B1–C1–B2 127.7(1), B3–C1–B2 113.0(1), C1–B3–C2 127.4(1).

Der Vergleich der Festkörperstrukturen von **34a** und **35a** liefert nahezu identische Bindungslängen für alle relevanten Bindungen der Moleküle. Der C1–B3-Abstand zeigt mit 1.462(2) (**34a**) bzw. 1.461(2) Å (**35a**) eine verlängerte Bor–Kohlenstoff-Doppelbindung, wohingegen die B1/B2–C1-Bindungen verkürzte B–C-Einfachbindungen darstellen.^[192-193] Die B–N-Bindungen repräsentieren mit 1.419(2)–1.428(2) Å eine, auf Grund der hohen N→B- π -Donation, stark verkürzte BN-Einfachbindung.^[194-195] Die Winkelsumme von 360.0(1)° (**34a**) bzw. 359.4 (1)° (**35a**) um die B3-Atome bestätigen die trigonale Planarität und Delokalisierung der B3–C1- π -Systeme auf die B1- und B2-Atome, wobei diese verstärkt auf das jeweilige BH-Fragment ausgeprägt ist. Dies wird durch den Torsionwinkel der NB-Bindungen zur B=C-Bindung bestätigt.

Zum besseren Verständnis der Bindungssituation in **34a** wurden quantenchemische Rechnungen von *Dr. Felipe Fantuzzi* auf B3LYP/6-31G*-Niveau angestellt (*Abbildung 66*).

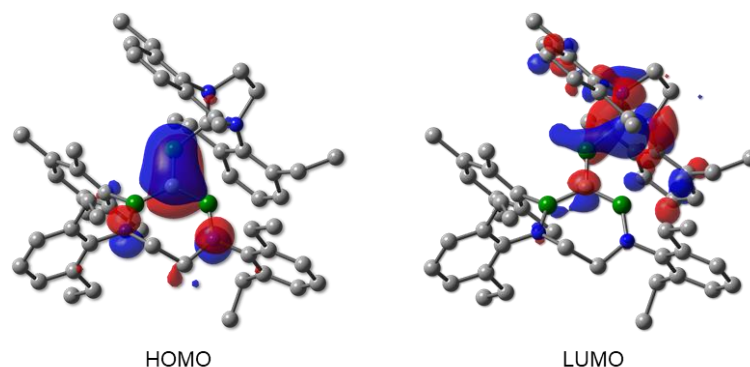


Abbildung 66: Berechnete Grenzorbitale von **34a** (B3LYP/6-31G*).

Das HOMO repräsentiert größtenteils die p-Orbitale der B–C-Doppelbindung und das LUMO entspricht der π -Rückbindung des BH-Fragments auf das Carbenkohlenstoffatom. Des Weiteren zeigt sich antibindender Charakter zum p-Orbital B₃C-Atoms.

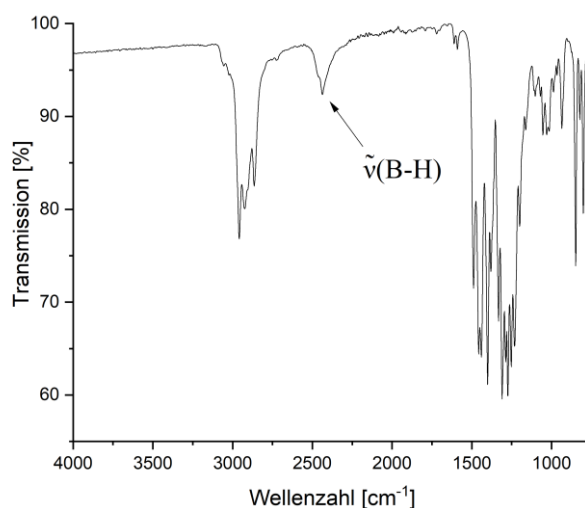


Abbildung 67: FT-IR-Spektrum von **35a**.

Das IR-Spektrum von **35a** zeigt eine Bande bei $\tilde{\nu} = 2463 \text{ cm}^{-1}$ mit einer Schulter bei $\tilde{\nu} = 2466 \text{ cm}^{-1}$ für die B–H-Streckschwingungen (Abbildung 67).

Die Charakterisierung der zweiten Produkte (**34b** bzw. **35b**) konnte in beiden Fällen nicht vollständig durchgeführt werden. Im Falle von **35b** gab zudem nur das hochfeldverschobene ¹¹B–NMR-Signal bei ca. $\delta(^{11}\text{B}) = -23 \text{ ppm}$ Hinweise auf die Bildung der Verbindung. Für **34b** gelang zwar die Züchtung von Einkristallen zur röntgendiffraktometrischen Untersuchung, jedoch waren NMR-spektroskopische Untersuchungen einer analysereinen Probe nicht möglich, da auch nach mehrfacher Kristallisation **34a** in allen Ansätzen als Nebenprodukt vorhanden war. Die Verbindung **34b** zeigt drei separierte ¹¹B–NMR-Signale bei

Verschiebungen von ca. $\delta(^{11}\text{B}) = 69$, 29 und -23 ppm. Die Resonanz bei $\delta(^{11}\text{B}) = 69$ ppm entspricht dem Aryl(dialkyl)boran. Die Resonanz bei $\delta(^{11}\text{B}) = 29$ ppm kann dem Aminoboran-Analogon zugeordnet werden. Das Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = -23$ ppm repräsentiert die BH_2 -Einheit.

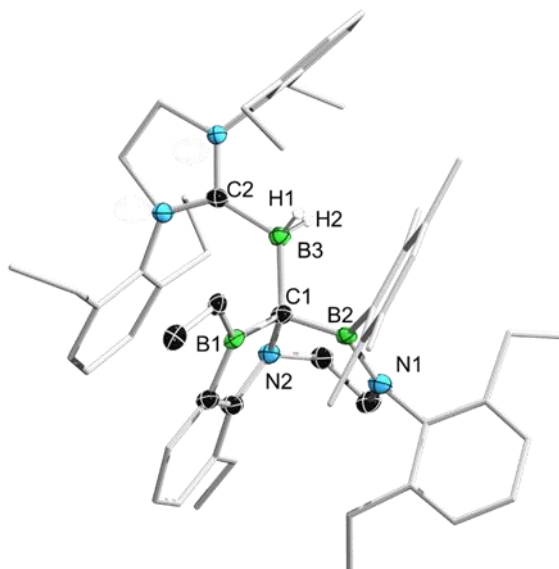


Abbildung 68: Festkörperstruktur von **34b**. Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ellipsoide und Wasserstoffatome, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: B1–C1 1.572(2), N2–C1 1.496(2), C1–B2 1.610(2), B2–N1 1.429(2), C1–B3 1.647(2), B3–C2 1.617(2), B1–C1–B3 113.5(1), B3–C1–B2 110.3(1), B3–C1–N2 114.9(1), B1–C1–B2 105.3(1), C1–B3–C2 122.5(1).

Der Tricyclus **34b** zeigt für alle B–C-Abstände präzise Einfachbindungslängen. Die B2–N1-Bindung repräsentiert mit 1.429(2) \AA eine verlängerte BN-Doppelbindung. Das zentrale Kohlenstoffatom C1 ist tetraedrisch von B1, B2, B3 und N2 umgeben.

Bei Vergleich von **34a** und **34b** kann **34a** als Vorstufe bei der Bildung von **34b** vermutet werden. Die Überführung würde anhand der Insertion des BH-Atoms in eine C–C-Bindung und der Wanderung des Wasserstoffs stattfinden. Diese Umsetzung konnte jedoch weder durch Heizen noch unter photolytischen Bedingungen von **34a** realisiert werden, weshalb von unterschiedlichen Reaktionspfaden bei der Bildung des jeweiligen Produktes ausgegangen werden kann. Die Bildung von **34b** konnte durch Kühlen der Reaktion von **D** und H_2BDur auf -78 $^\circ\text{C}$ unterbunden werden.

Die blaue Färbung der Reaktionslösung bei der Umsetzung von **E** mit H_2BDur gibt Hinweise auf die Bildung eines Diborens, anhand einfacher Hydroborierung der Dreifachbindung. Bestärkt wird diese These durch die in Kapitel II.2.4 erhaltenen Verbindungen **28–33** und die

Produkte **XXI** (Abbildung 69) der Umsetzung des Diboracumulens **F** mit diversen Dihydroarylboranen.^[126] Die B₃-Cyclen **XXIa–c** werden durch die hohe π -Akzeptorfähigkeit des CAAC^{Me}-Liganden und daraus folgenden Möglichkeit einer Hydridwanderung auf das Kohlenstoffatom stabilisiert.^[196-197] Da diese Hydridwanderung für NHCs nicht bekannt ist, kann eine derartige Zwischenstufe nicht ausreichend stabilisiert werden, weshalb es zur Umlagerung zu **34a/b** und **35a/b** über zwei verschiedene Reaktionssequenzen kommt.

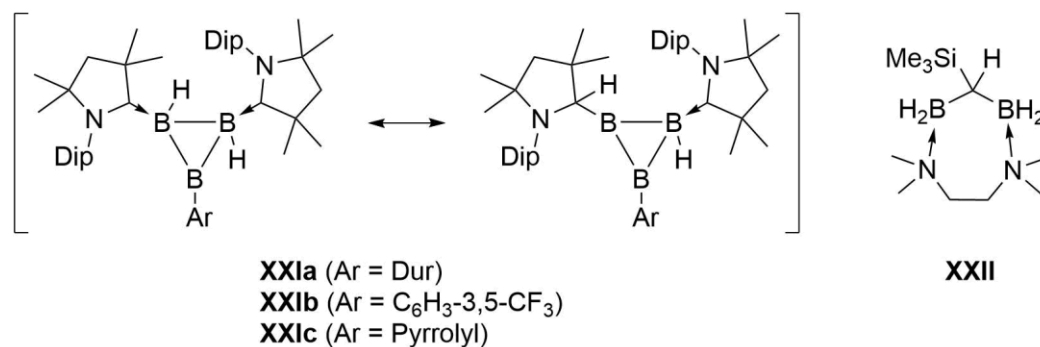


Abbildung 69: Produkte **XXIa/b/c** der Umsetzung von **F** mit Dihydroarylboranen (links) und Bis-Addukt **XXII** (rechts).

Als, mit **34a** und **35a** vergleichbare, literaturbekannte siebengliedrige B₂N₂C₃-Heterocylen kann das von *Zheng* und *Hosmane* dargestellte Bis-Addukt **XXII** herangezogen werden.^[198] Diese Verbindung zeigt präzise BC- und BN-Einfachbindungen, mit zwitterionischem Anteil. So stellen **34a** und **35a** die ersten Vertreter eines Diazadiboracycloheptans dar.

2.6 Reaktivität gegenüber Phosphorverbindungen

Phosphorverbindungen jeglicher Art liegen schon lange im Interesse der Forschung. In Form von tertiären Phosphanen, bei welchen das Phosphoratom die formale Oxidationsstufe +3 besitzt, finden diese heutzutage vor allem als Liganden in der Übergangsmetallkatalysierten, organischen Synthese ihren Einsatz.^[199-200] In der Borchemie können Phosphane zur Quaternisierung von Boranen mit Elektronenmangel oder zur Stabilisierung niedervalenter Borverbindungen genutzt werden. So gelang der Arbeitsgruppe *Braunschweig* 2014 erstmals die Synthese zweifach phosphanstabilsierter, symmetrischer Diborene.^[99] Die selbe Gruppe konnte zudem durch Phosphanstabilisierung die Darstellung von symmetrischen cyclischen (**XXIIIa/b**) und unsymmetrischen Diborenen (**XXIVa/b**), sowie einem Borylborylen (**III**) verwirklichen.^[128, 130] Die Isolierung eines ähnlichen Borylborylens (**VI**), welches durch 1,3-H-shift aus einem zweifach phosphanstabilisierten allenischen Diboren gebildet wird, wurde durch *Kinjo et al.* realisiert.^[114, 131] Neben diesen B₂-Einheiten können auch einfache gemischtbasenstabilisierte Borylene über Phosphane, als überwiegende σ -Donor-Lewis-Base, zugänglich gemacht werden.^[201] Neben dem beschriebenen, dativen Bindungsmodus zwischen Bor und Phosphor sind seit 1961 auch kovalente Bor-Phosphor-Bindungen bekannt, welche analog zu Aminoboranen, partiellen Doppelbindungscharakter aufweisen (**XXV**).^[202-203]

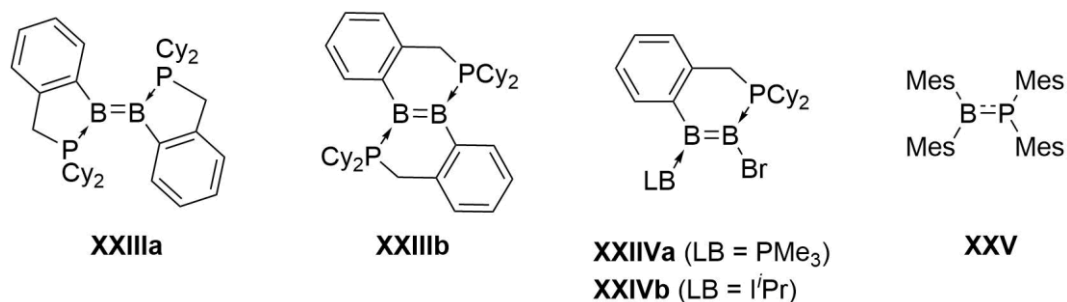
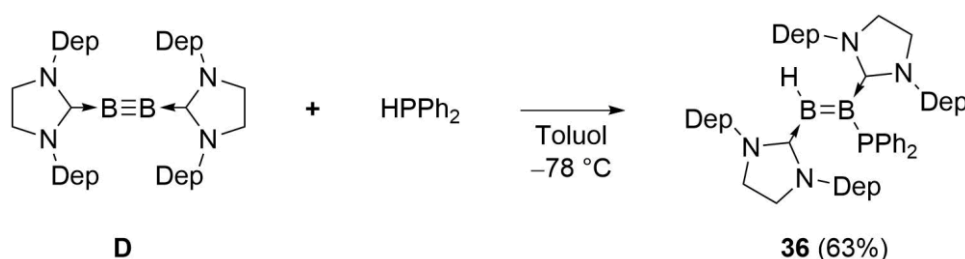


Abbildung 70: Symmetrische cyclische Diborene **XXIIIa/b**, unsymmetrisches Diboren **XXIV(a)**: LB = PMe₃, **b**: LB = *i*Pr) ein Phosphinoboran **XXV**.

Die Darstellung dieser Verbindungen gelingt größtenteils via Salzeliminierung aus Alkalimetall-Phosphidverbindungen. Anhand eines Borylanions konnte die umgepolte Synthese mit einem Chlorphosphan als Elektrophil gezeigt werden.^[204] Weitere etablierte Methoden zur Ausbildung von kovalenten B–P-Bindungen sind die aus der Iminoboransynthese bekannten, Me₃Si–X- bzw. H–X-Eliminierungen (X = Halogen).^[205-208] Der sukzessive Austausch der phosphorgebundenen Reste durch Wasserstoff führt zu sekundären bzw. primären Phosphanen. Die Aktivierung der P–H-Bindung wird als

Hydrophosphanierung bezeichnet und repräsentiert entgegen den zur B–P-Knüpfung beschriebenen Eliminierungen einen atomökonomischen Prozess. Die Hydrophosphanierung von nicht-aktivierten, symmetrischen C–C-Mehrfachbindungen bedarf in den meisten Fällen der Zugabe von Metallkatalysatoren, wodurch jedoch ein breiter Bereich an synthetisierbaren Zielmolekülen abgedeckt werden kann.^[209-212] Wie schon für die Hydroborierung beschrieben, gelingt auch die katalysatorfreie PH-Aktivierung anhand der Umsetzung von aktivierten Systemen. Hierbei kann zum einen das Mehrfachbindungssystem oder zum anderen die Phosphorverbindung selbst aktiviert werden. Der Verzicht auf einen Katalysator geht in diesen Fällen allerdings meist mit einer Erhöhung der Reaktionstemperatur einher oder muss ohne Lösungsmittel durchgeführt werden.^[213-214] Als bisher einziges Beispiel für Hydrophosphanierungen an homodinuklearen Mehrfachbindungen außerhalb der Kohlenstoffchemie ist die 1,2-Addition der P–H-Bindung an Azobenzolderivate.^[215] In diesem Fall kam jedoch wiederum eine Hilfsbase, sowie ein aktiviertes Phosphanoxid zum Einsatz.

Entgegen den aus der Literatur bekannten Reaktionsbedingungen für die Hydrophosphanierung an C–C-Bindungen, lieferte die Umsetzung von **D** mit Diphenylphosphan nach Zugabe bei -78 °C einen Farbumschlag von rot nach violett (*Schema 31*). Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte Signale bei Verschiebungen von $\delta(^{11}\text{B}) = 38$ und 19 ppm. Im ^{31}P -NMR-Spektrum konnte eine Dublettresonanz ($^3J_{\text{PH}} = 46$ Hz) bei $\delta(^{31}\text{P}) = -26$ ppm detektiert werden. Nach Isolierung des Produktes **36** als blauer Feststoff in 63% Ausbeute wurden im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum zwei Signalsätze für die Wasserstoffatome der Carbenliganden und ein verbreitertes Dublett ($^3J_{\text{PH}} = 46$ Hz) bei $\delta(^1\text{H}) = 4.19$ ppm für das borgebundene Wasserstoffatom detektiert.



Schema 31: Darstellung von **36** durch Reaktion von **D** mit HPPH_2 .

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung von **36** erhalten werden (*Abbildung 71*).

Die B–B-Bindungslänge liegt mit $1.569(4)$ Å im erwarteten Bereich für Diborene. Die hohe Differenz der Bor-Carben-Bindungen von 31 pm (C1–B1 $1.584(4)$ Å, B2–C2 $1.553(3)$ Å) resultiert aus der Delokalisierung der B–B- π -Elektronendichte. Diese ist für die B–C-Bindung

der Phosphoryl-substituierten Einheit stärker auf den Carbenkohlenstoff ausgeprägt, da die Verdrehung der NCN-Ebene des Liganden mit ca. 25° geringer gegenüber der B–B-Doppelbindung ausfällt, als dies der Fall für den Liganden der BH-Einheit mit ca. 55° ist. Das freie Elektronenpaar des Phosphors zeigt keine Delokalisierung auf die Diboreneinheit. Mit einem B–P-Abstand von $1.944(2) \text{ \AA}$ spiegelt diese eine präzise kovalente BP-Einfachbindung wider. Gegenüber dativen Bor-Phosphan-Wechselwirkungen ($\text{B}_2\text{Mes}_2(\text{PMe}_3)_2$: $1.918(2) \text{ \AA}$)^[99] zeigen sich kaum Unterschiede, da diese Art der Bindung größtenteils aus σ -Donor-, und nur geringem π -Akzeptor-Anteil besteht. Die geringfügige Aufweitung der B–P-Bindung in **36** zeigt demnach, dass nahezu kein π -Charakter in der Bindung vorliegt. Demnach ist die Aufweitung gegenüber der B–P-Bindung von **XXV** ($1.839(8) \text{ \AA}$)^[202], welche einen hohen π -Anteil aufweist, ein weiteres Indiz für fast ausschließlichen σ -Bindungscharakter. Zudem lässt sich aus der trigonal-pyramidalen Umgebung des Phosphors die Lokalisierung des freien Elektronenpaares im Festkörper erkennen.

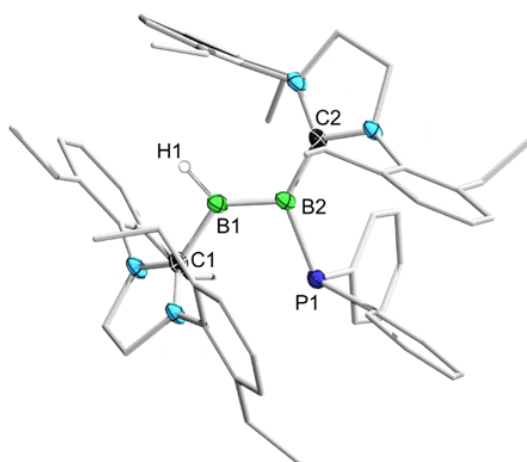


Abbildung 71: Festkörperstruktur von **36**. Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ellipsoide und Wasserstoffatome, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und –winkel [$^\circ$]: B1–B2 1.569(4), C1–B1 1.584(4), B2–C2 1.553(3), B2–P1 1.944(2), C1–B1–B2 127.4(2), B1–B2–P1 110.1(2), B1–B2–C2 121.2(2), C2–B2–P1 128.1(2), C1–B1–B2–C2 177.1(1), C1–B1–B2–P1 114.4(1).

Neben der Hydrophosphanierung von **D** gelang im Arbeitskreis *Braunschweig* die P–H-Aktivierung an ausgewählten Diborenen. So lieferte die Umsetzung von **XXIII** und **XXIVa/b** mit HPPH_2 eine Reihe verschiedener Hydrophosphanierungsprodukte. Wohingegen für **XXIIIa** das 1,2-Additionsprodukt (**XXVIa**) gefunden wird, konnte im Falle von **XXIVa** das 1,1-Additionsprodukt (**XXVIb**) isoliert werden. Während die kovalente B–P-Bindung in **36** verglichen mit den BP-Bindungen dativer Natur (Vgl. **XXIII**, **XXIV**)^[99, 128] aufgeweitet ist,

zeigt sie einen kürzeren B–P-Abstand im Vergleich zu den kovalenten B–P-Bindungen der Hydrophosphanierungsprodukte **XXVIa/b**.^[216] Zurückzuführen ist dieser Aspekt auf den unterschiedlichen Hybridisierungsgrad der beteiligten Boratome. Während **XXVIa/b** sp^3 -hybridisierte Boratome beinhalten, liegt in **36** ein besserer Orbitalüberlapp des sp^2 -Boratoms mit dem Phosphoratom vor.

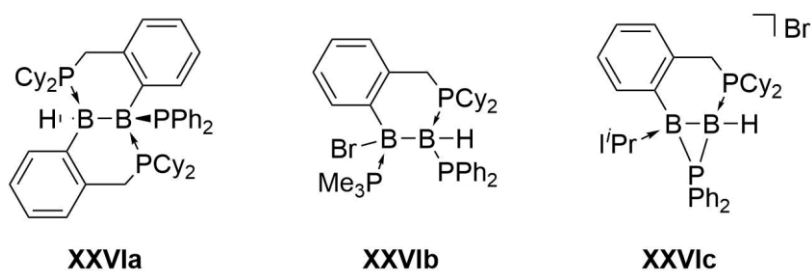


Abbildung 72: Hydrophosphanierungsprodukte **XXVIa, b, c** der Umsetzung cyclischer Diborene mit $HPPH_2$.

Auf Grund der unterschiedlichen Reaktionsprodukte wurden quantenchemische Rechnungen von *Dr. Arumugam Jayaraman* in Zusammenarbeit mit *Dr. Thomas Stennett* auf $\omega B97XD/631++g(d,p)/SMD//\omega B97XD/6-31g(d,p)$ -Niveau angestellt, um den Reaktionsverlauf und die Produkte zu verifizieren.^[216] Diese Untersuchungen ergaben als initiiierenden Schritt die Adduktbildung zwischen den Diborenen und dem Hydrophosphan. Während der zweite Schritt der Hydrophosphanierung von **XXIIIa** die Ausbildung eines viergliedrigen BBPH-Übergangszustandes mit darauffolgender P–H-Aktivierung beinhaltet, weicht der Mechanismus für **XXVIb**, durch die labile B–Br-Bindung erheblich ab. Wie auch das 1,2-Additionsprodukt **36** vergleichbar mit **XXVIa** ist, ähneln sich die berechneten Reaktionsmechanismen für die Hydrophosphanierung und der Aktivierung von Aceton an **D** (*Kapitel II.2.1*), weshalb der Reaktionsablauf für **36** zum Teil als übereinstimmend angenommen werden kann. Zum besseren Verständnis der Bindungssituation in **36** wurden quantenchemische Rechnungen von *Merlin Heß* auf B3LYP/6-311G(d)-Niveau angestellt (*Abbildung 73*).

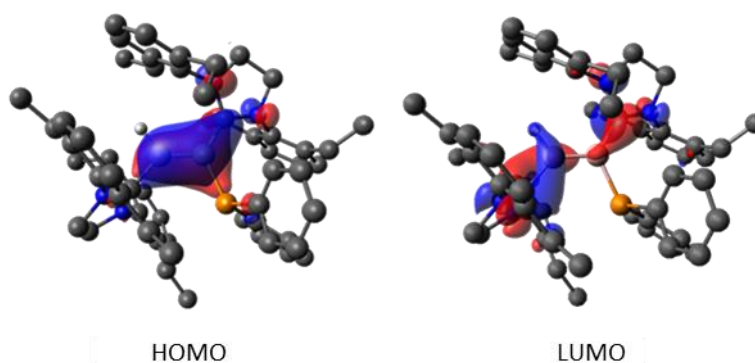
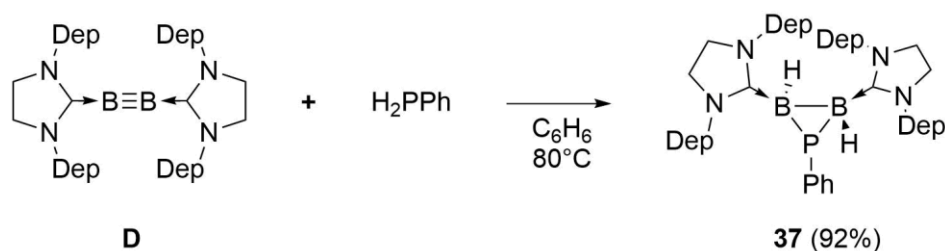


Abbildung 73: Berechnete Grenzorbitale von **36** (B3LYP/6-311G(d)).

Die erhaltenen Daten spiegeln die aus der Festkörperstruktur vermuteten Situation wider. Das HOMO repräsentiert die π -Orbitale der Diboreneinheit, welche nur geringfügig auf das Carben der BH-Einheit und das Phosphoratom delokalisiert ist, hingegen jedoch stark auf das Carben der BP-Einheit. Im LUMO lässt sich die für Diborene bekannte Situation der Knotenebene auf der BB-Achse erkennen. Die Beteiligung des Phosphoratoms lässt sich im HOMO nur erahnen, was mit dem nur geringen π -Anteil der B–P-Bindung im Einklang steht.

Eine doppelte PH-Aktivierung mit einem Diphosphoryldiboran als Produkt, wie sie am Beispiel der Hydroborierung für die doppelte BH-Aktivierung gezeigt werden konnte, war nicht möglich. Selbst der Einsatz des Phosphans als Lösungsmittel und Heizen der Reaktionsmischung auf 140 °C führte nicht zur erhofften doppelten 1,2-Addition des Phosphans. Als Grund hierfür wird der sterische Anspruch des Phosphans als ausschlaggebend angenommen.

In *Kapitel II.2.5* konnte die Reaktivität der Diborine **D** und **E** gegenüber zwei Äquivalenten HBcat bzw. einem Äquivalent Dihydroboranen gezeigt werden. Umsetzungen von **D** mit H₂PPh resultierten in einem sofortigen Farbumschlag von rot nach violett bei Zugabe des Phosphans. ¹¹B–NMR-spektroskopische Messungen nach 10 min zeigten Signale bei einer Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = 41$ und 17 ppm, welche auf ein Diboren hinweisen. Das Auftreten zusätzlicher Signale bei einer Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = -23$ und -26 ppm nach erneuter Aufnahme eines ¹¹B–NMR-Spektrums nach einer Stunde zeigten die Bildung einer zweiten Spezies. Nach Heizen auf 80 °C für 18 Stunden änderte die Lösung ihre intensive violette Farbe zu leicht gelb und im ¹¹B–NMR-Spektrum konnten ausschließlich die Resonanzen bei $\delta(^{11}\text{B}) = -23$ und -26 ppm detektiert und das Produkt **37** in 92% Ausbeute als gelber Feststoff isoliert werden.



Schema 32: Darstellung von **37** durch Reaktion von **D** mit H₂PPh.

Das $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum der isolierten Verbindung **37** zeigt eine separierte Aufspaltung für die Protonen der Carbenliganden. Während die CH₃-Gruppen als vier Triplets ($^3J_{\text{HH}} = 7.34$ Hz) zu detektieren sind, kommt es für die CH₂-Gruppen zu einer Aufspaltung in acht, teilweise überlagerte Dubletts von Quartetts. Zudem unterliegen die Rückgratprotonen der Liganden, aufgrund der Chiralität der Verbindung, ebenfalls einer Separierung in vier Multipletts. Die borgebundenen Wasserstoffatome können als verbreitertes Singulett bei $\delta(^1\text{H}) = 0.23$ und als zwei überlagerte Dubletts bei ca. $\delta(^1\text{H}) = -0.33$ ppm detektiert werden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung **37** kann eine Resonanz bei einer Verschiebung von $\delta(^{31}\text{P}) = -86.5$ ppm detektiert werden. Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung von **37** lieferte zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle (*Abbildung 74*). Die gesammelten Daten zeigen ein zu Phosphiranen isoelektronisches,^[217] phosphorverbrücktes Dihydrodiboran mit einem für Diborane erheblich verkürzten B–B-Abstand von 1.697(2) Å. Das verbrückende Phosphoratome weist mit 2.019(2) Å (B1) und 1.993(2) Å (B2) einen Unterschied von 0.026 Å in den Bindungslängen zu den jeweiligen Boratomen auf. Diese Asymmetrie des Dreirings wirkt sich auf die Bor-Carben-Bindungen aus. Während sich die B1–P1-Bindung als die schwächere der beiden analogen Atombindungen erweist, wird die C1–B1-Bindung gestärkt und somit um 0.012 Å gegenüber B2–C2 verkürzt.

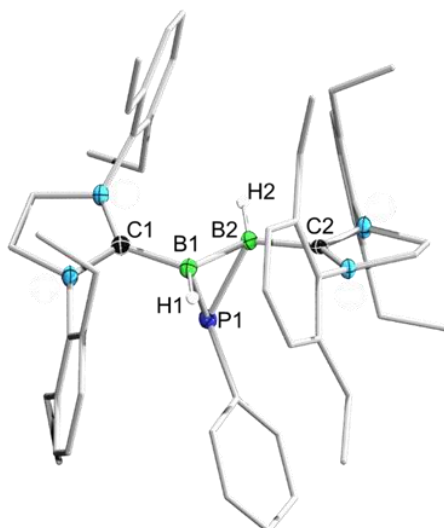


Abbildung 74: Festkörperstruktur von **37**. Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ellipsoide und Wasserstoffatome, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.697(2), C1–B1 1.555(2), B2–C2 1.567(2), B1–P1 2.019(2), B2–P1 1.993(2), P1–B1–B2 64.2(1), B1–B2–P1 65.7(1), B1–P1–B2 50.1(1), C1–B1–B2–C2 164.6(1).

Während die Umsetzung der Diborane **D** und **E** mit H_2BDur (*Kapitel II.2.5*) zu Umlagerungsprodukten eines vermuteten, intermediären Triboracyclus führt, kann das $\text{H}_2\text{B}_2\text{P}$ -Strukturmotiv durch die Elektronendonation des Phosphors stabilisiert werden. Im Zuge der Hydrophosphanierung von unsymmetrischen Diborenen mit HPPH_2 konnte ein kationisches Analogon von **37** dargestellt werden. Die Umsetzung des Phosphans mit dem gemischt basenstabilisierten Diboren **XXIVb** lieferte das Diborankation **XXVIc**. Durch die positive Ladung der Verbindung zeigt dieses einen im Vergleich zu **37** aufgeweiteten B–B-Abstand von 1.772(5) Å. Der kationische Charakter führt zur Verkürzung der kovalenten Bor-Phosphorbindungen auf 1.918(4) bzw. 1.948(4) Å,^[216] da es zur Wechselwirkung der positiven Ladung mit dem freien Elektronenpaars des Phosphors kommt. Dies lässt sich auch anhand des ^{31}P -NMR-Spektrums erkennen. Die Entschirmung des Phosphoratoms in **XXVIc** gegenüber seinem neutralen Pendant **37** führt zu einer Tiefferverschiebung auf $\delta(^{31}\text{P}) = -70.9$ ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum.

Zum besseren Verständnis der Bindungssituation in **37** wurden DFT-Rechnung von *Merlin Heß* auf B3LYP/6-311G(d)-Niveau angestellt (*Abbildung 75*).

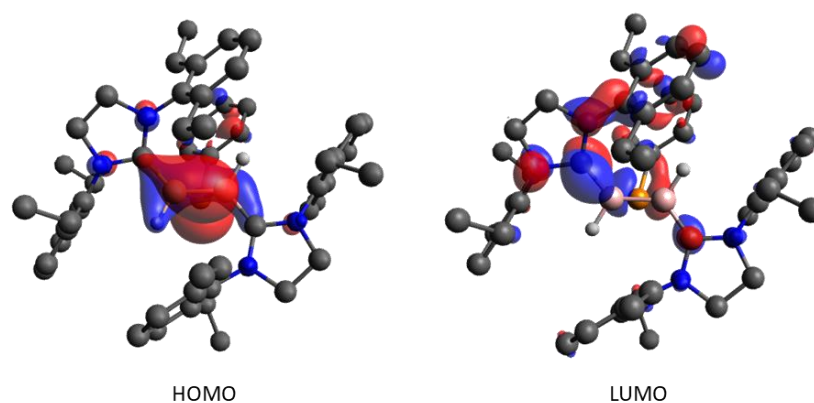


Abbildung 75: Berechnete Grenzorbitale von **37** (Blickrichtung von oben auf eine gedachte Ebene durch HBBH, B3LYP/6-311G(d)).

Die berechneten Grenzorbitale zeigen das π -symmetrische HOMO auf der B–B-Bindung, welches auf die Carbenliganden und die Wasserstoffatome ausgeweitet ist. Zudem trägt das freie Elektronenpaar des Phosphors vermutlich einen erheblichen Anteil zu diesem Grenzorbital bei, wodurch die Stabilität des Dreirings, gegenüber den vermuteten Zwischenstufen von **34a** und **35a**, erklärt werden kann. Durch die unterschiedliche Phase kommt es zur Lokalisierung der Elektronen auf der CBBC-Einheit, während bei Bor als verbrückender Substituent die Elektronendichte abgezogen und die B2-Einheit geschwächt wird. Das LUMO hingegen zeigt Beteiligung von nur einer der Bor-Carben-Bindungen, sowie anteilig eine π -symmetrische P–C-Bindung zwischen Phosphor und dem Phenylrest.

Bei näherer Betrachtung von **37** ergibt sich eine entfernte Analogie zu den von *Paetzold et al.* dargestellten Azadiboriridinen (**XXVIIa**).^[218] Verbindung **37** stellt das zweifach basenstabilisierte Dihydrophosphadiboriridin-Derivat dar. Der Gruppe um *Paetzold* gelang die Koordination diverser Hydroborane, entgegen der vermuteten Addition an das Stickstoffatom, an die B–B-Bindung dieses 2π -aromatischen Dreirings (**XXVIIb**).^[219-220] Anhand dieser Ergebnisse und der quantenchemischen Rechnungen zu **37** wurden vergleichende Reaktionsstudien durchgeführt, um den Einfluss der sterischen Abschirmung des B–B-Fragments zu untersuchen. Die Umsetzung von **37** mit $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{SMe}_2$ und HBCat zeigte lediglich Zersetzung, wohingegen die Zugabe von H_2BDur zu geringen Verschiebungen der ^{11}B -NMR- und ^{31}P -NMR-Resonanzen des B_2P -Fragments führte und erheblich hochfeldverschobene Signale für das eingesetzte Boran zeigte. Hierbei kann von bicyclischen Produkten, analog zu den von *Paetzold* angestellten Untersuchungen ausgegangen werden,^[219] da ^1H -NMR-spektroskopische Messungen den äquimolaren Umsatz beider Edukte zeigen. Eine Untersuchung mittels Röntgendiffraktometrie war nicht möglich, weshalb in *Abbildung 76* ein

Strukturvorschlag (**38a**) gemacht wurde. $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen ergeben eine Tieffeldverschiebung der borgebundenen Wasserstoffatome in **37** auf $\delta(^1\text{H}) = 0.26$ (t) und 0.05 (t) ppm (**37**: $\delta(^1\text{H}) = 0.23$ (br., s), -0.33 (dd) ppm), sowie zwei neue Resonanzen bei $\delta(^1\text{H}) = 2.87$ (br., s) und 2.08 (t) ppm. Während das Signal bei $\delta(^1\text{H}) = 2.08$ ppm in guter Übereinstimmung mit den Befunden von **XXVIIb** steht, deutet das Signal bei $\delta(^1\text{H}) = 2.87$ ppm auf Entschirmung des Wasserstoffatoms durch Verbrückung hin. Die Boratome der Verbindung zeigen Signale im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta(^{11}\text{B}) = -21.8$, -28.2 und -32.8 ppm, wobei das Mittlere als verbreitertes Triplet zu detektieren ist. Die ^{31}P -NMR-Resonanz erfährt lediglich eine Verschiebung um ca. 10 ppm auf $\delta(^{31}\text{P}) = -76.8$ ppm. Neben Hydroboranen wurde **37** mit $[\text{Pt}(\text{nbe})_3]$ umgesetzt. Wie für **38a** konnten für **38b** keine Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Anhand NMR-spektroskopischer Untersuchungen konnte wiederum ein Strukturvorschlag gemacht werden.

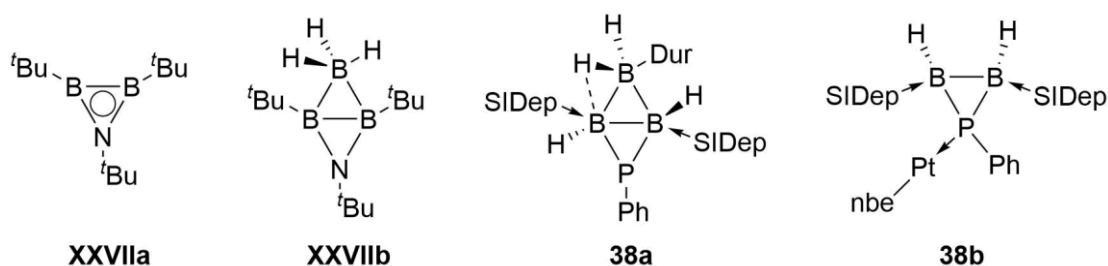


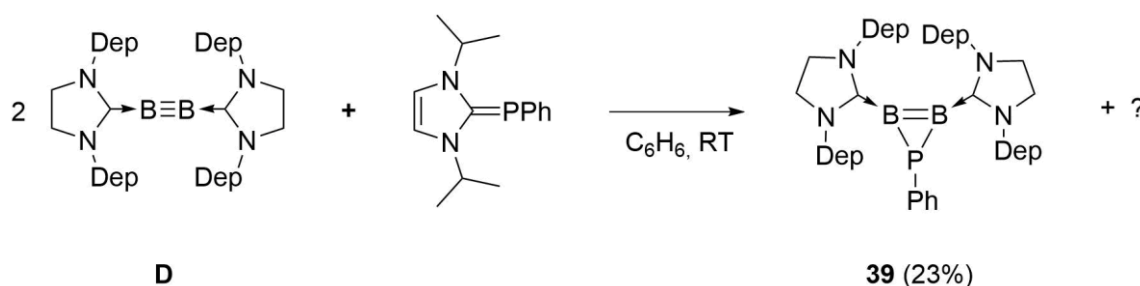
Abbildung 76: XXVIIa, XXVIIb, **38a** und **38b** (rechts).

Das Auftreten nur noch einer Resonanz bei $\delta(^{11}\text{B}) = -29.1$ ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum lässt auf eine symmetrische Umgebung der Boratome schließen. Die Verschiebung und das Zusammenfallen der $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Signale der borgebundenen Wasserstoffatome auf $\delta(^1\text{H}) = 1.59$ ppm spiegelt eine Entschirmung dieser Atome wider. Anhand dieses Spektrums konnte ein 1:2-Verhältnis des noch am Platin gebundenen Norbornenliganden zu den beiden Carbenliganden verifiziert werden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum kann ein Singulett mit zwei Platinsatelliten bei $\delta(^{31}\text{P}) = -50.0$ ppm mit einer Kopplung von $^1J_{\text{Pt,P}} = 2534$ Hz detektiert werden.

Versuche zur Wasserstoffabstraktion an **37** durch Hydridabspaltung oder Deprotonierung, um ein Diborenanalogon von **37** zu erhalten, waren nicht erfolgreich. Eine weitere Möglichkeit der Darstellung des zu Phosphirenen isoelektronischen^[217, 221] Dehydro-Analogons ist die [2+1]-Cycloaddition einer B–B-Dreifachbindung und einem Phosphiniden. Neben Übergangsmetall-Phosphiniden-Komplexen^[222-223] und selbststabilisierenden Phosphiniden-

oligomeren,^[224-225] konnten nach Synthese von *N*-heterocyclischen Carbenen^[23] zudem monomere Carben-Phosphiniden-Addukte^[226-227] dargestellt und deren Reaktivität gegenüber C–C-Mehrfachbindungen^[217, 228] und Boranen^[229] untersucht werden. Diese Untersuchungen zeigen die mögliche Ausbildung von cyclischen Systemen und die Adduktbildung mit Boranen, was auch für die Reaktion eines Phosphinids mit einer B–B-Dreifachbindung wiederum als initiiertender Schritt angenommen wird.

Während die Umsetzung von **D** mit (PPh)₅ unter photolytischen Bedingungen oder Erhöhung der Reaktionstemperatur lediglich zu Zersetzungsprodukten führte, lieferte die Reaktion mit einem Äquivalent des *i*Pr-stabilisierten Phenylphosphiniden-Monomers nach fünf Tagen bei Raumtemperatur eine blaue Lösung mit einem neuen ¹¹B–NMR-Signal bei einer Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = 18$ ppm, bei vollständigem Verbrauch von **D**. Das ³¹P–NMR-Spektrum zeigte neben nicht umgesetztem Phosphiniden eine verbreiterte Resonanz bei $\delta(^{31}\text{P}) = -119$ ppm gleicher Signalintensität. Nach Zugabe eines weiteren Äquivalents **D** waren beiden Edukte nach weiteren vier Tagen verbraucht. Zur Verifizierung der Bildung des Produktes **39** (Schema 33) wurde die direkte Umsetzung der Startmaterialien im Verhältnis 2:1 durchgeführt, wodurch sich die Reaktionszeit auf vier Tage verkürzte und ein selektiverer Reaktionsverlauf erzielt werden konnte.



Schema 33: Darstellung von **39** durch Reaktion von **D** mit *i*Pr=PPh.

Bei Betrachtung der Verbindung **39** wird das 2:1-Verhältnis der eingesetzten Edukte ersichtlich. Während ein Äquivalent **D** das Diboren bildet, fängt das zweite Äquivalent das freiwerdende Isopropylcarben ab. Eine Strukturaufklärung des zweiten Produktes ist nicht gelungen, da dieses Produkt eine zu den weiteren Verunreinigungen ähnliche Löslichkeit aufweist und deshalb nicht analysenrein isoliert werden konnte. Bezogen auf das eingesetzte Phosphiniden konnte **39** als blauer Feststoff in 23% Ausbeute erhalten werden. Das ¹¹B–NMR-Signal von **39** bei einer Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = 17.3$ ppm ist, im Vergleich zu symmetrischen Diborenen, welche durch gesättigte NHCs stabilisiert werden, hochfeldverschoben,^[111, 120] liegt aber im Bereich für zweifach phosphan-stabilisierte acyclische

Diborene.^[99-100] Die ^{31}P -NMR-Resonanz bei $\delta(^{31}\text{P}) = -119$ ppm liegt zu phosphanstabilisierten Diborenen um ca. 100 ppm hochfeldverschoben vor.^[99-100] Den cyclischen B_2P -Verbindungen **37** und **XXVIc** gegenüber ist sie um ca. 50 ppm hochfeldverschoben.^[216] Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zwei Signalsätze für die Protonen der Carbenliganden, wobei die Rückgratprotonen als zwei überlappende Quartetts auftreten. Zudem werden die CH_2 -Gruppen der Ethylreste als drei teilweise überlappende Multipletts und die CH_3 -Gruppen als zwei separierte Triplets detektiert. Entgegen der Aufspaltung im ^1H -NMR-Spektrum werden im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jeweils Singulets im erwarteten Bereich für alle Rückgrat- bzw. Ethyl- CH_2 -Kohlenstoffatome detektiert. Während die Carbenkohlenstoffe auch durch $2\text{D-}^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -HMBC-Experimente auf Grund der Quadrupolverbreiterung nicht detektiert werden konnten, kann das Dublett ($^1J_{\text{PC}} = 96$ Hz) bei $\delta(^{13}\text{C}) = 161.1$ ppm dem phosphorgebundenen Kohlenstoffatom des Phenylsubstituenten zugeordnet werden.

Durch Eindampfen einer gesättigten Lösung von **39** in Diethylether konnten Einkristalle erhalten werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (*Abbildung 77*).

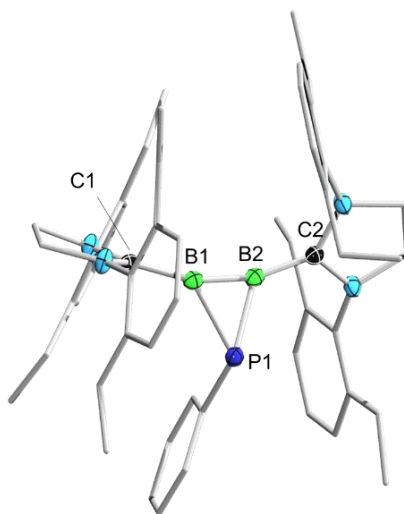


Abbildung 77 Festkörperstruktur von **39**. Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ellipsoide, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: B1–B2 1.516(4), B1–P1 1.932(3), B2–P1 1.969(3), C1–B1 1.528(4), B2–C2 1.501(4), B2–B1–P1 68.4(2), B1–P1–B2 45.8(2), P1–B2–B1 65.9(2), B1–P1–Ph 104.1(1), B2–P1–Ph 114.3(1), C1–B1–B2–C2 54.3(1).

Wie das Dihydro-Analogon **37** einen verkürzten Diboran-B–B-Abstand aufweist, zeigt auch **39** durch das verbrückende Phosphoratome einen, für Diborene kurzen, B–B-Abstand von 1.516(4) \AA . Im Vergleich zu bekannten neutralen, acyclischen Diarylcarben-Diborenen verringert sich die B–B-Bindungslänge um ca. 0.06 \AA ,^[111, 120, 124] lediglich gegenüber

Telluridverbrückten kationischen Diborenen ist diese aufgeweitet.^[96] Die B1–P1- und B2–P1-Bindungen mit 1.932(3) Å bzw. 1.969(3) Å sind gegenüber denen in **37** vergleichbar, aber verlängert im Vergleich zu den dativen B–P-Bindungen in B₂Mes₂(PMe₃)₂ bzw. B₂Mes₂(PEt₃)₂ und deren cyclischen Pendants (B₂Mes₂dmpe und B₂Mes₂dppm).^[99-100] Die größte Übereinstimmung zeigen sie zu den B–P-Bindungslängen des kationischen B₂P-Cyclus **XXVIc**.^[216] Die unsymmetrische Anordnung des B₂P-Fragments hat wiederum Einfluss auf die Bor-Carben-Abstände. Wie in **37** ist der B–C-Abstand (B1–C1, 1.528(4) Å) der B1–P1-Einheit vergleichbar mit seinem B2–C2-Pendant (1.501(4) Å). Somit kann von einem höheren π -Anteil der jeweilig kürzeren B–C- bzw. B–P-Bindung ausgegangen werden. Im Einklang hiermit steht die Abwinkelung des Phenylsubstituenten des Phosphors. Diese Abwinkelung beträgt zur B1–P1-Bindung 104.1(1)° und zur B2–P1-Bindung 114.3(1)°. Dies hat zur Folge, dass das freie Elektronenpaar des Phosphors in das p_z-Orbital von B1 doniert, weshalb die π -Elektronendichte der B=B-Bindung auf B2 erhöht und somit die B2–C2-Bindung gestärkt und verkürzt wird.

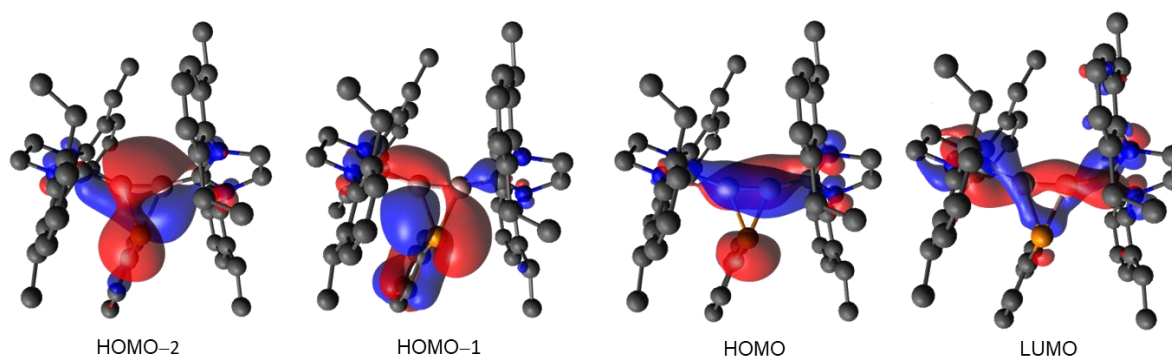


Abbildung 78: HOMO–2, HOMO–1 und Grenzorbitale von **39** (B3LYP/6-311G(d)).

Die von *Merlin Heß* auf B3LYP/6-311G(d)-Niveau durchgeführten DFT-Rechnungen bestätigen diese Befunde (*Abbildung 78*). Das HOMO–2 repräsentiert das unsymmetrische π -System des antiaromatischen B₂P-Dreiringes. Im HOMO–1 lassen sich σ -Bindungsanteile des Rings erkennen. Das HOMO zeigt die separierten π -Elektronen der CBBC-Einheit, sowie das freie Elektronenpaar des Phosphors. Das LUMO entspricht einem π -System, welches über alle Heteroatome und die Carbenkohlenstoffe von **39** verdrillt delokalisiert ist. Im Zuge dieser quantenchemischen Rechnungen wurden zudem die WBIs und die NPA's von **39** ermittelt (*Abbildung 79*).

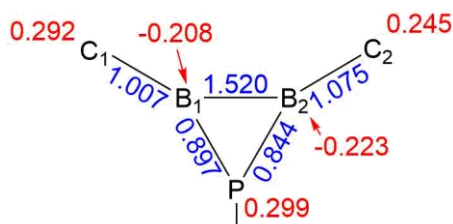


Abbildung 79: WBIs (blau) und NPA-Werte (rot) von **39** (B3LYP/6-311G(d)).

Die WBIs und NPAs spiegeln die erwartete Bindungssituation wider. Mit einem WBI von 1.520 wird die stark verkürzte B–B-Doppelbindung bestätigt. Die gefundene Asymmetrie des Moleküls wird hierdurch ebenso bestätigt. Während die P–B1-Bindung mit 0.897 stärker als ihr P–B2-Pendant (0.844) ist, ist die B2–C2-Bindung gegenüber der B1–C1-Bindung gestärkt. Die negativen NPA-Werte der Boratome spiegeln deren hohe Elektronendichte wider, wohingegen die positiven NPA-Koeffizienten von C1, C2 und P auf einen Elektronenmangel auf Grund von Donation ihrer Elektronen schließen lässt.

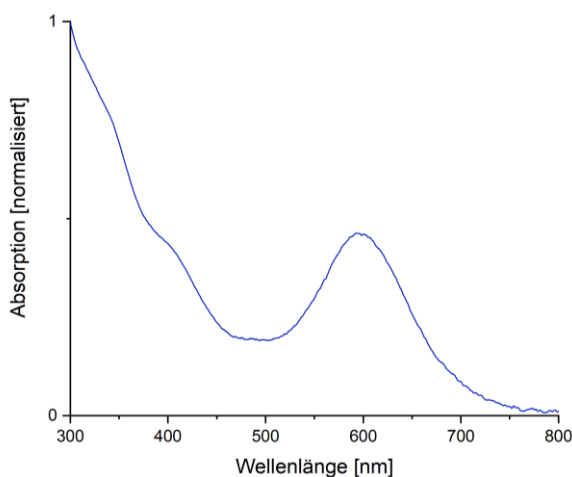
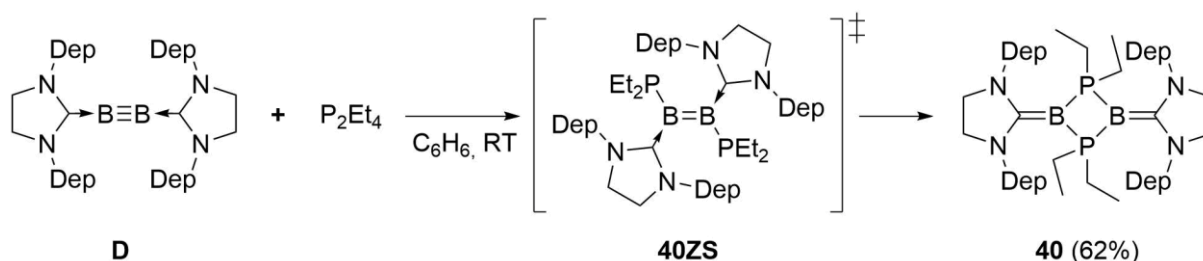


Abbildung 80: UV/Vis-Spektrum von **39**, aufgenommen in Benzol.

Verbindung **39** besitzt einen HOMO-LUMO-Abstand von 2.728 eV und zeigt eine Absorptionsbande bei $\lambda = 593$ nm, eine weitere Absorptionsbande bei ca. $\lambda = 400$ nm sowie kontinuierliche Absorption im blauverschobenen Bereich des Spektrums.

Die erhaltenen Ergebnisse der Umsetzungen von mononuklearen Phosphorverbindungen mit Diborinen haben die Stabilität von kovalenten Bor-Phosphor-Bindungen für Diborane und Diborene gezeigt. Der nächste Schritt war die Umsetzung von **D** mit einem Diphosphan, da die Aktivierung von homonuklearen Element-Element-Bindungen sowohl in dieser Arbeit (B–B, C≡C),^[112, 230] als auch in Vorarbeiten (H–H, C≡C, S–S, Se–Se, Te–Te) gezeigt werden konnte.^[96, 111, 120, 124-125] Die Diphosphanierung von C–C-Mehrfachbindungen wird in der

organischen Chemie zur Darstellung von phosphorylsubstituierten Alkanen und Alkenen genutzt. Diese Verbindungen stellen Ausgangsmaterialien für nachfolgende Funktionalisierungsreaktionen, sowie für bioaktive Moleküle und Materialien dar. Katalysatorfrei laufen diese Phosphor-Kohlenstoff-Kupplungen jedoch nur an sehr elektronenarmen Mehrfachbindungen oder unter harschen Reaktionsbedingungen ab. Bei milden Reaktionsbedingungen kommen wiederum teure Übergangsmetallkatalysatoren zum Einsatz.^[231] Dem entgegen lieferte die Umsetzung von **D** mit einem Äquivalent P_2Et_4 nach wenigen Minuten bei Raumtemperatur eine Farbänderung von rot nach grün mit dem Auftreten einer Resonanz bei einer Verschiebung von $\delta(^{11}B) = 33$ ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum, was auf die Bildung des erwarteten Diphosphoryldiborens **40ZS** hindeutete (Schema 34). Zudem konnte im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta(^{31}P) = -44$ ppm (P_2Et_4 : $\delta(^{31}P) = -33$ ppm) beobachtet werden. Nach weiteren 18 Stunden bei Raumtemperatur änderte die Lösung ihre Farbe von grün nach orange, wobei ein neues Signal im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta(^{11}B) = -19$ ppm ($t, {}^1J_{PB} = 125$ Hz), sowie ein verbreitertes Multiplett bei $\delta(^{31}P) = -10$ ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum detektiert wurden.



Schema 34: Darstellung von **40** über die Zwischenstufe **40ZS** durch Reaktion von **D** mit P_2Et_4 .

Anhand kontinuierlicher ^{11}B - und ^{31}P -NMR-spektroskopischer Verfolgung bei 25 °C und äquimolarer Reaktion der Edukte konnte gezeigt werden, dass nach ca. 15 Stunden vollständiger Umsatz erreicht wird. Hierbei kann direkt nach Zusammengabe der Edukte die Bildung der Zwischenstufe **40ZS** ($\delta(^{11}B) = 33$ ppm, $\delta(^{31}P) = -45$ ppm) und nach wenigen Minuten die teilweise Umlagerung zum Produkt **40** ($\delta(^{11}B) = -19$ ppm, $\delta(^{31}P) = -10$ ppm) beobachtet werden. Über den gesamten Zeitraum dieser Experimente wird, bis zum Verbrauch des Diborins, die kontinuierliche Diphosphanierung von **D** zu **40ZS** detektiert, welches anschließend zu **40** cyclisiert. Da ab einem bestimmten Zeitpunkt bis zum Ende der Reaktion zwar noch Diborin **D** und P_2Et_4 , jedoch kein **40ZS** mehr detektiert werden kann, wird davon ausgegangen, dass die unimolekulare Cyclisierung zu **40** schneller als die bimolekulare

1,2-Addition zu **40ZS** abläuft. Trotz dieser Vermutung kann **40ZS** zu Beginn der Reaktion detektiert werden, da beide Edukte zu diesem Zeitpunkt in hoher Konzentration vorliegen.

Nach Isolierung des Produktes **40** in 62% Ausbeute als oranger Feststoff zeigt das ^1H -NMR-Spektrum einen symmetrischen Signalsatz für die Carbenliganden und einen symmetrischen Signalsatz für die Ethylsubstituenten des vormaligen Diphosphans in 1:1-Verteilung, wobei die CH_2 -Gruppen der PEt_2 -Substituenten bei einer Hochfeldverschiebung von $\delta(^1\text{H}) = -0.11$ ppm detektiert werden. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurde anstelle der Signale für Carbenkohlenstoffe bei ca. $\delta(^{13}\text{C}) = 190$ ppm, ein verbreiteres Signal bei $\delta(^{13}\text{C}) = 161$ ppm detektiert.

In der Literatur gezeigte B_2P_2 -tetracyclische Systeme wurden zumeist auf Grund der Dimerisierung von Phosphinoboranen (R_2BPR_2) gebildet, wodurch eine Vielzahl an Vertretern dieser Verbindungsklasse synthetisiert werden konnte.^[232-235] Die erhaltene Verbindung **40** zeigt hohe Ähnlichkeit zu dem von *Bertrand et al.* über Salzeliminierung dargestellten, 1,3-Diphospha-2,4-Diboretandiradikaloid (**XXVIII**).^[236]

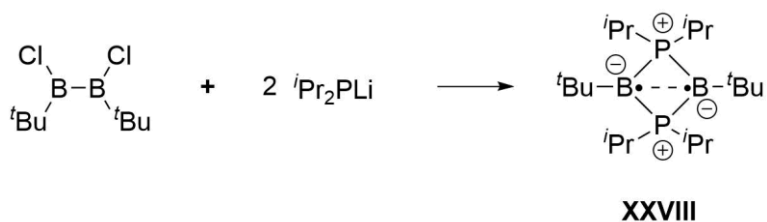


Abbildung 81: Darstellung von **XXVIII** nach *Bertrand et al.*

XXVIII stellt ein Singulett-Diradikal dar und zeigt ein ^{11}B -NMR-Signal bei einer Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = 25$ ppm und eine ^{31}P -NMR-Verschiebung bei $\delta(^{31}\text{P}) = 3$ ppm. Während sich die ^{11}B -NMR-Signale von **XXVIII** und **40** auf Grund der Dreifach- bzw. Vierfachkoordination der Boratome erheblich unterscheiden, sind die ^{31}P -NMR-Signale in etwa vergleichbar. In beiden Fällen findet aus acyclischen Zwischenprodukten auf Grund der hohen Ladungsdichte durch die Phosphorylsubstituenten eine Umlagerung unter Erhalt der cyclischen Systeme statt. In Beiden B_2P_2 -Cyclen wird von rein kovalenten Bindungen ausgegangen, wobei **40** in der Gesamtelektronenbilanz im zentralen Ringsystem, auf Grund der Beteiligung der formals Carbenkohlenstoffe, zwei Elektronen mehr besitzt.

Durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung von **40** konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die gesammelten Daten zeigen ein dimerisiertes Phosphorylalkylidenboran (*Abbildung 82*). Die Bindungslängen im Festkörper zeigen für die

Bor-Kohlenstoff-Bindung eine erwartete Bindungslänge von 1.468(3) Å (B1–C1), was auf eine kovalente Doppelbindung anstelle einer dativen Wechselwirkung hindeutet. Dementsprechend kommt es zur N–C-Bindungsaufweitung (1.412(3) Å und 1.406(3) Å) gegenüber denen in **D**,^[111] da der π -Anteil der Bindung nicht mehr vorhanden ist und nun eine Einfachbindung vorliegt. Mit B–P-Bindungslängen von 1.913(2) und 1.917(2) Å sind diese **XXVIII** (1.8933(15) Å) gegenüber leicht aufgeweitet. Die NCN-Ebenen liegen coplanar zueinander vor und sind gegenüber den PBP-Ebenen nur um 0.6° abgewinkelt. Mit BPB- und PBP-Winkeln von 90° und einer internen Winkelsumme von 359.9° zeigt die zentrale Einheit einen nahezu perfekt planaren, quadratischen Vierring. Zudem liegt die CBBC-Einheit mit 180.0° linear vor.

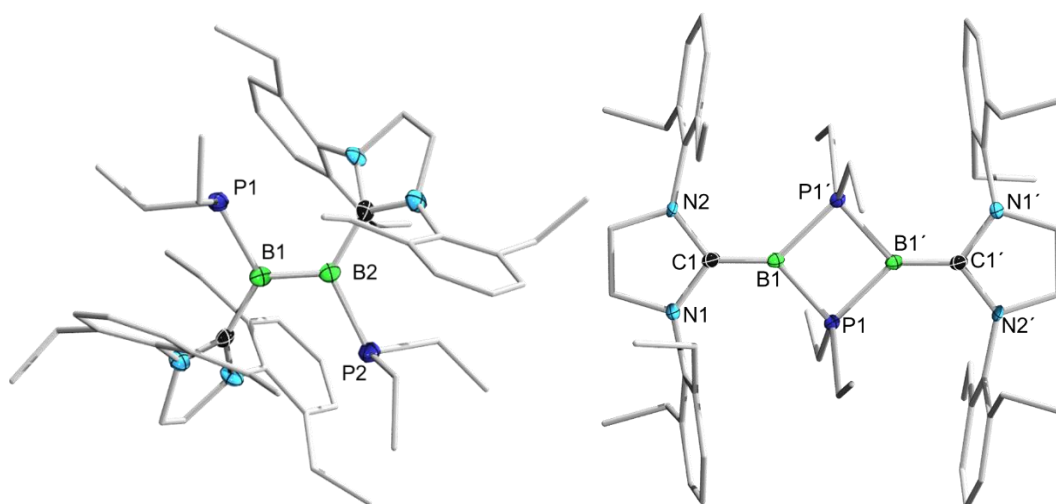


Abbildung 82: Festkörperstruktur von **40ZS** (links) und **40** (rechts). Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ellipsoide, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: **40**: N2–C1 1.412(3), N1–C1 1.406(3), C1–B1 1.468(3), B1–P1 1.913(2), B1–P1' 1.917(2), N2–C1–B1 127.2(1), N1–C1–B1 129.7(1), N2–C1–N1 103.0(1), C1–B1–P1 136.9(1), C1–B1–P1' 132.8(1), P1–B1–P1' 89.8(1), B1–P1–B1' 90.2(1), C1–B1–B1'–C1' 180.0(1), N1–N2–N1'–N2' 0.0(1). Die gesammelten Daten von **40ZS** sind für eine Strukturdiskussion nicht ausreichend, dienen jedoch als Konnektivitätsbeweis.

Diese Befunde konnten durch DFT-Rechnungen auf B3LYP-D3(BJ)/def2-SVP-Niveau bestätigt werden. Aus diesen ergeben sich Mayer-Bindungsordnungen (MBO) für B–C von 1.600 und 1.592 und für B–P von 0.974 bis 0.988. Diese Ergebnisse bestätigen die röntgenkristallographischen Befunde der B–C-Doppel- bzw. B–P-Einfachbindungen. Für die vierfach koordinierten Boratome ergibt sich eine Mulliken-Spindichte von –0.49 und die ebenso vierfach koordinierten Phosphoratome weisen eine Mulliken-Spindichten von +0.18 auf. Zur weiteren Einsicht in die elektronische Struktur von **40** wurden die Grenzorbitale von *Dr. Felipe Fantuzzi* visualisiert (*Abbildung 83*).

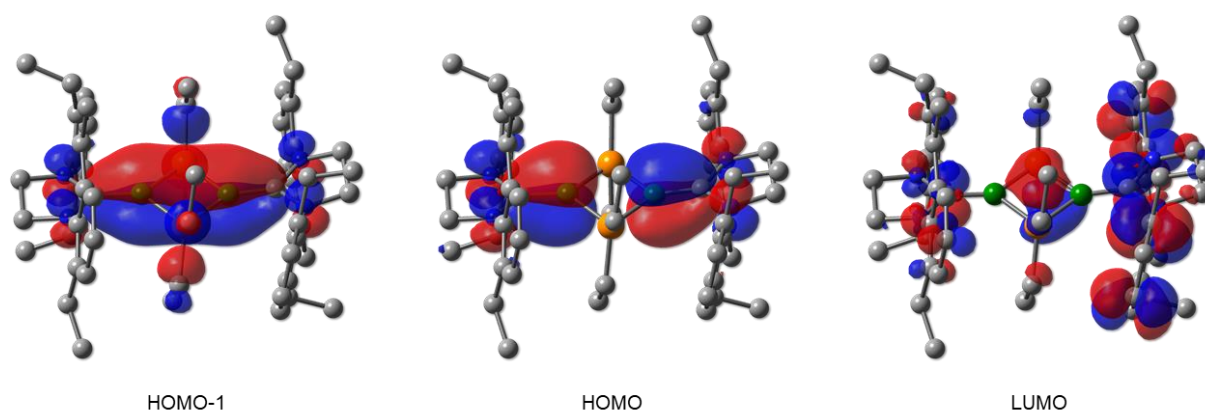


Abbildung 83: Berechnete Grenzorbitale von **40** (B3LYP-D3(BJ)/def2-SVP).

Das HOMO beschreibt eine B–B-antibindene Situation im Bezug auf die B=C- π -Systeme mit antibindenden Anteilen auf den Stickstoffatomen, was die Tatsache der C–N-Einfachbindungen widerspiegelt. Die Ausweitung der erhaltenen Orbitale im HOMO–1 über die gedachte CBBC-Achse, mit einem B–B-Abstand von 2.713(2) Å, zeigt eine attraktive *trans-annulare* Wechselwirkung der beiden BC- π -Systeme. Die B–B-Wechselwirkung besitzt jedoch eine MBO von unter 0.05, was auf Grund der überwiegenden repulsiven Wechselwirkung des energetisch höher liegenden HOMO gegenüber der attraktiven Wechselwirkung des HOMO–1 erklärt werden kann. Gegenüber **XXVIII** ($d_{\text{BB}} = 2.57$ Å) kann somit in **40** von geringerer Bindungswechselwirkung zwischen den Boratomen ausgegangen werden. Das HOMO–1 ist vergleichbar mit dem HOMO von **XXVIII** und wird ersichtlich in Anbetracht der beiden zusätzlichen Elektronen von **40**. Das π -symmetrische LUMO ist zum Teil auf dem zentralen Ringfragment, hauptsächlich jedoch auf den Arylresten der Liganden lokalisiert.

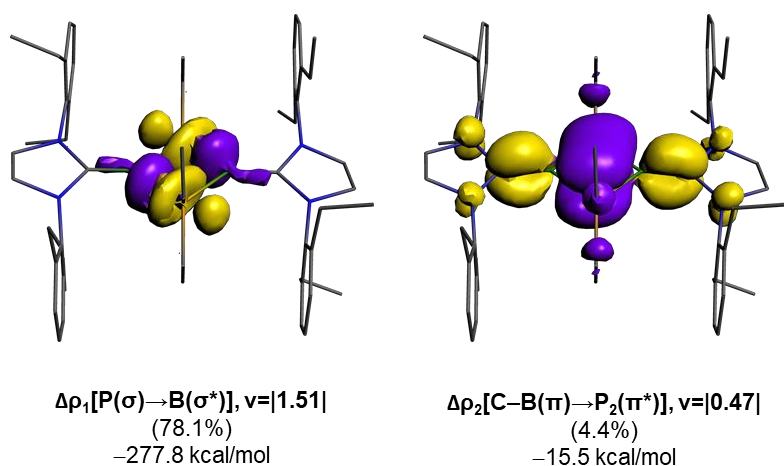


Abbildung 84: ETS-NOCVs von **40** (OLYP/TZP), Flussrichtung von gelb nach violett.

Die von *Dr. Felipe Fantuzzi* auf OLYP/TZP-Niveau berechneten Deformationsdichten von **40** zeigen, dass die Stabilität des zentralen B₂P₂-Vierrings auf der σ -Donation der Phosphoratome in σ^* -Orbitale der Boratome gründet. Während die Wechselwirkung $\Delta\rho_1$ mit 78.1% hohem Energiegewinn (-277.8 kcal/mol) die Dominierende darstellt, trägt die π -Donation der BC-Einheiten $\Delta\rho_2$ in das π^* -Orbital des B₂P₂-Ringsystems einen vernachlässigbaren Anteil von 4.4% (-15.5 kcal/mol) bei.

40 besitzt einen HOMO-LUMO-Abstand von 2.85 eV und zeigt ein Absorptionsmaximum im UV/Vis-Spektrum bei $\lambda = 507$ nm (*Abbildung 85*). Neben diesem Maximum sind drei weitere Absorptionsbanden bei $\lambda = 488$, 412 und 389 nm zu erkennen. TDDFT Rechnungen auf wB97XD/def2-TZP-Niveau ergeben ein Absorptionen bei $\lambda = 431$ (max) und 338 nm, wobei die das Absorptionsmaximum aus der Anregung vom HOMO ins LUMO stammt.

Auf Grund der Ähnlichkeit von **40** zu **XXVIII** wurden cyclovoltammetrische Untersuchungen von **40** angestellt. Diese zeigen zwei reversible Redoxprozesse bei -1.45 und -0.76 V (*Abbildung 85*). Diese Prozesse werden der einfachen bzw. doppelten Oxidation von **40** zugeschrieben, wodurch sich bei doppelter Oxidation, ein zu **XXVIII** analoges Dikation ergibt.

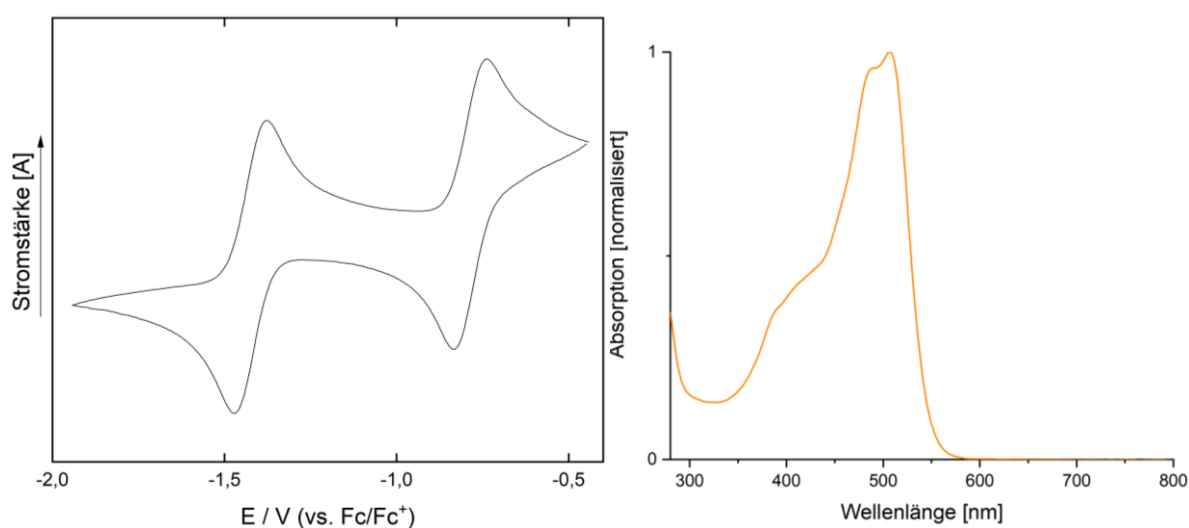
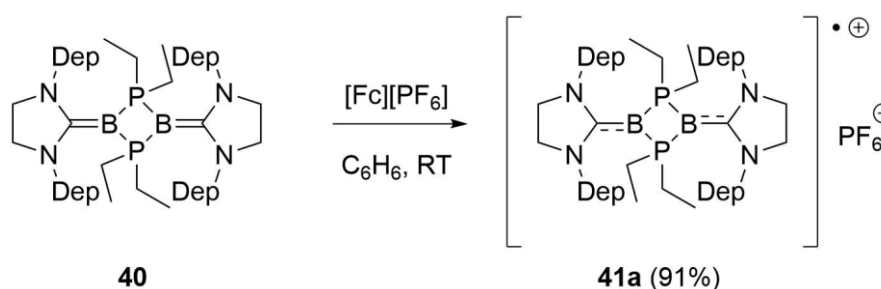


Abbildung 85: Cyclovoltammogramm von **40** in THF/0.1 M [n-Bu₄N][PF₆] gemessen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV/s. Formale Potentiale: $E_{1/2} = -1.45$ V, $E_{1/2} = -0.76$ V (relativ zu Fc/Fc⁺) (links), UV/Vis-Spektrum von **40** (rechts, aufgenommen in Benzol).

Zur sukzessiven nasschemischen Oxidation wurde anhand der Information des Cyclovoltammogrammes [Fc][PF₆] als Einelektronenoxidationsmittel ausgewählt.^[237] Nach Umsetzung von **40** mit dem Oxidationsmittel in C₆D₆ änderte die Lösung ihre Farbe von orange nach rosa und im ¹¹B- sowie ¹H-NMR-Spektrum konnten keine Signale mehr detektiert

werden, was auf die Entstehung einer paramagnetischen Spezies (**41a**, *Schema 35*) hindeutete.



Schema 35: Darstellung von **41a** durch Einelektronenoxidation von **40** mit FcPF₆.

Innerhalb eines Zeitraums von 12 Stunden bei Raumtemperatur konnten aus der Reaktionslösung rote Einkristalle erhalten werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die gesammelten Daten zeigen das Radikalkation **41a** (*Abbildung 86*). Im Vergleich zur neutralen Vorstufe **40** zeigt **41a** eine B–C-Bindungsaufweitung auf 1.528(4) (B1–C1) bzw. 1.534(4) Å (B2–C2), während die Bor-Phosphor-Bindungen kaum beeinflusst werden. Zudem bewirkt die Entnahme des Elektrons aus dem HOMO eine B–B-Bindungsverkürzung auf 2.632(5) Å (**40**: 2.713(3) Å), da die repulsive Wechselwirkung gemindert wird. Durch die Einelektronenoxidation kommt es außerdem zur Aufhebung der Symmetrie der Verbindung. Die coplanare Anordnung der NCN-Ebenen und des weiterhin planaren, quadratischen B₂P₂-Ringsystems weicht einer verdrehten Konformation. Die N1C1N2-Ebene ist zur B₂P₂-Ringebene um ca 21° verkippt, während die N3C2N4-Ebene um weitere 16.6° zum zentralen Ringsystem abweicht. Auf Grund dieser Verdrehung ist die CBBC-Achse nicht mehr linear, was die Abweichung der beiden NCN-Ebenen um 40°, anstelle der anzunehmenden 37.7° zueinander erklärt.

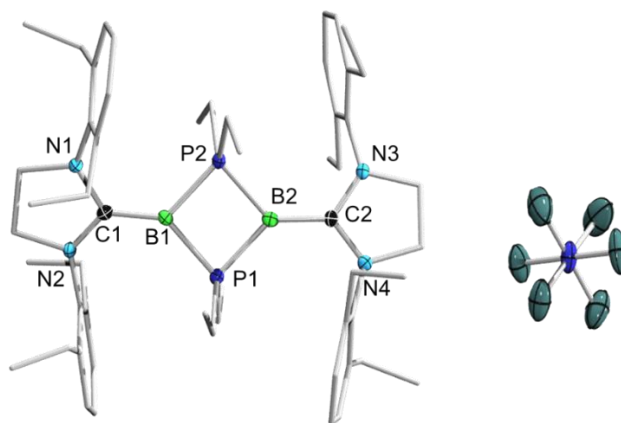


Abbildung 86: Festkörperstruktur von **41a**. Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ellipsoide, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: N1–C1 1.385(4), N2–C1 1.360(4), C1–B1 1.528(4), B1–P1 1.905(3), B1–P2 1.902(3), B2–P1 1.906(3), B2–P2 1.906(3), B2–C2 1.534(4), C2–N3 1.375(4), C2–N4 1.358(4), N1–C1–N2 106.8(2), N1–C1–B1 125.1(2), N2–C1–B1 128.1(2), C1–B1–P1 137.0(2), C1–B1–P2 129.9(2), P1–B1–P2 92.7(2), B1–P1–B2 87.4(2), B1–P2–B2 87.3(2), P1–B2–C2 135.4(2), P2–B2–C2 132.1(2), P1–B2–P2 92.5(2), B2–C2–N3 125.8(2), B2–C2–N4 127.1(2), N3–C2–N4 107.1(2), C1–B1–B2–C2 48.0(1), N1–N2–N3–N4 37.7(1).

Zum besseren Verständnis der Bindungssituation in **41a** wurden die Grenzorbitale von *Dr. Felipe Fantuzzi* visualisiert (*Abbildung 87*). Die Betrachtung der Grenzorbitale der neutralen Vorstufe **40** macht ersichtlich, dass die Einelektronenoxidation der Verbindung anhand der Entnahme eines Elektrons aus den π -Orbitalen der B–C-Doppelbindungen verläuft. Bestätigt wird dies durch die Aufweitung der entsprechenden Bindungen von **41a**. Die verminderte B–C-Bindungsordnung kann durch quantenchemische Rechnungen auf UB3LYP-D3(BJ)/def2-SVP-Niveau belegt werden, welche eine MBO von 1.357/1.344 (**40**: 1.600/1.592) für die geschwächten B–C-Bindungen liefern. Durch die Entnahme des Elektrons aus dem HOMO von **40** ergeben sich für **41a** Mulliken-Spindichten von 0.32 (B) und –0.06 (P) (**40**: –0.49 (B), 0.18 (P)). Das HOMO repräsentiert die, bei **40** bereits festgestellt und beim Vergleich mit **XXVIII** gefestigte^[236] konstruktive *trans-annulare*-Wechselwirkung der π -Systeme der BC-Einheiten. Die Entnahme eines Elektrons aus den B=C-Bindungen verändert die Ausrichtung der Orbitale nicht, wodurch das SOMO ein nahezu identisches Bild zum HOMO von **40** darstellt. Erwartungsgemäß ist die Spindichte des ungepaarten Elektrons entsprechend dem SOMO auf den B–C-Doppelbindungen lokalisiert.

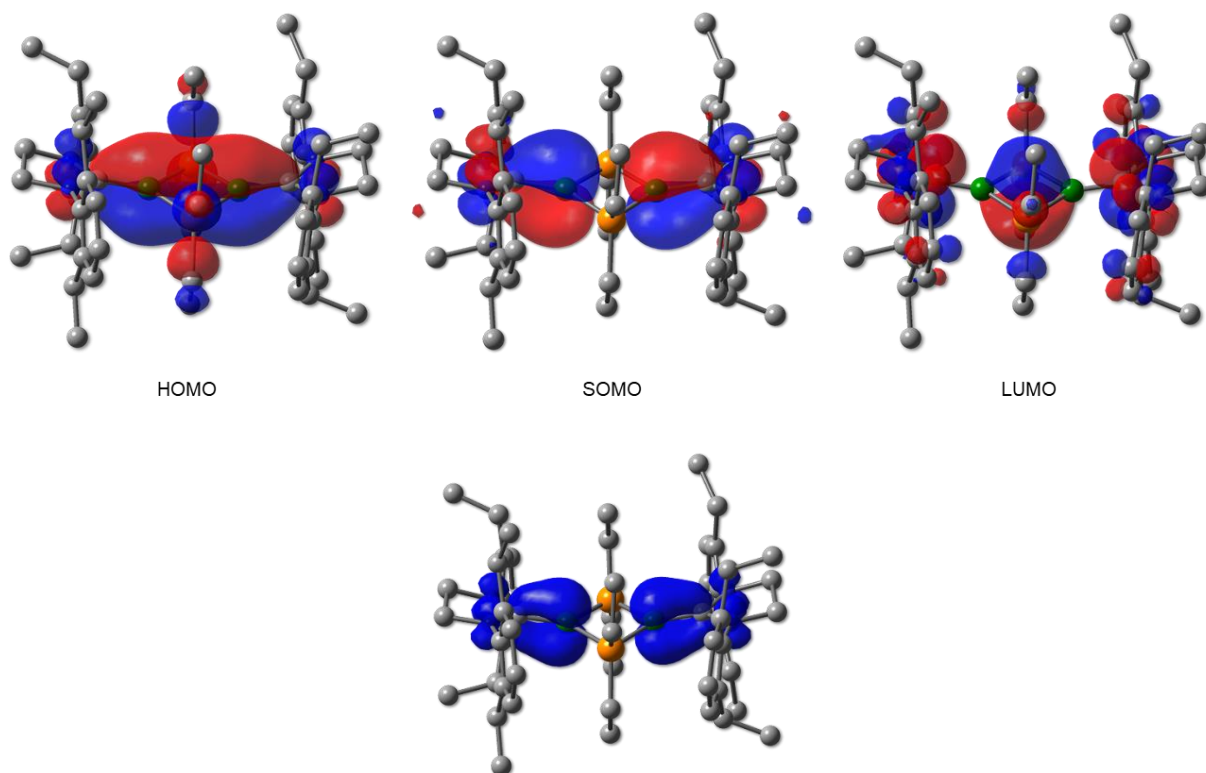


Abbildung 87: Berechnete Grenzorbitale (oben) und Spindichte (unten) des Kations von **41a** (UB3LYP-D3(BJ)/def2-SVP).

41a besitzt einen HOMO-LUMO-Abstand von 3.35 eV und zeigt zwei Absorptionsbanden im UV/Vis-Spektrum bei $\lambda = 538$ und 403 nm. Entsprechende TDDFT-Rechnungen auf wB97XD/def2-TZP-Niveau (*Dr. Felipe Fantuzzi*) liefern ein theoretisches Absorptionsmaximum von $\lambda = 460$ nm, welches aus der Anregung von SOMO ins LUMO stammt. Des Weiteren wird eine zweite Absorptionsbande bei $\lambda = 371$ nm erhalten, welche aus kombinierten Anregungen von HOMO-1 bzw. HOMO-2 ins LUMO resultiert.

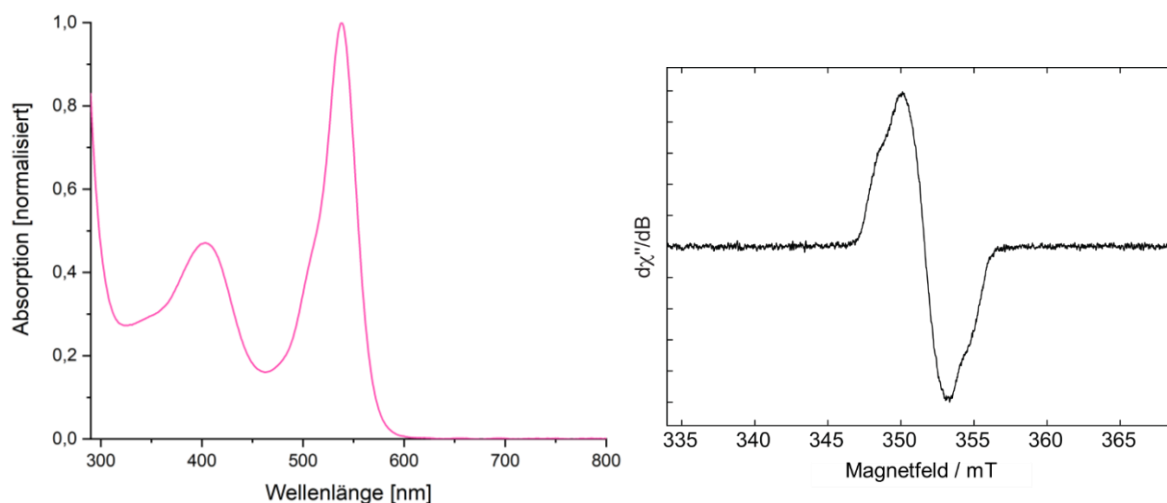


Abbildung 88: UV/Vis-Spektrum (links, aufgenommen in CH_2Cl_2) und ESR-Spektrum (rechts) von **41a**.

Das aufgenommene ESR-Spektrum von **41a** (*Abbildung 88*) zeigt eine breite Resonanz bei $g_{\text{iso}} = 2.004$. Anhand des Spektrums lassen sich Kopplungen des ungepaarten Elektrons zu den Phosphor-, Bor-, und Stickstoffatomen erkennen.

Die im Cyclovoltamogramm von **40** auftretende zweite Redoxwelle bei -1.45 V, welche der zweifachen Oxidation mit einem Dikation als Produkt entspricht, konnte nasschemisch bisweilen nicht erreicht werden. Die Umsetzung mit zwei Äquivalenten diverser Ag^{I} -Verbindungen lieferte zwar vielversprechende NMR-Signale, eine Isolierung der Produkte war jedoch nicht möglich.

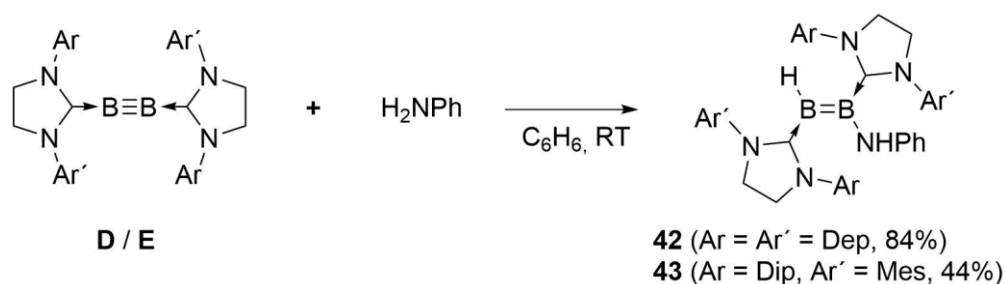
Im Falle der Umsetzung von **40** mit zwei Äquivalenten $\text{CuCl}\cdot\text{SMe}_2$ bzw. 0.55 Äquivalenten Ph_2Se_2 konnten die Radikalkationen **41b** und **41c** isoliert werden. **41b** trägt CuCl_2^- als Gegenion, welches anhand der Reduktion eines CuCl zu Cu^0 und der Übertragung des Cl-Anions auf ein weiteres Äquivalent CuCl entsteht. Das Gegenion von **41c** stellt ein PhSe^- dar. Der Unterschuss des Diselenids ist für den vollständigen Umsatz von **40** ausreichend, da nach heterolytischer, einelektronenreduktionsinduzierter Spaltung ($\text{PhSe-SePh} + e^- \rightarrow \text{PhSe}^- + \text{PhSe}^*$) zwei Selenidradikale rekombinieren und ein Diselenid zurückgebildet, oder ein Selenidradikal durch ein Äquivalent **40** weiterreduziert wird.

Des Weiteren zeigt **40**, gemäß den Erwartungen keine Reaktivität gegenüber verschiedenen Lewis-Basen (CAAC, IMe, PMe_3 , MeNC). Ebenso wenig konnte eine Reaktion mit H_2 , C_2H_2 und Lewis-Säuren beobachtet werden.

2.7 Reaktivität gegenüber Amininen

Aminoverbindungen stellen eine der wichtigsten Verbindungsklassen der organischen Chemie dar. Anhand der Vielseitigkeit dieser funktionellen Gruppe können Eigenschaften von stickstofftragenden Molekülen variiert werden. Die Einführung einer Aminofunktion gelingt beispielsweise durch Nitrierung und anschließender Reduktion der Nitrofunktion, durch die palladiumkatalysierte *Buchwald-Hartwig-Kreuzkupplung*^[238] oder durch Hydrierung von C–N-Mehrfachbindungen. Des Weiteren kann der nukleophile Charakter des Stickstoffatoms genutzt werden. So können nukleophile Substitutionen an diversen Kohlenstoffgerüsten, aber auch 1,2-Additionen von primären und sekundären Amininen an C–C-Mehrfachbindungssystem metallkatalysiert oder katalysatorfrei realisiert werden.^[239-243] Auf Grund der elektronischen Eigenschaften und der Stellung des Stickstoffatoms im Periodensystem rückten Stickstoffverbindungen früh in das Interesse der Borchemie. Durch die Stellung des Bor- bzw. Stickstoffatoms links bzw. rechts des Kohlenstoffs im Periodensystem sind B–N-Bindungen, je nach Bindungsmodus, isosterisch und isoelektronisch zum entsprechenden Kohlenstoffanalogon. So entspricht das rein dativ gebundene Amminboran einem Alkan. Diese Relation setzt sich über Aminoborane, Iminoborane bis hin zum Graphit- bzw. Diamantanalogon Bornitrid fort.^[194] Grund für die Isosterie ist der gute Orbitalüberlapp und der Elektronenmangel des Boratoms und die daraus resultierende Donation des freien Elektronenpaares des Stickstoffs in das freie Orbital des Boratoms. Die Isosterie zu Kohlenstoffverbindungen führte auch zu Untersuchungen aromatischer BN-Benzolderivate.^[244] Anwendungsbezogene Forschung von Bor-Stickstoff-Verbindungen liegt vor allem im Bereich der Wasserstoffspeicherung^[245-246] und im medizinischen Bereich der Chemie.^[247-248] Die Darstellung von Bor–Stickstoff-Bindungen gelingt in den meisten Fällen über Eliminierungsreaktionen.^[139-140, 249-250] Der atomökonomische Aufbau einer BN-Bindung wird im Rahmen dieser Arbeit anhand der unkatalysierten 1,2-Addition von primären Amininen an B–B-Dreifachbindungen gezeigt werden.

Die Umsetzung von **D** und **E** mit Anilin in Benzol bei Raumtemperatur lieferte einen sofortigen Farbumschlag von rot nach blau bzw. grün mit der Bildung der Aminodiborene **42** ($\delta(^{11}\text{B}) = 34$ (BN) und 21 (BH) ppm) bzw. **43** ($\delta(^{11}\text{B}) = 35$ (BN), 20 (BH) ppm).



Schema 36: Darstellung von **42** und **43** durch Reaktion von Anilin mit **D** und **E**.

Nach Isolierung von **42** in 84% Ausbeute als blauer Feststoff durch Waschen mit Hexan konnten im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei einer Verschiebung $\delta(^1\text{H}) = 1.90$ ppm für das stickstoffgebundene Proton und zwei Signalsätze für die Carbenliganden detektiert werden. Das borgebundene Wasserstoffatom wird einem Signal bei $\delta(^1\text{H}) = 2.66$ ppm zugeordnet. Trotz der Überlagerung durch die Multipletts der $\text{CH}_{2\text{Et}}$ -Gruppen der Arylreste konnte das Signal durch einen Vergleich des borgekoppelten und -entkoppelten Protonenspektrums identifiziert werden. Anhand von $^{15}\text{N}, ^1\text{H}$ -HSQC-NMR-spektroskopischen Messungen konnte das addierte Stickstoffatom einem Signal bei einer Verschiebung von $\delta(^{15}\text{N}) = -285.5$ ppm im ^{15}N -NMR-Spektrum zugeordnet werden.

Durch Umkristallisieren aus Hexan konnte **43** als analysenreiner grüner Feststoff in 44% Ausbeute isoliert werden. Das $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum zeigt auch hier zwei Signalsätze für die Carbenliganden. Die Resonanz des NH -Atoms kann bei einer Verschiebung von $\delta(^1\text{H}) = 2.65$ ppm detektiert werden und ist seinem Pendant von **42** gegenüber tieffeldverschoben, während das entsprechende Stickstoffatom im $^{15}\text{N}, ^1\text{H}$ -HSQC-NMR-Spektrum bei einer Verschiebung von $\delta(^{15}\text{N}) = -281.3$ ppm detektiert wird. Der Vergleich des borentkoppelten und -gekoppelten Protonenspektrum zeigt das Auftreten eines Singulett bei $\delta(^1\text{H}) = 2.78$ ppm im borentkoppelten Spektrum, welches somit dem borgebundenen Wasserstoffatom zugeordnet werden kann. Durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung der jeweiligen Verbindung konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **42** und **43** erhalten werden.

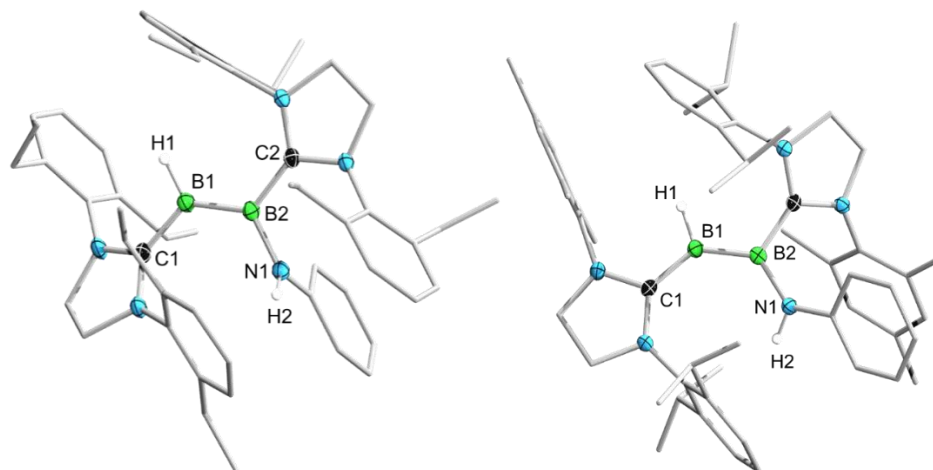


Abbildung 89: Festkörperstrukturen von **42** (links) und **43** (rechts). Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ellipsoide und Wasserstoffatome, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: **42**: B1–B2 1.598(3), C1–B1 1.555(2), B2–C2 1.554(2), B2–N1 1.520(2), C1–B1–B2 126.0(1), B1–B2–N1 124.3(1), B1–B2–C2 123.0(1), C2–B2–N1 112.7(1), C1–B1–B2–C2 178.7(1), C1–B1–B2–N1 4.1(1); **43**: B1–B2 1.619(2), C1–B1 1.524(2), B2–C2 1.592(2), B2–N1 1.480(2), C1–B1–B2 133.6(1), B1–B2–N1 130.0(1), B1–B2–C2 116.9(1), C2–B2–N1 112.6(1), C1–B1–B2–C2 179.4(1), C1–B1–B2–N1 8.6(1).

Mit B–B-Bindungslängen von 1.598(3) Å (**42**) und 1.619(2) Å (**43**) liegen diese im erwarteten Bereich einer B–B-Doppelbindung. Die B–Carben-Abstände in **42** sind mit 1.555(3) Å (C1–B1) und 1.554(2) Å (B2–C2) identisch, während sie in **43** erheblich voneinander abweichen (C1–B1: 1.524(2) Å, B2–C2: 1.592(2) Å). Die B2–N1-Abstände weichen mit 1.520(2) Å (**42**) und 1.480(2) Å (**43**) um 0.04 Å voneinander ab. Ersichtlich wird diese Bindungslängenvarianz bei Betrachtung der geometrischen Anordnung der Carbenliganden und des Aminosubstituenten. In **42** ist die NCN-Ebene des Carbens der BH-Einheit der BB-Einheit gegenüber um 37.1° und der B–N-Bindung gegenüber um 32.2° verdreht, wodurch nur schwache π -Rückbindung ausgebildet werden kann. Im Gegensatz hierzu beträgt die Verkippung des zweiten Carbenliganden nur 10.1° (BB) bzw. 12.4° (BN), wodurch ein besserer Orbitalüberlapp möglich ist. Trotz dieses Aspektes sind die C1–B1- und B2–C2-Abstände nahezu identisch, da sich die Konkurrenzeffekte zwischen dem C2-Carben und dem borgebundenen Stickstoffatom in etwa ausmitteln, wodurch die Elektronendichte auf der B=B-Bindung erhöht wird und es bei beiden Bindungen zur Aufweitung kommt. Dem entgegen zeigt **43** mit 179.9° eine nahezu planare (NC_{Carben}N)BBN1-Ebene und eine Verkippung von ca. 42° des zweiten NHCs hierzu. Diese Wechselwirkung der π -Elektronen führt zur Delokalisierung über sechs Atome und hat die Bindungsverkürzung der C1–B1- und

B2–N1-Bindung gegenüber deren Pendants in **42** zur Folge. Dies erklärt zudem die leichte Verlängerung der B–B-Bindung von **42** im Vergleich zu **43** und die Tieffeldverschiebung der BH- und NH-Atome im Protonenspektrum, da diese entschirmt werden.

Zum besseren Verständnis der Bindungssituation in **42** wurden quantenchemische Rechnungen von *Merlin Heß* auf B3LYP/6-311G(d)-Niveau angestellt (*Abbildung 90*). Verglichen mit den zuvor vorgestellten SIDep-stabilisierten Hydrodiborenen ergibt sich die erwartete Situation der Delokalisierung des HOMO über die CBBC-Einheit und die Knotenebene auf der B–B-Bindung. Erwähnenswert hierbei ist jedoch die vermutlich attraktive Wechselwirkung zum borgebundenen Stickstoffatom.

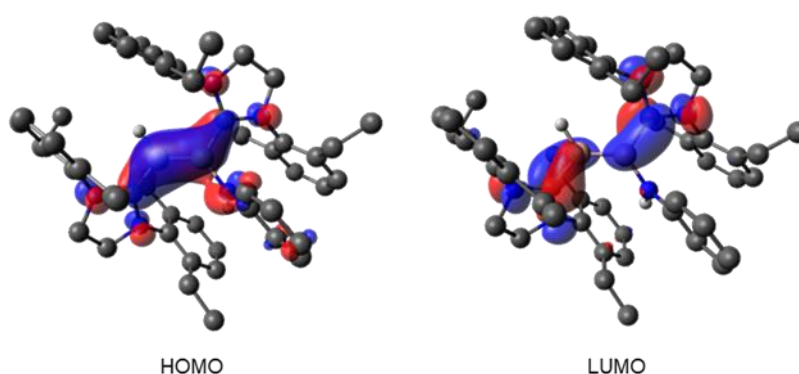


Abbildung 90: Grenzorbitale von **42** (B3LYP/6-311G(d)).

Die voneinander abweichende Geometrie und die daraus resultierenden elektronischen Eigenschaften beeinflussen das Absorptionsverhalten von **42** und **43** (*Abbildung 91*). Die in Pentan aufgenommenen Absorptionsspektren zeigen für beide Verbindungen jeweils ein Maximum und eine dazu blauverschobene Absorption. Die Blaufärbung von **42** resultiert aus dem Absorptionsmaximum bei $\lambda = 589$ nm und der zweiten Absorptionsbande bei $\lambda = 398$ nm. Diese Absorptionsmaxima sind für **43** auf $\lambda = 654$ und 411 nm verschoben. Auffällig an diesen Absorptionsspektren ist der verbreiterte Verlauf der Kurven, welcher auf eine weitere, überlagerte Absorptionsbande hindeutet.

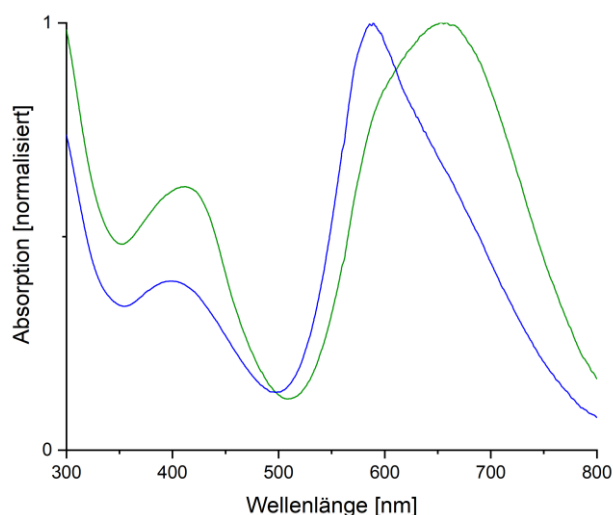
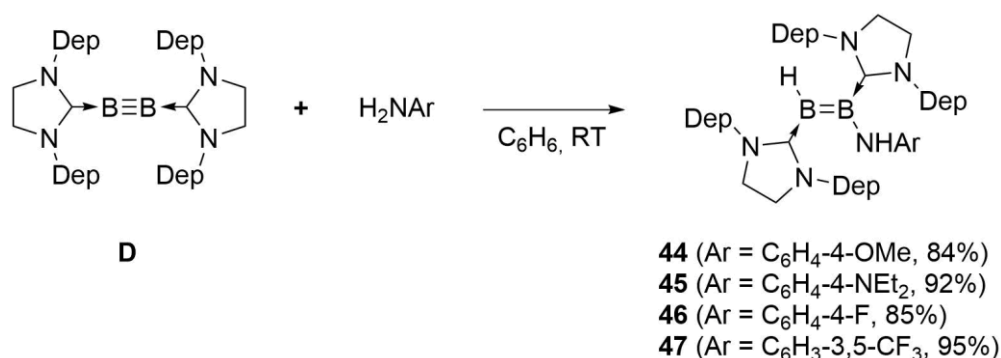


Abbildung 91: UV/Vis-Spektren von **42** (blau) und **43** (grün), aufgenommen in Pentan.

Neben den Einflüssen verschiedener Carbenliganden sollte zudem getestet werden, ob sich Unterschiede in Aminodiborenen mit primären Aminen variierter elektronischer Eigenschaften zeigen. Somit wurde **D** mit *p*-Methoxy-, *p*-Diethylamino-, *p*-Fluor- und *m*-Bis(trifluoromethyl)anilin umgesetzt (*Schema 37*).



Schema 37: Einfache Hydroaminierung mit primären Arylaminen an **D**, unter Darstellung von **44**, **45**, **46** und **47**.

Die Umsetzung von **D** mit den elektronenreichen primären Aminen *p*-Methoxy-, *p*-Diethylaminoanilin lieferte innerhalb weniger Sekunden einen Farbumschlag von rot nach blau. ¹¹B-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten die Bildung der Diborene **44** ($\delta(^{11}\text{B}) = 36$ (BN), 19 (BH) ppm) und **45** ($\delta(^{11}\text{B}) = 36$ (BN), 18 (BH) ppm). Die Isolierung von **44** in 84% Ausbeute gelang durch Waschen des blauen Feststoffs mit Hexan, wohingegen **45** aus Hexan bei -30 °C umkristallisiert wurde und anschließend in 92% Ausbeute als grüner Feststoff isoliert werden konnte. Wie bei **42** können im ¹H{¹¹B}- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum beider Verbindungen zwei symmetrische Signalsätze für die chemisch nicht-äquivalenten Carbenliganden detektiert werden. Während die borgebundenen Wasserstoffatome wiederum durch das Multipllett der CH_{2Et}-Gruppen des Arylrestes des

Carbenliganden überlagert werden, konnte das entsprechende Signal im Falle von **44** bei einer Verschiebung von $\delta(^1\text{H}) = 2.59$ ppm durch den Vergleich von borgekoppelten und -entkoppelten Protonenspektren identifiziert werden. Die *NH*-Protonen erfahren im Vergleich zu **42** eine Tieffeldverschiebung auf $\delta(^1\text{H}) = 2.00$ (**44**) bzw. 2.08 ppm (**45**), wohingegen die borgebundenen Stickstoffatome bei $\delta(^{15}\text{N}) = 92.0$ (**44**) bzw. $\delta(^{15}\text{N}) = 59.2$ ppm (**45**) erheblich hochfeldverschoben detektiert werden. Dem Stickstoffatom der *p*-Diethylaminogruppe kann eine Resonanz bei $\delta(^{15}\text{N}) = -332$ ppm zugeordnet werden.

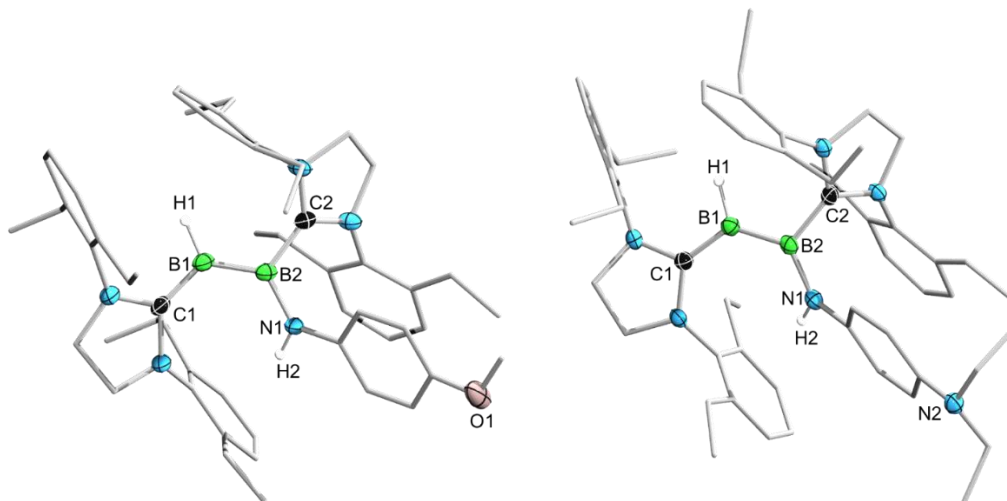


Abbildung 92: Festkörperstrukturen von **44** (links) und **45** (rechts). Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ellipsoide und Wasserstoffatome, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **44**: B1–B2 1.614(3), C1–B1 1.509(3), B2–C2 1.596(3), B2–N1 1.473(3), C1–B1–B2 127.7(1), B1–B2–N1 127.7(1), B1–B2–C2 119.9(1), C2–B2–N1 112.1(1), C1–B1–B2–C2 177.1(1), C1–B1–B2–N1 4.1(1). **45**: B1–B2 1.617(4), C1–B1 1.510(3), B2–C2 1.601(3), B2–N1 1.465(3), C1–B1–B2 130.6(1), B1–B2–N1 129.7(1), B1–B2–C2 116.0(1), C2–B2–N1 113.0(1), C1–B1–B2–C2 175.1(1), C1–B1–B2–N1 8.8(1).

Die Verbindungen zeigen mit 1.614(3) (**44**) bzw. 1.617(4) Å (**45**) identische B–B-Bindungsabstände und stimmen trotz des SIDep-Liganden besser mit **43** als **42** überein. Dies ergibt sich auch für die B2–N1-Abstände (**44**: 1.473(3) Å, **45**: 1.465(3) Å). Aufschluss über diesen Sachverhalt gibt die Anordnung der NCN-Ebene des BH-gebundenen Carbens zur B–B- und B–N-Bindung. Die geringe Abweichung der Imidazolringe der BH-Einheit zur BBN-Ebene um 12.1° (**44**) und 4.9° (**45**) sorgt für guten Orbitalüberlapp und Delokalisierung der π -Elektronendichte, ähnlich wie in **43**. Die Verdrehung (**44**: 37° , **45**: 46°) und der verlängerte B2–C2-Abstand des C2-Carbens spiegelt die geringe π -Wechselwirkung wider.

Die von **44** und **45** in Pentan aufgenommenen UV/Vis-Spektren (*Abbildung 93*) geben ein zu **42/43** vergleichbares Verhalten wieder. **44** zeigt eine verbreiterte Absorption mit einem Maximum bei $\lambda = 652$ nm, sowie eine zweite Absorptionsbande bei $\lambda = 394$ nm. **45** hingegen weist ein Absorptionsmaximum bei $\lambda = 419$ nm auf. Die weniger intensive Absorption im bathochromen Bereich kann besser als ein leicht abfallendes Plateau ($\lambda = 594 - 649$ nm), anstelle eine Absorptionsbande beschrieben werden.

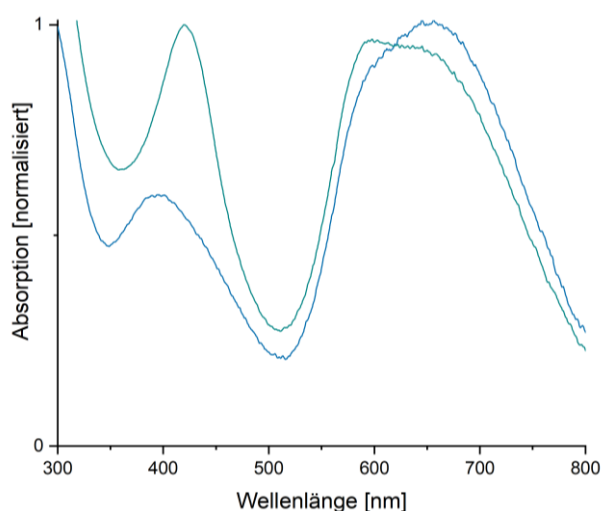


Abbildung 93: UV/Vis-Spektren von **44** (blau) und **45** (blaugrün), aufgenommen in Pentan.

Als Vertreter elektronenarmer Anilinderivate wurden *p*-Fluoranilin und *m*-Bis(trifluormethyl)anilin gewählt. Die Zugabe eines Äquivalents Amin zu einer Lösung von **D** in Benzol führte zu einem sofortigen Farbumschlag von rot nach blau (**46**) bzw. violett (**47**). Die Aminoyldiborene **46** und **47** konnten als blaue bzw. violette Feststoffe in 85 bzw. 95% Ausbeute isoliert werden. Die Diborene zeigen Resonanzen im ^{11}B -NMR-Spektrum bei einer Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = 34$ und 22 ppm (**46**) bzw. $\delta(^{11}\text{B}) = 31$ und 25 ppm (**47**). Im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von **46** kann neben den zwei Signalsätzen der Carbenliganden das NH-Proton als Singulett bei einer Verschiebung von $\delta(^1\text{H}) = 1.79$ ppm detektiert werden, während das borgebundene Wasserstoffatom bei $\delta(^1\text{H}) = 2.64$ ppm gefunden wird. Eine Resonanz für das Stickstoffatom konnte nicht detektiert werden. Im ^{19}F -NMR-Spektrum kann ein Signal bei $\delta_{19\text{F}} = -135.4$ ppm detektiert werden. **47** zeigt im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum die erwarteten symmetrischen Signalsätze für die Carbenliganden. Des Weiteren kann das Signal des stickstoffgebundenen Wasserstoffatoms bei einer Verschiebung von $\delta(^1\text{H}) = 2.11$ ppm und das BH-Atom bei $\delta(^1\text{H}) = 2.69$ ppm detektiert werden. Die Tieffeldverschiebung des BH-Signals resultiert aus den elektronenziehenden Eigenschaften des Substituenten, wodurch das Wasserstoffatom entschirmt wird. Die Trifluormethylgruppen treten im

^{19}F -NMR-Spektrum als verbreitertes Singulett bei $\delta_{19\text{F}} = -62.6$ ppm auf und die entsprechenden Kohlenstoffatome als Quartett ($^1J_{\text{CF}} = 280$ Hz) im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta(^{13}\text{C}) = 125.4$ ppm auf. Dem borgebundenen Stickstoffatom kann im ^{15}N -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta(^{15}\text{N}) = -280.6$ ppm zugeordnet werden.

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **46** und **47** konnten durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung der jeweiligen Verbindung erhalten werden (*Abbildung 94*). Die Betrachtung der Bor-Carben-, Bor-Stickstoff- und Bor-Bor-Bindungslängen zeigt eine hohe Übereinstimmung der Parameter mit **42**. Dies erklärt sich anhand der Anordnung der Carbenliganden. Durch die Verdrehung der NCN-Ebenen der BH-gebundenen Imidazolringe von ca. 36° (**46**) und ca. 25° (**47**) liegt ein verminderter Orbitalüberlapp vor, wodurch die π -Rückbindung geschwächt ist. In etwa gleichem Maße ist das NHC der BN-Einheit um die B-B-Doppelbindung verkippt, weshalb auch hier die Delokalisation der π -Elektronendichte der BB-Einheit eingeschränkt ist. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Elektronendichte der Diboreneinheit relativ lokalisiert vorliegt, weshalb die B-N-bindungsstärkende Donation durch den Stickstoffsubstituenten nur geringfügig erfolgen kann.

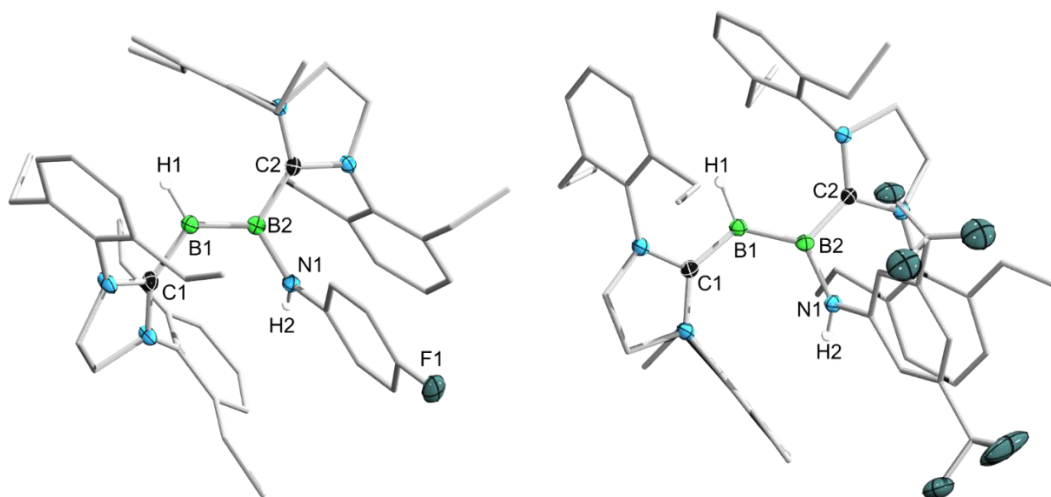


Abbildung 94: Festkörperstrukturen von **46** (links) und **47** (rechts). Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ellipsoide und Wasserstoffatome, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: **46**: B1–B2 1.599(3), C1–B1 1.554(2), B2–C2 1.556(2), B2–N1 1.515(2), C1–B1–B2 126.4(1), B1–B2–N1 124.3(1), B1–B2–C2 123.3(1), C2–B2–N1 112.6(1), C1–B1–B2–C2 179.4(1), C1–B1–B2–N1 4.8(1). **47**: B1–B2 1.598(3), C1–B1 1.546(3), B2–C2 1.566(3), B2–N1 1.522(2), C1–B1–B2 128.1(1), B1–B2–N1 126.5(1), B1–B2–C2 122.1(1), C2–B2–N1 111.3(1), C1–B1–B2–C2 177.6(1), C1–B1–B2–N1 1.9(1).

Die UV/Vis-Spektren von **46** und **47** sind in *Abbildung 95* gezeigt. **46** zeigt einen wiederum zu **42** vergleichbaren Verlauf der Absorptionskurve. Das Spektrum weist eine Absorptionsbande bei $\lambda = 414$ nm und ein Absorptionsmaximum bei $\lambda = 589$ nm auf, mit einer Schulter bei ca. $\lambda = 700$ nm. Dem entgegen zeigt **47** ein eindeutiges Absorptionsmaximum bei $\lambda = 572$ nm. Die zweite Absorptionsbande im hypsochromen Bereich (ca. $\lambda = 380$ nm) weist eine weitaus geringere Intensität, verglichen mit den vorherig diskutierten Aminodiborenen **42–46** auf.

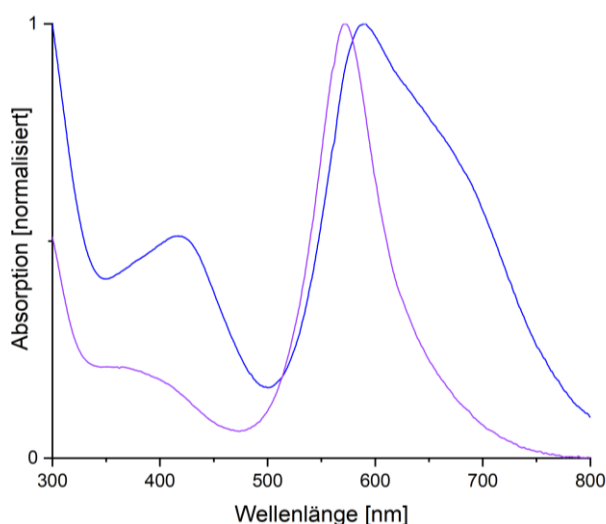


Abbildung 95: UV/Vis-Spektren von **46** (blau) und **47** (violett), aufgenommen in Pentan.

Zum besseren Vergleich der Aminodiborene **42–47** wurden ausgewählte Parameter der Verbindungen in *Tabelle 2* zusammengefasst.

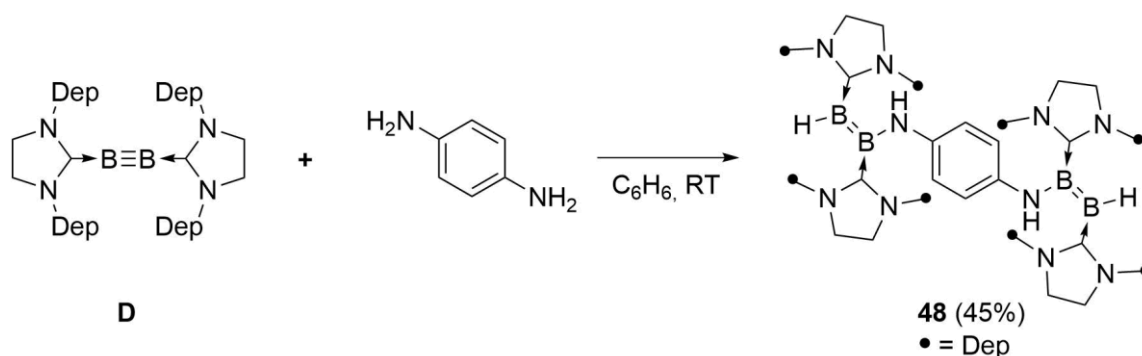
Tabelle 2: Ausgewählte Parameter der Aminodiborene **42–47**.

Verbindung	$\delta(\text{BH})$ [ppm]	$\delta(\text{NH})$ [ppm]	$\delta(^{11}\text{B})$ [ppm]	$d_{\text{B=B}}$ [Å]	λ_{max} [nm] ^a
42	2.66	1.90	33.8 / 20.6	1.598(3)	589 (398)
43	2.78	2.65	34.6 / 19.1	1.619(2)	654 (411)
44	2.59	2.00	35.5 / 18.7	1.614(3)	652 (394)
45	n. d.	2.08	35.5 / 18.2	1.617(4)	419 (ca. 600)
46	2.64	1.79	34.4 / 21.5	1.599(3)	589 (414)
47	2.68	2.11	30.7 / 24.8	1.598(3)	572 (380)

a) Absorptionsmaximum (zweite Bande)

Es ist zu erkennen, dass die B–B-Abstände von **42**, **46** und **47** bzw. **43**, **44** und **45** nahezu identisch sind. Die entsprechenden Verbindungen zeigen ähnliches Absorptionsverhalten, sowie eine hohe Übereinstimmung in der chemischen Verschiebung des BH-Atoms im Protonenspektrum für **42**, **46** und **47**, während diese für die Übrigen variiert. Anhand der Verschiebung des stickstoffgebundenen Wasserstoffatoms lässt sich kein Trend erkennen. Allgemein kann davon ausgegangen werden, dass der elektronenziehende Charakter der stickstoffgebundenen Arylreste bei **42**, **46** und **47** zu einer Vergleichbarkeit der elektronischen Grundstruktur in Lösung und räumlicher Anordnung im Festkörper der Verbindungen führt. Gleiches kann für die elektronenschiebend-substituierten Vertreter **44** und **45** angenommen werden. Für **43**, welches, wie **42**, den selben Substituenten mit –I-Effekt trägt, kann davon ausgegangen werden, dass der sterische Anspruch des SIDipMes-Liganden gegenüber den elektronisch günstigsten Anordnung überwiegt.

Die kurze Reaktionszeit und hohe Selektivität der einfachen Hydroaminierung an Diborinen lässt eine geringe Aktivierungsbarriere dieser Reaktionen vermuten. Somit sollten diese B₂N-Einheiten auf dimere Systeme ausgeweitet werden. Die Umsetzung von zwei Äquivalenten **D** mit einem Äquivalent 1,4-Diaminobenzol (*Schema 38*) lieferte nach Lösen der Edukte in Benzol einen sofortigen Farbumschlag von rot nach blau. ¹¹B–NMR-spektroskopische Messungen nach zehn Minuten bei Raumtemperatur zeigten eine 1:1-Verteilung an nicht verbrauchtem Diborin ($\delta(^{11}\text{B}) = 57$ ppm) und neu entstandenem, einfach aminosubstituierten Diboren ($\delta(^{11}\text{B}) = 35, 16$ ppm). Nach weiteren 24 Stunden bei Raumtemperatur änderte die Lösung ihre Farbe zu grün mit ¹¹B–NMR-Signalen bei Verschiebungen von $\delta(^{11}\text{B}) = 30$ und 16 ppm, sowie **48** als grünen kristallinen Feststoff.



Schema 38: Darstellung von **48** durch Umsetzung von **D** mit 1,4-Diaminobenzol, aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Substituenten der Liganden als • gezeichnet.

Nach Waschen mit Benzol konnte das 1,4-diaminobenzolverbrückte Bisdiboren **48** in 45% Ausbeute als grüner Feststoff isoliert werden. Das ¹H{¹¹B}–NMR-Spektrum zeigt einen

symmetrischen Signalsatz für je ein Carbenligandenpaar. Den Protonen des verbrückenden Benzolrings kann ein Signal bei $\delta(^1\text{H}) = 5.69$ ppm zugeordnet werden. Die Wasserstoffatome der Diboreneinheit bzw. des Aminosubstituenten können jeweils als Singulett bei $\delta(^1\text{H}) = 2.21$ (BH) bzw. 2.43 ppm (NH) detektiert werden. Die Stickstoffatome können anhand des $^{15}\text{N}, ^1\text{H}$ -HSQC-NMR-Spektrums bei einer Verschiebung von $\delta(^{15}\text{N}) = -282.2$ ppm gefunden werden.

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen von Hexan in eine gesättigte Lösung von **48** in Benzol erhalten werden (Abbildung 96).

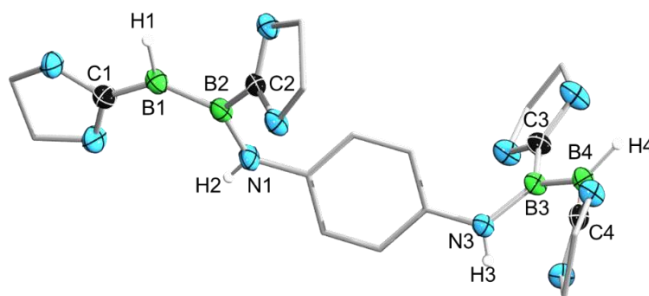
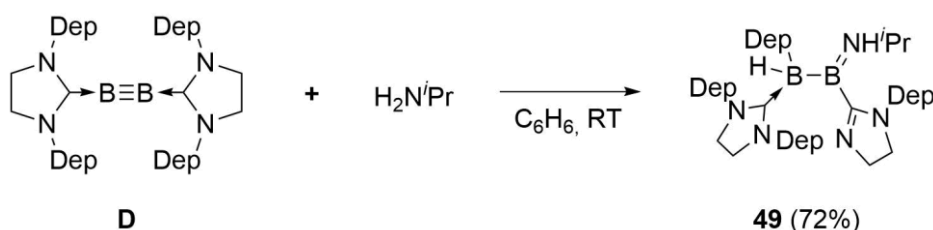


Abbildung 96: Festkörperstruktur von **48**. Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ellipsoide und Wasserstoffatome, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, sowie die 2,6-Diethylphenylgruppen der NHCs wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.618(5), C1–B1 1.495(5), B2–C2 1.593(5), B2–N1 1.438(5), N3–B3 1.516(5), B3–C3 1.551(5), B4–C4 1.542(5), B3–B4 1.597(5), B1–B2–N1 132.5(3), B1–B2–C2 111.7(3), C2–B2–N1 115.4(3), N3–B3–B4 125.3(2), N3–B3–C3 112.8(3), C3–B3–B4 122.0(3), B2–N1–N3–B3 32.7(2), B1–B2–B3–B4 50.5(2).

Die um 50.5° zueinander verkippten B–B-Doppelbindungen weisen Bindungslängen von 1.618(5) Å (B1–B2) und 1.597(5) Å (B3–B4) auf. Der Vergleich weiterer Parameter der separierten Diboreneinheiten spiegelt für das B1–B2-Fragment die Bindungsverhältnisse in **43** wider, während das B3–B4-Fragment den Gegebenheiten in **42** entspricht. Die unsymmetrische Anordnung der Festkörperstruktur steht jedoch im Gegensatz zu den symmetrischen NMR-Spektren in Lösung. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Anordnung im Festkörper auf Packungseffekte zurückzuführen ist und die Diboreneinheiten in Lösung rotieren, was die symmetrischen NMR-Spektren erklärt. Zur Verifizierung dieser Vermutung müssen jedoch quantenchemische Rechnungen angestellt werden.

Neben arylsubstituierten sekundären Aminen wurde die Reaktivität von **D** gegenüber alkylsubstituierten Aminen am Beispiel des Isopropylamin getestet (Schema 39). Der sofortige Farbumschlag von rot nach blau bei Zugabe des Amins zu einer Lösung von **D** in Benzol zeigte

die Bildung des erwarteten Diborens. Nach weiteren fünf Minuten verlor die Lösung ihre Farbigkeit. ^{11}B -NMR-spektroskopische Messungen zeigten ein verbreitertes Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = 47$ ppm und ein Dublett ($^1J_{\text{BH}} = 52$ Hz) bei $\delta(^{11}\text{B}) = -26$ ppm. Nach Isolierung des farblosen Feststoffs in 72% Ausbeute konnte im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum ein Signal für ein borgebundenes Wasserstoffatom ($\delta(^1\text{H}) = 2.33$ ppm) und im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur eine Carbenresonanz ($\delta(^{13}\text{C}) = 202.1$ ppm), jedoch ein Signal für ein quartäres Kohlenstoffatom bei $\delta(^{13}\text{C}) = 171$ ppm detektiert werden. Anhand röntgendiffraktometrischer Einkristallanalyse konnte das Diboran(5) **49** als Produkt identifiziert werden (Abbildung 97). Die Messung eines protonenentkoppelten ^{11}B -NMR-Spektrums führte zur Aufhebung der Aufspaltung des Signals bei $\delta(^{11}\text{B}) = -26$ ppm, wodurch das Vorliegen der B–H-Bindung bestätigt werden konnte.



Schema 39: Darstellung von **49** durch Umsetzung von **D** mit *Isopropylamin*.

Die Spaltung der C–N-Bindung und 1,4-Wanderung des Arylrestes auf das Boratom führt zur Ausbildung einer C–N-Doppelbindung und zweier kovalenter B–C-Einfachbindungen. Die höchst unsymmetrische und chirale Verbindung resultiert für das Protonenspektrum in einem sehr komplexen Spektrum, weshalb für den Großteil der Wasserstoffatome kein exaktes Aufspaltungsmuster identifiziert werden konnte. Die Protonen des NHC-Rückgrates können als drei separierte, von weiteren CH_2 -Multipletts überlagerte Multipletts bei $\delta(^1\text{H}) = 3.75$, 3.55 und 3.20 ppm (1:1:2) detektiert werden. Des Weiteren besteht durch den hohen Doppelbindungscharakter der BN-Bindung die Möglichkeit der *cis/trans*-Isomerie. Ähnliches kann für die CH_2 -Protonen des aktivierten Imidazolrings beobachtet werden. Diese erfahren eine Tieffeldverschiebung auf $\delta(^1\text{H}) = 4.10$ (m, 1H), 4.00 (m, 1H) und 3.55 ppm (m, 2H), wobei letzteres durch ein Multiplett des NHC-Rückgrates überlagert wird. Zusätzlich kann in diesem Multiplett von $\delta(^1\text{H}) = 3.64$ – 3.50 ppm das stickstoffgebundene Wasserstoffatom anhand $^{15}\text{N}, ^1\text{H}$ -HSQC-NMR-Spektroskopie bei einer Verschiebung von $\delta(^1\text{H}) = 3.61$ ppm detektiert werden. Dieses Korrelationsspektrum, sowie das entsprechende *long-range*-HMBC-Spektrum liefert eine Resonanz für das Stickstoffatom bei $\delta(^{15}\text{N}) = -235$ ppm. Die NHC-Rückgrat- und CH_2 -Protonen des cyclischen Iminosubstituenten können im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei

Verschiebungen von $\delta(^{13}\text{C}) = 55.7$ und 52.7 ppm (Imin) bzw. $\delta(^{13}\text{C}) = 52.7$ und 51.1 ppm (NHC) detektiert werden.

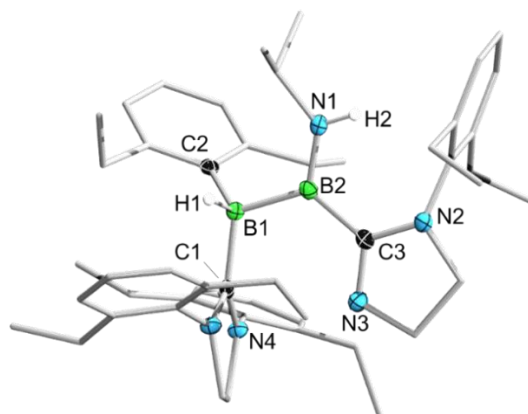


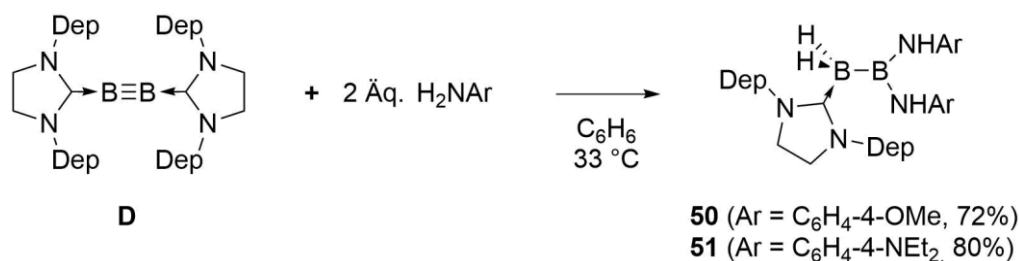
Abbildung 97: Festkörperstruktur von **49**. Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ellipsoide und Wasserstoffatome, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.742(2), C1–N4 1.351(2), C1–B1 1.611(2), B1–C2 1.642(2), B2–N1 1.399(2), B2–C3 1.619(2), C3–N3 1.291(2), C3–N2 1.407(2), C1–B1–C2 117.2(1), C1–B1–B2 112.0(1), C2–B1–B2 114.4(1), B1–B2–N1 118.3(1), B1–B2–C3 126.2(1), N1–B2–C3 115.3(1), N1–B2–C3–N3 169.2(1).

Die Struktur im Festkörper weist eine B–B-Bindungslänge von 1.742(2) Å auf und liegt im erwarteten Bereich für Diborane. Die C–N-Bindung des intakten Carbens liegt mit 1.351(2) Å zwischen der C3–N3-Doppel- (1.291(2) Å) und der C3–N2-Einfachbindung (1.407(2) Å). Auffällig ist die mit 1.399(2) Å verkürzte B2–N1-Einfachbindung. Auf Grund der π -Donation des Stickstoffatoms in das freie p-Orbital des Boratoms wird die Bindung gestärkt und erhält einen partiellen Doppelbindungscharakter.

Das Auftreten der blauen Farbe der Lösung während der Reaktion gibt Hinweise auf die Bildung des Diborens als initiiierenden Schritt. Während die arylsubstituierten Aminodiborene **42–47** durch den –I-Effekt des Arylrestes stabilisiert werden, führt der +I-Effekt des Alkylrestes zu einer Erhöhung der Elektronendichte am Stickstoffatom und somit in der B₂-Einheit. Diese Elektronendonation führt zu einer verstärkten Polarisierung der π -Elektronenwolke auf die BH-Seite und es kommt zur N–C-Aktivierung durch den borylborylenähnlichen Übergangszustand. Grund für diese Annahme liefern die von *Braunschweig*, *Ghadwal* und *Kelling* berichteten Ergebnisse zu Insertionsreaktionen von nicht ausreichend stabilisierten Borylenintermediaten.^[127, 251-254]

Analog zur in *Kapitel II.2.4* gezeigten doppelten Hydroborierung von Diborinen sollten Versuche zur doppelten Hydroaminierung mit einem 1,2-Dihydro-1,2-diaminodiboran(6) als

finales Produkt unternommen werden. Die Umsetzung von **D** mit zwei Äquivalenten *p*-Methoxy- bzw. *p*-Diethylaminoanilin (Schema 40) lieferte nach sofortiger Bildung des Diborens ($\delta(^{11}\text{B}) = \text{ca. } 35, \text{ ca. } 20 \text{ ppm}$) und zwölf Stunden Rühren bei Raumtemperatur ein weiteres Signal im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta(^{11}\text{B}) = -34 \text{ ppm}$. Nach sieben Tagen Heizen auf $33 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde für beide Ansätze eine farblose Lösung erhalten. ^{11}B -, ^1H - und $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten ein breites Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = 40 \text{ ppm}$ und ein Triplett bei $\delta(^{11}\text{B}) = -34 \text{ ppm}$ ($^1J_{\text{BH}} = 60 \text{ Hz}$), sowie ein durch Borentkopplung intensiviertes Singulett bei $\delta(^1\text{H}) = 1.21$ bzw. 1.16 ppm im Protonenspektrum. Nach Waschen der farblosen Feststoffe mit Hexan konnten die Diborane(5) **50** und **51** in 72 bzw 80% Ausbeute isoliert werden. Die Integration des borentkoppelten Protonenspektrums ergab eine 1:2-Verteilung von Carbenligand zu eingesetztem Amin.



Schema 40: Darstellung von **50** und **51** durch doppelte Hydroaminierung an **D**.

Die verbliebenen Carbenkohlenstoffatome erfahren im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine Tieffeldverschiebung auf über $\delta(^{13}\text{C}) = 200 \text{ ppm}$. Die doppelte Aminosubstitution wirkt sich zudem erheblich auf die chemische Verschiebung der stickstoffgebundenen Wasserstoffatome aus. Diese sind im Vergleich zu den vorher beschriebenden Aminodiborenen tieffeldverschoben und werden im ^1H -NMR-Spektrum bei ca. $\delta(^1\text{H}) = 5 \text{ ppm}$ detektiert.

Röntgendiffraktometrische Messungen von, jeweils durch Eindampfen gesättigter Hexanlösungen erhaltenen, Einkristallen bestätigten die unsymmetrischen 1,1-Dihydro-2,2-diaminodiborane(5) **50** und **51** (Abbildung 98).

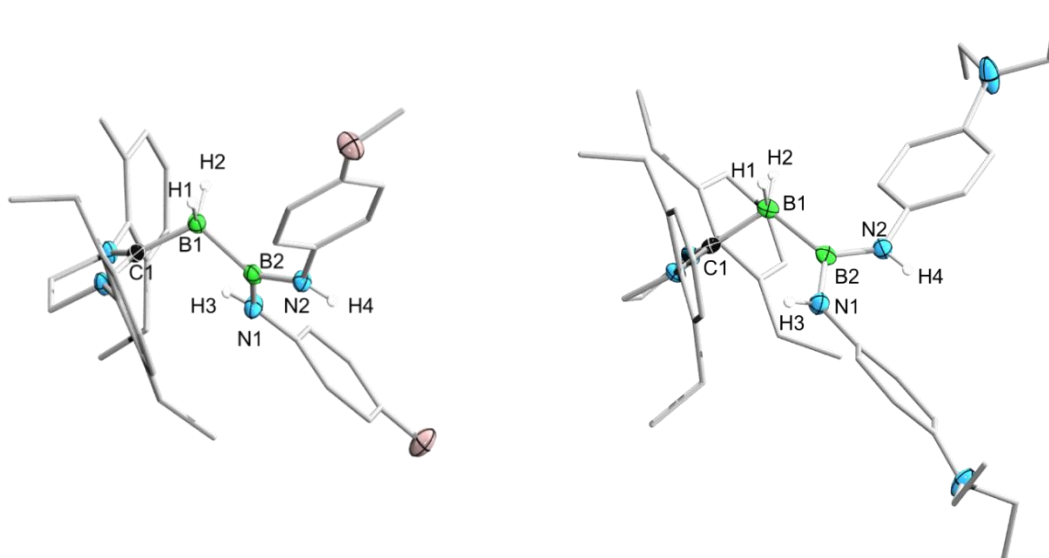


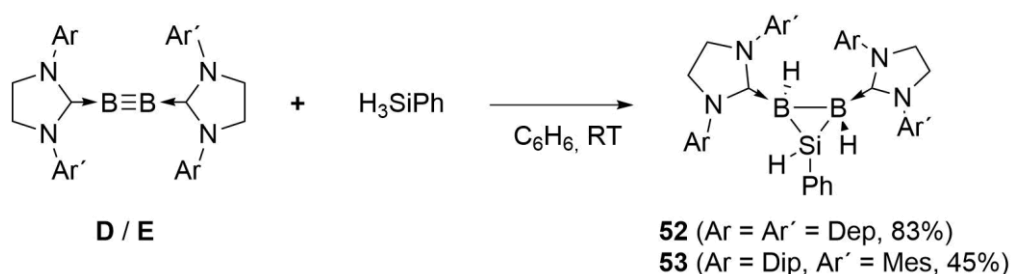
Abbildung 98: Festkörperstrukturen von **50** (links) und **51** (rechts). Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ellipsoide und Wasserstoffatome, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **50**: B1–B2: 1.729(2), C1–B1 1.593(2), B2–N1 1.447(2), B2–N2 1.430(2), B1–B2–N1 115.6(1), B1–B2–N2 126.5(1), N1–B2–N2 117.2(1); **51**: B1–B2 1.726(3), C1–B1 1.589(3), B2–N1 1.431(3), B2–N2 1.445(2), B1–B2–N1 128.0(2), B1–B2–N2 117.1(2), N1–B2–N2 114.6(1).

Mit B–B-Abständen von 1.729(2) (**50**) und 1.726(3) Å (**51**) liegen diese im erwarteten Bereich für Diborane. Die B–C_{Carben}-Bindungslängen von 1.539(2) (**50**) bzw 1.589(3) Å (**51**) deuten auf geringe π -Rückbindung des BH₂-Fragments auf die Liganden hin. Die Winkelsummen um die B2-Atome (**50**: 359.3°, **51**: 359.7°) zeigen die planare Umgebung und weisen, wie auch die verkürzten B–N-Einfachbindungen (B2–N1/N2), auf die π -Donation der Stickstoffatome in das freie Orbital des B2-Atoms hin, was im Einklang mit den entschirmten NMR-Signalen der NH-Protonen steht. Dieser Aspekt erklärt somit die bisher nicht beobachtete Abspaltung eines Carbenliganden und die Ausbildung eines 1,1-Dihydro-2,2-diaminodiborans(5). Vergleichbare Befunde für die Bildung von unsymmetrischen, einfach basenstabilisierten Diboranen konnten durch *Braunschweig et al.* anhand der anorganischen *Wagner-Meerwein*-Umlagerung gezeigt werden.^[127, 255] Trotz der hohen Selektivität und der langen Reaktionszeit konnte der Reaktionsverlauf und das abgespaltene Fragment weder durch NMR-spektroskopische noch massenspektrometrische Untersuchungen zweifelsfrei aufgeklärt werden.

2.8 Reaktivität gegenüber Silanen

Organosiliciumverbindungen zeigen durch ihre hohe Stabilität, gute Verfügbarkeit und Varianz an Einsatz- und Funktionalisierungsmöglichkeiten einen breiten Anwendungsbereich und liegen schon lange im Fokus der Wissenschaft.^[256-258] Eine Möglichkeit der Ausbildung der Kohlenstoff-Silicium-Bindung stellt die atomökonomische Hydrosilylierung dar, wobei in den meisten Fällen und der großtechnischen Synthese Übergangsmetallkatalysatoren eingesetzt werden.^[165, 259] Eine übergangsmetallkatalysatorfreie 1,2-Addition der Si–H-Bindung gelingt meist nur an aktivierten C–C-Mehrfachbindungssystemen oder durch den Einsatz von katalytischen Mengen an Lewisäuren.^[260-261] Eine weitere Möglichkeit, welche jedoch nur im Labormaßstab Einzug hält, ist die Reaktion von ungesättigten Kohlenstoffverbindungen und höchst reaktiven niedervalenten Silylenderivaten.^[262] So gelang bisweilen die Synthese von B–Si-Einfach- und Doppelbindungen. Die Darstellung der zentralen Atombindung beschränkt sich hierbei jedoch meist auf Eliminierungsreaktionen oder in der Koordinationssphäre von Metallen.^[263-272] Durch den Einsatz von *N*-heterocyclischen Silylenen konnten die Arbeitsgruppen *Denk* und *Braunschweig* diverse Siliciumborverbindungen darstellen.^[137, 273-275]

Zum Aufbau von kovalenten B–Si-Bindungen anhand Hydrosilylierung an Diborinen wurde Phenylsilan gewählt. Die Umsetzung eines Äquivalents des primären Silans mit **D** und **E** in Benzol lieferte eine Farbveränderung von rot über rosa (innerhalb von zwei Stunden) nach gelb (weitere drei Stunden). ^{11}B –($\delta(^{11}\text{B}) = -29, -33$ ppm (**52**) bzw. $\delta(^{11}\text{B}) = -28, -32$ ppm (**53**)) und $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ –NMR-spektroskopische Untersuchungen ($\delta(^1\text{H}) = -0.15(\text{m}), -0.37(\text{m})$ ppm (**52**) bzw. $\delta(^1\text{H}) = 0.34(\text{m}), -0.10(\text{m})$ ppm (**53**)) der Reaktionsmischung zeigten eine doppelte Si–H-Aktivierung in beiden Fällen (*Schema 41*).



Schema 41: Darstellung von **52** und **53** durch doppelte Hydrosilylierung an **D** und **E**.

Nach Isolierung der farblosen Feststoffe in 83 (**52**) und 45% (**53**) Ausbeute belegte die 1:1-Verteilung der erhaltenen Integrale die Bildung der dreigliedrigen Silyldiborane(6) **52** und **53**.

53. Das Protonenspektrum beider Verbindungen zeigt einen unsymmetrischen Signalsatz für die Carbenliganden. Dies resultiert aus der R- bzw. S-Konfiguration der chiralen Boratome. Die Signale der Carben-Kohlenstoffatome konnten in beiden Fällen nicht detektiert werden. Für **52** kann dem siliciumgebundenen Wasserstoffatom im ^1H -NMR Spektrum ein Signal bei einer Verschiebung von $\delta(^1\text{H}) = 3.37$ ppm zugeordnet werden. Das verbrückende Siliciumatom zeigt eine Resonanz im ^{29}Si -NMR-Spektrum bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -28.5$ ppm. Auf Grund der Ähnlichkeit der Verbindungen zeigt **53** entsprechende Signale bei $\delta(^1\text{H}) = 3.35$ ppm und $\delta(^{29}\text{Si}) = -29.1$ ppm. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **52** und **53** konnten durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden (*Abbildung 99*).

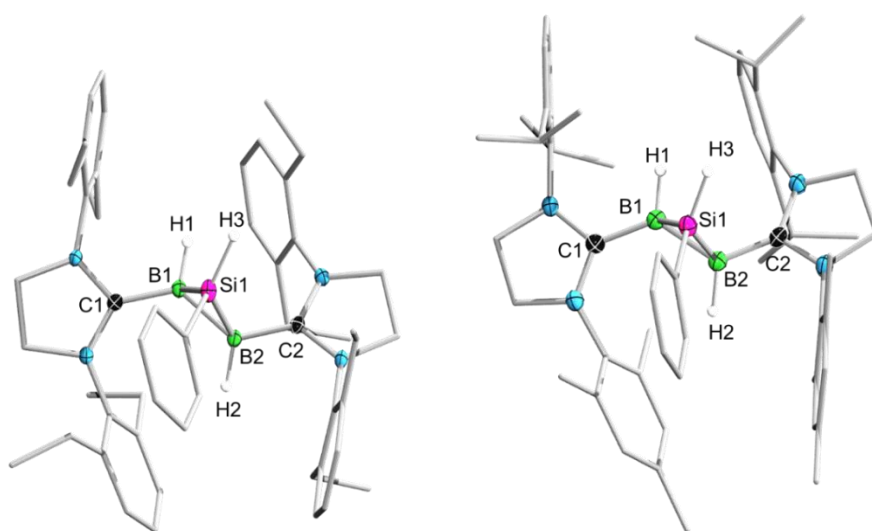


Abbildung 99: Festkörperstrukturen von **52** (links) und **53** (rechts). Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ellipsoide und Wasserstoffatome, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: **52**: B1–B2 1.732(3), C1–B1 1.537(3), B2–C2 1.527(3), B1–Si1 2.007(3), B2–Si1 2.008(3), Si1–B1–B2 64.5(1), B1–B2–Si1 64.4(1), B1–Si1–B2 51.1(1), C1–B1–B2–C2 166.8(1); **53**: B1–B2 1.730(3), C1–B1 1.548(3), B2–C2 1.534(3), B1–Si1 2.016(2), B2–Si1 2.010(2), Si1–B1–B2 64.4(1), B1–B2–Si1 64.7(1), B1–Si1–B2 50.9(1), C1–B1–B2–C2 165.1(1).

Die B–B-Bindungslängen (**52**: 1.732(2) \AA , **53**: 1.730(3) \AA) liegen im erwarteten Bereich für Diborane. Die Bor-Carben-Abstände zeigen einen geringen Anteil an π -Rückbindung, welcher gegenüber dem bisher gezeigten cyclischen Phosphinodiboran **37** stärker ausgeprägt ist. Grund hierfür ist die vergleichbare Elektronegativität von Silicium und Bor, wodurch es weder zur Elektronendonatation noch zur Elektronendichteerniedrigung kommt. Somit liegen auch die Bor-Silicium-Bindungslängen (2.007(3)–2.016(2) \AA) im erwarteten Einfachbindungsbereich.^[269, 275] Zum besseren Verständnis der Bindungssituation in **52** wurden

quantenchemische Rechnung von *Merlin Heß* auf B3LYP/6-311G(d)-Niveau angestellt (*Abbildung 100*).

Das HOMO–1 beschreibt ein π -symmetrisches Orbital, welches über die CBBC-Ebene delokalisiert ist und zeigt eine Knotenebene auf dem Siliciumatom. Das HOMO zeigt die π -symmetrischen B–Si-Bindungen mit geringen Anteilen auf den Bor–Carben-Bindungen. Auffällig hierbei ist der B–B-antibindende Charakter dieses Orbitals und die Knotenebene auf der B–B-Bindung. Das LUMO hingegen weist keine Beteiligung der Boratome auf und beschreibt größtenteils das π -System des SiPh-Substituenten.

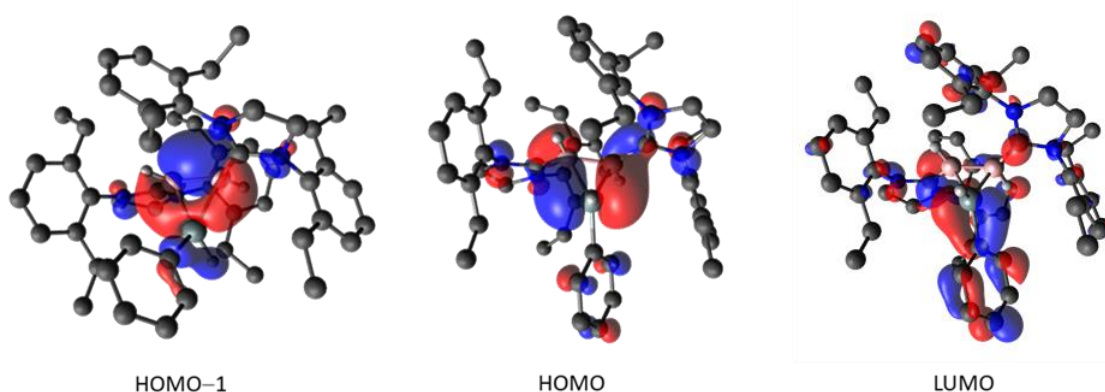
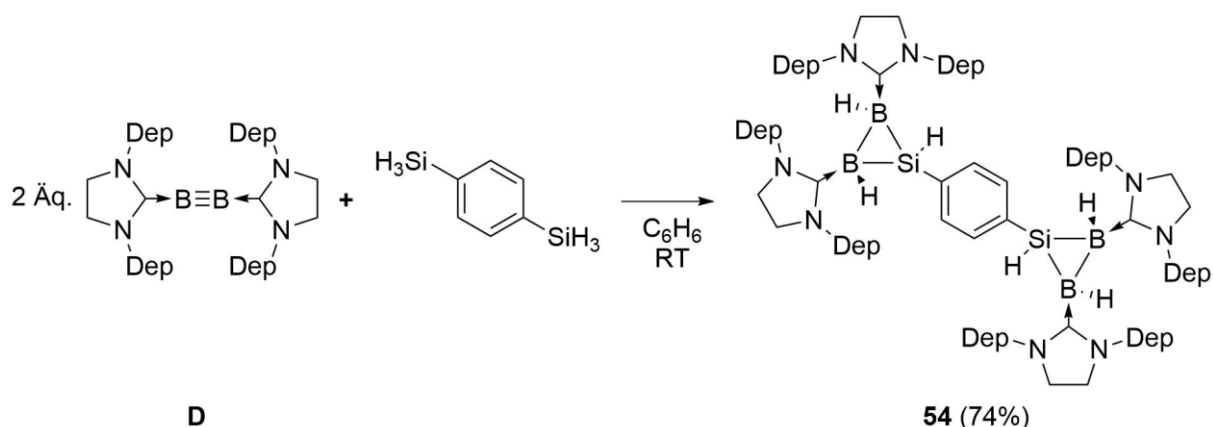


Abbildung 100: HOMO–1 und Grenzorbitale von **52** (B3LYP/6-311G(d)).

Die in *Kapitel II.2.7* gezeigte Darstellung des Bisdiborens **48** gab Anlass zum Versuch der Synthese eines Bissilyl-verbrückten Bisdiborans durch Hydrosilylierung. Die Umsetzung von zwei Äquivalenten **D** mit einem Äquivalent 1,4-Disilylbenzol in Benzol ergab einen orangen kristallinen Feststoff aus der Reaktionslösung mit ^{11}B -NMR-Signalen bei $\delta(^{11}\text{B}) = -29$ und -33 ppm (*Schema 42*). Nach Waschen mit Benzol konnte das Bisdiboran **54** in 74% Ausbeute isoliert werden.



Schema 42: Darstellung von **54** durch doppelte Hydrosilylierung von zwei Äquivalenten **D**.

Die Verbindung zeigt zwei Signale für die vier borgebundenen Wasserstoffatome bei $\delta(^1\text{H}) = -0.16$ und -0.40 ppm, sowie ein Signal für die SiH-Atome bei $\delta(^1\text{H}) = 3.38$ ppm im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum. Durch $2\text{D-}^{29}\text{Si}, ^1\text{H-HMQC-NMR}$ -Messung konnte den Siliciumatomen eine Resonanz bei einer Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -25.9$ ppm zugeordnet werden. Der Vergleich mit den monomeren Spezies **52** und **53** zeigt keine Auffälligkeiten in den NMR-Spektren. Die aus der Reaktionslösung erhaltenen Einkristalle waren zur Röntgenstrukturanalyse geeignet (*Abbildung 101*).

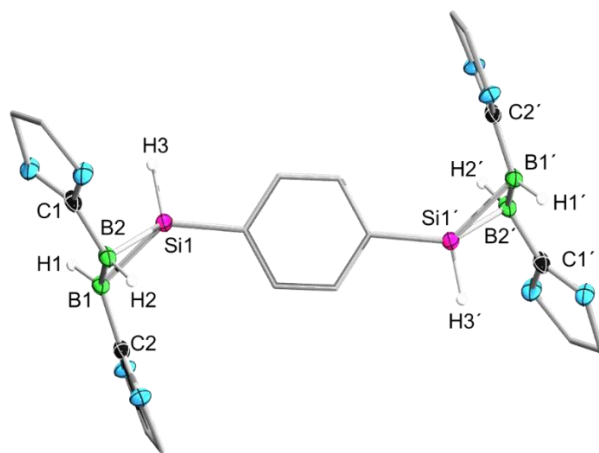


Abbildung 101: Festkörperstruktur von **54**. Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ellipsoide und Wasserstoffatome, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, sowie die 2,6-Diethylphenylgruppen der NHCs wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.737(4), C1–B1 1.537(3), B2–C2 1.533(3), B1–Si1 2.005(2), B2–Si1 2.031(3), Si1–B1–B2 65.3(1), B1–B2–Si1 63.7(1), B1–Si1–B2 51.0(1), C1–B1–B2–C2 162.9(1).

Wie auch die NMR-Spektren sind die Bindungsparameter der Festkörperstruktur von **54** vergleichbar mit den Monomeren **52** und **53**. Auffällig ist die parallele Anordnung der

B₂Si-Ebenen in **54**, welche dem verbrückenden Phenylring gegenüber um 66° verdreht vorliegen.

Entgegen den farblosen monomeren Spezies weist **54** eine orange Farbe in Festkörper und Lösung auf. Das in Benzol aufgenommene UV/Vis-Spektrum zeigt eine verbreiterte Absorption mit einem Maximum bei $\lambda = 352$ nm, sowie einer kleineren Absorptionsbande bei $\lambda = 470$ nm (Abbildung 102).

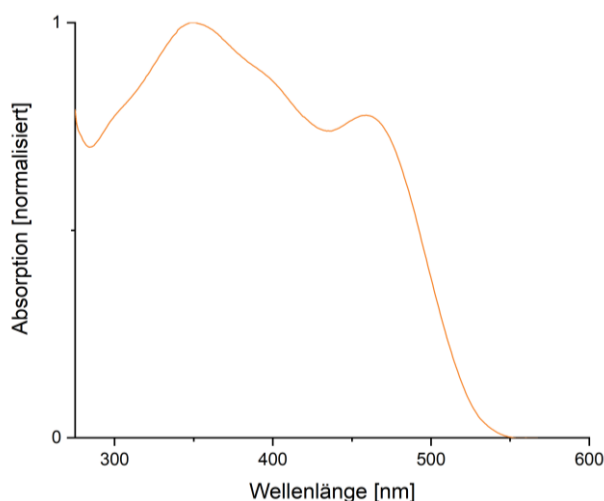
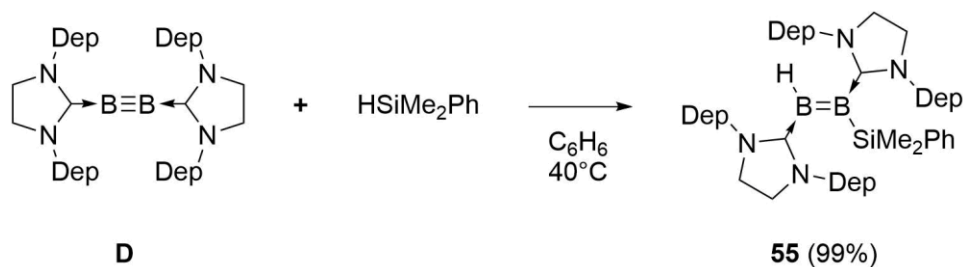


Abbildung 102: UV/Vis-Spektrum von **54**, aufgenommen in C₆H₆.

Da die Hydrosilylierung mit einem primären Silan die doppelte Si–H-Aktivierung ergeben hat, sollte die Reaktivität von **D** gegenüber tertiären Silanen getestet werden. Während die Umsetzung der Diborine **D** und **E** mit Triethylsilan zu keiner Reaktion bei Raumtemperatur, jedoch zur Bildung eines nicht trennbaren Produktgemisches unter Temperaturerhöhung führte, konnte bei der Umsetzung von **D** mit Dimethylphenylsilan nach 18 Stunden bei Raumtemperatur eine Farbveränderung von rot nach violett festgestellt werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten jedoch nur geringen Umsatz. Sieben Tage Heizen der Reaktionsmischung auf 40 °C führte zur selektiven, quantitativen Bildung des Silyldiborens **55**, welches nach Entfernen des Lösungsmittels in 99% Ausbeute als roter Feststoff isoliert werden konnte. (Schema 43).



Schema 43: Darstellung von **55** durch einfache Hydrosilylierung an **D**.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum von **55** können zwei Signale bei einer Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = 35.3$ und 21.0 ppm detektiert werden. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zwei Singulets bei 3.17 und 3.08 ppm für die Rückgratprotonen und überlagernde Multipletts ($\delta(^1\text{H}) = 2.78\text{--}2.45$ ppm) für die Ethylgruppen, sowie ein Singulett bei $\delta(^1\text{H}) = -0.11$ ppm. Durch die Messung eines borentkoppelten Protonenspektrum kommt es zur Intensivierung eines verbreitertern Signals bei 4.48 ppm, welches dem borgebundenen Wasserstoffatom zugeordnet werden kann. Die Carbenkohlenstoffatome können als verbreiterte Resonanzen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei einer Verschiebung von $\delta(^{13}\text{C}) = 194.1$ und 191.6 ppm gefunden werden. Für das Siliciumatom wird im ^{29}Si -NMR-Spektrum ein Signal bei einer Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -18.9$ ppm detektiert.

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung von **55** erhalten werden (*Abbildung 103*). Die B–B-Bindungslänge liegt mit 1.609(2) Å im erwarteten Bereich einer B–B-Doppelbindung. Die Bor-Carben-Abstände von 1.574(2) (C1–B2) bzw. 1.544(2) Å (B2–C2) zeigen verschieden hohe π -Anteile der jeweiligen Bindung. Ersichtlich wird dies anhand der Ausrichtung der NCN-Ebenen der Liganden zur B=B-Bindung. Der Ligand der kürzeren B2–C2-Bindung ist der B–B-Doppelbindung gegenüber um ca. 27° verkippt, während diese Auslenkung des zweiten NHCs ca. 54° beträgt. Somit liegt bei B2–C2 besserer Orbitalüberlapp der B=B- π -Elektronen mit dem freien Orbital des Carbens vor, wodurch verstärkte π -Rückbindung ausgebildet werden kann und die Bindung gestärkt wird. Die B2–Si1-Bindung entspricht mit 2.008(2) Å einer leicht verkürzten Bor-Silicium-Einfachbindung.^[270]

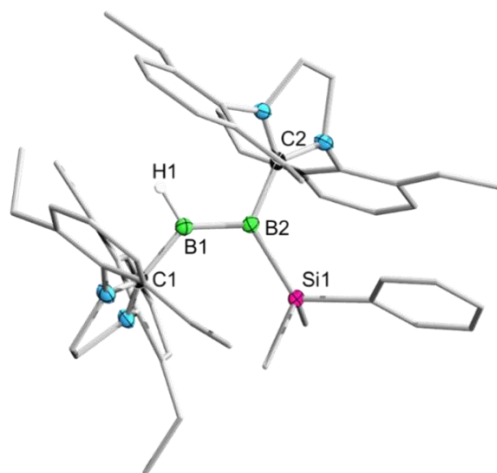


Abbildung 103: Festkörperstruktur von **55**. Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ellipsoide und Wasserstoffatome, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.609(2), C1–B1 1.574(2), B2–C2 1.544(2), B2–Si1 2.008(2), C1–B1–B2 131.6(1), B1–B2–Si1 122.8(1), B1–B2–C2 115.8(1), C2–B2–Si1 121.4(1), C1–B1–B2–C2 173.5(1), C1–B1–B2–N1 6.3(1).

Das Silyldiboren **55** zeigt im UV/Vis-Spektrum ein Absorptionsmaximum bei $\lambda = 570$ nm und eine zweite Absorptionsbande bei $\lambda = 420$ nm (*Abbildung 104*).

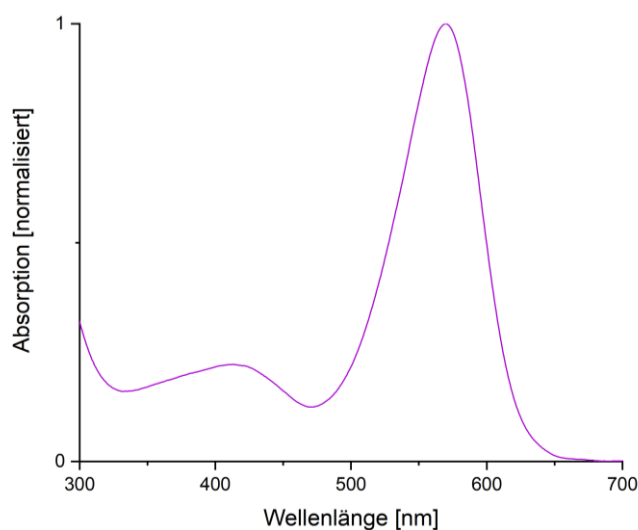
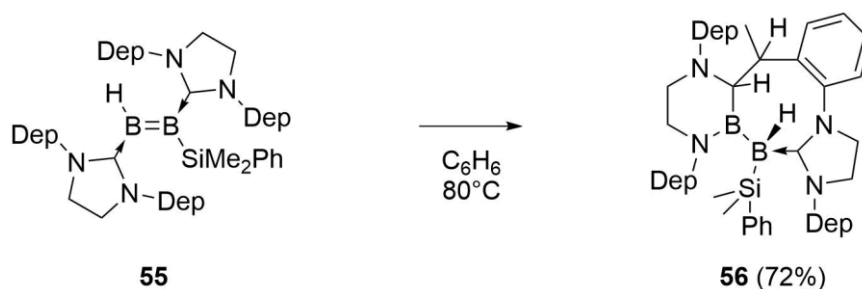


Abbildung 104: UV/Vis-Spektrum von **55**, aufgenommen C_6H_6 .

Der mechanistische Ablauf der 1,2-Addition von BH- und PH-Verbindungen an die B–B-Dreifachbindung wurde in *Kapitel II.2.4* und *II.2.6* beschrieben. Diese verlaufen im Falle der Hydroborierung anhand der Elektronendonatation des Diborins in das freie p_z -Orbital des Hydroborans, wodurch es zum Bruch der B–H- σ -Bindung kommt. Im Falle der Hydroaminierung bzw. -phosphanierung erfolgt eine Donatation vom Stickstoff- bzw. Phosphoratom in das π^* -Orbital der Dreifachbindung. Somit erfolgen diese Reaktionen auf

Grund freier bzw. besetzter Orbitale des Gruppe 13- bzw. Gruppe 15-Zentralatoms der Hydroverbindung. Da Silicium weder ein freies p-Orbital noch ein freies Elektronenpaar besitzt, wäre ein dritter, noch nicht geklärter Mechanismus denkbar. Anhand der Stellung des Siliciums in der dritten Periode des PSE besteht jedoch die Möglichkeit der Ausbildung von Koordinationszahlen größer vier.^[276-280] Somit kann von, mit der Hydroborierung vergleichbaren, Übergangszuständen und mechanistischen Verlauf der Hydrosilylierung ausgegangen werden.

Das Heizen der Reaktionsmischung aus Dimethylphenylsilan und **D** über 40 °C lieferte ein weiteres Signal im vierfachkoordinierten Bereich des ¹¹B-NMR-Spektrums. Durch Heizen von **55** für drei Tage in Benzol auf 80 °C (*Schema 44*) konnte dieses Signal selektiv erhalten werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels, Waschen mit Hexamethylsiloxan und Umkristallisation aus Hexan konnte das Umlagerungsprodukt **56** als farbloser kristalliner Feststoff in 72% Ausbeute isoliert werden.



Schema 44: Darstellung von **56** durch thermische Umlagerung von **55**.

Für die Verbindung werden im ¹¹B-NMR-Spektrum zwei Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 56$ und -34 ppm detektiert. Das ¹H{¹¹B}-NMR-Spektrum zeigt entsprechend der Asymmetrie des Systems zwei Signale für die SiCH₃-Protonen bei $\delta(^1\text{H}) = -0.08$ und -0.29 ppm, sowie diverse, teilweise überlagernde Multipletts für die Ethylgruppen und die CH₂-Rückgratome ($\delta(^1\text{H}) = 3.55$ – 2.10 ppm). Das NC(H)B-Proton kann als Dublett (³J_{HH} = 9.24 Hz) bei $\delta(^1\text{H}) = 3.97$ ppm und das CHCH₃-Atom als Multiplett bei ca $\delta(^1\text{H}) = 3.74$ ppm detektiert werden. Die entsprechenden Kohlenstoffatome werden im Kohlenstoffspektrum bei $\delta(^{13}\text{C}) = 63.7$ bzw. 41.2 ppm gefunden. Dem borgebundenen Wasserstoffatom kann eine Resonanz bei einer Verschiebung von $\delta(^1\text{H}) = 0.87$ ppm zugeordnet werden. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum kann dem Carbenkohlenstoffatom eine durch 2D-¹³C,¹H-HMBC-Experimente detektierte verbreiterte Resonanz bei $\delta(^{13}\text{C}) = 203.3$ ppm zugeordnet werden. Die CH₂-Rückgratome werden als vier Signale zwischen $\delta(^{13}\text{C}) = 56.3$ und 51.2 ppm detektiert.

Die erhaltenen Daten der Röntgenstrukturanalyse sind in *Abbildung 105* gezeigt. Der B–B-Abstand mit 1.740(3) Å spiegelt das erwartete Diboran wider. Mit einer Bindungslänge von 1.421(2) Å repräsentiert die N1–B1-Bindung einen gewissen Doppelbindungscharakter, auf Grund der π -Donation des Stickstoffatoms in das freie Orbital des Boratoms. Des Weiteren zeigt sich der Diborancharakter anhand der B2–C2_{Carben}-Bindung. Auf Grund des Fehlens von π -Elektronen auf der BB-Einheit zeigt diese mit 1.596(2) Å kaum π -Anteil und ist somit durch σ -Bindungsanteile dominiert. Zudem ist die B2–Si1-Bindung mit 2.047(2) Å verglichen mit **55** leicht aufgeweitet, was wiederum aus nicht-vorhandener π -Elektronendichte auf dem Boratom resultiert.

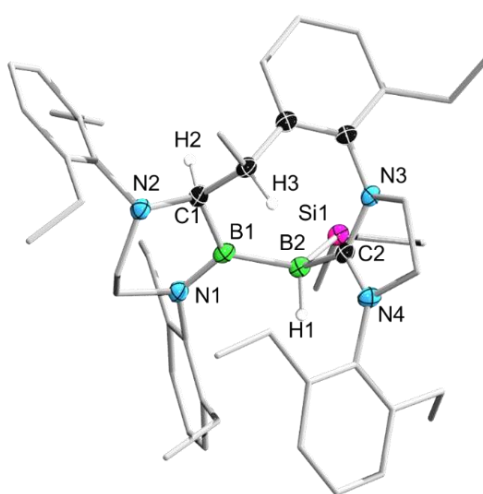
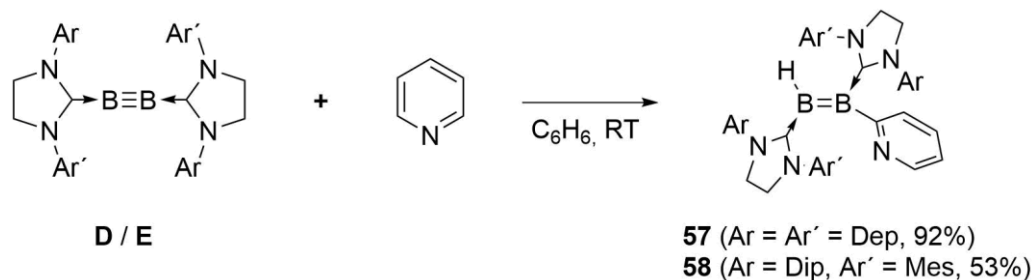


Abbildung 105: Festkörperstruktur von **56**. Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ellipsoide und Wasserstoffatome, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, sowie der Phenylsubstituent an Si1 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: B1–B2 1.740(3), B1–C1 1.629(2), N1–B1 1.421(2), N2–C1 1.473(2), B2–C2 1.596(3), B2–Si1 2.047(2), N1–B1–B2 119.8(1), N1–B1–C1 113.8(1), C1–B1–B2 126.4(1), N1–B2–C2 116.2(1), B1–B2–Si1 119.2(1), Si1–B2–C2 112.4(1).

2.9 Reaktivität gegenüber Heteroaromaten

Anhand des Austausches einer Methineinheit durch ein Heteroatom der Gruppe 15 oder 16 in fünf- bzw. sechsgliedrigen, nur Kohlenwasserstoff beinhaltende, Aromaten ergeben sich heteroaromatische Systeme wie beispielsweise Pyridin, Pyrrol, Thiophen und Furan. Diese Verbindungen besitzen im Vergleich zu ihren Kohlenstoffanaloga polarisierte elektronische Grundzustände und finden Einsatz in photo- und optisch aktiven Materialien, sowie in der medizinischen und pharmazeutischen Chemie.^[281-282] Die intensive Forschung an dieser Verbindungsklasse führte zu einer Vielzahl an Möglichkeiten, um die vergleichsweise reaktionsträgen CH-Gruppen zu funktionalisieren. So können regioselektive katalysatorunterstützte oder katalysatorfreie Funktionalisierungen an diesen cyclischen Systemen erzielt werden.^[283-286] Eine der am intensivsten erforschten Funktionalisierungen an Aromaten und den beschriebenen Heteroaromaten stellt die Borylierung dar, deren Produkte Einsatz in der *Suzuki-Miyaura*-Kupplung finden.^[62, 283] Für die Borchemie stellen Heteroaromaten, auf Grund der freien Elektronenpaare der Heteroatome, eine Möglichkeit zur Quaternisierung der Boratome dar. So gelang die Separation von Diboran(6) aus einem Gemisch mit Ethan durch den Einsatz von Pyridin,^[1] sowie die Darstellung eines B₂Cl₄-bis-Pyridin-Adduktes.^[2] Des Weiteren können reaktive sp²-sp³-Diborane(5), Borylradikale und Boreniumkationen dargestellt werden.^[287-288] Neben diesen B-B-Einfachbindungssystemen wurden von *Braunschweig et al.* symmetrische thiophenyl- und furanylsubstituierte NHC-stabilisierte Diborene durch reduktive Kupplung zweier Monoboranaddukte dargestellt.^[94] Die Reaktionen ausgewählter Verbindungen mit lewisbasischen bzw -sauen Eigenschaften mit Diborinen verlaufen über die Adduktbildung zwischen Heteroatom und der B≡B-Bindung ab, weshalb es nahe lag, die Reaktivität gegenüber aromatischen Lewisbasen zu testen.

Während bei der Umsetzung von **D** und **E** mit Thiophen, Pyrrol und Furan weder bei Temperaturerhöhung noch unter photolytischen Bedingungen eine Reaktion beobachtet werden konnte, oder es zur Zersetzung kam, konnte nach Zugabe von Pyridin zu einer Lösung der Diborine in Benzol eine sofortige Farbveränderung von rot nach blau bzw. grün festgestellt werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten die Bildung der Pyridyldiborene **57** und **58** (*Schema 45*).



Schema 45: Darstellung von **57** und **58** durch Umsetzung von **D** und **E** mit Pyridin.

Die nahezu quantitative Umsetzung zu **57** zeigte ^{11}B -NMR-Signale bei einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = 34.2$ und 25.1 ppm. Nach einmaligem Waschen mit Hexan konnte das Produkt **57** in 92% Ausbeute isoliert werden. Im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum kann das borgebundene Wasserstoffatom bei einer Verschiebung von 3.35 ppm detektiert werden. Die aromatischen Protonen des Pyridylliganden werden als vier Multipletts bei $\delta(^1\text{H}) = 8.13, 6.60, 6.31$ und 6.30 ppm detektiert. Auf Grund der Asymmetrie der Verbindung werden zwei Signalsätze für die Carbenliganden detektiert. Die Carbenkohlenstoffatome zeigen Resonanzen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei einer Verschiebung von $\delta(^{13}\text{C}) = 188.7$ bzw. 187.4 ppm und das borgebundene, aromatische, quartäre Kohlenstoffatom wird bei $\delta(^{13}\text{C}) = 180.3$ ppm detektiert. Anhand von $^{15}\text{N}, ^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Experimenten konnten dem Pyridylstickstoffatom ein Signal bei $\delta(^{15}\text{N}) = -52.8$ ppm zugeordnet werden. Die Isolierung von **58** durch Kristallisation aus Hexan lieferte blauen kristallinen Feststoff in 53% Ausbeute mit ^{11}B -NMR-Signalen bei $\delta(^{11}\text{B}) = 34.9$ und 24.9 ppm. Das BH-Atom wird im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum als verbreitertes Singulett bei $\delta(^1\text{H}) = 3.55$ ppm detektiert. Den Methinprotonen der *Isopropyl*gruppen der Liganden, sowie deren CH_2 -Rückgratprotonen konnten teilweise überlagerte Multipletts bei $\delta(^1\text{H}) = 3.47$ bis 3.07 ppm zugeordnet werden. Des Weiteren werden zwei Signalsätze für die aromatischen CH- und alkyischen CH_3 -Gruppen der Liganden detektiert. Analog zu **57** werden vier Multipletts ($\delta(^1\text{H}) = 8.18, 7.25, 6.68$ und 6.61 ppm) für die Pyridylprotonen im aromatischen Bereich des Protonenspektrums detektiert. Die Asymmetrie führt wiederum zur Detektion zweier Carbenkohlenstoffsignale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta(^{13}\text{C}) = 190.3$ bzw. 188.5 ppm. Das borgebundene Kohlenstoffatom des Pyridylsubstituenten konnte anhand von $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Untersuchungen bei einer Verschiebung von $\delta(^{13}\text{C}) = 181.3$ ppm identifiziert werden, während das Stickstoffatom nicht detektiert werden konnte.

In beiden Fällen konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden (*Abbildung 106*). Die B–B-Abstände im

Festkörper mit 1.591(5) (**57**) bzw. 1.600(2) Å (**58**) liegen im erwarteten Bereich für NHC-stabilisierte Diborene. Die Bor-Carben-Bindungen betragen in **57** 1.546(5) (C1–B1), sowie 1.563(5) Å (B2–C2) und weisen nur eine geringe Differenz von ca. 2 pm auf. In **58** zeigen deren Pendants mit 1.547(2) bzw. 1.560(2) Å eine vergleichbarere Differenz. Ersichtlich wird dies bei Betrachtung der Auslenkung der NCN-Ebenen gegenüber der Diboreneinheit. Während die BH-gebundene NCN-Ebene in **57** ca. 37° verdreht ist, beträgt dieser Wert für den B_{pyr}-gebundenen Liganden ca. 42°. Somit besitzt die B1–C1-Bindung nur geringfügig höheren π -Anteil und wird somit leicht gestärkt. In **58** ergibt sich nur eine Differenz von ca. 2° (29° NC1N / 27° NC2N), wodurch nahezu identische π -Rückbindung vermutet werden kann.

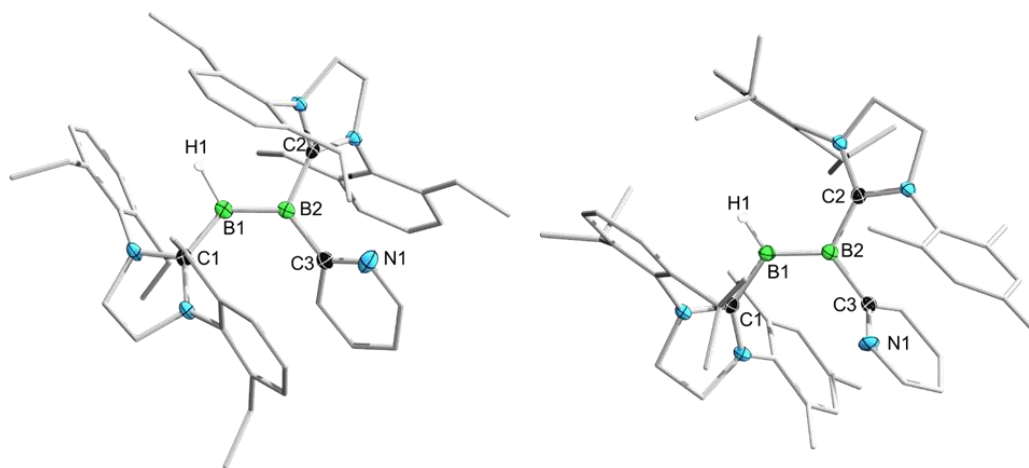


Abbildung 106: Festkörperstrukturen von **57** (links) und **58** (rechts). Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ellipsoide und Wasserstoffatome, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: **57**: B1–B2 1.591(5), C1–B1 1.546(5), B2–C2 1.563(5), B2–C3 1.589(5), C3–N1 1.380(4), C1–B1–B2 130.8(2), B1–B2–C3 130.1(2), B1–B2–C2 115.4(2), C2–B2–C3 113.8(2), C1–B1–B2–C2 174.0(1), C1–B1–B2–C3 3.8(1), B1–B2–C3–N1 138.7(1). **58**: B1–B2 1.600(2), C1–B1 1.547(2), B2–C2 1.560(2), B2–C3 1.593(3), C1–B1–B2 126.3(1), B1–B2–C3 127.7(1), B1–B2–C2 118.7(2), C2–B2–C3 113.2(2), C1–B1–B2–C2 176.9(1), C1–B1–B2–C3 5.2(1).

Die B2–C3-Bindung in **57** liegt mit 1.589(5) Å im erwarteten Bereich einer B-sp²-C-sp²-Einfachbindung und der C3–N1-Abstand spiegelt mit 1.380(4) Å die erwartete Doppelbindung wider. Auf Grund der Verdrehung des Pyridylsubstituenten um ca. 41° kann kaum Wechselwirkung des C₅N- π -Systems mit dem π -System der CBBC-Einheit stattfinden, weshalb die beiden Fragmente als elektronisch separierte Systeme angesehen werden. Eine analoge Diskussion für **58** kann auf Grund einer Fehlordnung des Pyridylsubstituenten nicht durchgeführt werden.

Die von *Dr. Felipe Fantuzzi* auf B3LYP-D3(BJ)/6-311++G**-Niveau erhaltenen Grenzorbitale von **57** (*Abbildung 107*) geben im HOMO die Delokalisierung dieses Orbitals über die CBBC-Einheit wieder. Das LUMO besitzt durch die Knotenebene auf der B–B-Bindung antibindenden Charakter und weist eine Aufweitung über die B–C-Bindung auf die C–N-Bindung des Pyridylsubstituenten auf.

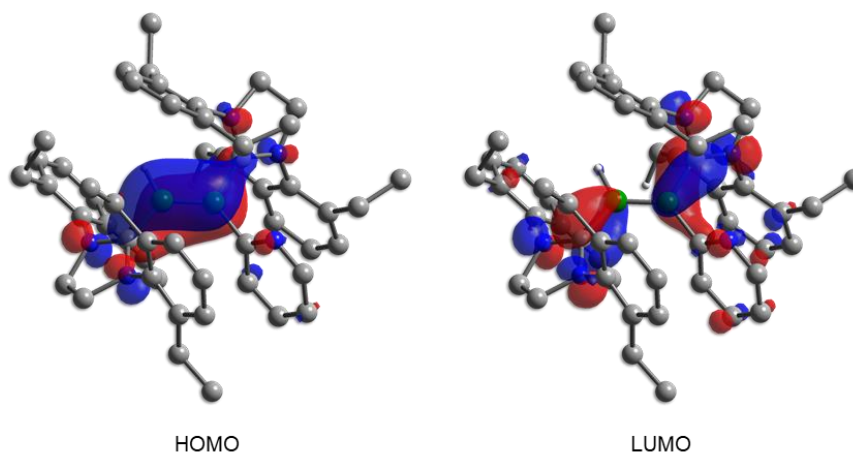


Abbildung 107: Grenzorbitale von **57** (B3LYP-D3(BJ)/6-311++G**).

Die in Hexan aufgenommenen UV/Vis-Spektren von **57** ($\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$: 2.45 eV) und **58** sind in *Abbildung 108* dargestellt. Die in Lösung blaue Verbindung **57** zeigt ein Absorptionsmaximum bei $\lambda = 605$ nm. Zudem sind eine Schulter bei ca. $\lambda = 700$ nm, sowie weitere Absorptionsbanden bei $\lambda = 390$ und 430 nm zu erkennen. Das Absorptionsmaximum des in Lösung grünen Diborens **58** besitzt ein Absorptionsmaximum bei $\lambda = 330$ nm. Die zweite intensive Absorptionsbande bei $\lambda = 605$ nm ist vergleichbar mit dem Maximum von **57**, was vermutlich aus der hohen Ähnlichkeit der Verbindungen resultiert. Wie **57** weist auch **58** zwei weitere Absorptionsbanden auf, welche bei ca. $\lambda = 360$ und 410 nm auftreten.

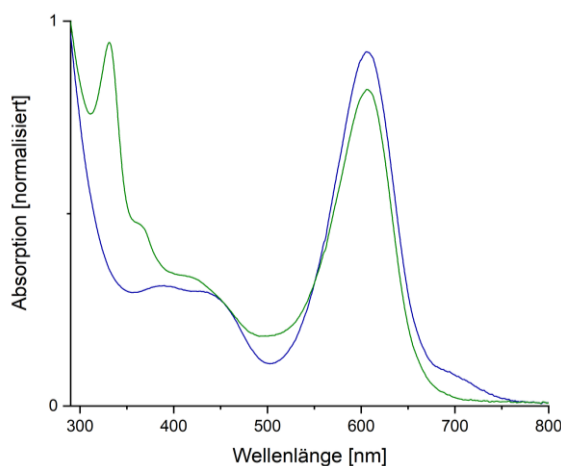
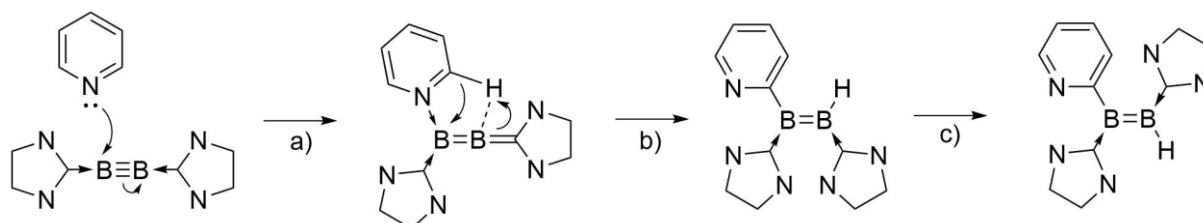


Abbildung 108: UV/Vis-Spektrum von **57** (blau) und **58** (grün), aufgenommen in Hexan.

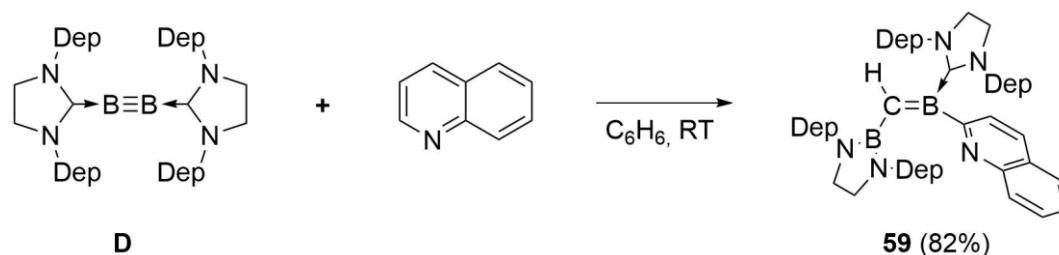
Für die Bildung von **57** und **58** (Schema 46) wird als initiierender Schritt die Adduktbildung mit Generierung eines boraborylenartigen Übergangszustandes angenommen (a). Anschließend kommt es, ausgehend von einem fünfgliedrigen Übergangszustand, zur CH-Aktivierung sowie zum Angriff des Kohlenstoffatoms (b). Das daraus entstandene *cis*-Diboren isomerisiert im finalen Schritt zum thermodynamisch stabileren *trans*-Isomer (c).



Schema 46: Postulierter Mechanismus der Bildung von **57** und **58**. Die 2,6-Diethylphenylgruppen der Carbenliganden wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Nachdem sich die Umsetzung von **D** mit Pyridin als hochselektiv erwies, sollten weitere *N*-Heteroaromaten getestet werden. Jedoch lieferten Ansätze mit Lutidinderivaten, 2,6-Dihalogenpyridinen, amino- und nitrosubstituierten Pyridinderivaten sowie aromatischen Systemen mit zwei oder mehr Stickstoffatomen nur Zersetzungsprodukte bzw. keine Reaktion.

Eine weitere Möglichkeit zur Derivatisierung stellt die Erweiterung des π -Elektronensystems des Heteroaromaten dar. Nach Lösen von **D** in Benzol und Zugabe eines Äquivalents Chinolin fand ein sofortiger Farbumschlag von rot nach blau statt. Nach Weiterreaktion über Nacht verfärbte sich die Lösung von blau nach gelb und nach Waschen mit Hexan konnte das Diazaborol-substituierte Methylenboran **59** als farbloser Feststoff in 82% Ausbeute isoliert werden (Schema 47). Die Verbindung zeigt eine verbreiterte Resonanz im ^{11}B -NMR-Spektrum bei ca. $\delta(^{11}\text{B}) = 30$ ppm und das Stickstoffatom des Chinolylsubstituenten konnte anhand von $^{15}\text{N}, ^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Experimenten bei einer Verschiebung von $\delta(^{15}\text{N}) = -60.4$ ppm identifiziert werden.



Schema 47: Darstellung von **59** durch Reaktion von **D** mit Chinolin.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zwei separierte Signalsätze für den noch intakten Carbenliganden und das Diazaborol. Die Rückgratprotonen beider Cyclen können als Singulett bei $\delta(^1\text{H}) = 3.44$ (BNCH_2) und 3.11 (CNCH_2) ppm detektiert werden. Während den CH_2 -Ethylgruppen drei teilweise überlagerte Multipletts im Bereich von $\delta(^1\text{H}) = 2.84$ – 2.35 ppm zugeordnet werden, ergeben sich für die CH_3 -Gruppen zwei Triplets bei $\delta(^1\text{H}) = 1.21$ ($J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz) und 1.03 ppm ($J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz), wobei das höher verschobene Signal den Ethylgruppen des SIDep-Liganden entspricht. Die aromatischen Protonen des Chinolylsubstituenten können bei Verschiebungen von $\delta(^1\text{H}) = 7.91$ (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz), 7.47 (m, 1H), 7.23 (m, 1H), 7.14 (m, 1H) und 6.30 ppm (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz) detektiert werden. Dem charakteristischen $\text{B}=\text{CH}$ -Proton kann ein Singulett bei einer Verschiebung von $\delta(^1\text{H}) = 3.79$ ppm zugeordnet werden. Dieses Proton korreliert im $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -HSQC-NMR-Spektrum mit einer Resonanz bei $\delta(^{13}\text{C}) = 104.3$ ppm des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums. Das Carbenkohlenstoffatom kann bei $\delta(^{13}\text{C}) = 189.3$ ppm detektiert werden und dem borgebundenen quartären Kohlenstoffatom des Chinolylsubstituenten wird eine Resonanz bei einer Verschiebung von $\delta(^{13}\text{C}) = 175.6$ ppm zugeordnet.

Durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **59** erhalten werden (*Abbildung 109*). Die N1-B1 - und die N2-B1 -Bindungen zeigen mit $1.445(2)$ bzw. $1.445(2)$ Å leicht verkürzte Einfachbindungen. Mit einer Bindungslänge von $1.452(2)$ Å spiegelt der C1-B2 -Abstand eine B-C -Doppelbindung wider. Während die B2-C2 -Bindung mit $1.604(2)$ Å einen leicht aufgeweiteten sp^2 -Bor-Carben-Abstand aufweist, repräsentiert der B1-C1 -Abstand ($1.544(2)$ Å) eine erheblich verkürzte Bor-Kohlenstoff-Einfachbindung. Somit kann davon ausgegangen werden, dass eine Delokalisierung der π -Elektronen der B=C -Bindung über das BC=B -Fragment vorliegt. Bestärkt wird diese Vermutung durch die Ausrichtung der NBN -Ebene des Diazaborolliganden zur B-C -Doppelbindung, welche nur um ca. 6° voneinander abweichen. Zudem beträgt die Verkipfung des NHC -Liganden ca. 40° , wodurch nur vermindert π -Wechselwirkung mit der BCB -Einheit ausgebildet werden kann. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die B2-C2 -Bindung zum Großteil σ -Charakter besitzt.

Die Betrachtung der B2-C3 -Bindung ($1.583(2)$ Å) repräsentiert eine verkürzte Einfachbindung zwischen sp^2 -hybridisierten Bor- und Kohlenstoffatomen und ist vergleichbar mit dem Pyridyldiboren **57**. Analog zur vergleichbaren Bindungslänge liegt auch die Verdrehung des

heteroaromatischen Systems zur zentralen Doppelbindung bei ca. 40° , weshalb auch hier nur von geringer π -Wechselwirkung ausgegangen werden kann.

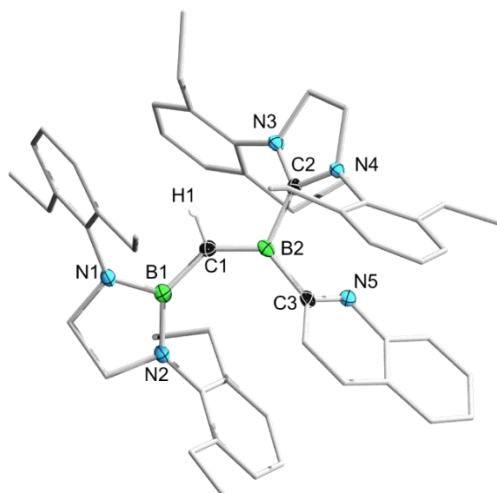


Abbildung 109: Festkörperstruktur von **59**. Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ellipsoide und Wasserstoffatome, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–B1 1.439(2), N2–B1 1.445(2), B1–C1 1.544(2), C1–B2 1.452(2), B2–C2 1.604(2), B2–C3 1.583(3), C3–N5 1.338(2), N1–B1–C1 121.2(1), N2–B1–C1 133.3(1), N1–B1–N2 105.5(1), B1–C1–B2 136.9(1), C1–B1–C3 130.9(1), C1–B2–C2 116.1(1), C2–B2–C3 113.0(1), B1–C1–B2–C2 176.2(1), B1–C1–B2–C3 6.4(1), C1–B2–C3–N5 134.7(1).

Die von *Dr. Felipe Fantuzzi* auf B3LYP-D3(BJ)/6-311++G**-Niveau erhaltenen Grenzorbitale (*Abbildung 110*, $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} = 3.54 \text{ eV}$) zeigen im HOMO eine ausschließliche Lokalisierung des Orbitals auf der B–C-Doppelbindung. Im Vergleich zu Diborenen findet kaum Delokalisierung auf das Carbenkohlenstoffatom statt. Das LUMO ist hauptsächlich über den Chinolylsubstituenten delokalisiert und zeigt nur geringe Anteile auf dem borgebundenen sp^2 -Kohlenstoffatomen.

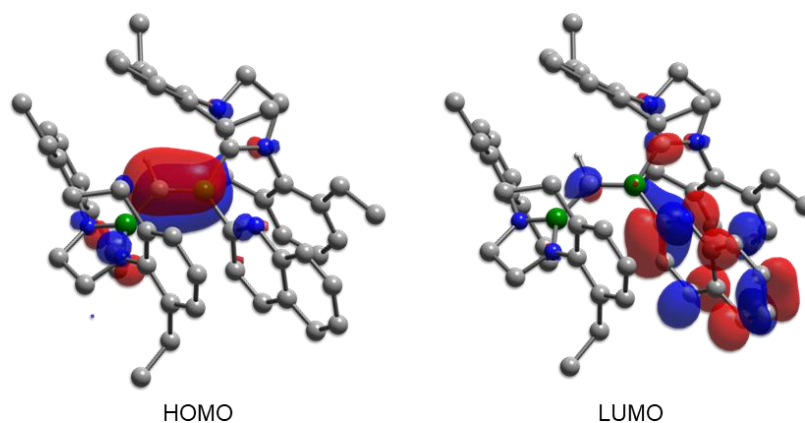
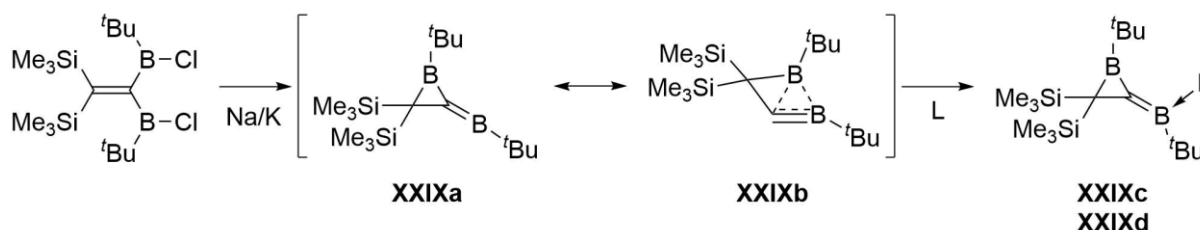


Abbildung 110: Grenzorbitale von **59** (B3LYP-D3(BJ)/6-311++G**).

Da die Reaktion über einen Farbumschlag von rot nach blau verläuft und sich anschließend unter Bildung von **59** entfärbt, wird das entsprechende Diboren als Zwischenstufe angenommen. Durch Ausfrieren der Reaktionslösung bei Zugabe der Reaktanden konnte im ^{11}B -NMR-Spektrum ein kurzzeitig auftretendes Signal bei einer Verschiebung von 25 ppm detektiert werden. Beim Vergleich mit dem Pyridyldiboren **57** bestätigt dieses NMR-Signal das postulierte Chinolinyldiboren. Rechnungen auf B3LYP-D3(BJ)/6-311++G**+SMD(Benzol)-Niveau liefern eine Energiedifferenz von $\Delta G = 69.2$ kcal/mol zugunsten des Methyleneborans. Auf Grund dieses hohen Energieunterschieds kann die schnelle Umlagerung der B–B- zur B–C-Doppelbindung erklärt werden. Zudem besitzt das Chinolinyldiboren einen HOMO-LUMO-Abstand von 2.40 eV, woraus der Farbumschlag von rot zu blau ersichtlich wird.

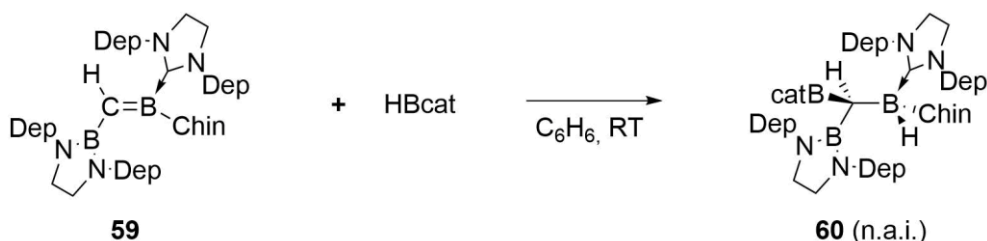
Verbindungen ähnlichen Strukturmotivs, im Bezug auf das zentrale Borylmethylenboranfragment, konnten von *Berndt et al.* 1983 durch Reduktion von Bisborylalkenen dargestellt und in den folgenden Jahren untersucht werden (*Schema 48*).^[289-290] Des Weiteren konnten einfache Alkylidenborane mit einer B–C-Doppelbindung durch die Arbeitsgruppen um *Nöth* und *Paetzold* vorgestellt werden.^[192, 291-292]



Schema 48: Darstellung von [XXIXa \leftrightarrow XXIXb], und Adduktbildung zu XXIXc (L = THF), XXIXd (L = 2,4,6-Trimethylpyridin).

Das cyclische Borylmethylenboran **XXIXa** zeichnet sich vor allem durch die sp-Hybridisierung des C=B-Atoms aus, welches eine hohe Lewis-Acidität aufweist. Aus diesem Grund wird die Geometrie dieses Moleküls bevorzugt als die nicht-klassische Struktur **XXIXb** beschrieben. Die Addition von Lewis-Basen wie THF oder 2,4,6-Trimethylpyridin ergeben mit **59** vergleichbare basenstabilisierte Alkyldenboran-Addukte **XXIXc/d**.

Anhand der Umsetzung von Alkinen, Alkenen, Diborinen und Diborenen mit HBcat konnte die katalysatorfreie Hydroborierung dieser E-E-Mehrfachbindungssystemen gezeigt werden,^[94, 161, 164, 293] wohingegen die Hydroborierung eines Alkyldenborans nicht bekannt ist. Nach Zugabe von einem Äquivalent HBcat zu einer Lösung von **59** in Benzol (*Schema 49*) konnte im ¹¹B-NMR-Spektrum ein zusätzliches Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = -15$ ppm detektiert werden. Waschen mit Hexan ergab das nicht analysenreine heteroleptische Triborylmethanderivat **60**.



Schema 49: Darstellung von **60** durch Umsetzung von **59** mit HBcat.

Die Verbindung zeigt ¹¹B-NMR-Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 34$ und -15.2 ppm, wobei die verbreiterte Resonanz bei $\delta(^{11}\text{B}) = 34$ ppm den Boratomen des Diazaborolyl- und Catecholborylsubstituenten zugeschrieben wird. Das Produkt konnte auch nach mehrmaliger Umkristallisation aus diversen Lösungsmitteln nicht analysenrein isoliert werden, weshalb eine Ausbeutenbestimmung, sowie eine vollständige NMR-spektroskopische Untersuchung nicht möglich waren. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen von Hexan in eine gesättigte Lösung von **60** in Benzol erhalten werden (*Abbildung 111*).

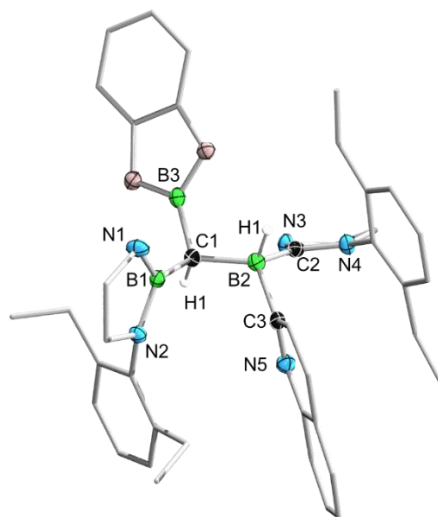


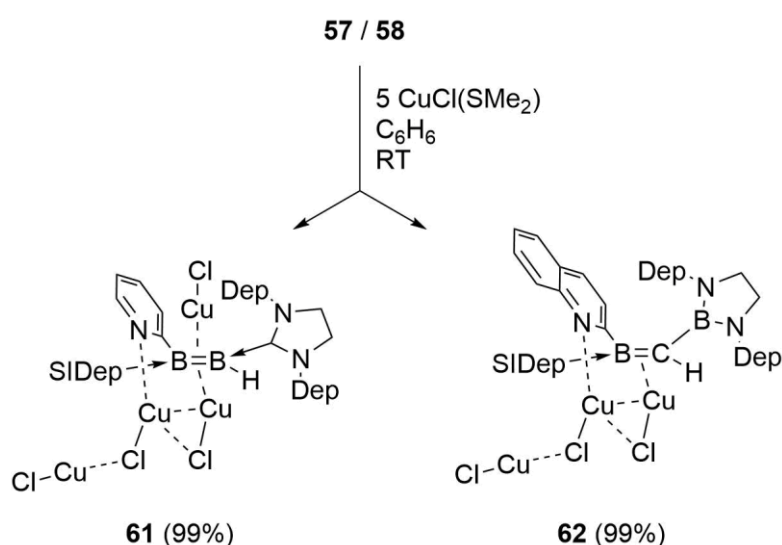
Abbildung 111: Festkörperstruktur von **60**. Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ellipsoide und Wasserstoffatome, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, sowie die 2,6-Diethylphenylgruppen an N1 und N3 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: N1–B1 1.434(2), N2–B1 1.436(2), B1–C1 1.581(2), C1–B2 1.671(2), C1–B3 1.544(2), B2–C2 1.694(2), B2–C3 1.632(2), C3–N5 1.336(2), N1–B1–C1 128.8(1), N2–B1–C1 124.3(1), N1–B1–N2 106.9(1), B1–C1–B2 113.0(1), B1–C1–B3 109.2(1), B3–C1–B2 110.4(1), C1–B2–C3 116.5(1), C1–B2–C2 115.4(1), C2–B2–C3 104.8(1), B1–C1–B2–C2 171.7(1), B1–C1–B2–C3 48.2(1).

Die Festkörperstruktur weist drei unterschiedliche B–C-Bindungslängen auf. Die Kürzeste ist hierbei die C1–B3-Bindung mit 1.544(2) Å, welche eine verkürzte Einfachbindung repräsentiert. Dies liegt zum einen an der sp^2 -Hybridisierung des Boratoms und der vergleichbar hohen Lewis-Acidität. Die um ca. 4 pm längere C1–B1-Bindung ergibt sich aus der identischen Hybridisierung des Boratoms, jedoch weist dieses Boratom auf Grund der Stickstoffsubstituenten geringere Lewis-acide Eigenschaften auf. Die mit 1.671(2) Å (C1–B2) längste B–C-Bindung liegt im erwarteten Bereich für Einfachbindungen. Grund hierfür ist die Absättigung durch den NHC-Liganden und die daraus resultierende sp^3 -Hybridisierung des B2-Atoms. Ähnliche, nicht-clusterartige Triborylalkanderivate konnten schon von *Siebert et al.* und *Marder et al.* dargestellt werden, jedoch waren hierzu Katalysatoren oder harsche Reaktionsbedingungen nötig. Des Weiteren gelingt auf diesem Weg einzig die Darstellung von homoleptisch substituierten Verbindungen.^[294-297]

Anhand von Untersuchungen auf dem Gebiet der Komplexbildung von Münzmetallen an das π -System von Diborinen und Diborenen konnten auffällig vielversprechende optische Eigenschaften solcher Verbindungen gezeigt werden.^[93, 122, 298] Des Weiteren zeigen auch vergleichsweise einfache Cu(I)-Pyridin-Komplexe hohes Potential im Bereich der Lumineszenz und Phosphoreszenz.^[299] Das Pyridyldiboren **57** stellt den ersten Vertreter seiner Art dar,

welcher die Möglichkeit bietet eine Lewis-Säure wie Cu(I) über eine Diboreneinheit und eine Stickstoffbase zu binden.

Die Umsetzung von **57** mit fünf Äquivalenten CuCl·SMe₂ resultiert in einem sofortigen Farbumschlag von blau nach gelb und führt zur Bildung des Komplexes **61** (Schema 50). Die analoge Reaktionsführung ausgehend von **59** liefert das Produkt **62**. Die Koordinationsverbindungen **61** und **62** konnten als gelbe Feststoffe in beiden Fällen in 99% Ausbeute isoliert werden. Der π -Komplex **61** zeigt ¹¹B-NMR-Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 17$ (NCB) und 0.4 ppm (BH). Die Resonanzen von **62** werden bei $\delta(^{11}\text{B}) = 33$ (NBN) und 25 ppm (B=C) detektiert.



Schema 50: Darstellung von **61** und **62** durch Umsetzung von **57** und **59** mit CuCl.

Beide Verbindungen zeigen ein erheblich verbreitertes Protonenspektrum bei Raumtemperatur. Während die Aufnahme von Protonenspektren bei tiefer Temperatur (0 bis -40 °C) für **62** zu keiner Veränderung führt, kommt es für **61** zur Verschärfung der Signale. Die Komplexbildung der CuCl-Moleküle an das π -System der B=B-Einheit und das Pyridylstickstoffatom von **57** resultiert bei **61** in einer Hochfeldverschiebung des BH-Atoms von $\delta(^1\text{H}) = 3.35$ auf 3.20 ppm im ¹H{¹¹B}-NMR-Spektrum. Diese Hochfeldverschiebung erfahren ebenfalls die NHC-Rückgratprotonen. Während diese in **57** als überlagerte Singulets bei $\delta(^1\text{H}) = 3.23$ ppm detektiert werden, sind sie in **61** in zwei separierte Singulets bei $\delta(^1\text{H}) = 3.08$ und 2.90 ppm aufgespalten. Die Carbenkohlenstoffe mit Verschiebungen von $\delta(^{13}\text{C}) = 203.7$ und 182.9 ppm im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zeigen analog zu den Rückgratprotonen Separierung. Das borgebundene quartäre Kohlenstoffatom des Pyridylsubstituenten wird bei $\delta(^{13}\text{C}) = 170.8$ ppm detektiert und das entsprechende Stickstoffatom konnte via ¹⁵N,¹H-HMBC-NMR-Messung

bei einer Verschiebung von $\delta(^{15}\text{N}) = -116.6$ ppm identifiziert werden. Das Stickstoffatom erfährt somit, gegenüber seinem Pendant in **57**, eine Verschiebung ins Hochfeld um ca. 65 ppm. Zwar lässt die Verbreiterung des Protonenspektrums von **62** keine eindeutige Zuordnung der Signale zu, jedoch können charakteristische Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum identifiziert werden. Das Carbenkohlenstoffatom kann bei einer Verschiebung von $\delta(^{13}\text{C}) = 203.3$ ppm und das borgebundene quartäre Kohlenstoffatom des Chinolylysubstituenten bei $\delta(^{13}\text{C}) = 173.5$ ppm detektiert werden. Auffällig ist die Verschiebung des B=C-Atoms, welches bei $\delta(^{13}\text{C}) = 72.4$ ppm gefunden wird und im Vergleich zu **59** um ca. 30 ppm hochfeldverschoben ist. Dies bestätigt die π -Wechselwirkung der B–C-Wechselwirkung mit dem Kupferatom.

Durch Eindampfen einer gesättigten Benzollösung konnten für beide Verbindungen jeweils Einkristalle erhalten werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (*Abbildung 112*).

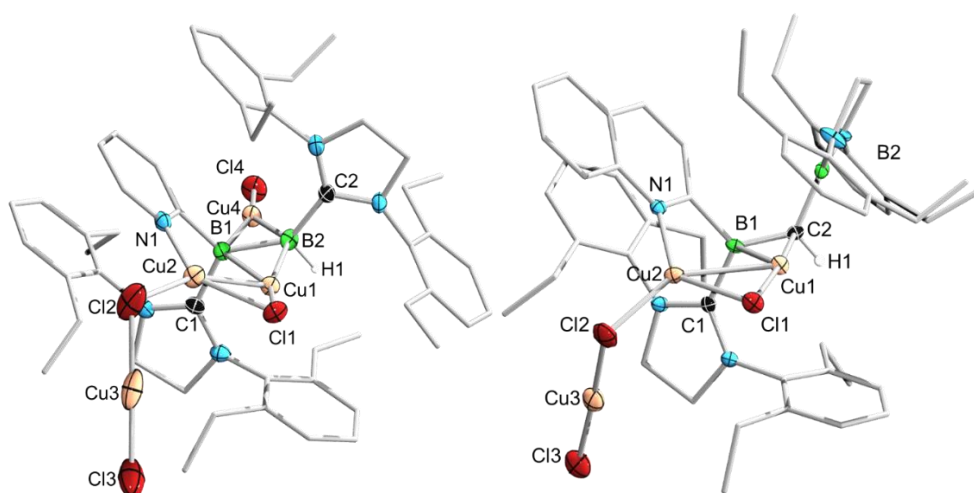


Abbildung 112: Festkörperstruktur von **61** (links) und **62** (rechts). Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ellipsoide und Wasserstoffatome, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: **61**: C1–B1 1.65(1), B1–B2 1.72(1), B2–C2 1.59(1), B1–Cu1 2.149(8), B2–Cu1 2.07(1), B1–Cu4 2.16(1), B2–Cu4 2.056(8), N1–Cu2 1.941(6), Cu1–Cu2 2.510(2); **62**: C1–B1 1.617(8), B1–C2 1.477(7), C2–B2 1.560(7), C2–Cu1 2.014(5), B1–Cu1 2.178(6), N1–Cu2 1.957(4), Cu1–Cu2 2.691(1).

Die Komplexierung der CuCl-Fragmente führt zur Entnahme von Elektronendichte aus den π -Orbitalen (HOMO) der B=B- bzw. B=C-Bindung, was eine Erniedrigung der Bindungsordnung nach sich zieht, woraus eine Bindungsaufweitung im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen **57** bzw. **59** resultiert. Die Cu1–Cu2-Abstände von 2.510(2) (**61**) und 2.691(1) Å (**62**) deuten eine Cu–Cu-Interaktion an.^[300] Am entscheidensten beim Vergleich von **61** und **62** ist die Anzahl der komplexierten CuCl-Moleküle. Die Koordination eines

zusätzlichen Cu(I)-Fragments bei **61** gegenüber **62** legt die höhere Elektronendichte der B=B- gegenüber der B=C-Bindung dar.

Für beide Verbindungen konnten weder im Festkörper, noch in Lösung lumineszente oder phosphoreszente Eigenschaften beobachtet werden.

2.10 Reaktivität gegenüber Carbenen

Nach Darstellung der ersten stabilen *N*-heterocyclischen Carbene durch *Arduengo et al.* 1991 begann die Variation dieser amphiphilen Verbindungen hinsichtlich sterischer und elektronischer Eigenschaften.^[23, 301-302] In den darauffolgenden Jahren wurden diese neuartigen Lewisbasen zur Stabilisierung hochreaktiver Spezies in vielen Bereichen der Chemie eingesetzt. Bezogen auf die niedervalente Chemie der Hauptgruppenelemente gelang die Synthese diverser vorher nicht zugänglicher Stoffklassen. So gelang beispielsweise die Isolierung von monomeren Be^0 -, C^0 -, $\text{Si}^{0/\text{II}}$ -, Ge^0 -, B^{I} -, Al^{I} -, P^{I} -, As^{I} -, sowie von $\text{B}_2^{0/\text{II}}$ - und Al_2^{I} -, $\text{Si}_2^{0/\text{II}}$ -Verbindungen.^[44, 47-50, 86, 90, 92-93, 108, 113-114, 226] Im Falle der Borchemie konnten zudem durch Carbenstabilisierung eine ganze Reihe an Borylanionen, Boreniumkationen sowie neutrale borzentrierte Radikale dargestellt werden.^[45-46, 272, 303-306] Für neutrale B_2 -Spezies der Oxidationszahl 0 bzw. 1 erfolgt die Stabilisierung der Diborine, des Diboracumulens und der Diborene mit einem identischen Paar an Lewisbasen. Der einzig bisher bekannte asymmetrische Vertreter dieser Verbindungsklasse ist das von *Kinjo et al.* dargestellte $\text{CAAC}^{\text{B}}\text{B}_2\text{Br}_2\text{IDip}$ welcher darauffolgend eine starke Polarisierung der $\text{B}=\text{B}$ -Bindung aufweist.^[115] Der Vorteil einer polarisierten $\text{B}-\text{B}$ -Einfachbindung konnte am Beispiel der übergangsmetallkatalysatorfreien Diborierung von $\text{C}-\text{C}$ -Mehrfachbindungen gezeigt werden.^[152, 307]

Bei den beschriebenen Verbindungen machte man sich die stabilisierenden Eigenschaften der Carbene zu Nutze, aber ein Einsatz als Reaktand wurde bisweilen nur für zwei Fälle von *Braunschweig et al.* beschrieben. Während die Reaktion des Dihydrodiborens **II** mit einem Äquivalent IMe^{Me} das Borylborylen **IVb** (*Kapitel II.1.2*) ergibt, wird bei der Umsetzung von **F** mit IMe^{Me} , je nach eingesetzten Äquivalenten, ein Boraborylen **XXXa** bzw. ein Bisaddukt **XXXc** erhalten. Durch Heizen von **XXXa** oder durch die Zugabe von katalytischen Mengen GaCl_3 wird ein cyclisches Borylborylen **XXXb** erhalten.^[132]

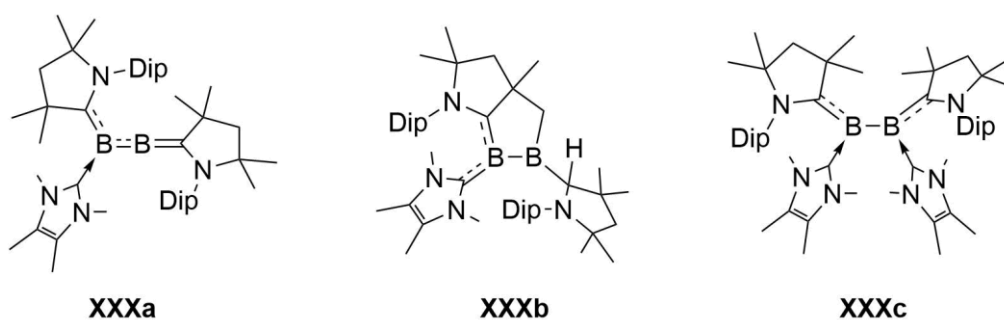
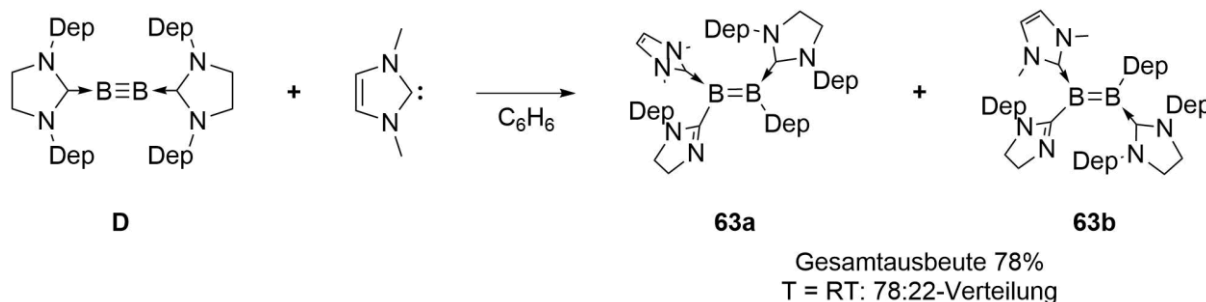


Abbildung 113: Produkte **XXXa-c** der Umsetzung von **F** mit IMe^{Me} .

Die Isolierung dieser Produkte gab Anlass zu Versuchen der Umsetzung von Diborinen mit Carbenen, um weiteres Wissen über die elektronischen Unterschiede zwischen dem CAAC^{Me}-Liganden und gesättigten NHCs zu sammeln. Ein sofortiger Farbumschlag von rot nach blau bei Lösen von **D** und einem Äquivalent IMe in Benzol (*Schema 51*) zeigte die Bildung einer neuen Verbindung. Nach wenigen Minuten änderte die Lösung ihre Farbe nach violett, welche über Nacht erhalten blieb. Eine ¹¹B-NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung zeigte kurz nach Zusammengabe neue Resonanzen bei $\delta(^{11}\text{B}) = 38, 28$ und 20 ppm, wobei das Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = 28$ ppm die größte Intensität aufwies. 30 Minuten später konnten die Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 38$ und 20 ppm kaum noch detektiert werden und nach zusätzlichen drei Stunden waren diese nicht mehr vorhanden. Nach weiterer Reaktion über Nacht zeigte sich neben dem Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = 28$ ppm eine weniger intensive Resonanz bei $\delta(^{11}\text{B}) = 38$ ppm. Nach Aufarbeitung konnte das Isomerengemisch der vierfach unsymmetrischen Diborene **63a/b** als roter Feststoff in 78% Ausbeute isoliert werden.



Schema 51: Darstellung von **63a/b** durch Umsetzung von **D** mit IMe.

Die C=NCH₂-Protonen beider Isomere können im ¹H-NMR-Spektrum als Triplett (³J = 9.90 Hz) bei $\delta(^1\text{H}) = 3.86$ (**63a**) bzw. 4.05 ppm (**63b**) detektiert werden. Diese liegen nach Isolierung bei Raumtemperatur in einer 78:22-Verteilung zugunsten des *cis*-Isomers vor. Zudem werden zwei Singulettspare gleicher Intensitätsverteilung für die NCH-Rückgratprotonen bei $\delta(^1\text{H}) = 5.60$ (**63a**) bzw. 5.33 ppm (**63b**) und für die NCH₃-Gruppen des ungesättigten Carbenliganden bei $\delta(^1\text{H}) = 3.02$ (**63a**) bzw. 2.59 ppm (**63b**) detektiert. Die Intensitäten dieser charakteristischen Signale können bei Temperaturerhöhung selektiv auf eine 21:79-Verteilung zugunsten des thermodynamisch stabileren *trans*-Isomers **63b** verschoben werden. Eine Kristallisation dieses Isomerengemisches aus Benzol lieferte, laut ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen in Lösung eine 5:95-Verteilung des Isomerengemisches, welches sich bei Raumtemperatur innerhalb von 24 Stunden wieder auf das 21:79-Verhältnis umlagerte. Auffällig ist zudem, dass das Rückgrat des intakten SIDep-Liganden bei **63b** als Singulett detektiert wird, während die entsprechenden Protonen

bei **63a** als Multiplett aufspalten. Im ^{11}B -NMR-Spektrum wird vor dem Heizvorgang neben dem Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = 28$ ppm ein zweites Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = 38$ ppm detektiert, welches schon während der Reaktion auftrat. Nach Heizen kam es zur Intensivierung der Resonanz bei $\delta(^{11}\text{B}) = 28$ ppm, während die Resonanz bei $\delta(^{11}\text{B}) = 38$ ppm nach zehn Minuten bei 60°C verschwunden war. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der 21:79-Verteilung zeigt zwei Signale der Iminkohlenstoffe bei $\delta(^{13}\text{C}) = 181.2$ (**63a**) und 178.7 ppm (**63b**), welche bei 2D- $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -HMBC-Messungen Kreuzsignale zu den Triplets bei $\delta(^1\text{H}) = 3.86$ bzw. 4.05 ppm aufweisen. Die IMe-Carbenkohlenstoffe können bei 168.5 (**63a**) und 171.5 (**63b**) ppm detektiert werden. Im Falle der SIDep-Carbenkohlenstoffatome konnte lediglich das Signal für **63b** bei $\delta(^{13}\text{C}) = 184.9$ ppm zweifelsfrei identifiziert werden.

Durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung des Isomerengemisches konnten Einkristalle von **63b** erhalten werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (*Abbildung 114*). Ein röntgendiffraktometrischer Nachweis des Z-Isomers **63a** war nicht möglich.

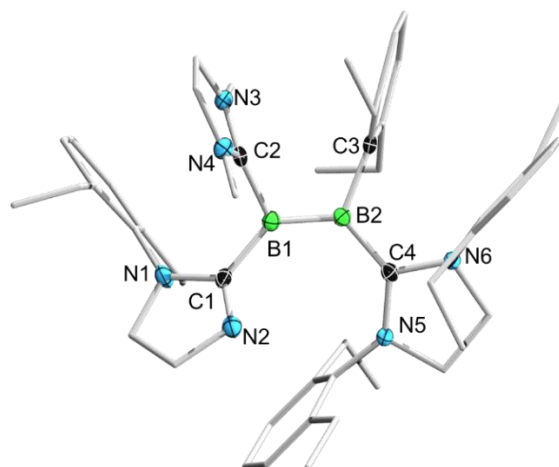


Abbildung 114: Festkörperstruktur von **63b**. Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ellipsoide, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: **63**: B1–B2 1.618(2), N1–C1 1.401(2), N2–C1 1.294(2), C1–B1 1.602(2), B1–C2 1.602(2), N3–C2 1.354(2), N4–C2 1.364(2), B2–C3 1.639(2), B2–C4 1.563(2), C4–N5 1.376(2), C4–N6 1.393(2), N2–C1–B1–B2 52.6(1), N3–C2–B1–B2 70.0(1), B1–B2–C4–N6 24.4(1).

Die Verbindung besitzt im Festkörper einen B–B-Abstand von $1.618(2)$ \AA und liegt somit im erwarteten Bereich einer Doppelbindung. Die Donor-Akzeptor-Unterschiede des ungesättigten und des gesättigten NHCs zeigen sich anhand der Bindungslänge des jeweiligen Carbenkohlenstoffatoms zu den Boratomen. Durch die geringere σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften von IMe ist die C2–B1-Bindungslänge mit $1.602(2)$ \AA seinem

B2–C4-Pendant (1.563(2) Å) gegenüber aufgeweitet. Der höhere π -Anteil der B2–C4-Bindung wird zudem aus der Verkippung der NCN-Ebenen der Liganden zur B=B-Bindung ersichtlich. So lässt die Verdrehung des SIDep-Liganden mit ca. 25° eine Überlappung der π -symmetrischen Orbitale zu, während für den IMe-Liganden bei ca. 70° dies kaum möglich ist. Bei Betrachtung der kovalenten C1–B1- (1.602(2) Å) und B2–C3-Bindungen (1.639(2) Å) fällt auf, dass beide sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome unterschiedliche Abstände zu den Boratomen besitzen. Zudem ist die kovalente C1–B1-Bindung identisch zur dativen B1–C2-Bindung. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die C1–B1-Bindung eine gewisse Interaktion mit der B=B-Bindung besitzt, was zur Bindungsstärkung führt.

Zum besseren Verständnis der Bindungssituation in **63b** wurden von *Merlin Heß* quantenchemische Rechnungen auf B3LYP/6-311G(d)-Niveau angestellt (*Abbildung 115*).

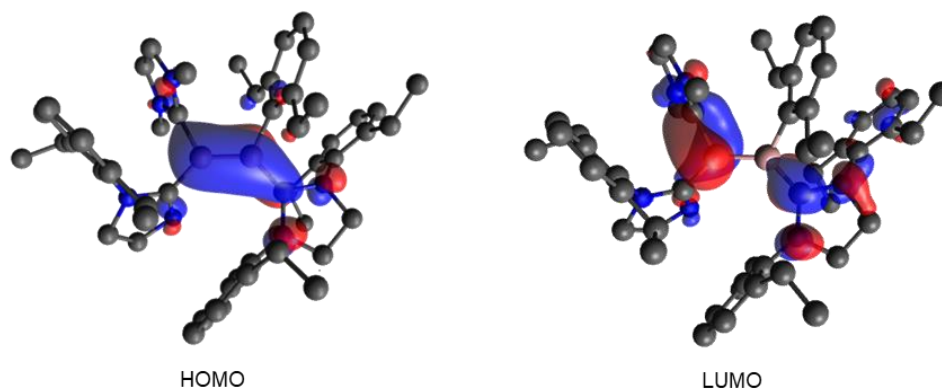


Abbildung 115: Grenzorbitale von **63b** (B3LYP/6-311G(d)).

Das HOMO zeigt eine Delokalisierung über die Carbenkohlenstoffe und die Boratome. Hierbei ist das bessere π -Akzeptorvermögen des gesättigten NHCs zu erkennen. Während das IMe-Carbenkohlenstoffatom nur geringfügig an diesem Orbital beteiligt ist, trägt dessen SIDep-Pendant erheblich hierzu bei. Das LUMO zeigt die erwartete Knotenebene auf der B–B-Bindung und beschreibt die π -Rückbindung. Die phasenungleichen Orbitalfragmente sind einmal über das IMe-Carbenkohlenstoffatom, das Boratom und zu einem geringen Anteil über das Iminkohlenstoffatom delokalisiert. Auf Seiten des SIDep-Liganden ist dieses Orbital hauptsächlich auf dem Carbenkohlenstoffatom lokalisiert.

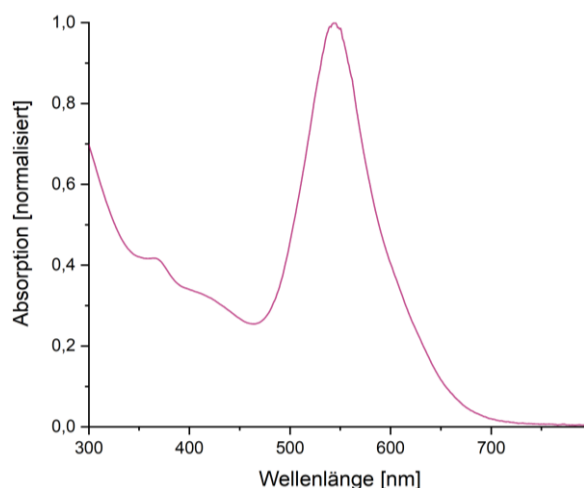
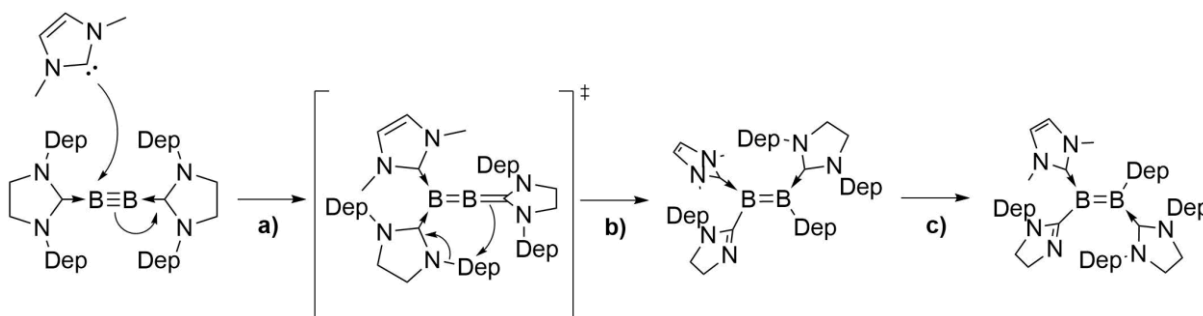


Abbildung 116: UV/Vis-Spektrum von **63b**, aufgenommen in Pentan.

Das Isomerengemisch **63a/b** (5:95-Verhältnis) weist ein Absorptionsmaximum von $\lambda = 549$ nm im UV/Vis-Spektrum auf, sowie weitere Absorptionsbanden im kürzerwelligen Bereich des Spektrums.

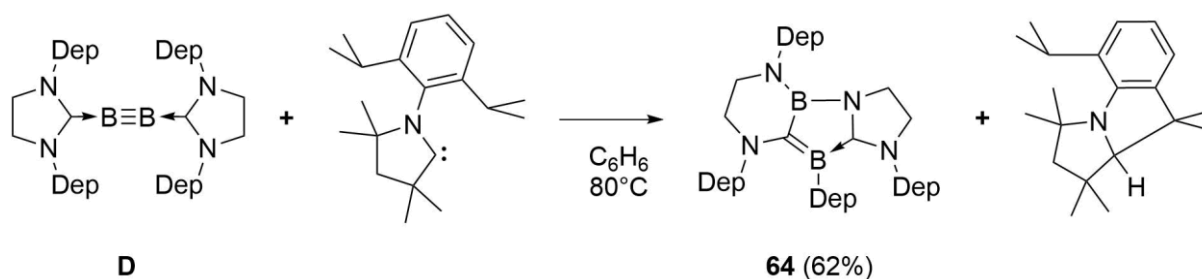


Schema 52: Postulierter Reaktionsmechanismus zur Bildung **63a/b**.

Als erster Schritt der Reaktion (Schema 52) wird die Adduktbildung und Verschiebung der Elektronendichte der Dreifachbindung angenommen (a). Der so entstehende Übergangszustand ist vergleichbar mit **XXXa**, was zudem die Folgereaktion erklärt. Während **XXXa** auf Grund der hohen π -Akzeptorfähigkeit des CAAC^{Me}-Liganden isolierbar ist, führt die geringere π -Akzeptanz des NHC-Liganden zur sofortigen N–C-Aktivierung an einem SIDep-Liganden (b). Das Produkt dieses Schrittes ist somit folglich das Z-Isomer **63a**, welches anschließend, bis zum Erreichen eines Equilibriums, zum E-Isomer **63b** umlagert (c). Das Vorliegen dieses Equilibriums resultiert aus dem geringen Energieunterschied der beiden Isomere. Quantenmechanische Rechnungen von *Andreas Stoy* auf B3LYP/6-311G(d,p)-Niveau ergaben eine Differenz von $\Delta G = 1.492$ kcal/mol, wobei das E-Isomer **63b** als das thermodynamisch stabilere Isomer erhalten wurde. Dieser geringe Energieunterschied zeigt, dass eine

Umwandlung der beiden Isomere bei Raumtemperatur möglich ist, wodurch die erhaltenen Befunde erklärt werden können.

Die Reaktion von **D** mit IMe führt zur Bildung von vierfach unsymmetrischen Diborenen. Das Isomerengemisch **63a/b** stellt die ersten Vertreter für Diborene dar, welche ihre Stabilisierung anhand eines ungesättigten und eines gesättigten NHCs erfahren. Wie durch **IVb**, **XXXa/c** und *Kinjo et al.*^[115] bewiesen, können niedervalente B₂-Fragmente durch Kombination aus CAACs und ungesättigten NHCs stabilisiert werden. So lag es nahe, die Möglichkeit anhand der Umsetzung von **D** mit CAAC^{Me} zu untersuchen. Da bei Raumtemperatur keine Reaktion beobachtet werden konnte, wurde das Reaktionsgemisch für vier Tage auf 80 °C erhitzt, wobei sich die Lösung von rot nach violett verfärbte (*Schema 53*). NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung zeigte die nahezu quantitative Bildung einer neuen Verbindung. Das erhaltene cyclische Alkyldenboran **64** zeigt ¹¹B-NMR-Signale bei $\delta(^{13}\text{C}) = 32$ und 16 ppm.



Schema 53: Darstellung von **64** durch Umsetzung von **D** mit CAAC^{Me}.

Die Isolierung des violetten Feststoffs in 62% Ausbeute ergab das tricyclische, intramolekular basenstabilisierte Alkyldenboran **64**. Der Ausbeuteverlust resultiert aus der hohen Löslichkeit des Produktes. Durch Sublimation der Waschlösung konnte das zweite Reaktionsprodukt als CH-aktiviertes CAAC^{Me} identifiziert werden. Eine derartige Reaktion ist für dieses Carben bei Temperaturerhöhung in der Literatur beschrieben.^[308] Das ¹H-NMR-Spektrum von **64** zeigt einen unsymmetrischen Signalsatz in welchem die NCH₂-Gruppen des sechsgliedrigen Heterocyclus als Multipletts bei ca. $\delta(^1\text{H}) = 3.57$ und 3.28 ppm detektiert werden. Für die entsprechenden Protonen des Fünfrings werden Triplets (³J = 8.70 Hz) bei $\delta(^1\text{H}) = 3.21$ und 2.61 ppm gefunden. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum kann das Carbenkohlenstoffatom einer Resonanz bei einer Verschiebung von $\delta(^{13}\text{C}) = 198.4$ ppm zugeordnet werden. Die borgebundenen Kohlenstoffatome werden als verbreiterte Signale bei $\delta(^{13}\text{C}) = 150.3$ (B=C) bzw. 142.7 ppm (B-C_{q(Dep)}) gefunden.

Durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnten Einkristalle erhalten werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (*Abbildung 117*). Die Daten der Festkörperstruktur bestätigen drei verschiedene B–C-Bindungssituationen. Die kürzeste B–C-Bindung ist die kovalente Doppelbindung zwischen B2 und C1 mit $1.490(3)\text{ \AA}$. Die dative B2–C2-Bindung weist eine Bindungslänge von $1.578(3)\text{ \AA}$ auf, wobei diese auf eine geschwächte π -Rückbindung hinweist. Die rein kovalente B2–C3-Bindung ist mit $1.598(3)\text{ \AA}$ die längste der beschriebenen Bindungen. Die N2–B1-Bindung spiegelt mit $1.391(3)\text{ \AA}$ eine leicht aufgeweitete Doppelbindung wider und besitzt verglichen mit B1–N3 ($1.451(3)\text{ \AA}$) stärkeren π -Charakter. Dies resultiert aus der weiteren Umgebung des N3-Atoms. Neben Bor als Bindungspartner mit freiem p-Orbital doniert das Stickstoffatom zusätzlich in das p-Orbital des Carbenkohlenstoffatoms C2 (N3–C2: $1.380(3)\text{ \AA}$), wodurch eine Konkurrenzsituation um die π -Elektronen des Stickstoffatoms geschaffen wird, was zur Aufweitung beider N–Elementbindungen führt. So zeigt sich durch die C2–N4-Bindung ($1.346(3)\text{ \AA}$) die stärkere π -Wechselwirkung im Vergleich zu N3–C2.

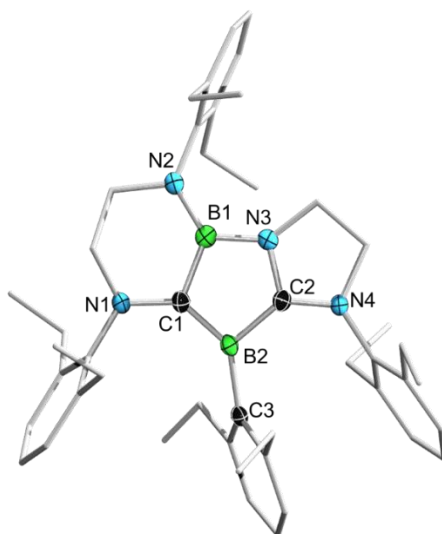


Abbildung 117: Festkörperstruktur von **64**. Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ellipsoide, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und –winkel [$^{\circ}$]: N1–C1 $1.400(2)$, N2–B1 $1.391(3)$, C1–B2 $1.490(3)$, B1–N3 $1.451(2)$, N3–C2 $1.380(3)$, N4–C2 $1.346(2)$, C2–B2 $1.578(2)$, B2–C3 $1.598(3)$, N2–B1–N3 $125.3(1)$, C1–B1–N3 $109.5(1)$, C1–B1–N2 $125.0(1)$, N1–C1–B2 $138.4(1)$, N1–C1–B1 $113.3(1)$, B1–C1–B2 $107.9(1)$, C1–B2–C3 $138.8(1)$, C1–B2–C2 $101.0(1)$, C3–B2–C2 $120.0(1)$, B2–C2–N3 $114.7(1)$, B2–C2–N4 $137.3(1)$, B1–N3–C2 $106.7(1)$, C1–B1–N3–C2 $2.0(1)$.

Des Weiteren ist die hohe Planarität des zentralen B₂C₂N-Heterocyclus zu erwähnen, welcher nur um ca. 2° von einem perfekt planaren System abweicht. Auf Grund dieser Planarität und

der hohen π -Anteile der B–N- und N–C-Bindungen kann von Delokalisierung der π -Elektronendichte über das gesamte System ausgegangen werden, da alle beteiligten Atome sp^2 -Hybridisierung aufweisen. Zum besseren Verständnis der Bindungssituation in **64** wurden von *Merlin Heß* quantenchemische Rechnungen auf B3LYP/6-311G(d)-Niveau angestellt (*Abbildung 118*).

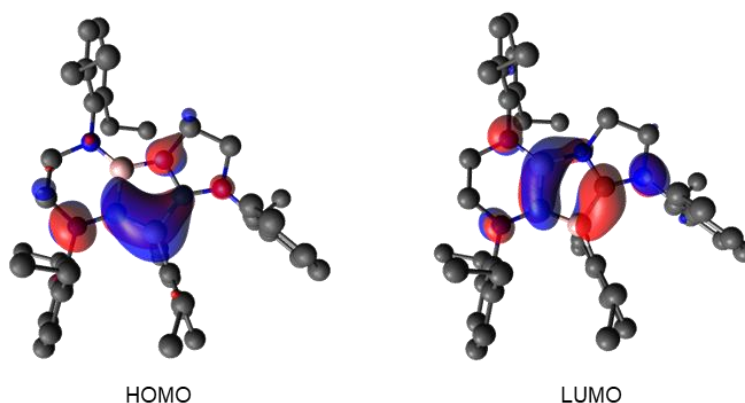


Abbildung 118: Grenzorbitale von **64**, (B3LYP/6-311G(d)).

Die DFT-Rechnungen zeigen die Delokalisierung des π -symmetrischen HOMOs über die C=B–C-Einheit mit hierzu antibindenden Anteilen auf den kohlenstoffgebundenen Stickstoffatomen. Das LUMO beschreibt π -symmetrische Orbitale der C–B–N- und der B–C_{Carben}-Bindung, wobei diese beiden Fragmente antibindend zueinander sind. Ähnlich dem HOMO werden wiederum C–N-antibindende Anteile auf den Stickstoffatomen gefunden. Die erhaltenen Orbitale erklären auf Grund ihrer reinen π -symmetrischen Ausprägung die planare Struktur des zentralen Heterocyclen. Der Energieunterschied der Grenzorbitale beträgt 2.79 eV, wodurch die Farbigkeit der Verbindung ersichtlich wird.

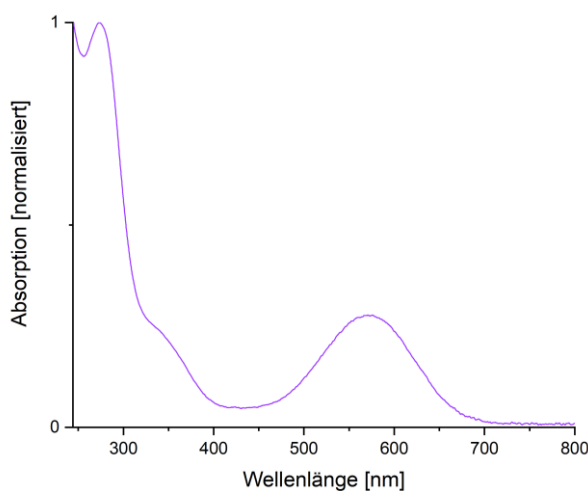
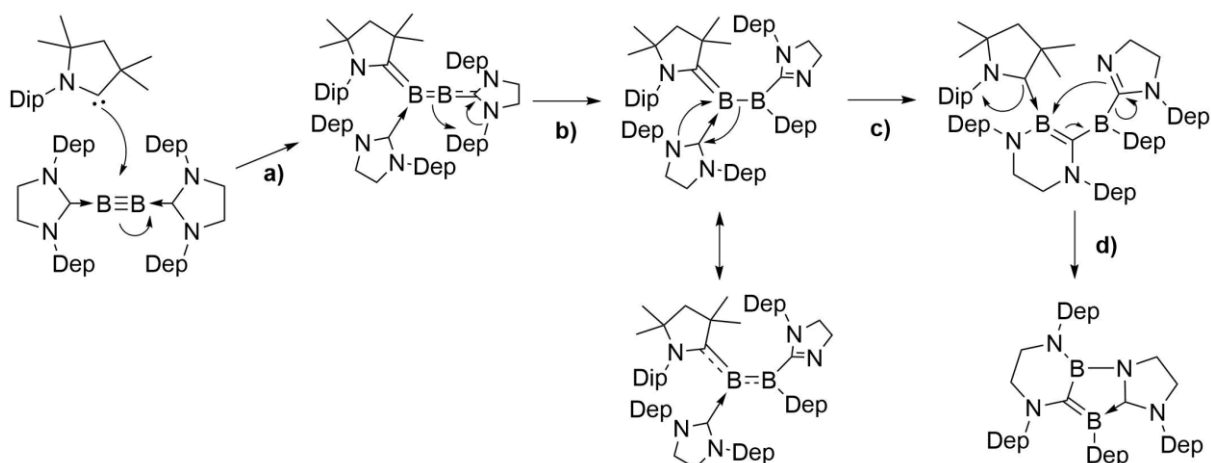


Abbildung 119: UV/Vis-Spektrum von **64**, aufgenommen in Pentan.

Das in Pentan aufgenommene UV/Vis-Spektrum von **64** zeigt ein Absorptionsmaximum bei $\lambda = 295$ nm, sowie eine Schulter bei ca. $\lambda = 350$ nm und eine weitere Absorptionsbande bei $\lambda = 590$ nm.

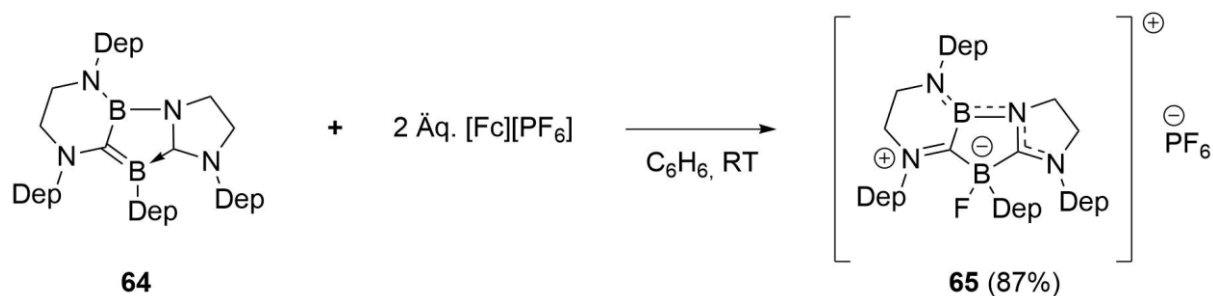
In *Schema 54* ist der vorgeschlagene Reaktionsverlauf gezeigt.



Schema 54: Postulierter Mechanismus zur Bildung von **64**.

Analog zur Umsetzung von **D** mit IMe wird als initiierender Schritt die Adduktbildung angenommen (**a**), auf welche wiederum eine N–C-Aktivierung folgt (**b**). Auf Grund der unterschiedlichen Elektronik und Sterik findet diese Aktivierung hierbei jedoch am linear gebundenen SIDep-Liganden statt. Das entstehende Borylborylen geht anschließend, unter Spaltung der B–B-Bindung, zur Stabilisierung eine Ringerweiterungsreaktion am noch intakten SIDep-Liganden ein (**c**). Im finalen Schritt kommt es zur Abspaltung und thermisch induzierten CH-Aktivierung des CAAC^{Me}-Liganden, sowie der Ausbildung einer zweiten kovalenten B–N-Bindung und Regeneration des Carbens (**d**). Bei Heizen des Diborins **D** ohne Reaktionspartner konnte keine Reaktion beobachtet werden.

Das HOMO entspricht den π -Orbitalen der B=C-Bindung (*Abbildung 118*). Ein ähnliches Motiv wurde für die B=C-Bindungen des B₂P₂-Heterocyclus **40** erhalten, welcher anhand diverser Umsetzungen zum Radikalkation oxidiert werden konnte. Die Reaktion von **64** mit einem Äquivalent [Fc][PF₆] in Benzol ergab einen farblosen kristallinen Feststoff. Das ¹¹B-NMR-Spektrum zeigte jedoch noch unumgesetztes Alkylidenboran neben zwei neuen, wenig intensiven Resonanzen bei $\delta(^{11}\text{B}) = 26$ und 1 ppm. Nach der Zugabe eines weiteren Äquivalents Oxidationsmittels konnte ein vollständiger Umsatz der Edukte erzielt werden (*Schema 55*). Die Isolierung des farblosen kristallinen Feststoffs durch Waschen mit Benzol lieferte analysenreines **65** in 87% Ausbeute.



Schema 55: Darstellung von durch **65** doppelte Oxidation von **64** mit $[\text{Fc}][\text{PF}_6]$.

Das entsprechende Signal im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta(^{11}\text{B}) = 0.6$ ppm, für ein vierfach koordiniertes Boratom, eine verbreiterte Resonanz im ^{19}F -NMR-Spektrum bei einer Verschiebung von $\delta_{19\text{F}} = -206$ ppm sowie das Fehlen einer Resonanz im Bereich für Carbenkohlenstoffe im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, bestätigen das Vorliegen einer anionischen Fluoroboratspezies. Das Vorliegen des Phosphatgegenions führt zu zwei positiven Ladungen im heterocyclischen Teil der Verbindung. Für die Position dieser positiven Ladungen wird zum einen eine Lokalisierung auf der N1–C1-Bindung und zum anderen eine Verteilung über die N2–B1–N3–C2–N4-Verknüpfung angenommen. Das C1-Atom konnte durch $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -HMBC-Messungen bei einer Verschiebung von 234 ppm identifiziert werden und liegt verglichen mit **13** ($\delta(^{13}\text{C}) = 216$ ppm, *Kapitel II.2.2*) im erwarteten Bereich für kationische Kohlenstoffatome. Das vormals Carbenkohlenstoffatom C2 kann als verbreitertes Signal bei 139 ppm detektiert werden. Das Phosphation zeigt ein Septett ($^1J_{\text{PF}} = 720$ Hz) bei $\delta(^{31}\text{P}) = -144.6$ ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum, sowie ein dazugehöriges Dublett im ^{19}F -NMR-Spektrum bei $\delta_{19\text{F}} = -73.6$ ppm.

Die gesammelten Daten der röntgendiffraktometrischen Untersuchung von **65** sind für eine Diskussion der Bindungsparameter nicht ausreichend, dienen jedoch als Konnektivitätsbeweis (*Abbildung 120*).

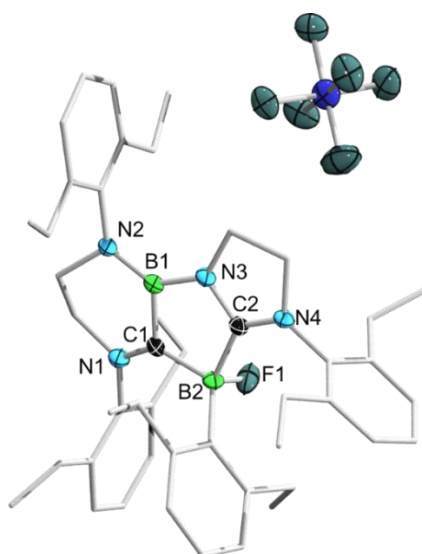
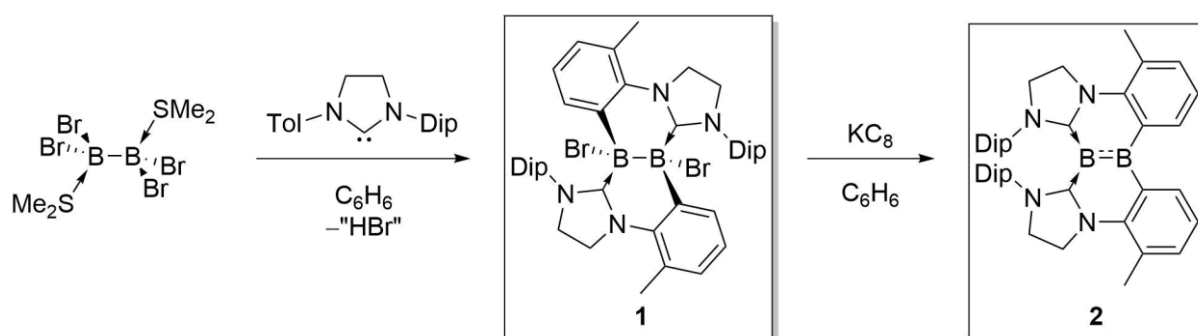


Abbildung 120: Festkörperstruktur von **65**. Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ellipsoide, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die gesammelten Daten sind für eine Diskussion der Bindungssituation nicht ausreichend.

III Zusammenfassung

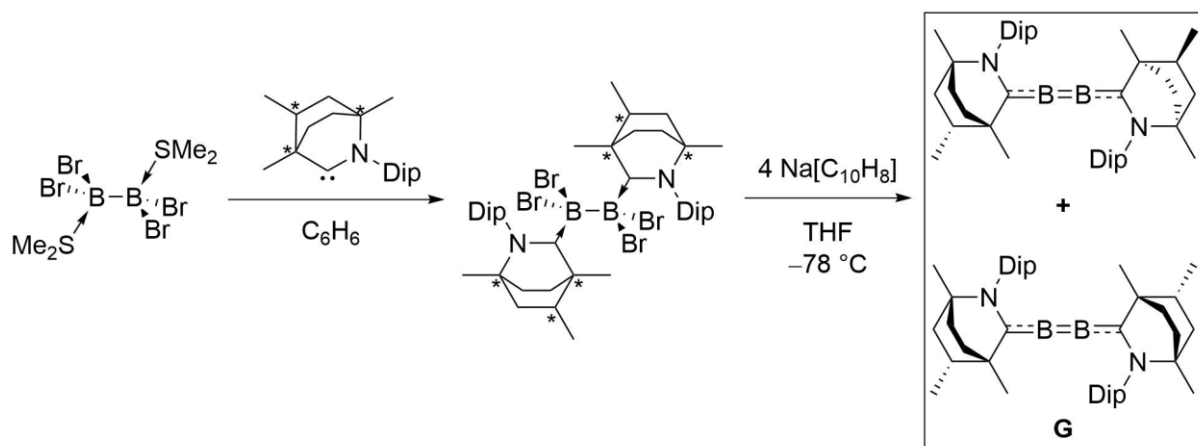
Der erste Teil dieser Arbeit umfasst die Darstellung eines bicyclischen, zweifach NHC-stabilisierten Borylborylens (**2**, *Schema 56*). Im Zuge dieser Reaktionsfolge konnte die Bildung eines bicyclischen Diborans(6) (**1**), anhand formaler HBr-Eliminierung unter CH-Aktivierung eines aromatischen Systems, beobachtet werden. Die Reduktion von **1** mit KC_8 in C_6H_6 lieferte **2** in nahezu quantitativer Ausbeute.



Schema 56: Darstellung des Borylborylens **2** ausgehend von $\text{B}_2\text{Br}_4(\text{SMe}_2)_2$.

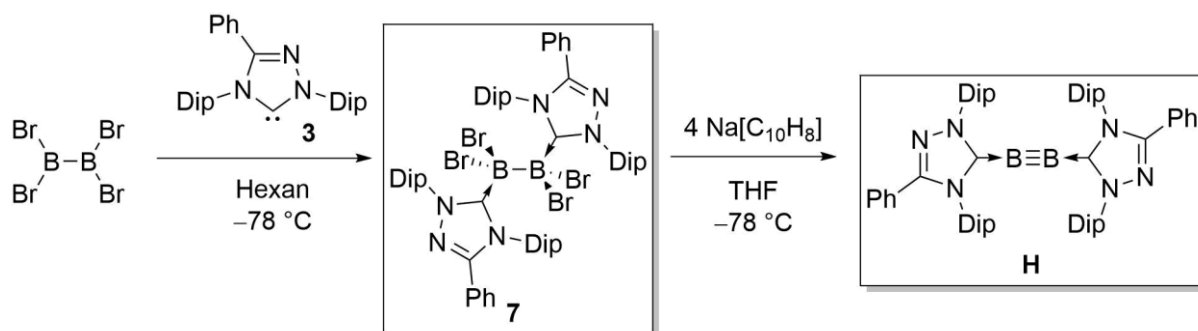
Das neuartige Substitutionsmuster der doppelten NHC-Stabilisierung von Verbindung **2** gab Anlass dazu, dieses Molekül im Hinblick auf die Bindungssituation, sowie elektro- und photochemisches Verhalten näher zu untersuchen und mit bereits bekannten Borylborylenen zu vergleichen.

Wiederum ausgehend von $\text{B}_2\text{Br}_4(\text{SMe}_2)_2$ und einem neuartigen bicyclischen CAAC war es möglich, das Diboracumulen **G** in moderaten Ausbeuten darzustellen (*Schema 57*). Auf Grund des chiralen Rückgrates des Liganden kommt es zur Bildung von zwei Diastereomeren. Zudem bewirkt der hohe Doppelbindungscharakter der Bor-Carben-Bindungen die Bildung eines weiteren Konformers. Die Untersuchung der Verbindung **G** zeigte, trotz der höheren amphiphilen Eigenschaften des BICAAC gegenüber CAAC^{Me} , sowohl in Struktur und elektronischen Eigenschaften, als auch im Reaktionsverhalten eine hohe Ähnlichkeit zum bekannten Diboracumulen **F**.



Schema 57: Darstellung des Diboracumulens **G** ausgehend von $B_2Br_4(SMe_2)_2$.

Zur weiteren Variation der Struktur und der elektronischen Eigenschaften von Verbindungen des Typs B_2L_2 wurde eine Reihe an 1,2,4-Triazol-5-ylidenen (**3–6**) und deren B_2Br_4 -Addukte (**7–10**) dargestellt. Die folgende Reduktion zum entsprechenden Diborin mit vier Äquivalenten Natriumnaphthalid war jedoch nur im Falle des Dip-substituierten Adduktes (**7**) erfolgreich (Schema 58).



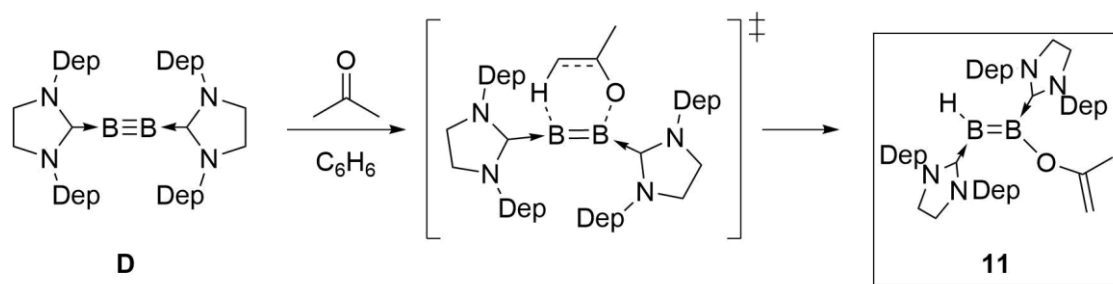
Schema 58: Darstellung des 1,2,4-Triazol-5-yliden-stabilisierten Diborins **H** ausgehend von B_2Br_4 .

Das Diborin **H** konnte jedoch nur in maximal 23% Ausbeute isoliert werden, da sich die Verbindung als instabil unter vermindertem Druck erwies. Die Betrachtung der Bindungssituation im Festkörper, sowie NMR- und photochemische Untersuchungen liefern, je nach gewähltem Parameter ($\delta(^{11}B) = 45$ ppm, $d_{BB} = 1.458(3)$ Å), eine Vergleichbarkeit mit $B_2(IDip)_2$ (**A**) oder $B_2(SIDip)_2$ (**C**). Die erhaltenen Befunde bedingen die Einordnung von **H** zwischen die bekannten Diborine mit gesättigtem und ungesättigtem NHC. Auffällig ist vor allem die Ausrichtung der Grenzorbitale. Während HOMO–1 und HOMO die bindende Wechselwirkung der CBBC-Einheit beschreibt, ist das LUMO auf den Phenylsubstituenten des

Liganden lokalisiert und trägt somit nicht zur Bor-Carben-Wechselwirkung bei.

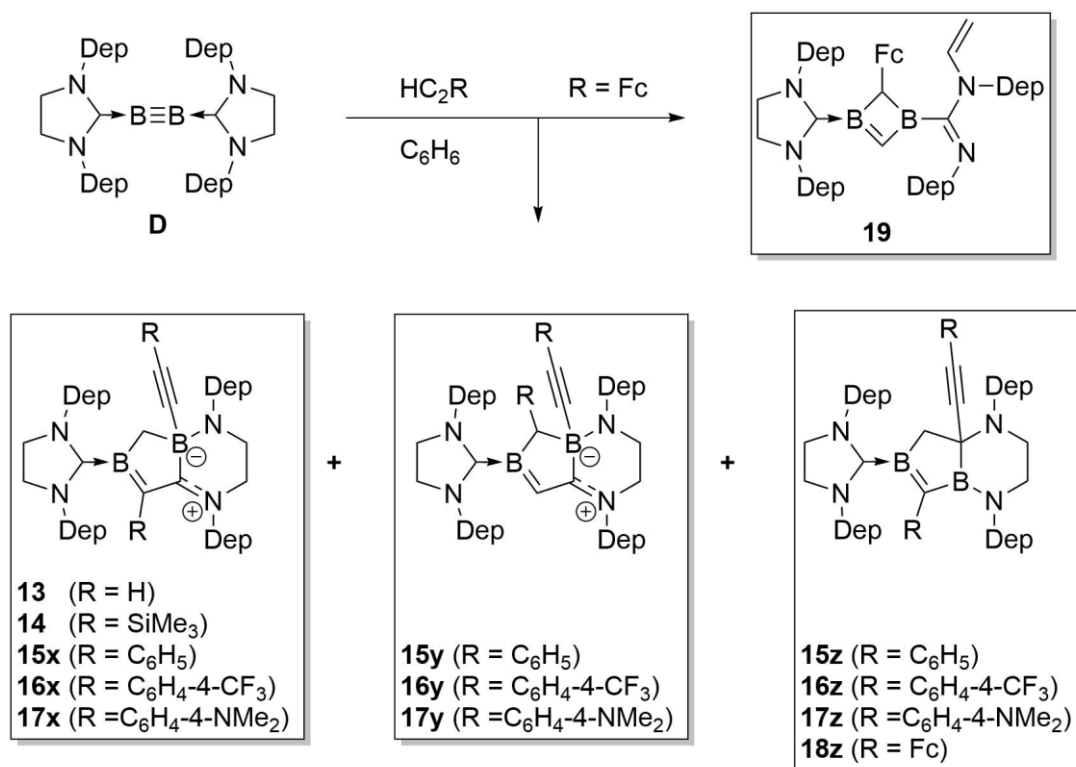
Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Reaktivität der bekannten Diborane **A** – **E** gegenüber kleinen Molekülen. Hierbei lag das Hauptinteresse in der Element-Element-Aktivierung industriell genutzter Funktionalisierungsreagenzien. Zu Beginn muss erwähnt werden, dass die Diborane **A** und **C** auf Grund ihrer hohen sterischen Abschirmung keine Reaktion gegenüber den eingesetzten Verbindungen zeigten, oder nur Zersetzung bzw. die Bildung von nicht trennbaren Produktgemischen beobachtet werden konnte. Sofern nicht explizit erwähnt, wurden alle Reaktionen bei Raumtemperatur durchgeführt.

Bei der Umsetzung mit Aceton konnte Affinität von Bor zu Sauerstoff zu Nutze gemacht werden. Die Reaktion von **D** mit Aceton lieferte Diboren **11** (*Schema 59*). Quantenchemische Rechnungen zum Mechanismus der Reaktion lieferten einen cyclischen sechsgliedrigen Übergangszustand, welcher durch Orbitalwechselwirkung des Sauerstoffatoms und eines acidifizierten Wasserstoffatoms einer CH₃-Gruppe des aktivierten Acetons mit den Boratomen gebildet wird.



Schema 59: Darstellung von **11** durch Umsetzung von **D** mit Aceton, sowie der sechsgliedrige Übergangszustand.

Zudem wurden Reaktivitätsstudien von **D** gegenüber Alkinen durchgeführt (*Schema 60*). Hierbei kommt es zur Ausbildung von Konstitutionsisomeren bicyclischer Heterocylen mit zentralem B₂C₅N₂-Motiv unter Spaltung der B–B-, sowie C–C-Dreifachbindung und Insertion in die C–N- Bindung des Carbenliganden. Des Weiteren findet die Stabilisierung reaktiver Zwischenstufen durch C–H-Aktivierung eines zweiten Äquivalents terminalen Alkins statt. Im Zuge dieser Reaktionsstudien wurden verschiedene prozentuale Verteilungen der Konstitutionsisomere, in Abhängigkeit der elektronischen Eigenschaften des eingesetzten Alkins gefunden. Zudem kommt es bei der Umsetzung mit Me₃SiC₂H zur katalytischen Komproportionierung zweier terminaler Alkine zu Acetylen und Bis(trimethylsilyl)acetylen.

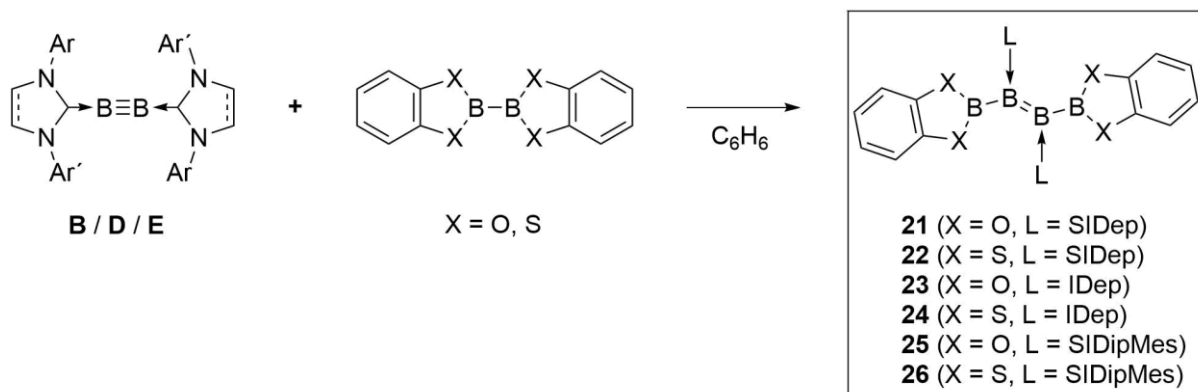


Schema 60: Darstellung von **13** und **14** und der Konstitutionsisomere **15/16/17(x,y,z)** und **18z**, sowie **19** durch Umsetzung von **D** mit terminalen Alkinen.

Die Umsetzung mit Ferrocenylacetylen lieferte als zweites Produkt das Carbamimid **19**, welches das erste Beispiel für die Deprotonierung und Spaltung des Rückgrates an einem gesättigten NHC darstellt.

Zur gezielten Element-Element-Aktivierung an Diborinen wurden im Rahmen dieser Arbeit zum einen Diborane(4) und Hydromonoborane herangezogen, um die Ausbildung von borhaltigen Ketten zu realisieren.

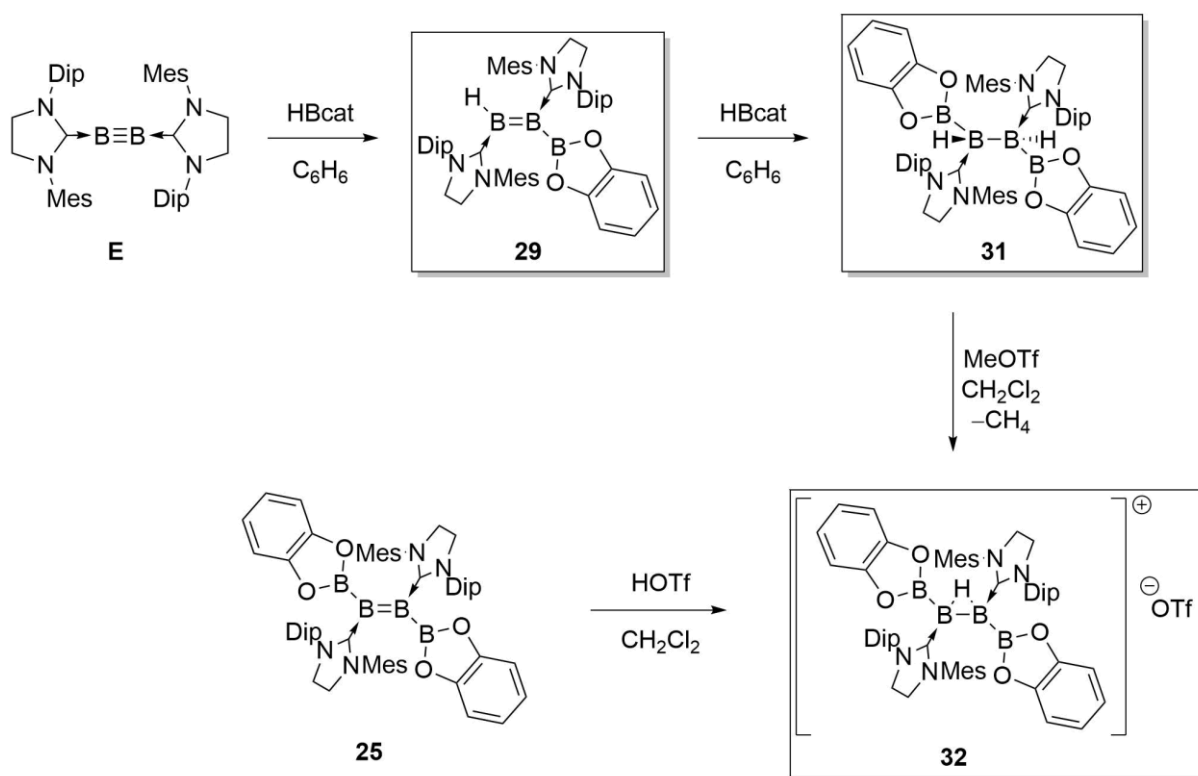
Die Diborierung der Diborine **B**, **D** und **E** mit den chalcogensubstituierten Diboranen(4) B₂Cat₂ und B₂Scat₂ (Schema 61) lieferte die Diboryldiborene **21–26** in moderaten bis sehr guten Ausbeuten.



Schema 61: Darstellung von **21** – **26** durch Reaktion von Diborinen **B**, **D** und **E** mit den Diboran(4)-Verbindungen B_2Cat_2 , B_2Scat_2 .

Trotz des vergleichbaren Strukturmotivs ergeben sich Unterschiede beim Vergleich dieser Verbindungen. So zeigen **21**, **22**, **25** und **26**, trotz der vermeintlich ähnlichen elektronischen Struktur, vor allem im Hinblick auf Löslichkeit, Stabilität und UV/Vis-spektroskopisches Verhalten, erhebliche Unterschiede. Während **25** und **26** als kristalline Feststoffe aus der benzolischen Reaktionslösung erhalten werden, erweisen sich **21** und **22** als löslich in Hexan und Pentan. Als Grund für die unterschiedliche Löslichkeit der Diboryldiborene wird die hohe Kristallinität von **25** und **26** angenommen, welche zudem dazu führt, dass die Verbindungen nahezu unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln sind und sich im Festkörper als stabil gegenüber Wasser und Luft erweisen. Auffällig ist zudem, verglichen mit dem IMe-stabilisierten Diboryldiboren **XII**, die intensive Farbgebung der Verbindungen. Die Farbigkeit resultiert aus der Auslenkung der Borylliganden aus B–B-Doppelbindungsebene, welche auf Grund der, im Vergleich zu IMe, besseren σ -Donor- und π -Akzeptor-Eigenschaften der gesättigten, sterisch anspruchsvolleren NHCs, gegeben ist. Somit ist die Delokalisierung der π -Elektronendichte auf die Borylsubstituenten eingeschränkt und der HOMO-LUMO-Abstand wird verringert.

Neben der Diborierung konnte zudem die katalysatorfreie Hydroborierung realisiert werden (Schema 62). Durch die Umsetzung von **E** mit einem Äquivalent HBCat konnte das Borylhydrodiboren **29** isoliert werden. Die Reaktion von zwei Äquivalenten HBCat mit **D** ergibt das Dihydotetraboran(8) **31** in nahezu quantitativer Ausbeute. Durch Hydridabstraktion mit MeOTf an **31** wird das wasserstoffverbrückte Tetraborankation **32** erhalten. Quantenchemische Rechnungen beschreiben vergleichbare Systeme als protonierte B–B-Mehrfachbindungen. Die Bestätigung dieser These konnte durch Protonierung von **25** mit HOTf verifiziert werden.



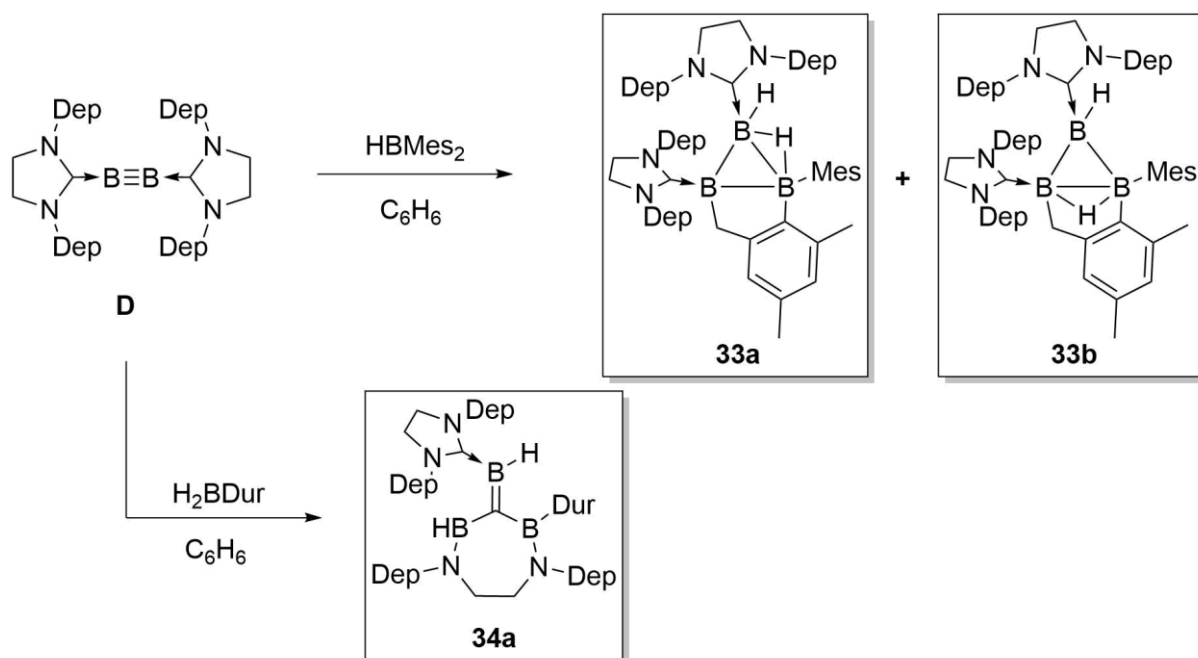
Schema 62: Einfache und doppelte Hydroborierung mit HBCat an **E**, sowie Darstellung von **32** durch Hydridabstraktion an **31** bzw. Protonierung von **25**.

Das Kation **32** wird auf Grund des sterischen Anspruchs des unsymmetrischen NHC-Liganden als 40:60-Gemisch aus *syn*- und *anti*-Isomer erhalten. Auffällig ist, dass sowohl bei Hydridabstraktion, als auch bei Protonierung in jedem Ansatz ein identisches Isomerenverhältnis erhalten wird, jedoch mit quantitativer Bildung von **32**.

Während bei der Umsetzung mit HBCat die gezielte Ausbildung elektronenpräziser borhaltiger Ketten durchgeführt werden konnte, lieferte die Umsetzung des Diborins **D** mit dem sterisch anspruchsvollen Hydroboran HBMe₂ ein Isomerengemisch eines doppelt basenstabilisierten B₃H₅-*arachno*-Cluster **33a/b** (Schema 63, oben). Die beiden Isomere unterscheiden sich einzig in der Position des verbrückenden Wasserstoffatoms. Zwar konnte die Zusammensetzung des Isomerengemisches durch die Wahl geeigneter Temperaturen verschoben werden, jedoch konnte keine der beiden Verbindungen isomerenrein isoliert werden. Infrarotspektroskopische Untersuchungen der Verbindungen gaben Aufschluss über die Bindungssituation des verbrückenden Wasserstoffatoms. Die Untersuchungen geben Hinweise darauf, dass es sich bei **33a** tatsächlich um ein verbrückendes Wasserstoffatom ($\tilde{\nu}(\text{BHB}) = 1832 \text{ cm}^{-1}$), bei **33b** jedoch um ein weitgehend terminal gebundenes Wasserstoffatom ($\tilde{\nu}(\text{BH}) = 2281 \text{ cm}^{-1}$) handelt.

Die Reaktion von H_2BDur mit **D** ergibt das Diazadiboracycloheptan-Derivat **34a** mit exocyclischer B–C-Doppelbindung und zwei terminalen B–H-Bindungen (*Schema 63*, unten).

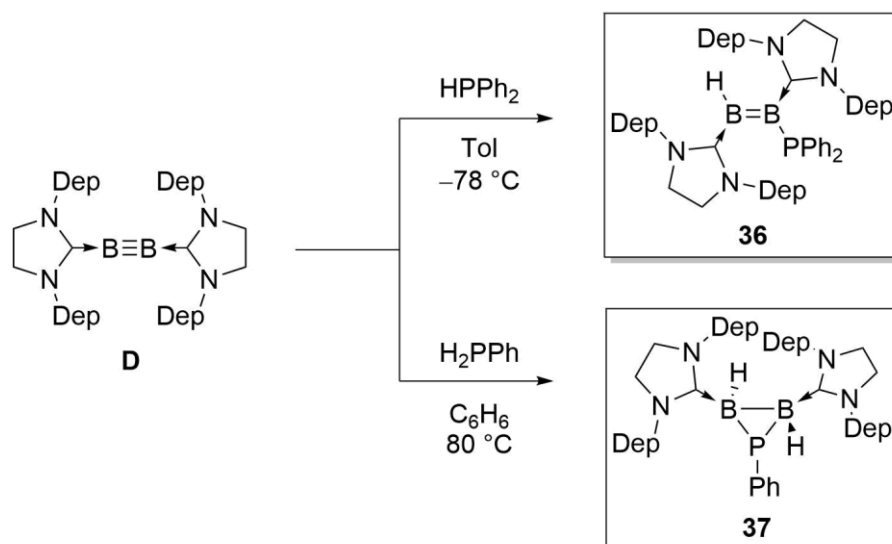
In beiden Fällen wird von einem Hydroboryldiboren als Zwischenstufe ausgegangen, welches anschließend zu den jeweiligen Verbindungen umlagert.



Schema 63: Darstellung des *archno*-Cluster Isomerengemisches **33a/b** und des Diazadiboracycloheptanderivats **34a** durch Umsetzung von **D** mit HBMe_2 bzw. H_2BDur .

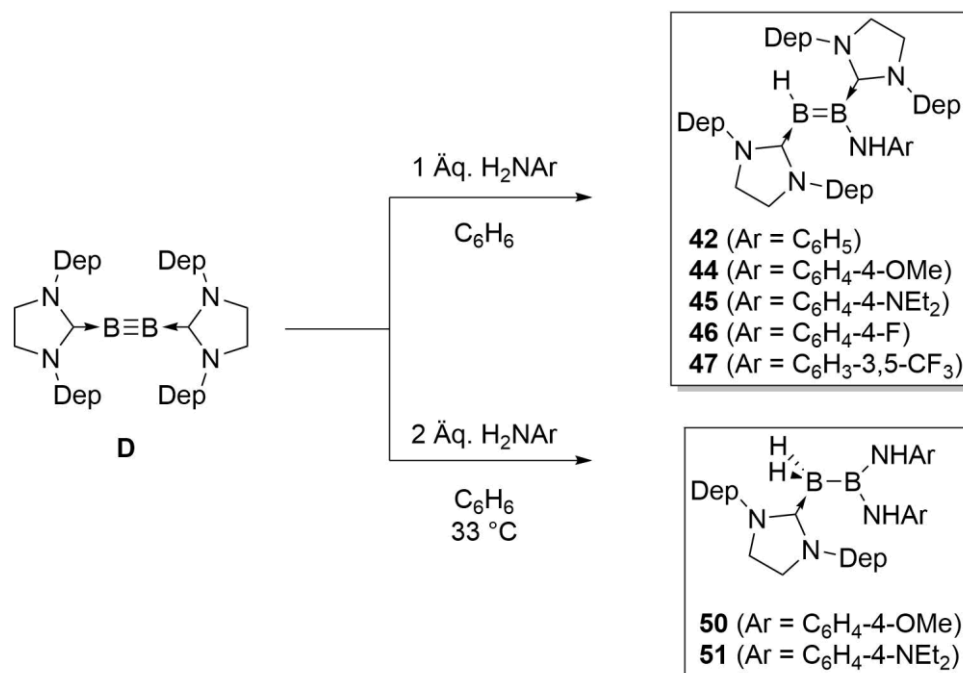
Neben Hydroboranen wurde zudem die Reaktivität gegenüber Element-Wasserstoff-Verbindungen der Gruppe 15 untersucht. Die Umsetzung von **D** mit HPPH_2 liefert das erwartete Hydrophosphoryldiboren **36**. Während die doppelte Hydrophosphanierung mit zwei Äquivalenten des sekundären Phosphans nicht erfolgreich war, konnte diese Reaktionssequenz mit H_2PPH unter Bildung des cyclischen Phosphoryldiborans **37** realisiert werden (*Schema 64*).

Auf Grund des freien Elektronenpaars am Phosphoratom von Diboran **37** wurden Reaktionsstudien dieser Verbindung gegenüber Hydroboranen (H_2BDur , $\text{H}_3\text{B}(\text{SMe}_2)$) und $\text{Pt}(\text{nbe})_3$ angestellt. NMR-spektroskopische Befunde lassen auf Koordination des Borans an die B–B-Einheit und Koordination des Platins an das Phosphoratom schließen. Eine röntgendiffraktometrische Bestätigung dieser Vermutungen war jedoch nicht möglich.



Schema 64: Darstellung von **36** und **37** durch einfache bzw. doppelte Hydrophosphanierung von **D**.

Der Einsatz von Aminen als Vertreter der zweiten Periode ergeben ausschließlich im Falle von primären Aminen isolierbare Produkte (*Schema 65*).



Schema 65: Einfache und doppelte Hydroaminierung mit primären Aminen an **D**.

Durch die Wahl verschieden substituierter Arylamine konnten die Aminodiborene **42** und **44–47** durch einfache Hydroaminierung von **D** synthetisiert (*Schema 65*, oben), charakterisiert und hinsichtlich ihrer Parameter untersucht werden (*Tabelle 3*).

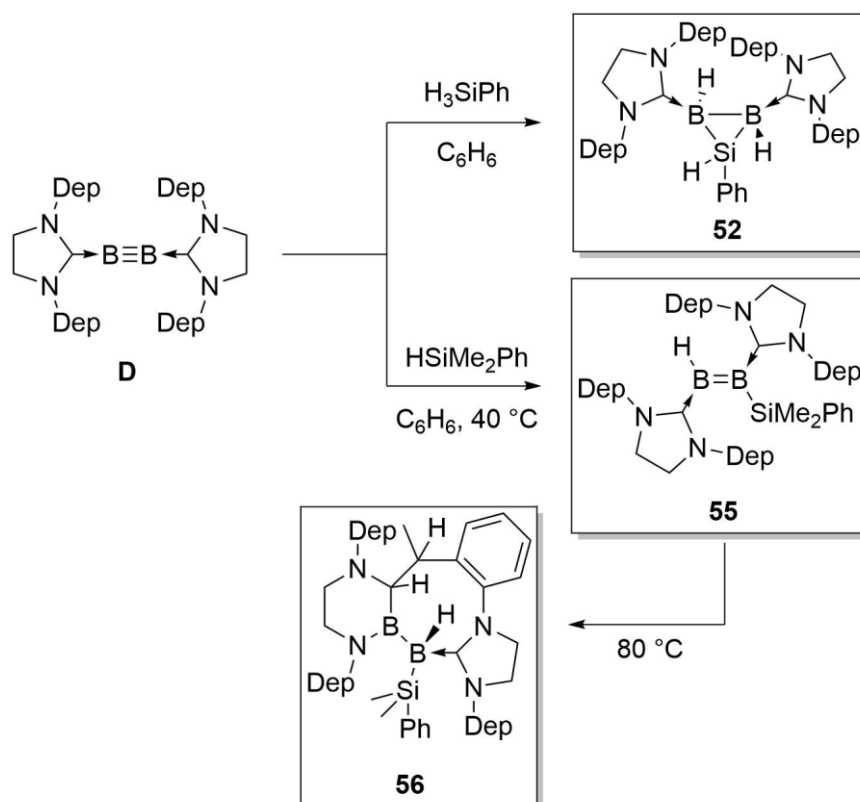
Tabelle 3: Ausgewählte Parameter der Hydroaminodiborene **42** und **44–47**.

Verbindung	$\delta(BH)$ [ppm]	$\delta(NH)$ [ppm]	$\delta(^{11}B)$ [ppm]	$d_{B=B}$ [Å]	λ_{max} [nm] ^a
42	2.66	1.90	33.8 / 20.6	1.598(3)	589 (398)
44	2.59	2.00	35.5 / 18.7	1.614(3)	652 (394)
45	n. d.	2.08	35.5 / 18.2	1.617(4)	419 (ca. 600)
46	2.64	1.79	34.4 / 21.5	1.599(3)	589 (414)
47	2.68	2.11	30.7 / 24.8	1.598(3)	572 (380)

a) Absorptionsmaximum (zweite Bande)

Diese SIDep-stabilisierten Hydroaminodiborene zeigen, trotz der elektronischen Differenz der Substituenten sowohl in den Parametern der Festkörperstrukturen, als auch in NMR-spektroskopischen Befunden nur bedingte Unterschiede. Die unterschiedliche Elektronik hat jedoch zum Teil erhebliche Abweichungen im Absorptionsverhalten zur Folge, was auf eine Varianz der energetischen Lage der hierzu benötigten Molekülorbitale schließen lässt.

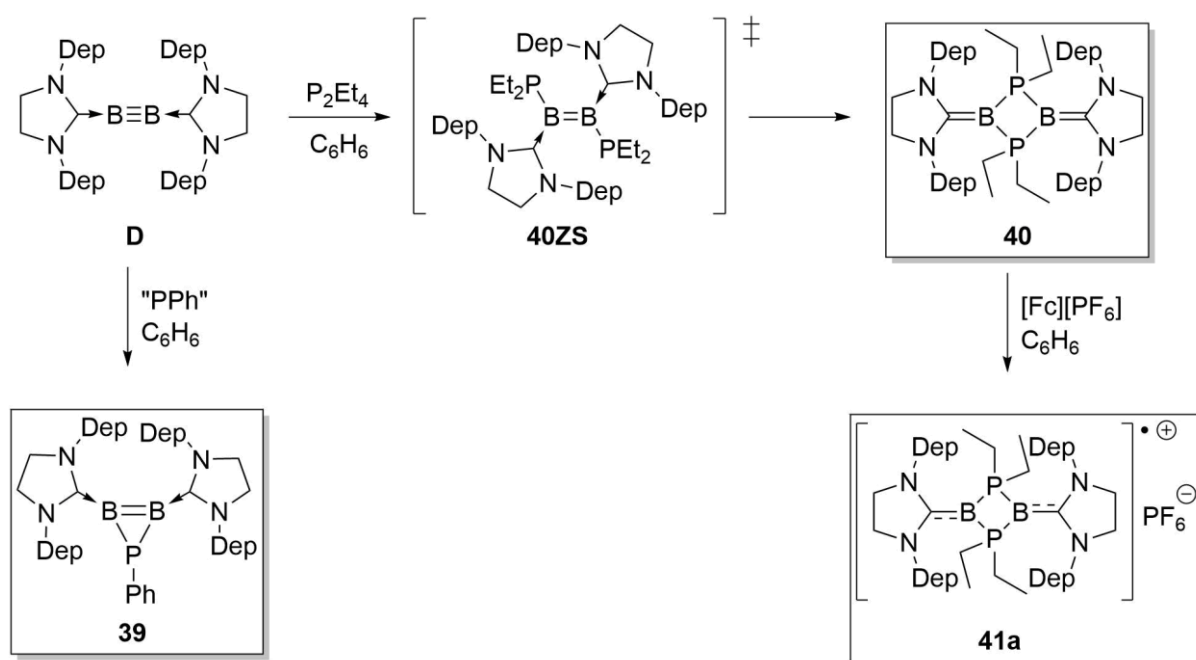
Die Umsetzung von zwei Äquivalenten der elektronenreichen primären Amine *p*-Methoxy- und *p*-Diethylaminoanilin mit **D** ergibt nach mehreren Tagen bei 33 °C die 1,1-Dihydro-2,2-diaminodiborane(5) **50** und **51** (Schema 65, unten).



Schema 66: Einfache und doppelte Hydrosilylierung an **D**, sowie Darstellung von **56** durch thermische Umlagerung von **55**.

Die Element-Wasserstoff-Aktivierung von Boranen und Phosphanen bzw. Aminen an Diborinen verläuft erwartungsgemäß über die Wechselwirkung freier und besetzter Orbitale. Während Silane in erster Linie kein freies Elektronenpaar oder freies Orbital besitzen, wird für die Hydrosilylierung an **D** die Möglichkeit der Koordination höherer KZ = 4 des Siliciumatoms angenommen. Auf diese Weise konnte ein cyclisches Silyldiboran (**52**), ein Silyldiboren (**55**) und ausgehend von diesem, ein Azadiboracyclooctan-Derivat (**56**) durch thermische Umlagerung dargestellt werden (*Schema 66*). Erwähnenswert an der Umsetzung zu **55** ist die hohe Selektivität dieser 1,2-Addition. Zwar bedarf diese Reaktion einer Dauer von mehreren Tagen, jedoch kann nach vollständigem Umsatz der Edukte das Produkt analysenrein, ohne weitere Aufarbeitung isoliert werden.

Die Umsetzung von **D** mit Phosphorverbindungen, welche keine P–H-Bindung aufweisen, liefert im Falle von Tetraethyldiphosphan den viergliedrigen P₂B₂-Cyclus **40**, welcher über ein intermediär auftretendes Diphosphoryldiboren (**40ZS**) gebildet wird (*Schema 67*, rechts). Cyclovoltammetrische Untersuchungen gaben Hinweise auf eine mono- und dianionische Spezies dieses Heterocyclus. Die nasschemische Einelektronenoxidation mit [Fc][PF₆] von **40** ergibt das Radikalkation **41a**.

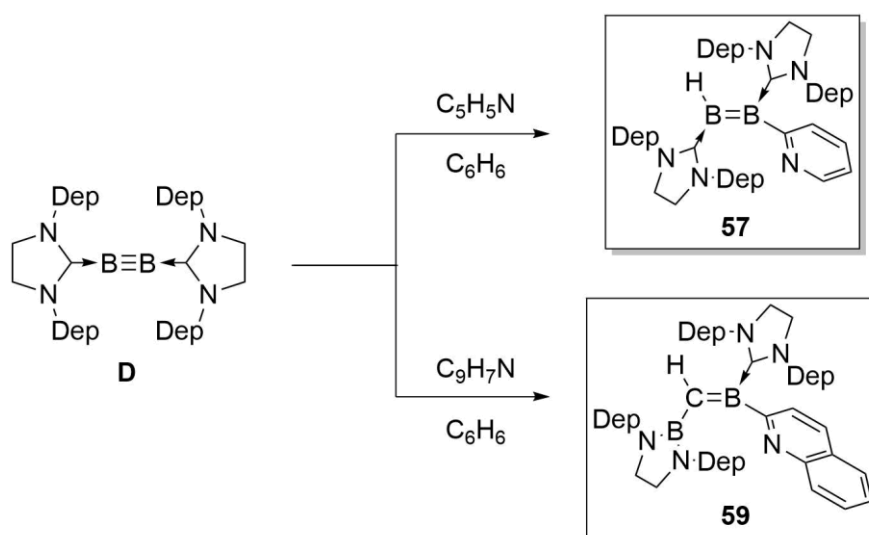


Schema 67: Darstellung von **40** über **40ZS** und anschließende Einelektronenoxidation mit [Fc][PF₆] zu **41a**, sowie Darstellung von **39** durch eine formale [2+1]-Cycloaddition von **D** mit „PPh“.

Durch Reaktion von **D** mit einem Phenylphosphiniden-NHC-Addukt konnte durch formale [2+1]-Cycloaddition das neutrale, dreigliedrige cyclische phosphanverbrückte Diboren **39**

dargestellt werden (*Schema 67*, links). Vergleichen mit Diborenen, welche durch einen gesättigten NHC stabilisiert werden, weist **39** hochfeldverschobene ^{11}B -NMR-Signale auf, die im Bereich von phosphanstabilisierten Diaryldiborenen liegen und besitzt, verglichen mit nicht-cyclischen Diborenen verkürzte B–B- und B–C_{Carben}-Bindungen.

Weitere Reaktionsstudien an Diborinen wurden im Bereich des Verhaltens gegenüber Lewisbasen angestellt, welche keine E–H-Bindung ($E \neq \text{C}$) tragen (*Schema 68*). Die Umsetzung von Diborinen mit Pyridin liefert das Pyridyldiboren **57**, welches über Aktivierung einer aromatischen C–H-Bindung gebildet wird. Analog zur E–H-Aktivierung von Phosphanen und Aminen wird für die Reaktionsfolge als initiierender schritt eine Adduktbildung angenommen. Durch den so am Pyridin entstehenden Elektronenmangel kommt es zur Acidifizierung des Wasserstoffatoms in 2-Position, wodurch die, normalerweise überaus stabile, C–H-Bindung gebrochen werden kann.



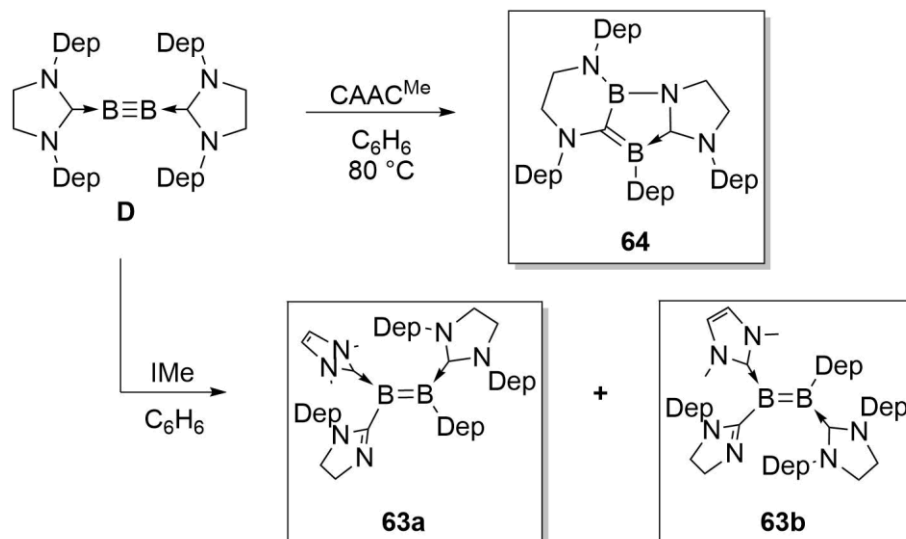
Schema 68: Darstellung von **57** und **59** durch Umsetzung von **D** mit *N*-Heteroaromaten.

Die Erweiterung des π -Systems des *N*-Heterocyclus beim Wechsel von Pyridin zu Chinolin führte zur Bildung des basenstabilisierten Borylmethylenborans **59**. Untersuchungen dieser Reaktion zeigen, dass **59** aus einem, zu **57** analogen Chinolinyldiboren gebildet wird. Quantenchemische Rechnungen zeigen eine Energiedifferenz zwischen Chinolinyldiboren und **59** von $\Delta G = 69.2$ kcal/mol, zugunsten des Borylmethylenborans, wodurch die Umlagerungsreaktion zu **59** ersichtlich wird.

Da für die oben beschriebenen Produkte der E–H-Aktivierungen keine DFT-Rechnungen im Bezug auf mechanistische Abläufe angestellt wurden, werden die quantenchemischen

Ergebnisse der Umsetzung mit Aceton den jeweiligen, postulierten Mechanismen zu Grunde gelegt.

Als weitere Lewis-Basen wurden die Carbene CAAC^{Me} und IMe mit **D** umgesetzt (Schema 69).

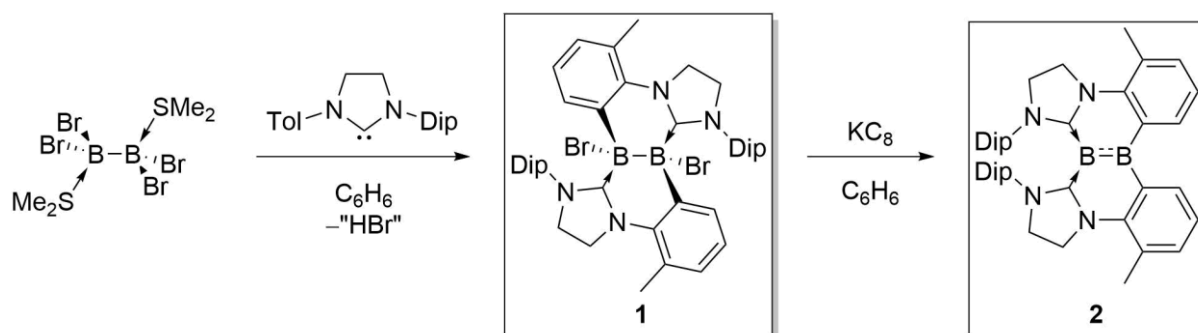


Schema 69: Darstellung von **64** durch Umsetzung von **D** mit CAAC^{Me} und Darstellung des Isomerengemisches **63a/b** durch Umsetzung von **D** mit IMe.

Während für die Umsetzung mit IMe ein E/Z-Isomerengemisch der vierfach unsymmetrischen Diborene **63a/b** isoliert wird, ergibt die Reaktion mit CAAC^{Me} das cyclische, intern basenstabilisierte Alkyldiboran **64**. DFT-Rechnungen zu **63a/b** ergeben eine nur geringe Energiedifferenz von $\Delta G = 1.49$ kcal/mol zugunsten des *E*-Isomers. Überlegungen zum Reaktionsmechanismus legen für die Bildung von **64** ein CAAC^{Me}-Analogon von **63b** zu Grunde, welches durch die erhöhte Temperatur, unter Abspaltung des intramolekular C–H-aktivierten Liganden, zu **64** umlagert. Auf Grund der sp²-Hybridisierung aller im B₂C₂N-Ring beteiligten Atome, weist **64** hohe Planarität auf.

IV Summary

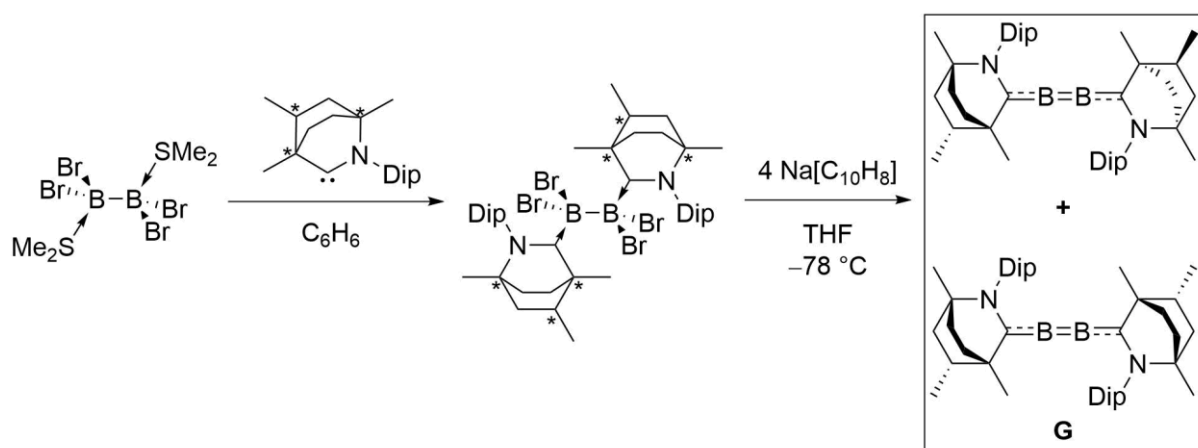
The first part of this thesis deals with the synthesis of a bicyclic, doubly NHC-stabilized borylborylene (**2**, *Scheme 1*). During the synthesis the formation of a bicyclic diborane(6) was observed. This occurs by formal HBr elimination via C–H activation at an aromatic system. Reduction of **1** with KC_8 in C_6H_6 gave **2** in nearly quantitative yield.



Scheme 1: Synthesis of borylborylene **2** starting from $\text{B}_2\text{Br}_4(\text{SMe}_2)_2$.

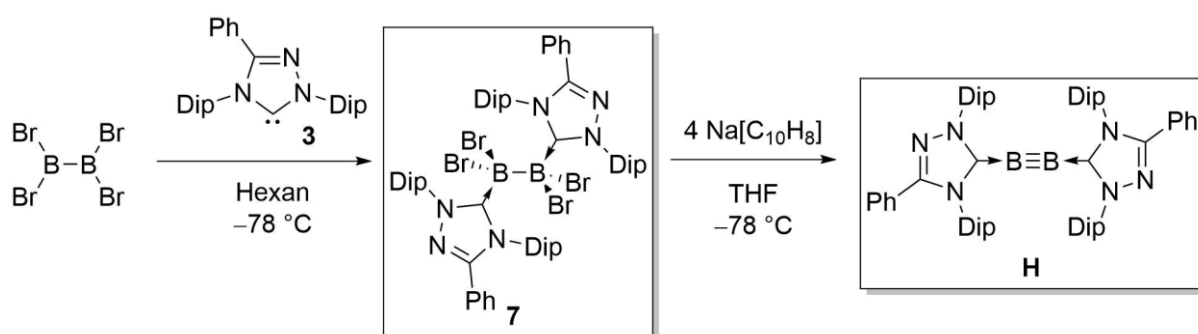
The novel substitution pattern of double NHC stabilization in compound **2** prompted investigations of this molecule in regard to its bonding situation, such as its electro- and photochemical behavior. By the received data, it could be compared to known borylborylenes.

Again starting from $\text{B}_2\text{Br}_4(\text{SMe}_2)_2$ and using the novel BICAAC, diboracumulene **G** could be synthesized in moderate yields (*Scheme 2*). Due to the chiral backbone of the ligand, two diastereomers are formed. In addition, the high double bond character of the boron carbene bonds causes the formation of a further conformer. Despite the higher ambiphilic properties of BICAAC compared to CAAC^{Me} , compound **G** showed a high similarity to the well-known diboracumulene **F**, both in structure and electronic properties, as well as in reaction behaviour.



Scheme 2: Synthesis of diboracumulene **G** starting from $B_2Br_4(SMe_2)_2$.

To increase the variety of structural and electronic properties of compounds of type B_2L_2 , a series of 1,2,4-triazol-5-ylidenes (**3–6**) and their B_2Br_4 adducts (**7–10**) were synthesized. The following reduction with four equivalents of sodium naphthalenide to the corresponding diboryne was only found to be successful for adduct **7** (Scheme 3).



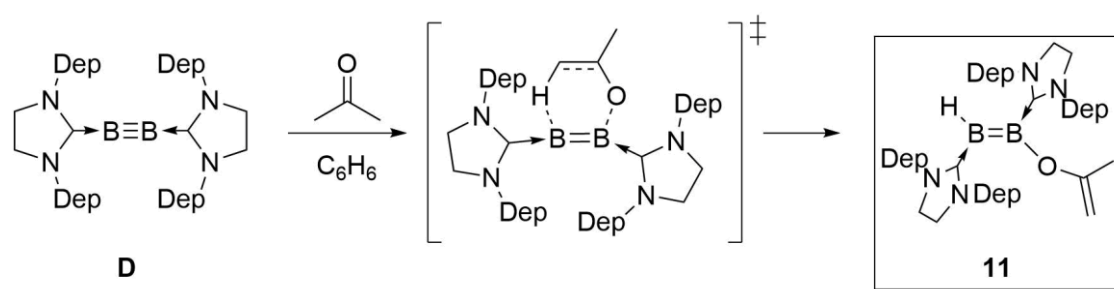
Scheme 3: Synthesis of 1,2,4-triazol-5-ylidene-stabilized diboryne **H** starting from B_2Br_4 .

However, diboryne **H** could only be isolated in yields up to 23%, due to its instability under reduced pressure. The observation of the binding situation in the solid state, as well as NMR and photochemical investigations provide, depending on selected parameters ($\delta(^{11}B) = 45$ ppm, $d_{BB} = 1.458(3)$ Å), a comparability with $B_2(IDip)_2$ (**A**) or $B_2(SIDip)_2$ (**C**). The data suggests **H** sits between **A** and **C**. The alignment of its frontier orbitals is striking. While the HOMO-1 and HOMO represent the π -bonding interaction of the CBBC fragment, the LUMO shows no participation of these atoms, but is localized on the phenyl substituent of the ligand.

The second part of this thesis deals with the reactivity of diborynes **A–E** towards small molecules. This chemistry focused on element-element activations of industrially-used

functionalizing reagents. It should be mentioned, that, due to the high steric demand of their ligands, diborynes **A** and **C** either did not show reactivity towards the applied molecules or were found to decompose with formation of inseparable product mixtures. If not mentioned explicitly all reactions were performed at room temperature.

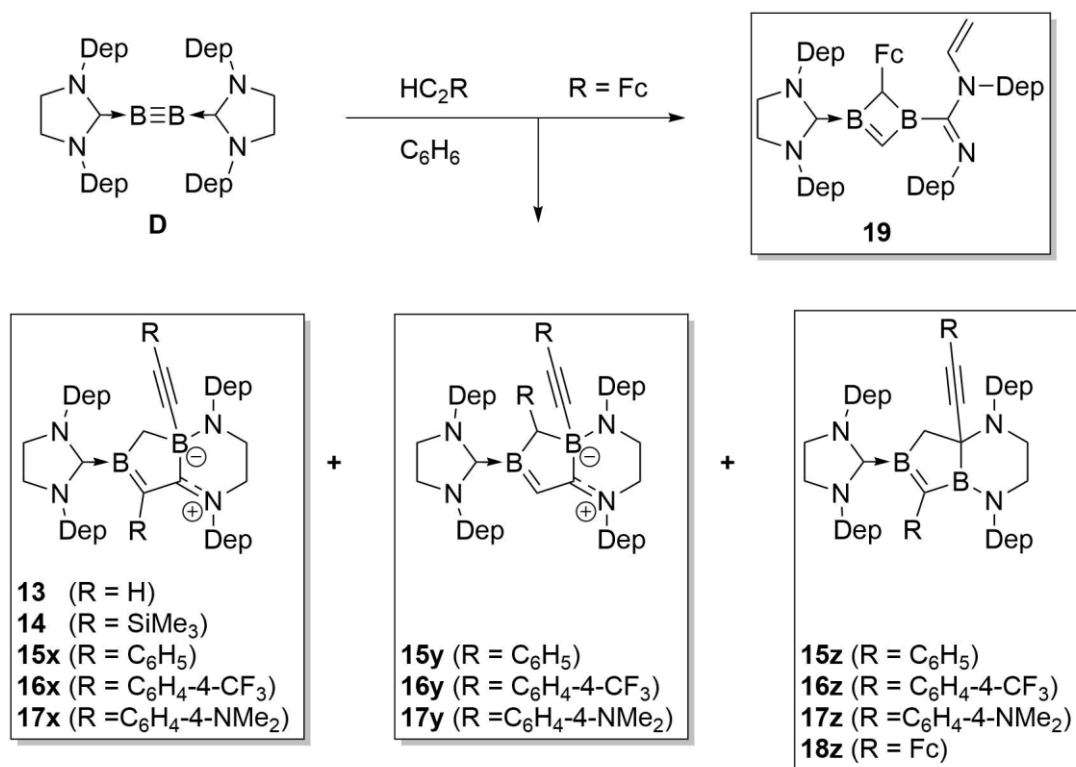
In the reaction with acetone, it was possible to make use of the affinity of boron to oxygen. The reaction of **D** with acetone gave diborene **11** (Scheme 4). Computational studies show a six-membered cyclic transition state, which is formed by orbital interactions of oxygen and an acidic hydrogen, located at a CH₃ group of acetone, with boron atoms.



Scheme 4: Formation of **11** by treatment of **D** with acetone, as well as the proposed six-membered cyclic transition state.

Moreover, reactivity studies of diboryne **D** towards alkynes were carried out (Scheme 5). Herein the formation of constitutional isomers of bicyclic heterocycles with a central B₂C₅N₂ moiety occurs. This proceeds by the cleavage of the B–B triple bond, as well as the C–C triple bond, and insertion into a C–N bond of the carbene ligand. Furthermore, stabilization of reactive intermediates happens by C–H activation of a second equivalent of alkyne. On this routine of reactivity studies, several percentage distributions of constitution isomers were found, depending on the electronic properties of the applied alkyne. Moreover, the reaction between **D** and Me₃SiC₂H catalyses comproportionation of the alkyne to acetylene and bis(trimethylsilyl)acetylene.

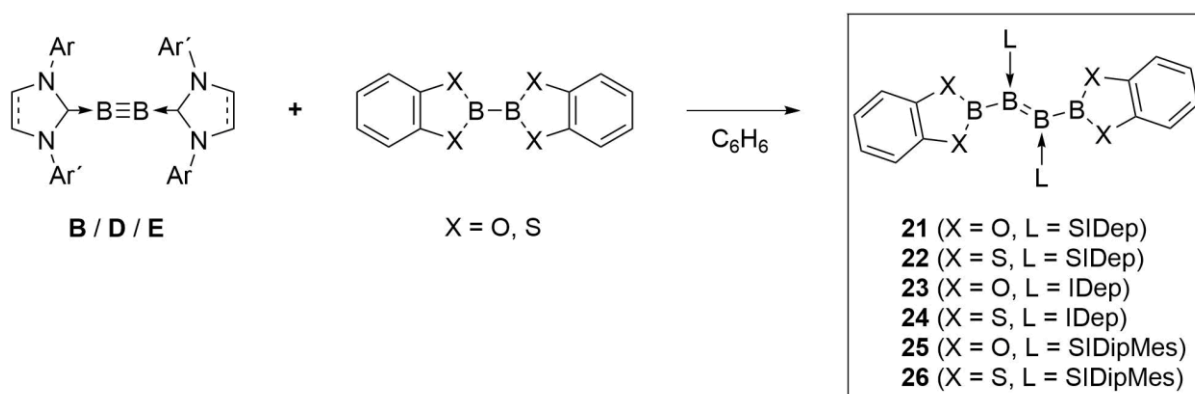
Treatment of **D** with ferrocenylacetylene gives carbamimide **19** as a second product, which represents the first example of deprotonation and cleavage of a saturated NHC backbone.



Scheme 5: Formation of **13**, **14** constitutional isomers **15/16/17(x,y,z)** and **18z**, such as **19** by reaction of with terminal alkynes.

Through the use of diboranes(4) and hydromonoboranes, targeted element-element activations at diborynes to form boron-containing chains, could be realised (*Scheme 6*).

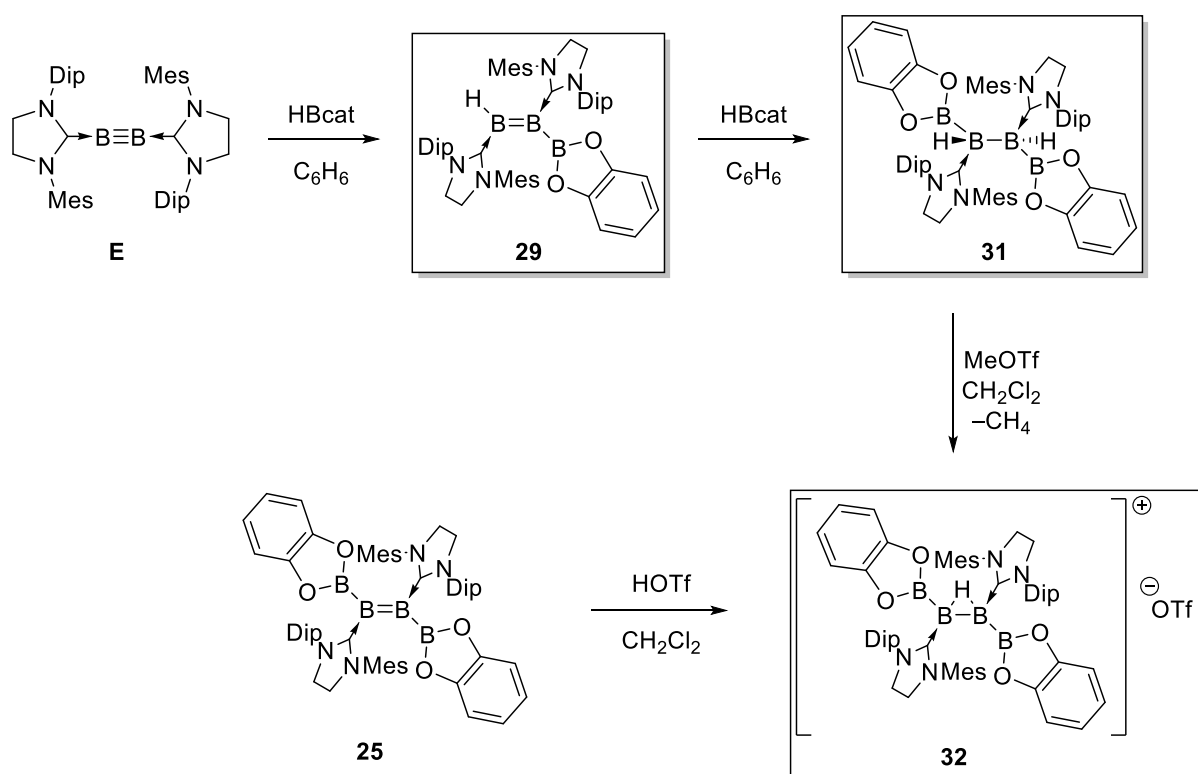
Diboration of **B**, **D** and **E** with chalcogen-substituted diboranes(4), B₂Cat₂ and B₂Scat₂ gave diboryldiborenes **21–26** in moderate to very good yields.



Scheme 6: Formation of **21–26** by diboration of **B**, **D** and **E** with B₂Cat₂ and B₂Scat₂.

Despite their comparable structural motif, differences between these compounds can be found. **21**, **22**, **25** and **26** show, in spite of presumably similar electronic structures, significant differences with regard to their solubility, stability and UV/Vis spectroscopic behavior. While **25** and **26** can be isolated as crystalline solids directly from the benzene reaction solution, **21** and **22** are soluble in hexane and pentane. The suspected reason for their different solubility is the high crystallinity of compounds **25** and **26**, which also leads to insolubility in nearly every common solvent, as well as robustness against water and air in the solid state. Also remarkable is their intense coloring in comparison to IMe-stabilized diboryldiborene **XII**. The color results from the deviation of the boryl ligands from the B–B double bond plane. The reason for the deviation are the better σ -donating and π -accepting properties of the saturated, sterically more demanding NHC ligand compared to IMe. By this effect, the delocalisation of the π -electron density with the boryl substituents is hindered and the HOMO-LUMO gap increases.

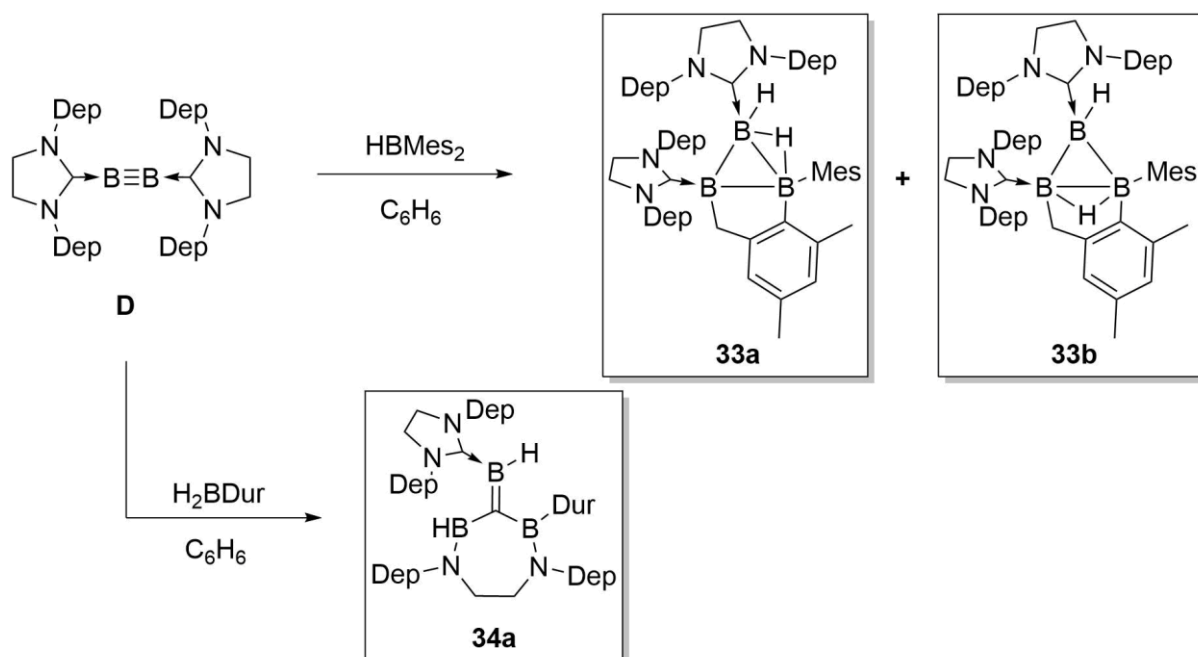
In addition to diboration, catalyst-free hydroboration could be realized (*Scheme 7*). Treatment of **E** with one equivalent of HBCat gave hydroboryldiborene **29**. The reaction of **E** with two equivalents of HBCat provides dihydrotetraborane **31** in nearly quantitative yield.



Scheme 7: Single and double hydroboration of **E** with HBCat, as well as formation of **32** by hydride abstraction from **31** and protonation of **25**.

By hydride abstraction with MeOTf, **31** can be converted to hydrogen-bridged tetraborane cation **32**. DFT calculations at the B3LYP/6-311G(d) level described this cation as a protonated diborene. This assumption was verified by protonation of **25** with HOTf. Cation **32** is formed in a 40:60 *syn* to *anti* isomer ratio due to the steric demand of the unsymmetrical NHC ligand, either by hydride abstraction or protonation.

While hydroboration with HBcat yields targeted formation of electron-precise boron-containing chains, treatment of **D** with sterically demanding monoborane HBMe₂ gives an isomeric mixture of doubly base-stabilized B₃H₅-*arachno*-cluster analogues **33a/b** (Scheme 8, top). The isomers differ in the position of the bridging hydrogen atom only. Although the ratio of the isomer mixture could be altered by changing reaction temperature, but none of the compounds could be isolated isomerically pure. Infrared spectroscopic investigations of the compounds provide insight into the bonding situation of the bridging hydrogen atom. The measurements suggested that the hydrogen in question in **33a** is in fact a bridging hydrogen ($\tilde{\nu}(\text{BHB}) = 1832 \text{ cm}^{-1}$), but that in **33b** is more likely terminally bound ($\tilde{\nu}(\text{BH}) = 2281 \text{ cm}^{-1}$).

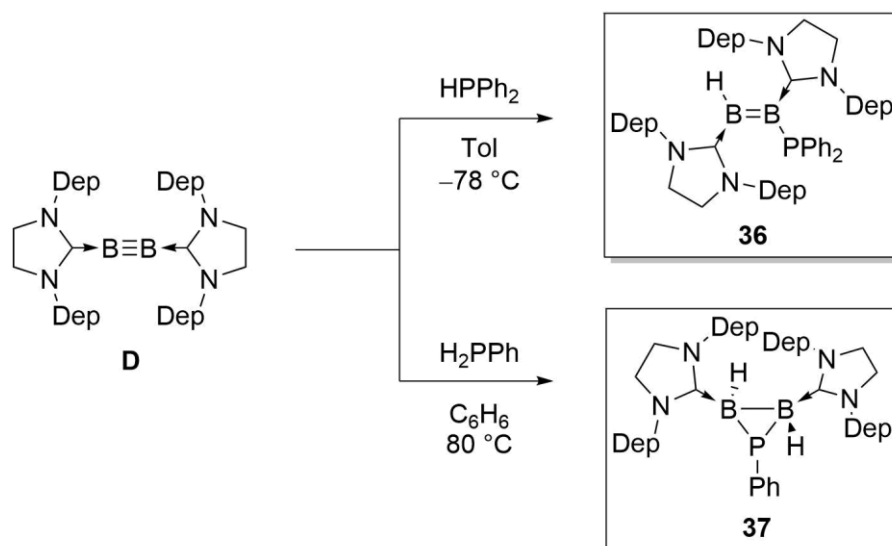


Scheme 8: Formation of an isomeric mixture of *arachno* cluster **33a/b** and diazadiboracycloheptane derivative **34a** by reaction of **D** with HBMe₂ and H₂BDur.

Reaction of **D** with H₂BDur gave diazadiboracycloheptane derivative **34a**, which includes an exocyclic B–C double bond and two terminal B–H bonds (Scheme 8, bottom).

In both cases, a hydroboryldiborene is suspected to be an intermediate, which subsequently rearranges to the isolated products.

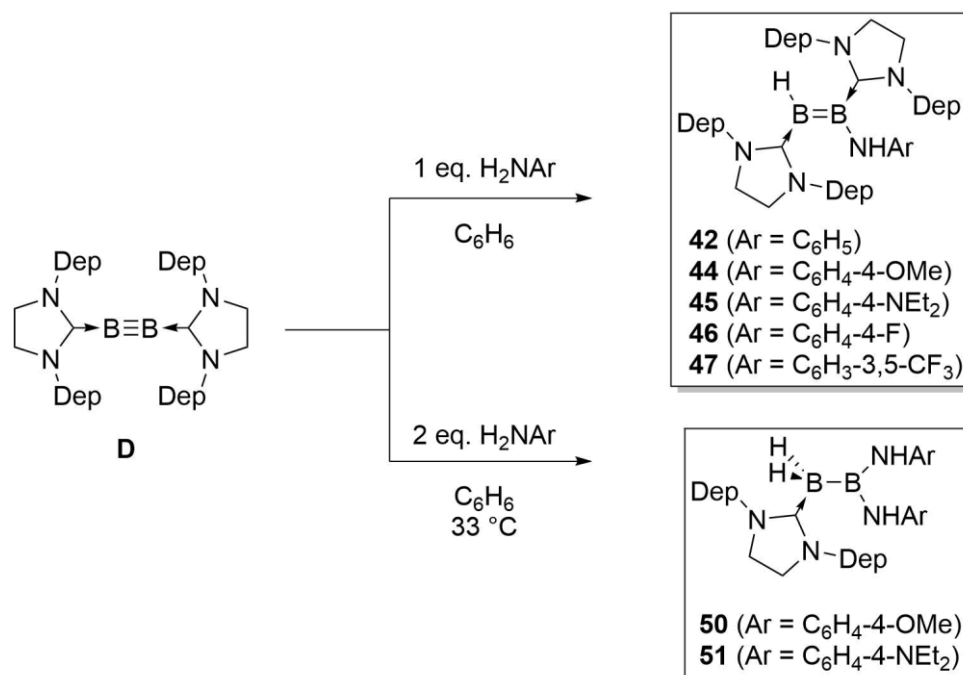
Besides hydroboranes, the reactivity of diborynes towards group 15 element-hydrogen compounds was tested. By reaction of **D** with HPPH_2 , hydrophosphinodiborene **36** was formed. While double hydrophosphination of diborynes with two molecules of HPPH_2 was not successful, a related transformation could be realized with H_2PPh by formation of cyclic phosphoryldiborane **37** (Scheme 9).



Scheme 9: Synthesis of **36** and **37** by single and double hydrophosphination of **D**.

Due to the free electron pair at the phosphorous atom of **37** reactivity studies towards hydroboranes (H_2BDur , $\text{H}_3\text{B}(\text{SMe}_2)$) and $\text{Pt}(\text{nbe})_3$ were carried out. NMR spectroscopic investigation imply coordination of the borane to the B–B moiety and coordination of platinum to the phosphorus atom. Structural confirmation of these presumptions was not successful.

Only with primary amines, as representatives of the second period, were isolable products formed by hydroamination of diborynes (Scheme 10). Use of a number of different aryl amines led to the formation of hydroaminodiborenes **42** and **44–47** via single hydroamination at **D** (Scheme 10, top). After isolation in good to very good yields, these compounds were characterized and examined with regard to selected parameters. These SIDep-stabilized hydroaminodiboranes show only conditional differences in the parameters of the solid state structures as well as in NMR spectroscopic findings despite the electronic difference of the substituents. However, the different electronics result in partly considerable deviations in the absorption behavior, which suggests a variance in the energetic position of the molecular orbitals required for this.



Scheme 10: Single and double hydroamination of **D** with primary aryl amines.

These SIDep-stabilized hydroaminodiboranes show only conditional differences in the parameters of the solid state structures as well as in NMR spectroscopic findings despite the electronic difference of the substituents. However, the different electronics result in partly considerable deviations in the absorption behavior, which suggests a variance in the energetic position of the molecular orbitals required for this.

Table 1: Selected parameters of hydroaminodiborenes **42** and **44–47**.

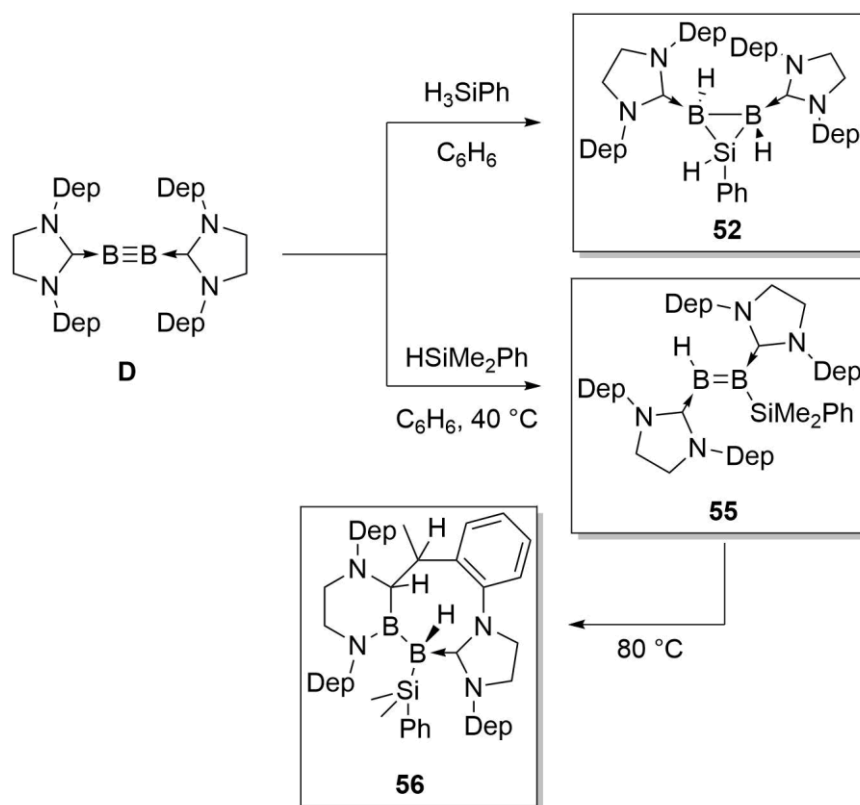
Compound	$\delta(\text{BH})$ [ppm]	$\delta(\text{NH})$ [ppm]	$\delta(^{11}\text{B})$ [ppm]	$d_{\text{B}=\text{B}}$ [Å]	λ_{max} [nm] ^a
42	2.66	1.90	33.8 / 20.6	1.598(3)	589 (398)
44	2.59	2.00	35.5 / 18.7	1.614(3)	652 (394)
45	n. d.	2.08	35.5 / 18.2	1.617(4)	419 (ca. 600)
46	2.64	1.79	34.4 / 21.5	1.599(3)	589 (414)
47	2.68	2.11	30.7 / 24.8	1.598(3)	572 (380)

a) absorption maximum (second band)

The reaction of two equivalents of *p*-methoxy- and *p*-diethylaminoaniline with **D** gave 1,1-dihydro-2,2-diaminoboranes(5) **50** and **51** after several days at 33 °C (*Scheme 10*, bottom).

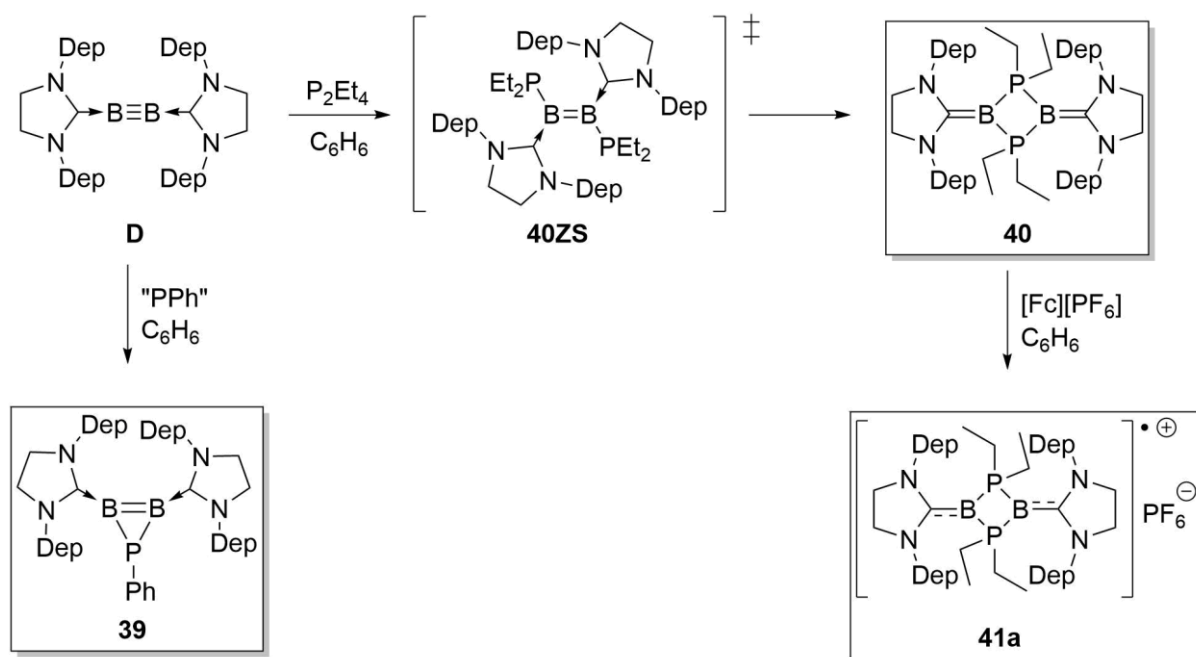
Element-hydrogen bond activation of boranes, phosphanes and amines by diborynes occur as expected by interaction of filled and empty orbitals. While silanes, at first sight, do not have

either a free electron pair or an empty orbital, the possibility of hypercoordination of the silicon atom during hydrosilylation reactions is assumed (*Scheme 11*). By hydrosilylation of **D**, it was possible to isolate a cyclic silyldiborane (**52**) and a silyldiborene (**55**). The highly selective reaction to form **55** is remarkable. Hence this reaction needs several days to reach completion, but the product can be isolated in quantitative yield without further purification. Starting from this diborene, the rearrangement product **56** was isolated after heating to 80 °C for several days.



Scheme 11: Single and double hydrosilylation of **D**, as well as thermal rearrangement of **55** to form **56**.

The reaction of **D** with tetraethyldiphosphane, which has no P–H bond, gives the four-membered P_2B_2 cycle **40**, via a diphosphoryldiborene intermediate (**40ZS**) (*Scheme 12*, right).

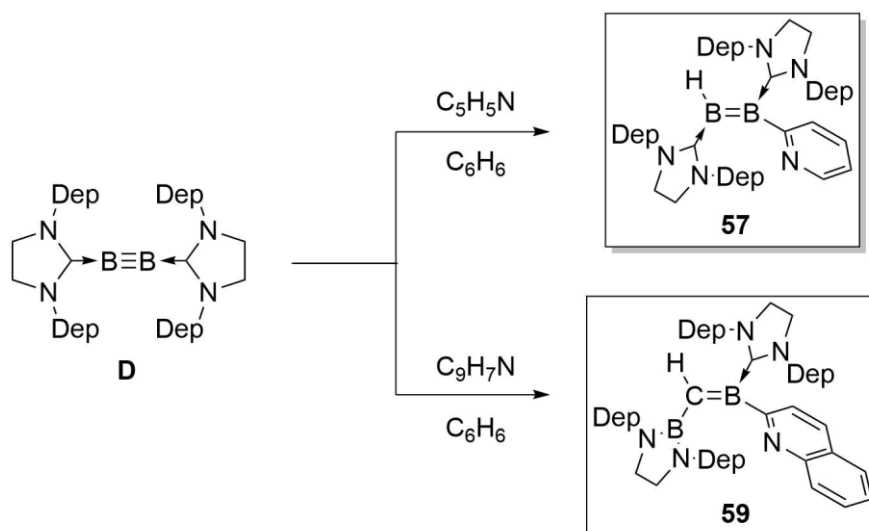


Scheme 12: Formation of **40** via **40ZS** and subsequent one-electron oxidation with $[Fc][PF_6]$ to form **41a**, as well as formation of **39** by formal [2+1] cycloaddition of **D** with "PPh".

Cyclovoltammometric investigations gave evidence of a mono- and dianionic species of this heterocycle. One-electron chemical oxidation of **40** with $[Fc][PF_6]$ results in the radical cation **41a**.

By reaction of **D** with a phenylphosphinide NHC adduct, the neutral, three membered cyclic phosphane-bridged diborene **39** could be isolated, which is formed by formal [2+1] cycloaddition (*Scheme 12*, left). In comparison with diborenes stabilized by a saturated NHCs, **39** shows a high-field shifted ^{11}B NMR signal, which are in the range of phosphane-stabilized diaryldiborenes. **39** also has shorter B–B and B–C_{Carbene} bonds compared to non-cyclic diborenes.

Further reactivity studies on diborynes were conducted with Lewis bases that do not bear E–H bonds ($E \neq C$) (*Scheme 13*). The reaction of diboryne **D** with pyridine yields the hydropyridyl diborene **57**, which is formed by activation of an aromatic C–H bond. Analogous to the E–H activation of phosphanes and amines, adduct formation is assumed to be the initiating step for this reaction sequence. The resulting electron deficiency in the pyridine leads to the acidification of the hydrogen atom at 2-position, allowing the normally very stable aromatic C–H bond to be cleaved.

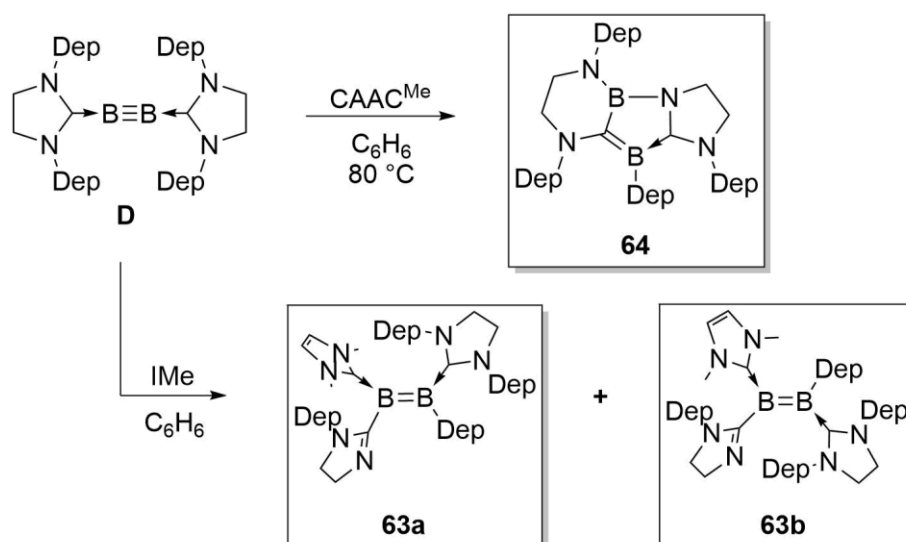


Scheme 13: Formation of **57** and **59** by reaction of **D** with *N*-heteroaromatic compounds.

The expansion of the π system of the *N*-heterocycle by replacing pyridine with quinoline led to the formation of the base-stabilized borylmethylene borane **59**. NMR-spectroscopy investigations of this reaction show that **59** is formed from the quinolinoyl diborene, which is analogous to **57**. Quantum chemical calculations show an energy difference between quinolinoyl diborene and **59** of $\Delta G = 69.2$ kcal/mol, in favor of borylmethyleneborane, which explains the rearrangement to form **59**.

Since for the above described products of E–H activations no DFT calculations regarding mechanistic processes were performed, the respective postulated mechanisms are based on the computational results of the reaction with acetone.

As further Lewis bases the carbenes CAAC^{Me} and IMe were combined with **D** (Scheme 14).



Scheme 14: Formation of **64** by reaction of **D** with CAAC^{Me} and formation of isomere mixture **63a/b** by reaction of **D** with IMe .

While for the reaction with IMe , a E/Z isomer mixture of the fourfold asymmetric diborenes **63a/b** is isolated, the reaction with CAAC^{Me} yields the cyclic, internally base stabilized alkylidene borane **64**. DFT calculations for **63a/b** reveal only a small energy gap of $\Delta G = 1.49$ kcal/mol in favor of the E isomer. Considerations of the reaction mechanism are based on the formation of **64** by a CAAC^{Me} analogue of **63b**, which rearranges to **64** by the increased temperature, with cleavage of the intramolecularly C–H activated ligand. Due to the sp^2 -hybridization of all atoms involved in the $\text{B}_2\text{C}_2\text{N}$ -ring, **64** has a high planarity.

V Experimenteller Teil

1 Allgemeine Arbeitsmethoden

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Arbeiten auf Grund der Oxidationsempfindlichkeit der Verbindungen unter trockener Argonatmosphäre (Argon 5.0, *Fa. Linde*) unter Verwendung der gängigen *Schlenk*techniken oder in Gloveboxen der Firma *MBraun* bzw. *Inert* durchgeführt. Die Trocknung aller verwendeten **Lösungsmittel** wurde über geeigneten Trocknungsmitteln unter Argonatmosphäre durchgeführt (Benzol und Toluol über Natrium, Hexan und Pentan über NaK_{2.8}-Legierung, Dichlormethan über P₂O₅, Diethylether und Tetrahydrofuran über Na/Benzophenon bzw. K/Benzophenon, Methanol über Magnesium), anschließend destilliert und über Molekularsieb (3 Å oder 4 Å) unter Argonatmosphäre gelagert.^[309] **Deuterte Lösungsmittel** wurden durch drei „Freeze-Pump-Thaw“-Zyklen entgast, über Molekularsieb getrocknet und unter Argonatmosphäre gelagert.

2 Analytische Methoden

Alle **NMR-spektroskopischen Messungen** wurden entweder auf einem Bruker Avance 400-Spektrometer (¹H: 400.1 MHz, ¹¹B: 128.4 MHz, ¹³C{¹H}: 100.6 MHz, ¹⁹F: 376.5 MHz, ³¹P: 162.0 MHz) oder Avance I 500-Spektrometer (¹H: 500.1 MHz, ¹¹B: 160.5 MHz, ¹³C{¹H}: 125.8 MHz, ¹⁵N{¹H}: 50.7 MHz, ¹⁹F{¹H}: 470.6 MHz, ²⁹Si{¹H}: 99.4 MHz, ³¹P{¹H}: 202.5 MHz, ⁷⁷Se{¹H}: 95.4 MHz) durchgeführt. Die ¹H-, ¹³C{¹H}- und ²⁹Si-NMR-Spektren wurden bezüglich externem Standard Tetramethylsilan anhand des Restprotonensignals des Solvens (¹H) oder dem Solvens selbst (¹³C{¹H}) kalibriert. Die ¹¹B-, ¹⁹F- und ⁷⁷Se{¹H}-NMR Spektren wurden durch externen Standard BF₃·OEt₂ beziehungsweise (H₃C)₂Se kalibriert. Die ¹⁵N- und ³¹P-NMR-Spektren wurden durch den externen Standard fl. NH₃ bzw. H₃PO₄ kalibriert.

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

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

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

Cyclovoltammetrische Messungen wurden an einem *Gamry Instruments Reference 600* Potentiostaten durchgeführt. Hierfür wurde ein Standard-Dreielektroden Aufbau genutzt, welcher eine Platin-Arbeits Elektrode, einen Platindraht als Gegenelektrode sowie einen Silberdraht, welcher durch eine Vycor-Membran getrennt wird und als Referenzelektrode dient, verwendet. Als interner Standard zur Referenzierung des gemessenen Potentials wurde das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar genutzt. Als Leitsalz fungierte Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat ($[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, 0.1 M). Die Cyclovoltammogramme wurden qualitativ aufgenommen.

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

Einkristallstrukturanalysen mittels Röntgenbeugung wurden entweder mit einem *Bruker Apex II* Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und einem Mehrspiegelmonochromator oder mithilfe eines *Bruker D8-QUEST* Diffraktometers mit CCD-Flächendetektor und Mehrspiegelmonochromator unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) oder mit einem *XtaLAB Synergy* Diffraktometer mit einem *Hybrid Pixel Array*-Detektor und einem Mehrspiegelmonochromator, unter Verwendung von $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 154.184$ pm) durchgeführt. Die jeweiligen Molekülstrukturen im Festkörper wurden mittels intrinsischer Phasenmethoden (*ShelXT*)^[310] gelöst, mit dem *ShelXLSoftware-Paket* verfeinert^[311] und durch Fouriertechniken erweitert. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden idealisierten Positionen zugewiesen oder, wenn möglich, direkt gefunden. Die in den Veröffentlichungen verwendeten kristallographischen Daten wurden bei dem *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx> abrufbar. Die Abbildungen der Festkörperstrukturen wurden mit der *Pov-Ray-Software* erstellt. Wichtige Daten und Parameter, sowie CCDC-Nummern der veröffentlichten Verbindungen können den Tabellen in *Kapitel VI2* entnommen werden.

Quantenchemische Rechnungen wurden, wie im entsprechenden Kapitel erwähnt, von M.Sc. Merlin Heß, M.Sc. Andreas Stoy, Dr. Felipe Fantuzzi oder der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. Oscar Jimenez-Halla angefertigt.

3 Ausgangsverbindungen

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

B_2Br_4 ,^[55] $B_2Br_4(SMe_2)_2$,^[312] SIDep,^[313] SIDipMes,^[313] SIDipTol,^[313] IDep,^[314] CAAC^{Me},^[301]
BICAAC,^[133] TDip,^[315] TDep,^[315] TDX,^[315] TMX.^[315]

Die Lewisbasenaddukte ausgehend von $B_2Br_4(SMe_2)_2$ wurden, sofern in *Kapitel III* bzw. *V.4.1* nicht explizit beschrieben, wie folgt dargestellt:

$B_2Br_4(SMe_2)_2$ (0.5 Äq.) und LB (1.0 Äq.) wurden in Benzol gelöst (10 ml pro 1 mmol $B_2Br_4(SMe_2)_2$) und für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration und dreimaligem Waschen mit Benzol (5 ml pro 1 mmol anfangs eingesetztem $B_2Br_4(SMe_2)_2$) des ausgefallenen Feststoffs, wurde der Rückstand im Vakuum getrocknet und konnte analysenrein isoliert werden.

Folgende Verbindungen wurden aus Beständen des Arbeitskreises verwendet:

HBMes₂, H₂BDur, CuCl(SMe₂), P₂Et₄, H₂PPh, HPPH₂, HBcat, B₂Scat₂.

Folgende Verbindungen wurden in Kooperation mit dem Arbeitskreis *Radius* zur Verfügung gestellt:

*i*Pr=PPh, *i*Pr=PH

Alle übrigen Chemikalien wurden käuflich erworben und in der gegebenen Qualität eingesetzt.

4 Darstellung und Charakterisierung

4.1 Synthese neuer Carbene, B₂Br₄-Addukte und Reduktion

4.1.1 Darstellung eines zweifach NHC-stabilisierten Borylborylens

B₂Br₂(SIDipTol)₂ (**1**)

375 mg (1.70 mmol, 4.00 Äq.) SIDipTol und 135 mg (290 µmol, 1.00 Äq.) B₂Br₄SMe₂ wurden in 0.5 mL Benzol gelöst und für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene farblose Feststoff wurde abfiltriert und mit Benzol (2 x 5mL) gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum konnte das Produkt als farbloser Feststoff 89% (250 µmol, 205.3 mg) Ausbeute isoliert werden.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.37 – 7.35 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.23 – 7.21 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.10 – 7.09 (m, 2H, CH_{Ar}), 6.87 – 6.83 (m, 2H, CH_{Ar}), 6.66 – 6.64 (m, 2H, CH_{Ar}), 4.22 – 4.15 (m, 2H, CH_{iPr}), 3.66 – 3.54 (m, 6H, CH_{iPr}+NCH₂), 3.40 – 3.26 (m, 4H, NCH₂), 1.96 (s, 6H, CH_{3Tol}), 1.61 – 1.58 (m, 12H, CH_{3Dip}), 1.22 – 1.18 (m, 12H, CH_{3Dip}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR(100.6 MHz, C₆D₆): δ = 162.1 (C_q), 147.0 (C_q), 145.7 (C_q), 143.6 (C_q), 136.5 (C_q), 129.1 (CH_{Ar}), 129.0 (CH_{Ar}), 124.9 (CH_{Ar}), 124.7 (CH_{Ar}), 123.8 (CH_{Ar}), 55.4 (NCH₂), 48.9 (NCH₂), 28.6 (CH_{iPr}), 28.3 (CH_{iPr}), 26.4 (CH_{3Dip}), 25.8 (CH_{3Dip}), 25.6 (CH_{3Dip}), 24.4 (CH_{3Dip}), 19.5 (CH_{3Tol}) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, C₆D₆): δ = -6.2 (br.).

B₂(SIDipTol)₂ (**2**)

16.8 mg (20 µmol) B₂Br₂(SIDipTol)₂ (**1**) und 5.7 mg (42 µmol) KC₈ wurden in 0.5 mL Benzol suspendiert und für vier Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Extraktion mit Benzol (2 x 0.5 mL) wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Hexan gewaschen (1 x 5 mL). Nach Trocknen im Hochvakuum konnte das Produkt in 92% (18 µmol, 11.8 mg) Ausbeute als oranger Feststoff isoliert werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 8.59 – 8.57 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.38 – 7.35 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.29 – 7.28 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.08 – 7.05 (m, 2H, CH_{Ar}), 6.98 – 6.93 (m, 4H, CH_{Ar}),

4.21 – 4.14 (m, 2H, NCH₂), 3.13 – 3.06 (m, 4H, NCH₂), 2.86 – 2.73 (m, 6H, CH_{iPr} + NCH₂), 2.45 (s, 6H, CH_{3Tol}), 1.07 – 1.05 (m, 6H, CH_{3Dip}), 0.68 – 0.60 (m, 18H, CH_{3Dip}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 201.6 (C_{Carben}), 149.0 (C_q), 147.5 (C_q), 145.4 (C_q), 138.0 (C_q), 129.9 (CH_{Ar}), 129.8 (CH_{Ar}), 125.6 (CH_{Ar}), 125.2 (CH_{Ar}), 122.7 (CH_{Ar}), 54.6 (NCH₂), 51.0 (NCH₂), 29.0 (CH_{iPr}), 28.6 (CH_{iPr}), 26.0 (CH_{3Dip}), 24.6 (CH_{3Dip}), 22.6 (CH_{3Tol}), 22.0 (CH_{3Dip}) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, C₆D₆): δ = 45.0 (B–BTol₂), 14.7 (B–BTol₂) ppm.

UV/Vis (Pentan): λ_{max} = 467 nm.

4.1.2 Darstellung eines Diboracumulens

B₂(BICAAC)₂ (G)

Zu einer auf –78 °C gekühlten Lösung aus 500 mg (531.9 μmol, 1.00 Äq.) B₂Br₄(BICAAC)₂ in 10 mL THF wurde eine frisch hergestellte Lösung von Natriumnaphthalenid in THF (5.0 mL, 0.42 M, 4.00 Äq.) zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die Suspension langsam auf Raumtemperatur erwärmt und eine Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan (3 x 10 mL) extrahiert. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Ultrahochvakuum (1 x 10⁻⁶ mbar) konnte das Produkt als violetter Feststoff in 73% (388.4 μmol, 240.7 mg) Ausbeute isoliert werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.13 – 7.10 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.07 – 7.02 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.00 – 6.96 (m, 2H, CH_{Ar}), 3.47 – 3.41 (m, 1H, CH_{iPr}), 3.36 – 3.28 (m, 1H, CH_{iPr}), 3.24 – 3.18 (m, 1H, CH_{iPr}), 3.10 – 3.04 (m, 1H, CH_{iPr}), 1.96 – 1.56 (m, 10H, CH₂), 1.52 – 1.49 (m, 6H, CH_{3Dip}), 1.48 – 1.37 (m, 2H, CH₂), 1.35 (s, 1H, CHCH₃), 1.33 (s, 4H, CHCH₃ + CHCH₃), 1.30 – 1.20 (m, 15H, CCH₃ + NCCH₃ + CH_{3Dip}), 1.14 – 1.12 (m, 3H, CH_{3Dip}), 0.78 – 0.65 (m, 15H, CHCH₃ + CH_{3Dip}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 167.6 (NC_{qAr}), 166.8 (NC_{qAr}), 148.9 (C_{qAr}), 148.6 (C_{qAr}), 148.4 (C_{qAr}), 148.3 (C_{qAr}), 148.2 (C_{qAr}), 148.0 (C_{qAr}), 148.0 (C_{qAr}), 147.7 (C_{qAr}), 140.8 (C_{qAr}), 140.8 (C_{qAr}), 140.7 (C_{qAr}), 140.7 (C_{qAr}), 140.6 (C_{qAr}), 125.0 (CH_{Ar}), 124.9 (CH_{Ar}), 124.7 (CH_{Ar}), 124.6 (CH_{Ar}), 124.4 (CH_{Ar}), 124.4 (CH_{Ar}), 124.0 (CH_{Ar}), 123.9 (CH_{Ar}), 55.3 (C_{qAl}),

55.3 (C_{qAl}), 55.2 (C_{qAl}), 55.2 (C_{qAl}), 46.0 (CH_2), 45.0 (CH_2), 45.1 (CH_2), 44.8 (CH_2), 41.7 (C_{qAl}), 41.6 (C_{qAl}), 41.1 (C_{qAl}), 41.0 (C_{qAl}), 38.3 (CH_2), 38.2 (CH_2), 37.4 (CH_{iPr}), 37.3 (CH_{iPr}), 36.7 (CH_{iPr}), 36.4 (CH_{iPr}), 36.4 (CH_2), 35.9 (CH_2), 34.7 (CH_2), 34.5 (CH_2), 28.7 28.7 28.6 28.1 28.1 27.2 27.1 27.1 27.1 26.6 26.5 26.5 26.3 24.6 24.5 24.2 24.2 23.7 23.7 23.7 23.7 23.7 23.6 23.5 23.4 23.3 19.0 19.0 18.6 18.5 ($CHCH_3$ oder CH_3 oder CH_{3Dip}) ppm. *Eine genaue Zuordnung der primären oder tertiären Kohlenstoffatome konnte nicht durchgeführt werden.*

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 85.0$ ppm.

UV/Vis (Pentan): $\lambda_{max} = 382$ nm.

4.1.3 Darstellung von 1,2,4-Triazol-5-yliden-stabilisierten Diborinen

TDep (4)

2.12 g (2.91 mmol) [TDep][BPh₄], 130 mg (3.1 mmol, 1.1 Äq.) KH und 20 mg (0.15 mmol, 0.05 Äq.) KO^tBu wurden in THF (20 mL) gelöst und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Benzol (2 x 30 mL) extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck wurde der Rückstand in Hexan (20 mL) aufgenommen, das Produkt bei -70 °C kristallisiert und nach Abnehmen der überstehenden Lösung konnte das Produkt als farbloser kristalliner Feststoff in 89% (2.59 mmol, 1.06 g) Ausbeute erhalten werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Pentanlösung erhalten werden.

1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.61 - 7.60$ (m, 2H, CH_{Ar}), 7.24 - 7.21 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.17 - 7.16 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.12 - 7.10 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.01 - 6.99 (m, 2H, CH_{Ar}), 6.90 - 6.87 (m, 3H, CH_{Ar}) 2.73 (q, $^3J_{HH} = 7.58$ Hz, 4H, CH_{2Dep}), 2.50 (dq, $^3J_{HH} = 7.40$ Hz, 2H, CH_{2Dep}), 2.40 (dq, $^3J_{HH} = 7.40$ Hz, 2H, CH_{2Dep}), 1.24 (t, $^3J_{HH} = 7.40$ Hz, 6H, CH_{3Dip}), 1.06 (d, $^3J = 7.58$ Hz, 6H, CH_{3Dip}) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 217.9$ (C_{Carben}), 151.9 ($N=C_q$), 142.2 (C_q), 141.6 (C_q), 140.2 (C_q), 137.5 (C_q), 129.9 (CH_{Ar}), 129.4 (CH_{Ar}), 129.3 (CH_{Ar}), 128.8 (CH_{Ar}), 127.9 (CH_{Ar}), 127.4 (CH_{Ar}), 127.2 (CH_{Ar}), 25.6 (CH_{2Dep}), 25.2 (CH_{2Dep}), 15.5 (CH_{3Dep}), 14.5 (CH_{3Dep}) ppm.

TDX (5)

2.7 g (3.70 mmol) [TDX][BPh₄], 163 mg (4.10 mmol, 1.10 Äq.) KH und 22 mg (0.16 mmol, 0.05 Äq.) KO^tBu wurden in THF (20 mL) gelöst und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Benzol (2 x 15 mL) extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand in Hexan (20 mL) aufgenommen, das Produkt bei -70 °C kristallisiert und nach Abnehmen der überstehenden Lösung konnte das Produkt als farbloser kristalliner Feststoff in 91% (3.37 mmol, 1.36 g) Ausbeute erhalten werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.64 – 7.62 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.29 – 7.25 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.14 – 7.09 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.05 – 7.03 (m, 2H, CH_{Ar}), 6.91 – 6.86 (m, 3H, CH_{Ar}), 2.92 (sept., ³J_{HH} = 6.80 Hz, 2H, CH_{Dip}), 2.35 (s, 6H, CH_{3Xyl}), 1.26 (d, ³J = 6.80 Hz, 6H, CH_{3Dip}), 0.94 (d, ³J = 6.80 Hz, 6H, CH_{3Dip}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 217.9 (C_{Carben}), 152.6 (N=C_q), 146.1 (C_q), 141.3 (C_q), 136.1 (C_q), 129.9 (CH_{Ar}), 129.9 (CH_{Ar}), 128.8 (CH_{Ar}), 128.7 (CH_{Ar}), 128.6 (CH_{Ar}), 127.4 (CH_{Ar}), 124.4 (CH_{Ar}), 29.2 (CH_{Dip}), 24.6 (CH_{3Dip}), 22.4 (CH_{3Dip}), 18.2 (CH_{3Xyl}) ppm.

TMX (6)

820 mg (1.22 mmol) [TMX][BPh₄], 80 mg (1.35 mmol, 1.1 Äq.) KH und 12 mg (0.06 mmol, 0.05 Äq.) KO^tBu wurden in 10 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Benzol extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck wurde der Rückstand in Hexan (5 mL) aufgenommen, das Produkt bei -70 °C kristallisiert und nach Abnehmen der überstehenden Lösung konnte das Produkt als farbloser kristalliner Feststoff in 90% (1.10 mmol, 403 mg) Ausbeute erhalten werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.64 – 7.59 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.13 – 7.09 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.06 – 7.04 (m, 2H, CH_{Ar}), 6.92 – 6.89 (m, 3H, CH_{Ar}), 6.71 (s, 3H, CH_{Ar}), 2.35 (s, 6H, CH_{3Xyl}), 1.26 (s, 3H CH_{3Mes}), 2.04 (s, 6H, CH_{3Mes}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 217.6 (C_{Carben}), 152.1 (N=C_q), 141.5 (C_q), 138.4 (C_q), 136.1 (C_q), 135.5 (C_q), 129.9 (CH_{Ar}), 129.8 (CH_{Ar}), 128.8 (CH_{Ar}), 128.7 (CH_{Ar}), 128.6 (CH_{Ar}), 127.9 (CH_{Ar}), 124.4 (CH_{Ar}), 21.1 (CH_{3Mes}), 18.3 (CH_{3Xyl}) ppm.

$B_2Br_4(\text{Triazolyliden})_2$ (**7**, **8**, **9**, **10**)

2.00 Äq. des freien Carbens wurden in Pentan suspendiert und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend wurde 1.00 Äq. einer 0.4 M Lösung von B_2Br_4 in Pentan zugetropft und die Mischung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit heißem Pentan (3 x 5 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum konnten die jeweiligen Addukte als farblose Feststoffe (**7**: 89%, **8**: 72%, **9**: 91%, **10**: 87%) erhalten werden. Von **8** und **9** konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle durch Eindampfen von Hexan in eine gesättigte Benzollösung erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ für **9** (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.31 - 7.28$ (m, 3H, CH_{Ar}), $7.13 - 7.10$ (m, 6H, CH_{Ar}), $7.04 - 7.00$ (m, 4H, CH_{Ar}), $6.98 - 6.96$ (m, 4H, CH_{Ar}), $6.82 - 6.72$ (m, 5H, CH_{Ar}), 3.42 (br. s, 4H, CH_{Dip}), 2.55 (s, 12H, CH_{3Xyl}), $1.49 - 1.48$ (m, 12H, CH_{3Dip}), 0.62 (d, $^3J = 6.80$ Hz, 6H, CH_{3Dip}) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.5 MHz, C_6D_6): $\delta =$ nicht detektiert.

$B_2(\text{TDip})_2$ (**H**)

Zu einer auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung aus 142 mg (111.6 μmol , 1.00 Äq.) **7** in 10 mL THF wurde eine frisch hergestellte Lösung von Natriumnaphthalenid in THF (5.0 mL, 0.44 M, 4.00 Äq.) zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die Suspension langsam auf Raumtemperatur erwärmt und eine Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan (3 x 10 mL) extrahiert. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Ultrahochvakuum (1×10^{-6} mbar) wurde das Produktgemisch aus **H** (70%) und freiem Carben (**3**) (30%) in 70% (78.1 μmol , 65.0 mg) isoliert. Nach wiederholtem Waschen mit kaltem Pentan (3 x 2 mL) konnte **H** in 23 % (25.6 μmol , 24.6 mg) Ausbeute isoliert werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.50 - 7.48$ (m, 4H, CH_{Ar}), $7.32 - 7.28$ (m, 2H, CH_{Ar}), $7.23 - 7.20$ (m, 2H, CH_{Ar}), $7.18 - 7.15$ (m, 4H, CH_{Ar} , überlagert mit Lösungsmittel), 7.05 (s, 2H, CH_{Ar}), 7.03 (s, 2H, CH_{Ar}), $6.82 - 6.78$ (m, 6H, CH_{Ar}), 3.27 (sept., 4H, $^3J_{HH} = 6.98$ Hz, CH_{iPr}), 3.08 (sept., 4H, $^3J_{HH} = 6.98$ Hz, CH_{iPr}), 1.30 (d, 12H, $^3J_{HH} = 6.98$ Hz, CH_{3Dip}), 1.16 (d, 12H, $^3J_{HH} = 6.98$ Hz, CH_{3Dip}), 1.09 (d, 12H, $^3J_{HH} = 6.98$ Hz, CH_{3Dip}), 0.95 (d, 12H, $^3J_{HH} = 6.98$ Hz, CH_{3Dip}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 155.1$ ($\text{N}=\text{C}_\text{q}$), 149.2 (C_q), 147.8 (C_q), 147.3 (C_q), 137.2 (C_q), 133.4 (C_q), 130.0 (CH_Ar), 129.7 (CH_Ar), 129.6 (CH_Ar), 128.5 (CH_Ar), 127.3 (CH_Ar), 124.7 (CH_Ar), 124.0 (CH_Ar), 29.4 (CH_iPr), 29.3 (CH_iPr), 25.7 (CH_3Dip), 24.4 (CH_3Dip), 24.3 (CH_3Dip), 23.4 (CH_3Dip) ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 45.0$ ppm.

UV/Vis (Pentan): $\lambda_{\text{max}} = 417$ nm.

4.2 Reaktivität von Diborinen

4.2.1 Reaktivität gegenüber Aceton

$\text{B}_2(\text{SIDep})_2(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$ (**11**)

Zu einer Lösung aus 40 mg (58.0 μmol) **D** in 3 mL Benzol wurde ein Überschuss Aceton gegeben und nach zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Nach Extraktion des Rückstandes mit Hexan und Trocknen im Vakuum konnte das Produkt als grüner Feststoff in 47% (20.4 mg, 27.2 μmol) Ausbeute erhalten werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden.

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.09 - 7.08$ (m, 2H, CH_Ar), 7.07 - 7.06 (m, 6H, CH_Ar), 6.98 - 6.96 (m, 4H, CH_Ar), 3.93 (s, 1H, CH_Alken), 3.47 (s, 1H, CH_Alken), 3.20 (d, $^2J = 13.3$ Hz, 8H, NCH_2) 2.82 - 2.53 (m, 17H, CH_2Et , BH), 1.26 (q, $^2J = 8.0$ Hz, 24H, CH_3Et), 0.82 (s, 3H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR(125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 161.2$ ($\text{C}_{\text{qO-C}}$), 142.0 (C_q), 141.4 (C_q), 141.1 (C_q), 140.2 (C_q), 127.0 (CH_Ar), 126.9 (CH_Ar), 126.1 (CH_Ar), 125.9 (CH_Ar), 81.8 (CH_2Alken), 51.8 (NCH_2), 51.0 (NCH_2), 24.5 (CH_2Et), 24.3 (CH_3Et), 14.3 (CH_3).

^{11}B -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 38.1$ (BO), 19.3 (BH) ppm.

IR (Feststoff): $\tilde{\nu} = 1627$ ($\text{C}=\text{C}$), 1221 ($\text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 1187 ($\text{C}-\text{O}$) cm^{-1} .

UV/Vis (Pentan): $\lambda_{\text{max}} = 605$ nm.

HRMS (LIFDI): m/z ($C_{49}H_{66}B_2N_4O$) = ber.: 748.5405; gef.: 748.5417.

$B_2(SIDipMes)_2(C_3H_6O)$ (**12**)

30 mg (41.7 μ mol) **E** wurden in 4 mL Benzol gelöst und mit 15 μ L (208.5 μ mol) Aceton versetzt. Nach 18 Stunden bei Raumtemperatur konnte eine Blaufärbung der Lösung festgestellt werden. Nach weiteren drei Tagen wurde das Lösungsmittel und überschüssiges Aceton wurden im Hochvakuum entfernt und der zurückgebliebene Feststoff wurde aus Pentan rekristallisiert. Die erhaltenen Kristalle wurden dreimal mit Pentan (3 x 1mL) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum konnte das Produkt als blauer Feststoff in 27% (8.7 mg, 11.3 μ mol) Durch langsames Eindampfen einer Hexanlösung konnten Einkristalle erhalten werden, die zur Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 7.28 – 7.24 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.13 – 7.10 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.07 – 7.05 (m, 2H, CH_{Ar}), 6.78 (s, 2H, CH_{Ar}), 6.70 (s, 2H, CH_{Ar}), 4.17 (d, $^2J_{H,H}$ = 1.16 Hz, 1H, CH_{Alken}), 3.48 (s, 1H, CH_{Alken}), 3.35 – 3.08 (m, 12H, NCH_2 , CH_{iPr}), 2.81 (br s, 1H, BH), 2.33 (s, 6H, CH_{3Mes}), 2.24 (m, 6H, CH_{3Mes}), 2.21 (s, 6 H, CH_{3Mes}), 1.33 (m, 12H, CH_{3Dip}), 1.20 (m, 12H, CH_{3Dip}), 0.77 (s, 3H, CH_3) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): δ = 160.6 (C_{qO-C}), 147.4 ($i-C_q$), 146.6 ($i-C_q$), 141.0 (C_q), 140.0 (C_q), 139.6 (C_q), 138.2 (C_q), 135.7 (C_q), 135.4 (C_q), 135.1 (C_q), 135.0 (C_q), 130.0 (CH_{Ar}), 129.7 (CH_{Ar}), 124.2 (CH_{Ar}), 124.0 (CH_{Ar}), 82.8 (CH_{2Alken}), 53.6 (NCH_2), 52.0 (NCH_2), 50.7 (NCH_2), 50.6 (NCH_2), 28.4 (CH_{iPr}), 25.5 (CH_{3Dip}), 24.5 (CH_{3Dip}), 22.3(CH_3), 21.2 (CH_{3Mes}), 20.9 (CH_{3Mes}), 19.1 (CH_{3Mes}) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): δ = 37.7 (BO), 20.5 (BH) ppm.

4.2.2 Reaktivität gegenüber Alkinen

$B_2(SIDep)_2(C_2H_2)$ (**13**)

50 mg (72.5 μ mol) **D** wurden in 0.5 mL Benzol gelöst und unter einer Acetylenatmosphäre solange durchmischt bis ^{11}B -NMR-spektroskopisch kein Edukt mehr nachgewiesen werden konnte. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der gelbe Rückstand

wurde dreimal mit Hexan (3 x 0.5 mL) und Ultraschallbehandlung gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum konnte das Produkt in 91% (66.7 μ mol, 48.6 mg) Ausbeute als gelber Feststoff erhalten werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Benzollösung erhalten werden.

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.29 - 7.28$ (m, 1H, CH_{Ar}), $7.22 - 7.20$ (m, 2H, CH_{Ar}), $7.12 - 7.07$ (m, 5H, CH_{Ar}), $6.95 - 6.91$ (m, 4H, CH_{Ar}), 4.98 (td, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 4.2$ Hz, NCH_2), 4.04 (s, 1H, $\text{B}=\text{CH}$), $3.73 - 3.63$ (überlagerte dq und dt, 2H, $\text{NCH}_2 + \text{CH}_{2\text{Et}}$), $3.57 - 3.50$ (überlagertes dq mit br. d, 2H, $\text{NCH}_2 + \text{CH}_{2\text{-Et}}$), 2.99 (s, 4H, NCH_2), 2.96 (br. d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.6$ Hz, NCH_2), 2.71 (dq, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 14.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), 2.62, 2.59, 2.56 (drei überlagerte dq, 2H jeweils, $^2J_{\text{HH}} = 15.2, 14.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.6, 7.4$ Hz, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), 2.49 (dq, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 15.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), 2.29, 2.24 (zwei überlagerte dq, 2H jeweils, $^2J_{\text{HH}} = 15.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), 1.90 (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 1.85 (dq, 1H, $^1J_{\text{HH}} = 14.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), 1.58, 1.23, 1.19, 1.14 (vier t, 3H jeweils, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Et}}$), 1.10, 1.00 (zwei t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Et}}$), -0.12 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 16.3$ Hz, $\text{BC}(\text{H}_2)\text{B}$), -0.74 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 16.3$ Hz, $\text{BC}(\text{H}_2)\text{B}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 216.2$ (v. br., $\text{N}=\text{C}$), 186.1 (C_{Carben}), 152.9, 147.4, 145.7, 143.6, 143.4, 141.3, 141.2, 141.1, 134.5 (C_q), 129.7, 127.2, 126.8, 126.4, 126.1, 125.5, 123.1 (CH_{Ar}), 109.2 (br., $\text{BC}(\text{H}_2)\text{B}$), 76.8 (br., $\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$), 71.0 ($\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5\text{C}_{10}$), 54.0 (NCH_2), 53.2 (NCH_2), 51.3 (NCH_2), 26.2, 25.1, 24.4, 23.9, 23.8 ($\text{CH}_{2\text{Et}}$), 19.6 (v. br., $\text{BC}(\text{H}_2)\text{B}$), 17.2, 16.6, 16.2, 15.6, 14.2, 13.9 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 54.0$ (br., $\text{B}=\text{C}$), -10.2 (BN) ppm.

HRMS (LIFDI): m/z ($\text{C}_{50}\text{H}_{65}\text{B}_2\text{N}_4$) = ber.: 743.5390, gef.: 743.5343.

$\text{B}_2(\text{SIDep})_2(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{H})$ (**14**)

50 mg (72.5 μ mol, 1.00 Äq.) **D** wurden in 0.5 mL Benzol gelöst und mit 213 mg (2.17 mmol, 30 Äq.) Trimethylsilylacetylen versetzt. Innerhalb einer Minute bei Raumtemperatur verfärbte sich die Lösung von rot nach braun und das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte vollständigen Umsatz des Diborins. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan (3 x 0.5 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum konnte das Produktgemisch (**13** (21%) + **14** (79%)) in 82% (59.5 μ mol, 43.3 mg) Ausbeute als gelber Feststoff erhalten

werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Benzollösung erhalten werden.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.29 – 7.26 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.20 – 7.19 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.14 – 7.06 (m, 5H, CH_{Ar}), 6.99 – 6.91 (m, 4H, CH_{Ar}), 5.02 – 4.95 (m, 1H, NCH₂), 4.00 (s, 1H, B=CH), 3.81 – 3.43 (m, 4H, NCH₂), 3.00 – 2.94 (m, 5H, NCH₂), 2.74 – 2.18 (m, 13H, CH_{2Et}), 1.68 (qt, 1H, CH_{2Et}), 1.56 – 1.14 (vier t, 3H jeweils, ³J_{HH} = 7.6 Hz, CH_{3Et}), 1.12 – 0.98 (zwei t, 6H jeweils, ³J_{HH} = 7.6 Hz, CH_{3-t}), 0.98 (m, 6H, CH_{3Et}), 0.44 (s, 9H, SiCH₃), –0.24 (d, 1H, ²J_{HH} = 16.7 Hz, BC(H₂)C), –0.86 (d, 1H, ²J_{HH} = 16.7 Hz, BC(H₂)C) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 211.1 (br., N=C), 185.8 (C_{Carben}), 152.8, 147.5, 145.9, 143.4, 143.3, 141.2, 141.1, 141.0, 134.5 (C_q), 129.7, 127.3, 126.7, 126.4, 126.3, 126.0, 125.5, 123.1 (CH_{Ar}), 109.9 (br., B=C), 93.4 (C≡CSiMe₃), 76.8 (C≡CSiMe₃), 53.8 (NCH₂), 53.0 (NCH₂), 51.4 (NCH₂), 26.2, 25.1, 24.4, 23.9, 23.8 (CH_{2Et}), 18.1 (v. br., BC(H₂)B.), 17.2, 16.6, 16.2, 15.6, 14.2, 13.9 (CH_{3Et}), 2.0 (SiCH₃) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = 54.3 (br, B=C), –10.4 (BN) ppm.

HRMS (LIFDI): m/z (C₅₃H₇₃B₂N₄Si) = ber.: 815.5785, gef.: 815.5733.

B₂(SIDep)₂(PhC₂H) (**15**)

50 mg (72.5 μ mol, 1.00 \ddot{A} q.) **D** wurden in 0.5 mL Benzol gelöst und mit 15 mg (145 μ mol, 2.00 \ddot{A} q.) Phenylacetylen versetzt. Innerhalb einer Minute bei Raumtemperatur verfärbte sich die Lösung von rot nach braun und das ¹¹B-NMR-Spektrum zeigte vollständigen Umsatz der Edukte. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der gelbe Rückstand wurde mit Hexan (3 x 0.5 mL) und Ultraschallbehandlung gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum konnte das Isomerengemisch in 57% (41.3 μ mol, 37.1 mg) Ausbeute als gelber Feststoff erhalten werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Benzollösung erhalten werden.

15x

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.77 – 7.78 (m, 3H, o/p-C≡CC₆H₅), 7.29 – 7.34 (m, 2H, m-C≡CC₆H₅), 6.72 – 7.36 (m 7H, CH_{Ar}), 6.43 – 6.58 (m, 3H, CH_{Ar}), 5.45 (br., 1H, CH_{Ar}), 5.22 (dt, 1H, ²J_{HH} = 12.6, ³J_{HH} = 4.1 Hz, NCH₂), 3.58 – 3.68 (m, 3H, CH_{2Et} + NCH₂), 3.57 – 3.47 (m, 3H, CH_{2Et} + NCH₂), 2.91 – 3.08 (m, 5H, CH_{2Et} + NCH₂), 2.17 – 2.75 (m, 2H,

CH_{2Et}), 2.70 (m, 1H, NCH_2), 1.67 (t, 3H, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, CH_{3Et}), 1.50 – 1.59 (m, 1H, CH_{2Et}), 1.06 – 1.28 (m, 15H, CH_{3Et}), 0.95 – 0.80 (m, 6H, CH_{3Et}), 0.30 (d, 1H, $^1J_{HH} = 16.2$ Hz, $BC(H_2)B$), –0.68 (d, 1H, $^1J_{HH} = 16.2$ Hz, $BC(H_2)B$) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 208.7$ (NC(C)B), 186.1 (C_{Carben}), 134.1–152.8 (C_q), 122.4–132.4 (C_{Ar}), 126.9 ($C\equiv CC_6H_5$), 125.1 (br., NCCB), 92.9 ($C\equiv CC_6H_5$), 55.8 (NCH_2), 53.7 (NCH_2), 52.2 (NCH_2), 51.0 (NCH_2), 26.7–22.1 (CH_{2Et}), 21.4 (v. br., $BC(H_2)B$), 13.5 – 17.4 (CH_{3Et}) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 55.1$ (br, $B=C$), –9.9 (BN) ppm.

15y

1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.79$ (dt, 1H, $^2J_{HH} = 12.3$, $^3J_{HH} = 4.3$ Hz, NCH_2), 3.99 (s, 1H, $B=CH$), 3.74 (m, 1H, NCH_2), 3.40 (m, 1H, NCH_2), 2.96 (m, 1H, NCH_2) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): 113.3 (NCCB), 52.8 (NCH_2), 53.5 (NCH_2). *Anmerkung: weitere charakteristische 1H - und ^{13}C -NMR-Signale konnten nicht identifiziert werden, da diese Spezies nur 3% der Probe repräsentiert.*

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -8.1$ (BN) ppm.

15z

1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.96$ (ddd, 1H, $^2J = 11.6$ Hz, $^3J = 7.9$, 4.1 Hz, NCH_2), 3.50 (m, 1H, NCH_2), 3.21 (ddd, 1H, $^2J = 11.3$ Hz, $^3J = 5.5$, 4.1 Hz, NCH_2), 3.08 (m, 1H, NCH_2), 1.16 ($BC(H_2)C$, überlagert mit CH_{3Et}), 0.60 (d, 1H, $^2J = 11.6$ Hz, BCH_2C) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 106.4$ ($C\equiv CC_6H_5$), 81.9 ($C\equiv CC_6H_5$), 53.4 (br., $BCC\equiv CC_6H_5$), 52.2 (NCH_2), 52.0 (NCH_2), 51.7 (br. NCH_2), 51.3 (br. NCH_2), 30.9 (br., $BC(H_2)C$) ppm. *Anmerkung: weitere charakteristische 1H - und ^{13}C -NMR-Signale konnten nicht identifiziert werden, da diese Spezies nur 15% der Probe repräsentiert.*

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 37.1$ (v. br., NBC) ppm.

HRMS (LIFDI): m/z ($C_{62}H_{73}B_2N_4$) = ber.: 895.5959, gef.: 895.6016.

B₂(SIDep)₂(*p*-CF₃-PhC₂H) (16)

50 mg (72.5 μ mol, 1.00 $\ddot{\text{A}}$ q.) **D** wurden in 0.5 mL Benzol gelöst und mit 25 mg (145 μ mol, 2.00 $\ddot{\text{A}}$ q.) *p*-CF₃-Phenylacetylen versetzt. Innerhalb einer Minute bei Raumtemperatur verfärbte sich die Lösung von rot nach braun und das ¹¹B-NMR-Spektrum zeigte vollständigen Umsatz der Edukte. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde mit Hexan (3 x 0.5 mL) und Ultraschallbehandlung gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum konnte das Isomergemisch in 61% (44.2 μ mol, 45.8 mg) Ausbeute als gelber Feststoff erhalten werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Benzollösung erhalten werden.

16x

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.60, 7.50 (zwei d, 2H jeweils, ³J_{HH} = 7.9 Hz, *o/m*-C \equiv CC₆H₄CF₃), 7.35 (dd, 1H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, *o*-B=CC₆H₄CF₃), 7.22, 7.27 (zwei d, 1H jeweils, ³J_{HH} = 7.4 Hz, *m*-BCC₆H₄CF₃), 7.11 (dd, 1H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, *o*-BCC₆H₄CF₃), 6.89 – 7.10 (m, 5H, CH_{Ar}), 6.81 (t, 1H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, *p*-CH_{Ar}), 6.73 (d, 1H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, *m*-CH_{Ar}), 6.69 (d, überlagert mit br. m, 1H jeweils, ³J_{HH} = 7.4 Hz, *m*-CH_{Ar}), 6.40 (d, 1H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, *m*-CH_{Ar}), 6.11 (d, 1H, ³J_{HH} = 7.7 Hz, *m*-CH_{Ar}), 5.39 (br., 1H, CH_{Ar}), 5.06 (dt, 1H, ²J_{HH} = 12.6, ³J_{HH} = 4.1 Hz, NCH₂), 3.88 (ddd, 1H, ²J_{HH} = 11.5 Hz, ³J_{HH} = 4.1, 7.9 Hz, NCH₂), 3.52 – 3.57 (q überlagert mit m, 3H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, CH_{2Et} + NCH₂), 3.42 (ddd, 1H, ²J_{HH} = 9.9 Hz, ³J_{HH} = 4.1, 1.4 Hz, NCH₂), 3.31 – 3.40 (m, 2H, CH_{2Et}), 3.15 (dt, 1H, ²J_{HH} = 11.5 Hz, ³J_{HH} = 5.0 Hz, NCH₂), 2.91 – 2.97 (m, 2H, NCH₂), 2.67 (m, 1H, NCH₂), 1.48 – 2.90 (m, 16H, CH_{2Et}), 1.64 (t, 3H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, CH_{3Et}) 0.83 – 1.28 (m, 21H, CH_{3Et}), 0.22 (d, 1H, ¹J_{HH} = 16.2 Hz, BC(H₂)B), -0.72 (d, 1H, ¹J_{HH} = 16.2 Hz, BC(H₂)B) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 209.3 (NC(C)B), 185.6 (C_{Carben}), 134.1 – 158.1 (C_q), 122.4 – 132.3 (CH_{Ar}), 125.4 (C \equiv CC₆H₄CF₃), 122.4 (br., NCCB), 92.7 (C \equiv CC₆H₄CF₃), 56.2 (NCH₂), 53.6 (NCH₂), 52.2 (NCH₂), 52.0 (NCH₂), 23.1 – 26.9 (CH_{2Et}), 21.1 (v. br., BC(H₂)C), 13.8 – 17.6 (CH_{3Et}).

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = 57.0 (br., B=C), -10.1 (BN) ppm.

¹⁹F-NMR (470.6 MHz, C₆D₆): δ = -61.70 (B=CC₆H₄CF₃), -61.75 (C \equiv CC₆H₄CF₃) ppm.

16y

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 4.61 (dt, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.3$, $^3J_{\text{HH}} = 4.3$ Hz, NCH₂), 3.97 (s, 1H, B=CH), 3.68 (m, 1H, NCH₂), 3.31 (NCH₂), 2.91 (NCH₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 182.8 (C_{Carben}), 114.0 (v. br., B=CH), 53.9 (NCH₂), 53.6 (NCH₂), 51.8 (NCH₂) ppm. *Anmerkung: weitere charakteristische ¹H- und ¹³C-NMR-Signale konnten nicht identifiziert werden, da diese Spezies nur 10% der Probe repräsentiert.*

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = -8.0 (BN) ppm.

¹⁹F-NMR (470.6 MHz, C₆D₆): δ = -60.55 (B=CPhCF₃), -61.78 (C≡CPhCF₃) ppm.

16z

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 3.86 (ddd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 11.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$, 4.1 Hz, NCH₂), 3.37 (m, 1H, NCH₂), 3.15 (ddd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 11.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.5$, 4.1 Hz, NCH₂), 3.03 (m, 1H, NCH₂), 1.08 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 11.6$ Hz, BC(H₂)C, überlagert mit CH_{3Et}), 0.54 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 11.6$ Hz, BC(H₂)C) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 186.7 (C_{Carben}), 129.1 (B=C), 106.8 (C≡CC₆HCF₃), 81.7 (C≡CC₆HCF₃), 55.4 (br., NC(C)B), 52.5 (br., NCH₂), 52.3 (NCH₂), 52.1 (NCH₂), 51.5 (NCH₂), 31.0 (br., BC(H₂)C) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = 38.4 (v. br., NBC) ppm.

¹⁹F-NMR (470.6 MHz, C₆D₆): δ = -60.88 (B=CC₆H₄CF₃), -61.99 (C≡CC₆H₄CF₃) ppm.

HRMS (LIFDI): m/z (C₆₄H₇₁B₂N₄F₆) = ber.: 1031.5764, gef.: 1031.5702.

B₂(SIDep)₂(p-NMe₂-PhC₂H) (17)

50 mg (72.5 μmol , 1.00 Äq.) **D** und 21 mg (145 μmol , 2.00 Äq.) p-NMe₂-Phenylacetylen wurden in 0.5 mL Benzol gelöst. Innerhalb einer Minute bei Raumtemperatur verfärbte sich die Lösung von rot nach braun und das ¹¹B-NMR-Spektrum zeigte vollständigen Umsatz der Edukte. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde mit Hexan (3 x 0.5 mL) und Ultraschallbehandlung gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum konnte das Isomerengemisch in 53% (38.5 μmol , 37.6 mg) Ausbeute als gelber Feststoff erhalten

werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Benzollösung erhalten werden.

17x

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.77$ (dm, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, $o\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$), 7.38 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, $o\text{-B}=\text{CC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$), 7.28, 7.26 (zwei d, 1H jeweils, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $m\text{-B}=\text{CC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$), 7.19 – 7.26 (br. m, 4H, CH_{Ar}), 7.16 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, $o\text{-BCC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$), 7.00 – 7.10 (br. m, 3H, CH_{Ar}), 6.84 (br. m überlagert mit d, 1H jeweils, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $m\text{-CH}_{\text{Ar}}$), 6.77 (m überlagert mit d, 2H und 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, $m\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $p\text{-CH}_{\text{Ar}}$), 6.52 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $m\text{-CH}_{\text{Ar}}$), 6.48, 6.34, 5.91 (drei br. m, 1H jeweils, CH_{Ar}), 5.35 (td, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, NCH_2), 5.31 (br. m, 1H, CH_{Ar}), 3.78 – 3.64 (m, 4H, $\text{NCH}_2 + \text{CH}_{2\text{Et}}$), 3.56 (ddd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 9.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.1$, 1.4 Hz, NCH_2), 3.11 (dq, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 15.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), 2.93 – 3.06 (m, 4H, NCH_2), 2.83 (dq, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 15.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), 2.74 (ddd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.8$, 1.4 Hz, NCH_2), 2.50 – 2.70 (m, 4H, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), 2.66 (s, 6H, NCH_3), 2.61 (s, 6H, NCH_3), 2.25 – 2.39 (br. m überlagert mit dq, 3H, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), 1.77 – 1.85 (br. m, 1H, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), 1.73 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Et}}$), 1.63 (dq, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 15.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), 1.42 – 1.50 (br. m, 1H, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), 1.38 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Et}}$), 1.28 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Et}}$), 1.18 (br. t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Et}}$), 1.11 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Et}}$), 0.94 – 0.98 (m, 3H jeweils, $\text{CH}_{3\text{Et}}$), 0.85 – 0.91 (zwei br. m, 3H jeweils, $\text{CH}_{3\text{Et}}$), 0.31 (d, 1H, $^1J_{\text{HH}} = 16.5$ Hz, $\text{BC}(\text{H}_2)\text{B}$), -0.72 (d, 1H, $^1J_{\text{HH}} = 16.5$ Hz, $\text{BC}(\text{H}_2)\text{B}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 209.8$ ($\text{NC}(\text{C})\text{B}$), 186.6 (C_{Carben}), 112.6 ($\text{B}=\text{C}$), 100.0 ($\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$), 92.6 ($\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$), 55.3 (NCH_2), 53.8 (NCH_2), 52.1 (NCH_2), 51.0 (NCH_2), 41.7 (NCH_3), 40.6 (NCH_3), 26.7 ($\text{CH}_{2\text{Et}}$), 24.8 ($\text{CH}_{2\text{Et}}$), 24.0 ($\text{CH}_{2\text{Et}}$), 24.0 ($\text{CH}_{2\text{Et}}$), 21.4 (br., $\text{BC}(\text{H}_2)\text{C}$) 17.4 – 13.6 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 55.8$ (br., $\text{B}=\text{C}$), -9.8 (BN) ppm.

17y

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.90$ (dt, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.3$ Hz, NCH_2) ppm.
Anmerkung: weitere charakteristische ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale konnten nicht identifiziert werden, da diese Spezies nur 1% der Probe repräsentiert.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -8.0$ (BN) ppm.

17z

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.05$ (ddd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 11.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.9, 4.1$ Hz, NCH_2), 1.17 (BC(H_2)C), 0.59 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 11.6$ Hz, BC(H_2)C) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 111.3$ ($\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$), 78.0 ($\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$), 54.1 (br., $\text{N}=\text{C}$), 51.6 (NCH_2), 30.6 (br., (BC(H_2)C) ppm. *Anmerkung: weitere charakteristische ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale konnten nicht identifiziert werden, da diese Spezies nur 6% der Probe repräsentiert.*

HRMS (LIFDI): m/z ($\text{C}_{66}\text{H}_{63}\text{B}_2\text{N}_6$) = ber.: 981.6860, gef.: 981.6801.

$\text{B}_2(\text{SIDep})_2(\text{FcC}_2\text{H})_n$ (**18z** ($n = 2$) + **19** ($n = 1$))

50 mg (72.5 μmol , 1.00 Äq.) **D** und 30 mg (145 μmol , 2.00 Äq.) Phenylacetylen wurden in 0.5 mL Benzol gelöst. Innerhalb einer Minute bei Raumtemperatur zeigte die Lösung keine erkennbare Farbveränderung, das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte vollständigen Umsatz der Edukte. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde mit Hexan (3 x 0.5 mL) und Ultraschallbehandlung gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum konnte das Produktgemisch in 81% (58.7 μmol , 56.7 mg, **18z**: 33%, **19**: 66%) Ausbeute als roter Feststoff erhalten werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Benzollösung erhalten werden.

Nach erneuter Kristallisation aus Benzol und Abnehmen der überstehenden Lösung konnte **18z** als Reinstoff erhalten werden.

18z

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.19 - 7.32$ (m, 6H, CH_{Ar}), 7.06 - 7.12 (m, 2H, CH_{Ar}), 6.97 - 7.00 (m, 2H, CH_{Ar}), 6.94 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_{Ar}), 6.84 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_{Ar}), 4.74 (dt, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, CH_{Cp}), 4.52 (dt, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, CH_{Cp}), 4.30 (s, 6H überlagert mit m, 1H und br. m, 1H, $\text{C}_5\text{H}_5 + \text{CH}_{\text{Cp}} + \text{NCH}_2$), 4.13 (s, 5H, C_5H_5), 4.06 (td, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, CH_{Cp}), 3.98 (td, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, CH_{Cp}), 3.87 (td, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, CH_{Cp}), 3.77 (td + br. m, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, CH_{Cp}), 3.56 (m, 1H, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), 3.28 (m, 2H, NCH_2), 3.35 (m, 2H, NCH_2), 3.14 (m, 1H, NCH_2), 3.07, 2.98 (zwei m, 1H jeweils, NCH_2), 2.25 - 3.47 (m, 16H,

CH_{2Et}), 1.54 (t, 3H, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, CH_{3Et}), 1.48 (t, 3H, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, CH_{3Et}), 1.30 (q, 6H, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, CH_{3Et}), 1.04 (t, 3H, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, CH_{3Et}), 0.94 – 0.98 (m, 6H, CH_{3Et}), 0.89 (t, 3H, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, CH_{3Et}), 0.76 – 0.85 (m, 2H, BC(H_2)B) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 190.9$ (C_{Carben}), 135.6 – 149.3 (C_{qAr}), 125.6 – 129.4 (CH_{Ar}), 119.4 ($C\equiv C_{Fc}$), 98.3 ($C\equiv C_{Fc}$), 97.5 (C_{qCp}), 71.1, 70.8, 70.6 (CH_{Cp}), 70.2 (C_5H_5), 69.3 (C_5H_5), 68.0, 67.7, 67.5, 66.4, 65.2 (CH_{Cp}), 66.0 (C_{qCp}), 56.1 (br., $CC\equiv C_{Fc}$), 54.4 (NCH_2), 52.4 (NCH_2), 51.7 (NCH_2), 50.8 (NCH_2), 31.4 (br. BC(H_2)C), 23.1 – 27.0 (CH_{2Et}), 14.4 – 17.6 (CH_{3Et}) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 43.4$ (v. br., $B=C$), 39.3 (br. NBC) ppm.

HRMS (LIFDI): m/z ($C_{70}H_{80}B_2N_4Fe_2$) = ber.: 1110.5268, gef.: 1110.5261.

19

1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.93$ – 7.31 (m, 12H, CH_{Ar}), 6.45 (dd, 1H, $^3J_{HH_{cis}} = 8.8$ Hz, $^3J_{HH_{trans}} = 15.2$ Hz, NC(H)= CH_2), 4.37 (br. 2H, CH_{Cp}), 4.20 (t, 2H, $^3J_{HH} = 1.8$ Hz, CH_{Cp}), 4.00 (s, 5H, C_5H_5), 3.59 (d, 1H, $^3J_{HH_{trans}} = 15.2$ Hz, NC(H)= CH_2), 3.45 (d, 1H, $^3J_{HH_{cis}} = 8.8$ Hz, NC(H)= CH_2), 3.12 (s, 4H, NCH_2), 2.88, 2.81, 2.57 2.51 (vier dq, 4H, 6H, 2H and 4H, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, CH_{2Et}), 1.46, 1.22, 1.13 (drei t, 3H, 3H and 6H, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, CH_{3Et}), -0.06 (s, 2H, BC(H_2)B) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 191.2$ (C_{Carben}) 158.7 ($N=CN$), 140.8 (NC(H)= CH_2), 85.7 (NC(H)= CH_2), 52.2 (NCH_2), 16.9 (br. BC(H_2)B) ppm. *Anmerkung: weitere ^{13}C -NMR-Signale konnten nicht identifiziert werden.*

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 24.6$ (br., $N=CB$), 27.7 (br., $B=BC$) ppm.

HRMS (LIFDI): m/z ($C_{58}H_{70}B_2N_4Fe$) = ber.: 900.5136, gef.: 900.4916.

$B_2(SIDep)_2(PhC_2Ph)$ (20)

50 mg (72.5 μ mol, 1.00 Äq.) **D** und 13 mg (72.5 μ mol, 1.00 Äq.) Diphenylacetylen wurden in 0.5 mL Benzol gelöst. Innerhalb einer Minute bei Raumtemperatur verfärbte sich die Lösung von rot nach braun und das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte vollständigen Umsatz der Edukte. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan (3 x 0.5 mL)

und Ultraschallbehandlung gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum konnte das Produktgemisch in 83% (60.2 μmol , 52.3 mg) Ausbeute als gelber Feststoff erhalten werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Benzollösung erhalten werden.

NMR Daten für das Hauptisomer:

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.09 - 6.57$ (m, 23H, CH_{Ar}), 6.57 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $p\text{-CH}_{\text{Ar}}$), 6.02 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $m\text{-CH}_{\text{Ar}}$), 3.96 (q, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $\text{BC}(\text{N})\text{C}(\text{H})\text{CH}_3$), 3.68 (ddd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 13.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 11.2, 2.0$ Hz, NCH_2), 3.42 (dt, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 13.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, NCH_2), 3.25 (ddd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 11.2, 1.5$ Hz, NCH_2), 3.16 – 3.02 (m, 8H, $\text{NCH}_2 + \text{CH}_{2\text{Et}}$), 2.78 (dq, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 15.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), 2.70, 2.60, 2.50, 2.46, 2.38, 2.33 (sechs dq, jeweils 2H, $^2J_{\text{HH}} = 15.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), 2.39 (dm, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.8$ Hz, NCH_2), 2.08 (s überlagert mit dq, 3H, $^2J_{\text{HH}} = 15.0$ Hz, $\text{BCH}(\text{Ph})\text{B}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), 1.95 (dq, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 15.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $\text{CH}_{2\text{-Et}}$), 1.44, (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $\text{BC}(\text{N})\text{C}(\text{H})\text{CH}_3$), 1.30, (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Et}}$), 1.22, 1.18, 1.07 (drei t, 3H jeweils, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Et}}$), 0.92 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Et}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 187.2$ (C_{Carben}), 152.5, 149.9, 148.4, 145.3, 142.5, 141.6, 140.9, 137.4 (C_q), 131.1, 130.6, 129.2, 128.9, 128.1 (CH_{Ar}), 127.8 (br., $\text{B}=\text{C}$), 127.7, 126.8, 126.7, 126.2, 126.1, 125.9, 125.8, 122.0, 121.7, 120.0, 119.8 (CH_{Ar}), 74.1 (br., $\text{BC}(\text{N})\text{C}(\text{H})\text{CH}_3$), 52.9 (NCH_2), 52.5 (NCH_2), 51.9 (NCH_2), 45.5 ($\text{BC}(\text{N})\text{C}(\text{H})\text{CH}_3$), 37.2 (br., BCB), 25.7, 25.2, 25.0, 24.4 ($\text{CH}_{2\text{Et}}$), 15.8, 15.6, 15.2 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$), 14.7 ($\text{BC}(\text{N})\text{C}(\text{H})\text{CH}_3 + \text{CH}_{3\text{Et}}$), 14.3 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 48.0$ (br., NBC), 23.4 ($\text{B}=\text{C}$) ppm.

HRMS (LIFDI): m/z ($\text{C}_{60}\text{H}_{70}\text{B}_2\text{N}_4$) = ber.: 868.5787, gef.: 868.5783.

4.2.3 Reaktivität gegenüber chalcogensubstituierten Diboranen(4)

$\text{B}_2(\text{SIDep})_2(\text{B}_2\text{cat}_2)$ (**21**)

30.0 mg (43.5 μmol , 1.00 Äq.) **D** und 10.3 mg (43.5 μmol , 1.00 Äq.) B_2cat_2 wurden in 0.5 mL Benzol gelöst. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum

entfernt, der violette Rückstand mit Hexan (1 x 0.5 mL) gewaschen. Das restliche Gemisch wurde mit Benzol in ein Schlenkrohr überführt, im Vakuum getrocknet und das Produkt mit Hexan (30 mL) extrahiert. Nach Trocknen im Vakuum konnte das Produkt als blauer Feststoff in 76% (33.1 μmol , 30.6 mg) Ausbeute isoliert werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.02 - 6.99$ (m, 8H, CH_{Ar}), $6.96 - 6.94$ (m, 4H, CH_{Ar}), $6.83 - 6.82$ (m, 8H, CH_{Ar}), 3.32 (s, 8H, NCH_2), $2.71 - 2.64$ (m, 8H, CH_2), $2.51 - 2.43$ (m, 8H, CH_2), 1.12 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.65$ Hz, 24H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 198.1$ (C_{Carben}), 150.8 (C_q), 142.0 (C_q), 138.4 (C_q), 128.3 (CH_{Ar}), 127.2 (CH_{Ar}), 126.2 (CH_{Ar}), 120.4 (CH_{Ar}), 112.1 (CH_{Ar}), 51.3 (NCH_2), 24.7 (CH_2), 14.8 (CH_3) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 43.0$ (br., BBO_2), 27.7 (B=B) ppm.

HRMS (LIFDI): m/z ($\text{C}_{58}\text{H}_{68}\text{B}_4\text{N}_4\text{O}_4$) = ber.: 928.5607, gef.: 928.5584.

UV/Vis (C_6H_6): $\lambda_{\text{max}} = 422, 578$ nm.

$\text{B}_2(\text{SIDep})_2(\text{B}_2\text{Scat}_2)$ (**22**)

30.0 mg (43.5 μmol , 1.00 Äq.) **D** und 13.1 mg (43.5 μmol , 1.00 Äq.) B_2Scat_2 wurden in 0.5 mL Benzol gelöst. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Hexan (1 x 0.5 mL) gewaschen. Das restliche Gemisch wurde mit Benzol in ein Schlenkrohr überführt, im Vakuum getrocknet und das Produkt mit Hexan (30 mL) extrahiert. Nach Trocknen im Vakuum konnte das Produkt als blauer Feststoff in 82% (35.7 μmol , 35.3 mg) Ausbeute isoliert werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.67 - 7.66$ (m, 4H, CH_{Ar}), $7.13 - 7.12$ (m, 8H, CH_{Ar}), $7.04 - 7.02$ (m, 4H, CH_{Ar}), 6.68 (m, 4H, CH_{Ar}), 3.33 (s, 4H, NCH_2), 3.09 (s, 4H, NCH_2), $2.74 - 2.69$ (m, 4H, CH_2), 2.58 (m, 4H, CH_2), $2.44 - 2.38$ (m, 8H, CH_2) $1.20 - 1.12$ (m, 24H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 195.4$ (C_{Carben}), 147.3 (C_q), 142.5 (C_q), 141.2 (C_q), 138.7 (C_q), 128.3 (CH_{Ar}), 127.6 (CH_{Ar}), 126.3 (CH_{Ar}), 125.7 (CH_{Ar}), 124.7 (CH_{Ar}), 123.4 (CH_{Ar}), 51.7 (NCH_2), 26.1 (CH_2), 25.0 (CH_2), 14.6 (CH_3), 14.1 (CH_3) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, 298 K, C₆D₆): δ = 69.1 (br., BBS₂), 29.6 (B=B) ppm.

HRMS (LIFDI): m/z (C₅₈H₆₈B₄N₄S₄) = ber.: 992.4694, gef.: 992.4674.

UV/Vis (C₆H₆): λ_{\max} = 503, 608 nm.

B₂(IDep)₂(B₂cat₂) (**23**)

30 mg (43.6 μ mol, 1.00 Äq.) **B** und 10.0 mg (43.6 μ mol, 1.00 Äq.) B₂cat₂ wurden in 0.6 ml Benzol gelöst. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Hexan aufgenommen. Nach Waschen mit Hexan (2 x 0.5 mL) wurde das Produkt mit Hexan (30 mL) extrahiert. Nach Trocknen im Vakuum konnte das Produkt als roter Feststoff in 32% (13.9 μ mol, 12.8 mg) Ausbeute erhalten werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.02 – 7.00 (m, 4H, CH_{Ar}), 6.93 – 6.86 (m, 8H, CH_{Ar}), 6.82 – 6.81 (m, 8H, CH_{Ar}), 6.32 (m, 4H, NCH), 2.73 – 2.64 (m, 8H, CH_{2Et}), 2.40 – 2.30 (m, 8H, CH_{2Et}), 1.05 – 1.01 (m, 24H, CH_{3Et}) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, C₆D₆): δ = 43.3 (br., BBO₂), 27.0 (B=B) ppm.

B₂(IDep)₂(B₂Scat₂) (**24**)

30 mg (43.6 μ mol, 1.00 Äq.) **B** und 13.1 mg (43.6 μ mol, 1.00 Äq.) B₂Scat₂ wurden in 0.6 ml C₆D₆ gelöst. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Hexan aufgenommen. Nach Waschen mit Hexan (2 x 0.5 mL) wurde das Produkt mit Hexan (30 mL) extrahiert. Nach Trocknen im Vakuum konnte das Produkt als roter Feststoff in 39% (17.0 μ mol, 16.1 mg) Ausbeute erhalten werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.59 – 7.58 (m, 4H, CH_{Ar,Scat}), 7.14 – 7.12 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.09 – 7.0 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.00 – 6.98 (m, 4H, CH_{Ar,Scat}), 6.71 (br. s, 4H, CH_{Ar}), 6.19 (m, 4H, NCH), 2.77 (br. s, 4H, CH_{2Et}), 2.48 (br. s, 4H, CH_{2Et}), 2.35 – 2.31 (m, 8H, CH_{2Et}), 1.08 – 1.01 (m, 24H, CH_{3Et}) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 175.6 (C_{Carben}), 147.4 (C_q), 142.0 (C_q), 140.9 (C_q), 137.2 (C_q), 128.6 (CH_{Ar}), 126.6 (CH_{Ar}), 125.9 (CH_{Ar}), 124.6 (CH_{Ar}), 123.4 (CH_{Ar}), 121.3 (NCH), 26.6 (CH₂), 25.4 (CH₂), 14.5 (CH₃), 13.9 (CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = 69.0 (sehr breit, BBS₂), 26.3 (B=B) ppm.

B₂(SIDipMes)₂(B₂cat₂) (**25**)

30.0 mg (41.8 μ mol, μ mol) **E** und 9.9 mg (41.8 μ mol, 1.00 \AA q.) B₂cat₂ wurden in 0.5 mL Benzol gelöst. Nach 18 Stunden bei Raumtemperatur änderte sich die Lösung von rot nach braun unter der Bildung von orangen Kristallen. Die entstandenen Kristalle wurden abfiltriert, mit Benzol (2 x 0.5 mL) und THF (2 x 0.5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt konnte also oranger kristalliner Feststoff in 56% (23.4 μ mol, 22.3 mg) Ausbeute erhalten werden.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.07 – 7.02 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.00 – 6.98 (m, 2H, CH_{Ar}), 6.97 – 6.93 (m, 4H, CH_{Ar}), 6.84 (br. s, 2H, CH_{Ar}), 6.76 – 6.74 (m, 2H, CH_{Ar}), 6.30 (br. s, 2H, CH_{Ar}), 3.96 – 3.87 (m, 4H, NCH₂), 3.71 – 3.63 (m, 2H, NCH₂), 3.57 – 3.50 (m, 2H, NCH₂), 3.46 – 3.39 (m, 2H, CH_{iPr}), 3.22 – 3.20 (m, 2H, CH_{iPr}), 2.77 (s, 6H, CH_{3Mes}), 2.14 (s, 6H, CH_{3Mes}), 2.11 (s, 6H, CH_{3Mes}), 1.14 – 1.13 (s, 6H, CH_{3Dip}), 1.03 – 1.02 (s, 6H, CH_{3Dip}), 0.85 – 0.83 (s, 6H, CH_{3Dip}), –0.15 – –0.17 (s, 6H, CH_{3Dip}) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, C₆D₆): δ = 26.1 (B=B) ppm.

HRMS (LIFDI): m/z (C₆₀H₇₂B₄N₄O₄) = ber.: 956.5920, gef.: 956.5922.

Elementaranalyse: (C₆₀H₇₂B₄N₄O₄) ber.: C = 75.34%, H = 7.59%, N = 5.86%; gef.: C = 75.32%, H = 7.73%, N = 5.52%.

UV/Vis (C₆H₆): λ_{max} = 451 nm.

B₂(SIDipMes)₂(B₂Scat₂) (**26**)

30.0 mg (41.8 μ mol, 1.00 \AA q.) **E** und 12.7 mg (41.8 μ mol, 1.00 \AA q.) B₂Scat₂ wurden in 0.5 mL Benzol gelöst. Nach 18 Stunden bei Raumtemperatur änderte sich die Lösung von rot nach braun unter der Bildung von roten Kristallen. Die entstandenen Kristalle wurden abfiltriert, mit

Benzol (3 x 0.5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt konnte als violetter Feststoff in 67% (28.0 μ mol, 28.6 mg) Ausbeute erhalten werden.

HRMS (LIFDI): m/z ($C_{60}H_{72}B_4N_4S_4$) = ber.: 1020.5007, gef.: 1020.5014

Elementaranalyse: ($C_{60}H_{72}B_4N_4S_4$) ber.: C = 70.60%, H = 7.11%, N = 5.49%, S = 12.56%; gef.: C = 70.54%, H = 7.00%, N = 5.42%, S = 12.31%.

UV/Vis (C_6H_6): λ_{max} = 543, 622 nm.

4.2.4 Reaktivität gegenüber Monohydroboranen

$B_2(SIDep)_2(HBcat)$ (**28**)

30.0 mg (43.5 μ mol, 1.00 Äq.) **D** wurden in 0.5 mL Benzol gelöst und mit 4.7 mg (38.9 μ mol, 0.90 Äq.) HBcat versetzt. Innerhalb einer Minute verfärbte sich die Lösung von rot nach violett. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und das Produkt mit Hexan (1 mL) extrahiert. Nach Rekristallisation aus Hexan wurden die erhaltenen Kristalle mit kaltem Hexan (2 x 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt konnte in 13% (5.1 μ mol, 4.3 mg) Ausbeute als roter kristalliner Feststoff isoliert werden.

1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 7.12 – 7.08 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.03 – 7.00 (m, 2H, CH_{Ar}), 6.95 – 6.86 (m, 12H, CH_{Ar}), 4.12 (br. s, 1H, BH), 3.27 (s, 4H, NCH_2), 3.20 (s, 4H, NCH_2), 2.72 – 2.42 (m, 16H, CH_{2Et}), 1.22 – 1.13 (m, 24H, CH_{3Et}) ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): δ = 43.0 (br., HBBBcat), 34.9 (HBBBcat), 18.6 (HBBBcat) ppm.

$B_2(SIDipMes)_2(HBcat)$ (**29**)

30.0 mg (41.8 μ mol, 1.00 Äq.) **E** wurden in 0.5 mL Benzol gelöst und mit 4.5 mg (37.2 μ mol, 0.9 Äq.) HBcat versetzt. Innerhalb einer Minute verfärbte sich die Lösung von rot nach violett. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und das Produkt mit Hexan (1 mL) extrahiert. Nach Rekristallisation aus Hexan wurden die erhaltenen Kristalle mit kaltem Hexan

(2 x 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt konnte in 32% (13.4 μ mol, 10.2 mg) Ausbeute als roter kristalliner Feststoff isoliert werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.22 - 7.19$ (m, 1H, CH_{Ar}), $7.11 - 7.08$ (m, 3H, CH_{Ar}), $6.98 - 6.96$ (m, 2H, CH_{Ar}), $6.90 - 6.85$ (m, 4H, $\text{CH}_{\text{Ar-Bcat}}$), 6.52 (s, 2H, CH_{Ar}), 6.42 (s, 2H, CH_{Ar}), 4.27 (br. s, 1H, BH), $3.45 - 3.15$ (m, 12H, $\text{NCH}_2 + \text{CH}_{i\text{Pr}}$), 2.26 (s, 6H, $\text{CH}_{3o\text{-Mes}}$), $2.12 - 2.11$ (m, 9H, $\text{CH}_{3o/p\text{-Mes}}$), 2.05 (s, 3H, $\text{CH}_{3p\text{-Mes}}$), $1.21 - 1.08$ (m, 24H, $\text{CH}_{3\text{Dip}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 194.5$ (C_{Carben}), 192.4 (C_{Carben}), 151.0 (C_q), 147.4 (C_q), 146.8 (C_q), 140.1 (C_q), 137.6 (C_q), 137.2 (C_q), 137.1 (C_q), 136.4 (C_q), 136.0 (C_q), 135.8 (C_q), 135.3 (C_q), 129.8 (CH_{Ar}), 129.3 (CH_{Ar}), 128.6 (CH_{Ar}), 127.3 (CH_{Ar}), 124.5 (CH_{Ar}), 124.0 (CH_{Ar}), 119.7 ($\text{CH}_{\text{Ar,Bcat}}$), 110.3 ($\text{CH}_{\text{Ar,Bcat}}$), 53.2 (NCH_2), 52.5 (NCH_2), 50.2 (NCH_2), 49.2 (NCH_2), 28.6 ($\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 28.3 ($\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 26.4 ($\text{CH}_{3\text{Dip}}$), 25.5 ($\text{CH}_{3\text{Dip}}$), 24.4 ($\text{CH}_{3\text{Dip}}$), 23.6 ($\text{CH}_{3\text{Dip}}$), 21.2 ($\text{CH}_{3\text{Mes}}$), 21.1 ($\text{CH}_{3\text{Mes}}$), 19.3 ($\text{CH}_{3\text{Mes}}$), 19.3 ($\text{CH}_{3\text{Mes}}$) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 43.0$ (br. HBBBcat), 36.7 (HBBBcat), 18.9 (HBBBcat) ppm.

HRMS (LIFDI): ber.: ($\text{C}_{54}\text{H}_{69}\text{B}_3\text{O}_2\text{N}_4 + \text{H}$) $m/z = 839.5772$; gef.: $m/z = 839.5742$.

UV/Vis (Pentan): $\lambda_{\text{max}} = 579$ nm.

$\text{B}_2(\text{SIDep})_2(\text{HBcat})_2$ (**30**)

30.0 mg (43.5 μ mol, 1.00 Äq.) **D** wurden in 0.5 mL Benzol gelöst und mit 15 mg (0.12 mmol, 3.1 Äq.) HBcat versetzt. Innerhalb einer Minute verfärbte sich die Lösung von rot nach violett und nach 18 Stunden zu gelb. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt, der Rückstand mit kaltem Hexan gewaschen und das Produkt mit Hexan extrahiert. Nach Trocknen im Vakuum konnte das nicht analysenreine Produkt als farbloser Feststoff erhalten werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 44.0$ (BBcat), -35.1 (BBH) ppm.

$\text{B}_2(\text{SIDipMes})_2(\text{HBcat})_2$ (**31**)

8.4 mg HBcat (69.6 μ mol, 2.1 Äq.) wurde zu einer Lösung aus 20.0 mg (27.9 μ mol) **E** in Benzol gegeben. Nachdem sich die Lösung von rot nach violett verfärbte bildeten sich innerhalb

weniger Minuten farblose Kristalle. Die erhaltenen Kristalle wurden mit Benzol (3 x 0.5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt konnte als farbloser kristalliner Feststoff in von 82% (22.9 μmol , 21.9 mg) Ausbeute erhalten werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten der Reaktionslösung entnommen werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, 263 K, CD_2Cl_2): $\delta = 7.18 - 7.15$ (m, 2H, CH_{Ar}), 7.06 (s, 2H, CH_{Ar}), 6.97 – 6.96 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{Ar,Bcat}}$), 6.90 – 6.88 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{Ar,Bcat}}$), 6.83 (s, 2H, CH_{Ar}), 6.68 (s, 2H, CH_{Ar}), 6.13 (s, 2H, CH_{Ar}), 4.10 – 3.97 (m, 4H, NCH_2), 3.77 – 3.70 (m, 6H, $\text{NCH}_2 + \text{CH}_{\text{iPr}}$), 2.79 (s, 2H, CH_{iPr}), 2.64 (s, 6H, CH_3Mes), 2.08 (s, 6H, CH_3Mes), 1.93 (s, 6H, CH_3Mes), 1.09 (s, 6H, CH_3Dip), 0.86 (s, 6H, CH_3Dip), 0.73 (s, 6H, CH_3Dip), 0.55 (s, 2H, BH), –0.46 (s, 6H, CH_3Dip) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 263 K, CD_2Cl_2): $\delta = 194.3$ (C_{Carben}), 190.6 (C_{Carben}), 150.4 (C_{q}), 147.4 (C_{q}), 147.3 (C_{q}), 138.7 (C_{q}), 136.9 (C_{q}), 136.7 (C_{q}), 129.6 (CH_{Ar}), 128.5 (CH_{Ar}), 127.4 (CH_{Ar}), 124.2 (CH_{Ar}), 123.6 (CH_{Ar}), 120.4 ($\text{CH}_{\text{Ar,Bcat}}$), 110.6 ($\text{CH}_{\text{Ar,Bcat}}$), 52.6 (NCH_2), 51.1 (NCH_2), 28.3 (CH_{iPr}), 27.3 (CH_{iPr}), 26.7 (CH_3Dip), 25.4 (CH_3Dip), 22.9 (CH_3Dip), 21.6 (CH_3Dip), 20.9 (CH_3Mes), 19.8 (CH_3Mes), 19.4 (CH_3Mes) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, 263 K, CD_2Cl_2): $\delta = 45.2$ (BBcat), –33.8 (BBH) ppm.

IR (Feststoff): $\tilde{\nu} = 2366$ (BH_{term}) cm^{-1} .

HRMS (LIFDI): m/z ($\text{C}_{60}\text{H}_{74}\text{B}_4\text{O}_4\text{N}_4$) = ber.: 958.6077; gef.: 958.6048.

$\text{B}_2(\text{SIDipMes})_2(\text{HBcat})_2(\text{MeOTf})$ (**32**)

20 mg (20.8 μmol , 1.00 Äq.) **31** wurde in 10 mL CH_2Cl_2 und mit MeOTf (5.0 mg, 29.5 μmol , 1.50 Äq.) versetzt, wobei sofortige Gasentwicklung zu erkennen war. Nach zehn Minuten bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Benzol versetzt und nach zehn Minuten Ultraschallbehandlung fiel ein farbloser Feststoff aus. Der Feststoff wurde mit Benzol (3 x 0.5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Isomerengemisch konnte als farbloser Feststoff in 83% (17.3 μmol , 19.8 mg) Ausbeute erhalten werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Eindampfen von Pentan in eine gesättigte Lösung von **32** in CH_2Cl_2 erhalten werden.

Charakteristische Signale des Hauptisomers (**32a**):

¹H-NMR (500.1 MHz, 288 K, CD₂Cl₂): δ = 7.40 – 7.38 (m, 2H, CH_{Ar,p-Dip}), 7.25 – 7.22 (m, 6H, CH_{Ar} + CH_{cat}), 7.20 – 7.16 (m, 6H, CH_{Ar} + CH_{cat}), 7.02 – 7.00 (m, 2H, CH_{Ar}), 6.92 – 6.90 (m, 2H, CH_{Ar}), 6.38 (m, 2H, CH_{Ar}), 4.46 – 4.40 (m, 2H, NCH₂), 4.16 – 3.98 (m, 6H, NCH₂), 3.70 (sept. 2H, ³J_{HH} = 6.77 Hz, CH_{iPr}), 3.34 (sept. 2H, ³J_{HH} = 6.77 Hz, CH_{iPr}), 2.59 (s, 6H, CH_{3Mes}), 2.28 (s, 6H, CH_{3Mes}), 2.16 (m, 6H, CH_{3Mes}), 1.11 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.77 Hz, CH_{3Dip}), 1.09 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.77 Hz, CH_{3Dip}), 0.77 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.77 Hz, CH_{3Dip}), 0.33 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.77 Hz, CH_{3Dip}), –2.39 (BHB) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, 263 K, CD₂Cl₂): δ = 188.5 (C_{Carben}), 188.1 (C_{Carben}), 148.1 (C_q), 147.7 (C_q), 145.2 (C_q), 138.9 (C_q), 138.8 (C_q), 138.5 (C_q), 136.7 (C_q), 135.3 (C_q), 134.5 (C_q), 134.0 (C_q), 133.6 (C_q), 132.5 (C_q), 132.0 (C_q), 130.3 (CH_{Ar}), 130.2 (CH_{Ar}), 130.1 (CH_{Ar}), 129.7 (CH_{Ar}), 125.3 (CH_{Ar}), 125.0 (CH_{Ar}), 123.0 (CH_{Ar}), 121.0 (q, ¹J_{13C19F} = 320Hz, CF₃), 112.0 (CH_{Ar}), 54.0 (NCH₂), 51.8 (NCH₂), 28.9 (CH_{iPr}), 27.4 (CH_{iPr}), 27.0 (CH_{3Dip}), 25.7 (CH_{3Dip}), 23.6 (CH_{3Dip}), 22.0 (CH_{3Dip}), 21.0 (CH_{3Mes}), 20.8 (CH_{3Mes}), 20.7 (CH_{3Mes}), 18.9 (CH_{3Mes}), 16.8 (CH_{3Mes}) ppm.

Charakteristische Signale des Nebenisomers (**32b**):

¹H-NMR (500.1 MHz, 263 K, CD₂Cl₂): δ = 3.56 (sept. 2H, ³J_{HH} = 6.77 Hz, CH_{iPr}), 3.46 (sept. 2H, ³J_{HH} = 6.77 Hz, CH_{iPr}), 2.76 (s, 3H, CH_{3Mes}), 2.73 (s, 3H, CH_{3Mes}), 1.78 (s, 3H, CH_{3Mes}), 1.48 (s, 3H, CH_{3Mes}), 1.22 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.77 Hz, CH_{3Dip}), 1.00 (s, 6H, CH_{3Mes}), 0.93 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.77 Hz, CH_{3Dip}), 0.80 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.77 Hz, CH_{3Dip}), –0.42 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.77 Hz, CH_{3Dip}), –0.58 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.77 Hz, CH_{3Dip}), –2.32 (BHB) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 263 K): δ = 189.5 (C_{Carben}), 148.1 (C_q), 148.0 (C_q), 147.6 (C_q), 147.2 (C_q), 146.6 (C_q), 145.5 (C_q), 136.8 (C_q), 136.7 (C_q), 136.4 (C_q), 136.0 (C_q), 132.1 (C_q), 130.5 (CH_{Ar}), 130.4 (CH_{Ar}), 130.0 (CH_{Ar}), 129.6 (CH_{Ar}), 128.5 (CH_{Ar}), 125.5 (CH_{Ar}), 125.3 (CH_{Ar}), 124.8 (CH_{Ar}), 124.6 (CH_{Ar}), 123.7 (CH_{Ar}), 121.0 (q, ¹J_{13C19F} = 320Hz, CF₃), 112.4 (CH_{Ar}), 54.2 (NCH₂), 51.7 (NCH₂), 29.0 (CH_{iPr}), 28.9 (CH_{iPr}), 27.5 (CH_{3Dip}), 27.2 (CH_{3Dip}), 26.3 (CH_{3Dip}), 25.6 (CH_{3Dip}), 23.1 (CH_{3Dip}), 22.2 (CH_{3Dip}), 20.1 (CH_{3Mes}), 19.6 (CH_{3Mes}), 19.1 (CH_{3Mes}), 19.0 (CH_{3Mes}) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 35.9 (BBcat, ber. (B3LYP–611G(d)) 34.4), 23.6 (HBBcat, ber. (B3LYP–611G(d)) 20.8) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = –79.0 ppm

HRMS (LIFDI): ber. ($C_{60}H_{73}B_4O_4N_4$) $m/z = 957.5999$; gef.: $m/z = 957.5980$.

$B_2(SiDep)_2(HBMes_2)$ (**33a** und **33b**)

30 mg (43.5 μ mol, 1.00 Äq.) **D** und 10.8 mg (43.5 μ mol, 1.00 Äq.) $HBMes_2$ wurden in 0.5 mL Benzol gelöst. Nach sechs Tagen bei 8 °C wurde das Lösungsmittel bei 0 °C im Vakuum entfernt und der Rückstand bei 0 °C mit Hexan (3 x 0.5 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum konnte das Isomerengemisch in 83 % (36.1 μ mol, 33.9 mg) Ausbeute (**33a**: 98%, **33b**: 2%) isoliert werden. Nach neun Tagen Heizen auf 33 °C wurde eine Isomerenverteilung von 12% **33a** zu 88% **33b** erhalten. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle beider Verbindungen konnten durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden.

NMR-Signale für **33a**:

$^1H\{^{11}B\}$ -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.41 - 7.37$ (m, 1H, CH_{Ar}), $7.30 - 7.28$ (m, 1H, CH_{Ar}), $7.22 - .20$ (m, 1H, CH_{Ar}), $7.08 - 7.02$ (m, 2H, CH_{Ar}), $6.92 - 6.90$ (m, 2H, CH_{Ar}), $6.77 - 6.73$ (m, 3H, CH_{Ar}), $6.61 - 6.59$ (m, 1H, CH_{Ar}), 6.55 (s, 1H, CH_{Ar}), 6.40 (s, 1H, CH_{Ar}), $6.21 - 6.27$ (m, 2H, CH_{Ar}), 5.70 (m, 1H, $CH_{Ar,Mes}$), $3.65 - 3.57$ (m, 2H, NCH_2), $3.37 - 3.30$ (m, 1 H, CH_{2Et}), $3.12 - 3.06$ (m, 2H, NCH_2), $3.05 - 2.75$ (m, 10H, $NCH_2 + CH_{2Et}$), $2.65 - 2.47$ (m, 6H, CH_{2Et}), $2.39 - 2.23$ (m, 5H, $CH_{2Et} + CH_{3Mes}$), $2.16 - 2.01$ (m, 7H, $CH_{2Et} + CH_{3Mes}$), 1.89 (br. s, 1H, BH), 1.66 (d, 1H, $^2J_{HH} = 19.6$ Hz, BCH_2), 1.57 (s, 3H, CH_{3Mes}), 1.56 (s, 3H, CH_{3Mes}), 1.50 - 1.45 (m, 3H, CH_{3Et}), 1.44 - 1.38 (m, 1H, BH), 1.27 - 1.19 (m, 15H, CH_{3Et}), 1.15 - 1.12 (m, 1H, BCH_2), 1.10 - 1.04 (m, 3H, CH_{3Et}), 1.00 - 0.96 (m, 1H, CH_{3Et}) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 157.1$ (B- C_q), 143.6 (C_q), 142.7 (C_q), 142.0 (C_q), 140.7 (C_q), 140.7 (C_q), 140.5 (C_q), 140.3 (C_q), 140.1 (C_q), 139.9 (C_q), 139.2 (C_q), 137.3 (C_q), 132.2 (CH_{Ar}), 130.0 (CH_{Ar}), 129.4 (CH_{Ar}), 127.7 (CH_{Ar}), 127.6 (CH_{Ar}), 126.9 (CH_{Ar}), 126.6 (CH_{Ar}), 126.4 (CH_{Ar}), 126.0 (CH_{Ar}), 125.7 (CH_{Ar}), 125.5 (CH_{Ar}), 125.0 (CH_{Ar}), 124.4 (CH_{Ar}), 54.7 (NCH_2), 53.4 (NCH_2), 52.3 (NCH_2), 28.3 (BCH_2), 26.5 (CH_{3Mes}), 25.4 (CH_{2Et}), 25.3 (CH_{3Mes}), 25.0 (CH_{2Et}), 24.8 (CH_{2Et}), 24.5 (CH_{2Et}), 24.3 (CH_{2Et}), 24.2 (CH_{2Et}), 22.8 (CH_{3Mes}), 21.8 (CH_{3Mes}), 21.4 (CH_{3Mes}), 15.0 (CH_{3Et}), 14.8 (CH_{3Et}), 14.3 (CH_{3Et}), 13.7 (CH_{3Et}), 12.8 (CH_{3Et}) ppm.

^{11}B -NMR (128.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -5.7$ ($BMes$), -11.0 ($NHC\text{BCH}_2$), -15.5 (HB_{NHC}) ppm.

IR (Feststoff): $\tilde{\nu} = 2491$ (BH_{term}), 1832 (BHB) cm^{-1} .

UV/Vis (Benzol): $\lambda_{max} = 484$ nm.

Charakteristische Signale für **33b**: (*Verschiebungen der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale entnommen aus dem Differenzspektrum; eine vollständige Integration der Signale konnte auf Grund Überlagerung nicht durchgeführt werden. Die Signale der BH-Atome konnten nicht identifiziert werden*)

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.33 - 7.13$ (m, CH_{Ar}), $7.07 - 6.91$ (m, CH_{Ar}), $6.82 - 6.76$ (m, CH_{Ar}), $6.70 - 6.61$ (m, CH_{Ar}), $6.32 - 6.16$ (m, CH_{Ar}), 5.64 (s, 1H, CH_{Mes}), $3.51 - 3.38$ (m, CH_2), $3.14 - 2.51$ (m, CH_2), 2.50 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Mes}}$), $2.45 - 2.32$ (m, CH_2), 2.27 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Mes}}$), $2.22 - 2.14$ (m, CH_2), 2.11 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Mes}}$), $1.90 - 1.78$ (m, CH_2), 1.62 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Mes}}$), 1.56 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Mes}}$), $1.48 - 1.39$ (m, $\text{CH}_{3\text{Dep}}$), $1.33 - 0.99$ (m, $\text{CH}_{3\text{Dep}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 157.4$ (B- C_q), 150.4 (C_q), 144.0 (C_q), 143.0 (C_q), 142.5 (C_q), 142.4 (C_q), 142.1 (C_q), 141.8 (C_q), 141.5 (C_q), 141.4 (C_q), 139.9 (C_q), 139.9 (C_q), 139.7 (C_q), 138.3 (C_q), 137.7 (C_q), 137.3 (C_q), 136.7 (C_q), 131.5 (CH_{Ar}), 130.5 (CH_{Ar}), 129.0 (CH_{Ar}), 128.6 (CH_{Ar}), 128.5 (CH_{Ar}), 127.6 (CH_{Ar}), 127.5 (CH_{Ar}), 127.1 (CH_{Ar}), 126.9 (CH_{Ar}), 126.8 (CH_{Ar}), 126.2 (CH_{Ar}), 125.4 (CH_{Ar}), 125.3 (CH_{Ar}), 125.3 (CH_{Ar}), 124.9 (CH_{Ar}), 124.5 (CH_{Ar}), 55.2 (NCH_2), 52.6 (NCH_2), 52.3 (NCH_2), 50.0 (NCH_2) $28.0 - 21.4$ ($\text{CH}_{2\text{Et}}$ oder $\text{CH}_{3\text{Mes}}$), 16.5 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$), 16.4 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$), 14.7 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$), 14.4 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$), 13.7 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$), 13.3 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$), 12.8 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$) ppm.

^{11}B -NMR (128.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -15.1, -17.1$ ppm. *Eine genaue Zuordnung konnte nicht durchgeführt werden.*

IR (Feststoff): $\tilde{\nu} = 2444$ (BH_{term}), 2281 (BHB) cm^{-1} .

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

4.2.5 Reaktivität gegenüber Dihydroboranen

$\text{B}_2(\text{SIDep})_2(\text{H}_2\text{BDur})$ (**34a** + **34b**)

30 mg (43.5 μmol , 1.00 Äq.) **D** und 6.4 mg (43.5 μmol , 1.00 Äq.) H_2BDur wurden in 0.5 mL Benzol gelöst. Nach 30 Minuten Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan (1 mL) versetzt. Nach Kristallisation, Waschen mit Hexan (2 x 0.5 mL) und Trocknen im Vakuum konnte **34a** in 23% (10.0 μmol , 8.4 mg)

Ausbeute als gelber kristalliner Feststoff isoliert werden. Nach Kristallisation der Waschlösung konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **34b** erhalten werden.

Selektive Synthese für **34a**:

30 mg (43.5 μmol , 1.00 \AA q.) **D** und 6.4 mg (43.5 μmol , 1.00 \AA q.) H_2BDur wurden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in 1 mL vorgekühltem Toluol gelöst. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur über einen Zeitraum von drei Stunden wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan (1 mL) versetzt. Nach Kristallisation, Waschen mit Hexan (2 x 0.5 mL) und Trocknen im Vakuum konnte das Produkt in 65% (28.2 μmol , 23.7 mg) Ausbeute als gelber kristalliner Feststoff isoliert werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, 253 K, d_8 -Tol): $\delta = 7.24 - 7.22$ (m, 2H, CH_{Ar}), 7.17 - 7.13 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.04 - 7.02 (m, 2H, CH_{Ar}), 6.93 - 6.92 (m, 2H, CH_{Ar}), 6.89 - 6.86 (m, 1H, CH_{Ar}), 6.67 - 6.65 (m, 2H, CH_{Ar}), 4.39 (br. s, 1H, $\text{C}=\text{BH}$), 4.38 - 4.34 (m, 1H, $\text{NCH}_{2\text{offen}}$), 4.10 (br. s, 1H, NBH), 4.04 - 4.00 (m, 1H, $\text{NCH}_{2\text{offen}}$), 3.06 - 2.92 (m, 8H, $\text{NCH}_{2\text{offen}}$, $\text{NCH}_{2\text{NHC}}$, $\text{NCH}_{2\text{Et}}$), 2.84 - 2.77 (m, 2H, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), 2.67 - 2.59 (m, 4H, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), 2.47 - 2.38 (m, 4H, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), 2.35 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Dur}}$), 2.28 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Dur}}$), 2.26 - 2.19 (m, 4H, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), 1.98 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Dur}}$), 1.45 - 1.42 (m, 3H, $\text{CH}_{3\text{Et}}$), 1.40 - 1.37 (m, 6H, $\text{CH}_{3\text{Dur}}$ + $\text{CH}_{3\text{Et}}$), 1.18 - 1.15 (m, 6H, $\text{CH}_{3\text{Et}}$), 0.98 - 0.90 (m, 9H, $\text{CH}_{3\text{Et}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 253 K, d_8 -Tol): $\delta = 191.1$ (C_{Carben}), 151.7 (C_q), 150.0 (C_q), 149.5 ($\text{B}-\text{C}_q$), 142.9 (C_q), 141.3 (CB_3), 141.0 (C_q), 140.7 (C_q), 140.4 (C_q), 139.9 (C_q), 135.1 (C_q), 134.7 (C_q), 134.7 (C_q), 130.9 (CH_{Ar}), 130.0 (CH_{Ar}), 126.3 (CH_{Ar}), 126.1 (CH_{Ar}), 125.9 (CH_{Ar}), 125.8 (CH_{Ar}), 125.7 (CH_{Ar}), 124.6 (CH_{Ar}), 59.0 ($\text{NCH}_{2\text{offen}}$), 57.3 ($\text{NCH}_{2\text{offen}}$), 50.6 ($\text{NCH}_{2\text{NHC}}$), 25.6 ($\text{CH}_{2\text{Et}}$), 25.1 ($\text{CH}_{2\text{Et}}$), 24.9 ($\text{CH}_{2\text{Et}}$), 24.3 ($\text{CH}_{2\text{Et}}$), 24.2 ($\text{CH}_{2\text{Et}}$), 24.0 ($\text{CH}_{2\text{Et}}$), 21.5 ($\text{CH}_{3\text{Dur}}$), 21.0 ($\text{CH}_{3\text{Dur}}$), 16.0 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$), 15.8 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$), 15.5 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$), 15.4 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$), 13.8 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$), 13.0 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$) ppm

^{11}B -NMR (160.5 MHz, Pentan): $\delta = 48.2$ (br.), 41.0 (br.) ppm. *Eine genaue Zuordnung konnte nicht durchgeführt werden.*

Charakteristische Signale für **34b**:

^{11}B -NMR (125.8 MHz, Pentan): $\delta = 69.0$ ($\text{Ar}(\text{Et})\text{BCB}_2$), 29.2 (NBDur), -23.2 (BH_2) ppm.

B₂(SIDipMes)₂(H₂BDur) (35)

30 mg (41.7 μmol, 1.00 Äq.) **E** und 6.1 mg (41.7 μmol, 1.00 Äq.) H₂BDur wurden 0.5 mL Bnezol gelöst. Nach 18 Stunden bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan (1 mL) versetzt. Nach Kristallisation bei Raumtemperatur, Waschen mit Hexan (2 x 0.5 mL) und Trocknen im Vakuum konnte das Isomerengemisch in 82% (34.2 μmol, 29.6 mg) Ausbeute als gelber kristalliner Feststoff isoliert werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden.

Auf Grund der 1:1-Verteilung der Isomere konnte eine Zuordnung zum jeweiligen Isomer, sowie der Duryl- und Mestyl-CH₃-Gruppen nicht durchgeführt werden.

¹H{¹¹B}-NMR (500.1 MHz, 253 K, d₈-Tol): δ = 7.17 – 7.13 (m, 7H, CH_{Ar}), 7.09 – 7.07 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.02 – 7.00 (m, 1H, CH_{Ar}), 6.92 – 6.87 (m, 2H, CH_{Ar}), 6.77 – 6.74 (m, 5H, CH_{Ar}), 6.68 (s, 3H, CH_{Ar}), 6.45 (s, 1H, CH_{Ar}), 6.31 (s, 2H, CH_{Dur}), 4.71 – 4.67 (m, 1H, NCH_{2offen}), 4.46 – 4.42 (m, 3H, C=BH(2H), NCH_{2offen}), 4.11 (br. s, 1H, BH), 4.10 – 3.86 (m, 4H, BH(1H), NCH_{2offen}(2H), CH_{iPr}(1H)), 3.75 – 3.52 (m, 4H, NCH_{2NHC}(1H), CH_{iPr}(3H)), 3.23 – 3.08 (m, 4H, NCH_{2NHC}(3H), CH_{iPr}(1H)), 3.03 – 2.87 (m, 8H, NCH_{2offen}(4H), NCH_{2NHC}(3H), CH_{iPr}(1H)), 2.70 – 2.60 (m, 3H, NCH_{2NHC}(1H), CH_{iPr}(2H)), 2.52 (s, 3H, CH₃), 2.37 (s, 3H, CH₃), 2.33 – 2.32 (m, 9H, CH₃), 2.28 – 2.27 (m, 6H, CH_{3Dip}), 2.24 (s, 3H, CH₃), 2.18 (s, 3H, CH₃), 2.15 (s, 3H, CH₃), 2.06 – 2.01 (m, 6H, CH₃), 1.96 (s, 3H, CH_{3Dur}), 1.91 (s, 3H, CH₃), 1.82 (s, 3H, CH₃), 1.77 (s, 3H, CH₃), 1.75 – 1.74 (m, 3H, CH_{3Dip}), 1.67 (s, 3H, CH₃), 1.57 – 1.56 (m, 3H, CH_{3Dip}), 1.54 (s, 3H, CH₃), 1.48 – 1.47 (m, 3H, CH_{3Dip}), 1.45 – 1.43 (m, 9H, CH_{3Dip}), 1.39 – 1.37 (m, 3H, CH_{3Dip}), 1.26 – 1.24 (m, 3H, CH_{3Dip}), 1.03 – 1.02 (m, 3H, CH_{3Dip}), 1.00 – 0.98 (m, 6H, CH_{3Dip}), 0.90 – 0.86 (m, 12H, CH₃ + CH_{3Dip}), 0.66 – 0.65 (m, 3H, CH_{3Dip}), 0.56 – 0.55 (m, 3H, CH_{3Dip}) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, Pentan): δ = 48.3, 40.1, 30.9 ppm. *Eine genaue Zuordnung konnte nicht durchgeführt werden.*

IR (Feststoff): $\tilde{\nu} = 2463$ (BH_{term}) cm⁻¹.

4.2.6 Reaktivität gegenüber Phosphorverbindungen

B₂(SIDep)₂(HPPPh₂) (36)

20 mg (29 μ mol) **D** wurden in 0.5 ml Toluol gelöst, auf -78 °C gekühlt und ein Überschuss Diphenylphosphan wurde zugegeben. Ein sofortiger Farbumschlag von rot nach violett und eine ^{11}B - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle nach zwei Stunden bei Raumtemperatur zeigte vollständigen Umsatz des Eduktes. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan (3 x 0.5 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum konnte das Produkt als roter Feststoff in 63% (18.3 μ mol, 16.1 mg) Ausbeute isoliert werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.12 – 7.09 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.03 – 6.95 (m, 12H, CH_{Ar}), 6.79 – 6.77 (m, 4H, CH_{Ar}), 4.19 (br. d, 1H, $^3J_{\text{PH}}$ = 46 Hz, BH), 3.17 (s, 4H, NCH₂), 3.11 (s, 4H, NCH₂), 2.67 – 2.45 (m, 16H, CH_{2Et}), 1.14 (t, 24H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.5 Hz, CH_{3Et}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 191.5 (C_{Carben}), 187.9 (C_{Carben}), 147.4 (C_q), 147.2 (C_q), 141.7 (C_q), 141.1 (C_q), 140.8 (C_q), 138.6 (C_q), 133.2 (C_q), 133.1 (C_q), 128.6 (CH_{Ar}), 127.6 (CH_{Ar}), 127.3 (CH_{Ar}), 126.7 (CH_{Ar}), 126.7 (CH_{Ar}), 126.1 (CH_{Ar}), 125.7 (CH_{Ar}), 122.9 (CH_{Ar}), 52.1 (NCH₂), 51.0 (NCH₂), 24.7 (CH_{2Et}), 24.6 (CH_{2Et}), 24.6 (CH_{2Et}), 14.0 (CH_{3Et}), 13.9 (CH_{3Et}) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = 38.3 (BP), 18.0 (BH) ppm.

^{31}P -NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = -25.9 (d, $^3J_{\text{PH}}$ = 46 Hz) (B=BP) ppm.

HRMS (LIFDI): m/z (C₅₈H₇₁B₂N₄P) = ber.: 876.5578, gef.: 876.5597.

B₂(SIDep)₂(H₂PPh) (37)

30 mg (43.5 μ mol) **D** wurden in 0.5 ml Toluol gelöst, auf -78 °C gekühlt und ein Überschuss Phenylphosphan zugegeben. Ein sofortiger Farbumschlag von rot nach violett indizierte die Bildung des Diborens, anschließend wurde die Reaktionslösung wurde für 18 Stunden auf 80 °C erhitzt, wobei sich Lösung gelb färbte. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan (3 x 0.5 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum konnte das Produkt als roter Feststoff in 92% (40.0 μ mol, 32.0 mg) Ausbeute isoliert werden.

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.19 - 7.17$ (m, 2H, CH_{Ar}), $7.15 - 7.12$ (m, 2H, CH_{Ar}), $7.08 - 7.05$ (m, 4H, CH_{Ar}), $7.01 - 6.99$ (m, 5H, CH_{Ar}), $6.92 - 6.91$ (m, 2H, CH_{Ar}), $6.83 - 6.81$ (m, 2H, CH_{Ar}), $3.30 - 2.48$ (m, 20H, $\text{NCH}_2 + \text{CH}_{2\text{Et}}$), $2.18 - 2.10$ (dq, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{Hz}$, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), $1.97 - 1.89$ (dq, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{Hz}$, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), 1.35 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{ Hz}$, $\text{CH}_{3\text{Et}}$), 1.26 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{ Hz}$, $\text{CH}_{3\text{Et}}$) 1.16 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{ Hz}$, $\text{CH}_{3\text{Et}}$) 1.09 (t, 6H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5\text{ Hz}$, $\text{CH}_{3\text{Et}}$), 0.23 (br. s, 1H, BH), -0.32 (m, 1H, BH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 195.2$ (C_{Carben}), 151.7 ($\text{C}_{\text{q-P}}$), 151.1 (C_{q}), 142.1 (C_{q}), 141.7 (C_{q}), 141.2 (C_{q}), 138.5 (C_{q}), 138.4 (C_{q}), 136.7 (C_{q}), 136.5 (C_{q}), 128.2 (CH_{Ar}), 127.1 (CH_{Ar}), 126.0 (CH_{Ar}), 125.4 (CH_{Ar}), 125.2 (CH_{Ar}), 125.0 (CH_{Ar}), 122.9 (CH_{Ar}), 50.7 (NCH_2), 50.2 (NCH_2), 24.6 (d, $^5J_{\text{PC}} = 1.1\text{ Hz}$, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), 24.2 (m, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), 22.8 ($\text{CH}_{2\text{Et}}$), 14.3 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$), 14.2 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$), 13.6 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$), 13.5 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): -23.5 , -26.5 ppm.

^{31}P -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): -86.5 ppm.

$\text{B}_2(\text{SIDep})_2(\text{PPh})$ (**39**)

60 mg (87 μmol , 2.00 Äq.) **D** und 11.3 mg (43.5 μmol , 1.00 Äq.) $i\text{PrPPh}$ wurden in 0.5 ml C_6D_6 gelöst. Nach vier Tagen hatte sich die Lösung blau gefärbt und eine NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte vollständigen Verbrauch der Edukte. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt, der Rückstand mit Hexan (3 x 0.5 mL) gewaschen und nach Trocknen im Vakuum konnte das Produkt als blauer Feststoff in 23% (19.6 μmol , 15.6 mg) Ausbeute isoliert werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Diethyletherlösung erhalten werden.

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.07 - 7.05$ (m, 4H, CH_{Ar}), $6.99 - 6.97$ (m, 4H, CH_{Ar}), $6.94 - 6.92$ (m, 1H, $\text{CH}_{\text{Ar},p\text{-PPh}}$), $6.83 - 6.80$ (m, 2H, $\text{CH}_{\text{Ar},o\text{-PPh}}$), $6.77 - 6.74$ (m, 2H, $\text{CH}_{\text{Ar},m\text{-PPh}}$), $3.30 - 2.48$ (m, 8H, NCH_2), $2.70 - 2.2.60$ (m, 4H, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), $2.52 - 2.35$ (m, 12H, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), 1.19 (t, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{ Hz}$, $\text{CH}_{3\text{Et}}$), 1.13 (t, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{ Hz}$, $\text{CH}_{3\text{Et}}$) ppm. *Anmerkung: Die Signale der p-Dep-Protonen liegen unterhalb des Restprotonensignals des Lösungsmittels.*

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 161.2$ ($\text{C}_q\text{-P}$), 142.7 (C_q), 142.4 (C_q), 138.1 ($\text{C}_{\text{Ar},m\text{-PPh}}$), 131.9 (CH_{Ar}), 131.7 (CH_{Ar}), 125.8 (CH_{Ar}), 125.7 ($\text{CH}_{\text{Ar},o\text{-PPh}}$), 125.5 (CH_{Ar}), 122.1 ($\text{CH}_{\text{Ar},p\text{-PPh}}$), 50.7 (NCH_2), 24.0 (CH_2Et), 24.0 (CH_2Et), 14.3 (CH_3Et), 14.0 (CH_3Et) ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): 17.3 ($\text{B}=\text{B}$) ppm.

^{31}P -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): -119.0 BPB ppm.

UV/Vis (Benzol): $\lambda_{\text{max}} = 593$ nm.

$\text{B}_2(\text{SIDep})_2(\text{P}_2\text{Et}_4)$ (**40**)

20 mg (29 μmol , 1.00 Äq.) **D** wurden in 0.1 ml Benzol gelöst und mit einer 0.05M Lösung von Tetraethyldiphosphan in Hexan (0.55 mL, 1.00 Äq.) versetzt. Innerhalb von sechs Stunden verfärbte sich die Lösung von rot nach grün. Nach weiteren zwölf Stunden bei Raumtemperatur färbte sich die Lösung orange. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan (3 x 0.5 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum konnte das Produkt als oranger Feststoff in 62% (18.0 μmol , 15.9 mg) Ausbeute isoliert werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden.

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.09 - 7.06$ (m, 4H, CH_{Ar}), 7.02 - 7.00 (m, 8H, CH_{Ar}), 3.26 (s, 8H, NCH_2), 2.91 (dq, 16H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{Hz}$, CH_2Et), 1.21 (t, 24H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{Hz}$, CH_3Et), 1.16 - 1.13 (m, 12H, CH_3PEt), -0.10 (q, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{Hz}$, CH_2PEt) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 160.1$ ($\text{B}=\text{C}$), 143.8 (C_q), 143.1 (C_q), 128.6 (CH_{Ar}), 126.9 (CH_{Ar}), 126.4 (CH_{Ar}), 52.5 (NCH_2), 24.9 (CH_2Et), 21.6 (t, $^1J_{\text{PC}} = 20.6\text{Hz}$, CH_2PEt), 14.5 (CH_3Et), 10.7 (CH_3PEt) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -18.9$ (t, $^1J_{\text{PB}} = 118\text{Hz}$, PBC) ppm.

^{31}P -NMR (500 MHz, C_6D_6): $\delta = -9.6$ (PBC) ppm.

HRMS (LIFDI): ber. ($\text{C}_{54}\text{H}_{80}\text{B}_2\text{N}_4\text{P}_2 + \text{H}$) $m/z = 869.6117$; gef.: $m/z = 869.6116$.

UV/Vis (Benzol): $\lambda_{\text{max}} = 507$ nm.

$[\text{B}_2(\text{SIDep})_2(\text{P}_2\text{Et}_4)][\text{PF}_6]$ (**41a**)

10 mg (11.5 μmol , 1.00 Äq.) **40** und 3.8 mg (11.5 μmol , 1.00 Äq.) FcPF_6 wurden in 0.5 ml Benzol gelöst. Nach 18 Stunden bei Raumtemperatur verfärbte sich die Lösung von orange nach rosa und das Produkt setzte sich als kristalliner Feststoff ab. Die erhaltenen Kristalle wurden mit Benzol (2 x 0.5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Nach Extraktion mit CH_2Cl_2 konnte das Produkt als roter Feststoff in 91% (10.5 μmol , 10.6 mg) Ausbeute isoliert werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten der Reaktionslösung entnommen werden.

Auf Grund der paramagnetischen Eigenschaften der Verbindung konnten keine NMR spektroskopischen Untersuchungen durchgeführt werden.

Elementaranalyse: ($\text{C}_{54}\text{H}_{80}\text{B}_2\text{N}_4\text{P}_3\text{F}_6 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$): ber. C = 63.98 (60.13)%, H = 7.95 (7.52)%, N = 5.53 (5.10)%; gef.: C = 60.56%, H = 7.62%, N = 5.14%.

UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 538 \text{ nm}$.

$[\text{B}_2(\text{SIDep})_2(\text{P}_2\text{Et}_4)][\text{CuCl}_2]$ (**41b**)

10 mg (11.5 μmol , 1.00 Äq.) **40** und 3.7 mg (23 μmol , 2.00 Äq.) $\text{CuCl} \cdot \text{SMe}_2$ wurden in 0.5 ml Benzol gelöst. Nach 18 Stunden bei Raumtemperatur verfärbte sich die Lösung von orange nach rosa und das Produkt hat setzte sich als kristalliner Feststoff ab. Die erhaltenen Kristalle wurden mit Benzol (2 x 0.5 mL) gewaschen, in CH_2Cl_2 gelöst, extrahiert und im Vakuum getrocknet. Das Produkt konnte als roter Feststoff in 82% (9.4 μmol , 9.5 mg) Ausbeute isoliert werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus der Reaktionslösung erhalten werden

Auf Grund der paramagnetischen Eigenschaften der Verbindung konnten keine NMR-spektroskopischen Untersuchungen durchgeführt werden.

$[\text{B}_2(\text{SIDep})_2(\text{P}_2\text{Et}_4)][\text{PhSe}]$ (**41c**)

10 mg (11.5 μmol , 1.00 Äq.) **40** und 2.0 mg (6.0 μmol , 0.55 Äq.) Diphenyldiselenid wurden in 0.5 ml C_6H_6 gelöst. Nach 18 Stunden bei Raumtemperatur verfärbte sich die Lösung von orange nach rosa und das Produkt hat setzte sich als kristalliner Feststoff ab. Die erhaltenen Kristalle wurden mit Benzol (2 x 0.5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt konnte

als roter kristalliner Feststoff in 76% (8.7 μmol , 9.0 mg) Ausbeute isoliert werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten der Reaktionslösung entnommen werden.

Auf Grund der paramagnetischen Eigenschaften der Verbindung konnten keine NMR-spektroskopischen Untersuchungen durchgeführt werden.

4.2.7 Reaktivität gegenüber Amininen

$\text{B}_2(\text{SIDep})_2(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5)$ (**42**)

30 mg (43.5 μmol , 1.00 Äq.) **D** wurden in 0.5 mL C_6D_6 gelöst und mit 5.0 mg (55 μmol , 1.20 Äq.) Anilin versetzt. Nach wenigen Minuten bei Raumtemperatur veränderte sich die Lösung von rot nach blau. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan (3 x 0.5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt konnte als blauer Feststoff in 84% (36.5 μmol , 28.6 mg) Ausbeute isoliert werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.14$ (s, 1H, CH_{Ar}), 7.10 – 7.05 (m, 5H, CH_{Ar}), 7.03 (s, 2H, $\text{CH}_{\text{Ar},m\text{-NPh}}$), 7.01 (s, 2H, CH_{Ar}), 6.61 (t, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ar},p\text{-NPh}}$), 6.00 – 5.99 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{Ar},o\text{-NPh}}$), 3.20 (s, 4H, NCH_2), 3.18 (s, 4H, NCH_2), 2.68 – 2.47 (m, 17H, BH (2.66) + CH_2Et), 1.90 (s, 1H, NH), 1.22 – 1.18 (m, 24H, CH_3Et) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 183.8$ (C_{Carben}), 152.1 (C_q), 142.1 (C_q), 141.2 (C_q), 140.2 (C_q), 140.1 (C_q), 128.6 (CH_{Ar}), 128.2 (CH_{Ar}), 128.0 (CH_{Ar}), 127.2 (CH_{Ar}), 127.0 (CH_{Ar}), 126.3 (CH_{Ar}), 126.0 (CH_{Ar}), 116.0 ($\text{CH}_{\text{Ar}, o,m\text{-NPh}}$), 112.2 ($\text{CH}_{\text{Ar}, p\text{-NPh}}$), 51.7 (NCH_2), 50.9 (NCH_2), 24.5 (CH_2Et), 24.3 (CH_2Et), 14.6 (CH_3Et), 14.4 (CH_3Et) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 33.8$ (BN), 20.6 (BH) ppm.

^{15}N -NMR (50.7 MHz, C_6D_6): $\delta = -285.5$ (BN) ppm.

UV/Vis (Pentan): $\lambda_{\text{max}} = 589$ nm.

B₂(SIDipMes)₂(H₂NC₆H₅) (43)

30 mg (41.8 μmol, 1.00 Äq.) **E** wurden in 0.5 mL C₆D₆ gelöst und mit 4.9 mg (52 μmol, 1.20 Äq.) Anilin versetzt. Nach wenigen Minuten bei Raumtemperatur verfärbte sich die Lösung von rot nach grün. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt, der Rückstand wurde mit Pentan (2 mL) extrahiert und bei -30 °C rekristallisiert. Die erhaltenen Kristalle wurden mit Pentan (2 x 0.5 mL) gewaschen und das Produkt konnte als grüner kristalliner Feststoff in 44% (18.4 μmol, 26.7 mg) Ausbeute isoliert werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden.

¹H{¹¹B}-NMR (500.1 Mhz, C₆D₆): δ = 7.19 – 7.17 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.15 – 7.12 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.07 – 7.03 (m, 4H, CH_{Ar} + CH_{Ar,m-NPh}), 6.97 – 6.95 (m, 2H, CH_{Ar}), 6.72 (s, 2H, CH_{Ar}), 6.66 (s, 2H, CH_{Ar}), 6.61 (t, 1H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.0 Hz, CH_{Ar,p-NPh}), 6.00 – 5.99 (m, 2H, CH_{Ar,o-NPh}), 3.37 – 3.29 (m, 6H, CH_{iPr}+NCH₂), 3.22 (sept., 2H, ³J_{HH} = 6.80 Hz, CH_{iPr}), 3.17 – 3.14 (m, 2H, NCH₂), 3.10 – 3.07 (m, 2H, NCH₂), 2.78 (s, 1H, BH), 2.65 (s, 1H, NH), 2.29 (s, 3H, CH_{3Mes}), 2.21 (s, 3H, CH_{3Mes}), 2.09 (s, 6H, CH_{3Mes}), 2.07 (s, 6H, CH_{3Mes}), 1.24 – 1.23 (m, 12H, CH_{3Dip}), 1.19 – 1.16 (m, 12H, CH_{3Dip}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 183.6 (C_{Carben}), 181.7 (C_{Carben}), 151.4 (C_q), 147.7 (C_q), 146.2 (C_q), 139.6 (C_q), 139.2 (C_q), 139.0 (C_q), 138.8 (C_q), 135.8 (C_q), 135.2 (C_q), 135.1 (C_q), 134.9 (C_q), 129.8 (CH_{Ar}), 129.6 (CH_{Ar}), 124.4 (CH_{Ar}), 124.3 (CH_{Ar,m-NPh}), 116.4 (CH_{Ar,o-NPh}), 112.8 (CH_{Ar,p-NPh}), 53.9 (NCH₂), 52.6 (NCH₂), 50.1 (NCH₂), 49.9 (NCH₂), 28.7 (CH_{iPr}), 28.5 (CH_{iPr}), 25.9 (CH_{3Dip}), 25.2 (CH_{3Dip}), 24.9 (CH_{3Dip}), 24.3 (CH_{3Dip}), 21.3 (CH_{3Mes}), 21.2 (CH_{3Mes}), 19.0 (CH_{3Mes}), 19.0 (CH_{3Mes}) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = 34.6 (BN), 19.1 (BH) ppm.

¹⁵N-NMR (50.7 MHz, C₆D₆): δ = -282.3 (BN) ppm.

UV/Vis (Pentan): λ_{max} = 654 nm.

B₂(SIDep)₂(H₂NC₆H₄-*p*-OMe) (44)

30 mg (43.5 μmol, 1.00 Äq.) **D** und 5.7 mg (43.5 μmol, 1.00 Äq.) *p*-Methoxyanilin wurden in 0.5 mL C₆D₆ gelöst. Nach wenigen Minuten bei Raumtemperatur verfärbte sich die Lösung von rot nach blaugrün. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt, der Rückstand mit

Pentan (3 x 0.5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt konnte als blauer Feststoff in 84% (36.5 μ mol, 28.6 mg) Ausbeute isoliert werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.16 - 7.14$ (m, 2H, CH_{Ar}), $7.12 - 7.05$ (m, 5H, CH_{Ar}), $7.03 - 7.01$ (m, 4H, CH_{Ar}), $6.90 - 6.89$ (m, 4H, CH_{Ar}), $6.76 - 6.73$ (m, 2H, CH_{Ar}), $5.92 - 5.89$ (m, 2H, CH_{Ar}), 3.58 (s, 3H, OCH_3), 3.21 (s, 4H, NCH_2), 3.20 (s, 4H, NCH_2), $2.70 - 2.49$ (m, 17H, BH (2.59) + $\text{CH}_{2\text{Et}}$), 2.00 (s, 1H, NH), $1.24 - 1.15$ (m, 24H, $\text{CH}_{3\text{Et}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 184.8$ (C_{Carben}), 181.3 (C_{Carben}), 150.1 (C_q), 146.2 (C_q), 142.4 (C_q), 141.2 (C_q), 140.7 (C_q), 139.8 (C_q), 128.6 (CH_{Ar}), 127.0 (CH_{Ar}), 126.4 (CH_{Ar}), 126.0 (CH_{Ar}), 116.8 (CH_{Ar}), 114.2 (CH_{Ar}), 56.1 (OCH_3), 51.8 (NCH_2), 50.9 (NCH_2), 24.7 ($\text{CH}_{2\text{Et}}$), 24.5 ($\text{CH}_{2\text{Et}}$), 14.7 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$), 14.5 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$) ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 35.5$ (BN), 18.7 (BH) ppm.

^{15}N -NMR (40.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 92.0$ (BN) ppm.

UV/Vis (Pentan): $\lambda_{\text{max}} = 652$ nm.

$\text{B}_2(\text{SIDep})_2(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-NEt}_2)$ (**45**)

30 mg (43.5 μ mol, 1.00 Äq.) **D** wurden in 0.5 mL C_6D_6 gelöst und mit 6.2 mg (43.5 μ mol, 1.00 Äq.) *p*-Diethylaminoanilin versetzt. Nach wenigen bei Raumtemperatur veränderte sich die Lösung von rot nach blaugrün. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan (1 mL) extrahiert, bei -30 °C kristallisiert, mit Pentan (3 x 0.5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt konnte als blauer kristalliner Feststoff in 92% (40.5 μ mol, 33.2 mg) Ausbeute isoliert werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.17 - 7.13$ (m, 2H, CH_{Ar}), $7.10 - 7.07$ (m, 3H, CH_{Ar}), $7.04 - 7.01$ (m, 4H, CH_{Ar}), $6.92 - 6.90$ (m, 4H, CH_{Ar}), $6.79 - 6.77$ (m, 2H, CH_{Ar}), $5.95 - 5.93$ (m, 2H, CH_{Ar}), 3.23 (s, 4H, NCH_2), 3.22 (s, 4H, NCH_2), 3.13 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.93$ Hz, NCH_2CH_3), $2.68 - 2.50$ (m, 17H, $\text{BH} + \text{CH}_{2\text{Et}}$), 2.08 (s, 1H, NH), $1.26 - 1.15$ (m, 30H, $\text{CH}_{3\text{Et}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 184.8$ (C_{Carben}), 181.3 (C_{Carben}), 146.4 (C_q), 142.4 (C_q), 141.3 (C_q), 140.8 (C_q), 139.8 (C_q), 137.6 (C_q), 127.0 (CH_{Ar}), 127.0 (CH_{Ar}), 126.4 (CH_{Ar}),

126.0 (CH_{Ar}), 121.0 (CH_{Ar}), 117.0 (CH_{Ar}), 51.8 (NCH_2), 50.9 (NCH_2), 48.5 (NCH_2CH_3), 24.7 ($\text{CH}_{2\text{Et}}$), 24.5 ($\text{CH}_{2\text{Et}}$), 14.7 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$), 14.5 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$), 13.4 (NCH_2CH_3) ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 35.5$ (BN), 18.2 (BH) ppm.

^{15}N -NMR (40.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 59.2$ (NH), -266.4 (N_{NHC}), -273.3 (N_{NHC}), -322.2 (NEt_2) ppm.

UV/Vis (Pentan): $\lambda_{\text{max}} = 419$ nm.

$\text{B}_2(\text{SIDep})_2(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-F})$ (**46**)

20 mg (28.9 μmol , 1.00 \AA q.) **D** wurden in 0.6 ml C_6D_6 gelöst und mit 3.2 mg (28.9 μmol , 1.00 \AA q.) *p*-Fluoranilin versetzt. Nach Farbumschlag von rot nach blau innerhalb weniger Minuten wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Hexan (3 x 0.5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt konnte als blauer Feststoff in einer Ausbeute von 85% (24.5 μmol , 19.7 mg) erhalten werden. Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.14 - 7.11$ (m, 2H, CH_{Ar}), $7.10 - 7.7.02$ (m, 2H, CH_{Ar}), $7.00 - 6.98$ (m, 4H, CH_{Ar}), $6.89 - 6.87$ (m, 4H, CH_{Ar}), $6.82 - 6.78$ (m, 2H, CH_{Ar}), $5.82 - 5.79$ (m, 2H, CH_{Ar}), 3.18 (s, 8H, NCH_2), 2.64 (s, 1H, BH), $2.64 - 2.44$ (m, 16H, + $\text{CH}_{2\text{Et}}$), 1.79 (s, 1H, NH), $1.20 - 1.14$ (m, 24H, $\text{CH}_{3\text{Et}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 183.5$ (C_{Carben}), 181.6 (C_{Carben}), 155.0 ($\text{C}_{\text{q-F}}$), 152.8 (C_{q}), 148.5 (C_{q}), 141.8 (C_{q}), 140.9 (C_{q}), 140.0 (C_{q}), 139.9 (C_{q}), 128.0 (CH_{Ar}), 127.7 (CH_{Ar}), 127.1 (CH_{Ar}), 126.9 (CH_{Ar}), 126.1 (CH_{Ar}), 125.8 (CH_{Ar}), 115.4 (CH_{Ar}), 115.4 (CH_{Ar}), 114.0 (CH_{Ar}), 113.8 (CH_{Ar}), 51.5 (NCH_2), 50.7 (NCH_2), 24.3 ($\text{CH}_{2\text{Et}}$), 24.2 ($\text{CH}_{2\text{Et}}$), 14.4 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$), 14.2 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 34.4$ (BN), 21.5 (BH) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -135.4$ (NPhF) ppm.

UV/Vis (Pentan): $\lambda_{\text{max}} = 589$ nm.

B₂(SIDep)₂(H₂NC₆H₄-(*m*-CF₃)₂) (47)

20 mg (28.9 μ mol, 1.00 Äq.) **D** wurden in 0.6 ml C₆D₆ gelöst und mit 0.1 ml einer 0.32 M Lösung (28.9 μ mol, 1.00 Äq.) von 3,5-Bis(trifluoromethyl)anilin in Toluol versetzt. Nach Farbumschlag von rot nach violett innerhalb weniger Minuten wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Hexan (3 x 0.5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt konnte als violetter Feststoff in einer Ausbeute von 95% (27.5 μ mol, 23.8 mg) erhalten werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden.

¹H{¹¹B}-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.12 – 7.10 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.02 – 6.97 (m, 8H, CH_{Ar}), 6.87 (s, 2H, CH_{Ar}), 6.85 (s, 2H, CH_{Ar}), 3.12 (s, 4H, NCH₂), 3.06 (s, 4H, NCH₂), 2.68 (br. s, 1H, BH), 2.52 – 2.34 (m, 16H, CH_{2Et}), 2.11 (s, 1H, NH), 1.18 – 1.13 (m, 24H, CH_{3Et}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 186.5 (C_{Carben}), 181.2 (C_{Carben}), 152.9 (C_q), 141.6 (C_q), 140.8 (C_q), 140.2 (C_q), 139.2 (C_q), 128.6 (CH_{Ar}), 127.6 (CH_{Ar}), 127.1 (CH_{Ar}), 125.4 (q, ¹J_{CF} = 280 Hz, CF₃), 103.2 (CH_{Ar}), 51.6 (NCH₂), 50.8 (NCH₂), 24.4 (CH_{2Et}), 24.2 (CH_{2Et}), 14.3 (CH_{3Et}), 14.1 (CH_{3Et}) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = 30.7 (BN), 24.8 (BH) ppm.

¹⁵N-NMR (50.7 MHz, C₆D₆): δ = -280.6 (BN) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, C₆D₆): δ = -62.6 (CF₃) ppm.

UV/Vis (Pentan): λ_{\max} = 572 nm.

(B₂(SIDep)₂)₂(H₂NPhNH₂) (48)

30 mg (43.5 μ mol, 1.00 Äq.) **D** und 2.3 mg (21 μ mol, 0.50 Äq.) 1,4-Diaminobenzol wurden in 0.5 mL C₆D₆ gelöst. Nach 18 Stunden bei Raumtemperatur verfärbte sich die Lösung von rot nach grün und schwarzer kristalliner Feststoff fiel aus. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Benzol (3 x 0.5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt konnte als grüner Feststoff in 42% (19.6 μ mol, 14.5 mg) Ausbeute isoliert werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Eindampfen von Hexan in eine gesättigte Lösung von **48** in Benzol erhalten werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.25 - 7.22$ (m, 4H, $\text{CH}_{\text{Ar},p\text{-Dep}}$), 7.18 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{Ar},m\text{-Dep}}$), 7.15 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{Ar},m\text{-Dep}}$), 7.12 – 7.11 (m, 8H, $\text{CH}_{\text{Ar},m\text{-Dep}}$), 6.97 – 6.96 (m, 8H, $\text{CH}_{\text{Ar},m\text{-Dep}}$), 5.69 (s, 4H, $\text{CH}_{\text{Ar},\text{N}_2\text{Ph}}$), 3.37 – 3.36 (m, 16H, NCH_2), 2.78 – 2.73 (m, 16H, CH_2Et), 2.68 – 2.59 (m, 16H, CH_2Et), 2.43 (s, 2H, NH), 2.21 (s, 2H, BH), 1.35 (t, 24H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, CH_3Et), 1.26 (t, 24H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, CH_3Et) ppm

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 143.3$ (C_q), 141.8 (C_q), 141.8 (C_q), 140.0 (C_q), 138.7 (C_q , N_2Ph), 127.5 (CH_{Ar}), 127.4 (CH_{Ar}), 126.7 (CH_{Ar}), 126.6 (CH_{Ar}), 126.4 (CH_{Ar}), 120.4 (CH_{Ar}), 117.3 ($\text{CH}_{\text{Ar},\text{N}_2\text{Ph}}$), 52.3 (NCH_2), 51.3 (NCH_2), 25.0 (CH_2Et), 24.9 (CH_2Et), 15.5 (CH_3Et), 14.9 (CH_3Et) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 29.8$ (BN), 16.1 (BH) ppm.

^{15}N -NMR (50.7 MHz, C_6D_6): $\delta = -282.2$ (BN) ppm.

$\text{B}_2(\text{SIDep})_2(\text{H}_2\text{N}^i\text{Pr})$ (**49**)

30 mg (43.5 μmol , 1.00 Äq.) **D** wurden in 0.5 mL C_6D_6 gelöst und mit 2.6 mg (55 μmol , 1.20 Äq.) Isopropylamin versetzt. Nach wenigen Minuten bei Raumtemperatur verfärbte sich die Lösung von rot nach blau und anschließend gelb. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan (3 x 0.5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt konnte als farbloser Feststoff in 72% (31.3 μmol , 23.0 mg) Ausbeute isoliert werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.22 - 7.19$ (m, 1H, CH_{Ar}), 7.17 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.15 – 7.14 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.11 – 6.95 (m, 7H, CH_{Ar}), 6.61 – 6.60 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{Ar},m\text{-BDep}}$), 6.57 – 6.55 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{Ar},m\text{-BDep}}$), 4.16 – 4.09 (m, 1H, NCH_2Imin), 4.02 – 3.95 (m, 1H, NCH_2Imin), 3.79 – 3.73 (m, 1H, NCH_2NHC), 3.64 – 3.50 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{NHC} + \text{NCH}_2\text{Imin} + \text{NH}$ (3.61)), 3.48 – 3.35 (m, 3H, CH_2Et), 3.29 – 3.15 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{NHC} + \text{CH}_2\text{Et}$), 3.14 – 3.06 (m, 1H, CH_2Et), 3.04 – 2.97 (m, 1H, CH_iPr), 2.83 – 2.57 (m, 7H, CH_2Et), 2.46 – 2.32 (m, 3H, $\text{CH}_2\text{EtBDep} + \text{BH}$ (2.33)), 2.25 – 2.17 (m, 1H, CH_2EtBDep), 2.14 – 2.07 (m, 1H, CH_2EtBDep), 1.44 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, CH_3Et), 1.34 – 1.30 (m, 6H, CH_3Et), 1.27 – 1.24 (m, 6H, CH_3Et), 1.19 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, CH_3Et), 0.99 – 0.95 (m, 6H, CH_3EtBDep), 0.48 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, CH_3iPr), 0.0 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, CH_3iPr) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 202.1$ (C_{Carben}), 170.7 ($\text{N}-\text{C}=\text{N}$), 148.7 (C_{q}), 148.1 (C_{q}), 144.5 (C_{q}), 144.4 (C_{q}), 143.9 (C_{q}), 142.6 (C_{q}), 142.4 (C_{q} , BDep), 141.8 (C_{q}), 140.9 (C_{q}), 140.0 (C_{q}), 137.9 (C_{q}), 127.7 (CH_{Ar}), 127.1 (CH_{Ar}), 126.9 (CH_{Ar}), 126.3 (CH_{Ar}), 126.3 (CH_{Ar}), 126.0 (CH_{Ar}), 125.8 (CH_{Ar} , $m\text{-BDep}$), 124.4.0 (CH_{Ar}), 124.3 (CH_{Ar}), 121.2 (CH_{Ar} , $m\text{-BDep}$), 55.7 (NCH_2Imin), 52.7 (NCH_2Imin), 52.7 (NCH_2NHC), 51.1 (NCH_2NHC), 44.3 (CH_{iPr}), 31.3 (CH_2Et), 30.0 (CH_2Et), 25.6 (CH_3iPr), 25.3 (CH_2Et , BDep), 25.3 (CH_2Et , BDep), 24.5 (CH_3iPr), 24.1 (CH_2Et), 24.0 (CH_2Et), 23.8 (CH_2Et), 17.1 (CH_3Et), 15.8 (CH_3Et), 15.1 (CH_3Et , BDep), 15.1 (CH_3Et , BDep), 15.1 (CH_3Et), 15.0 (CH_3Et), 14.9 (CH_3Et), 14.1 (CH_3Et) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 47.5$ (BN), -27.1 (BH) ppm.

^{15}N -NMR (50.7 MHz, C_6D_6): $\delta = -235.2$ (BNH) ppm.

$\text{B}_2(\text{SIDep})_2(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_2$ (**50**)

10 mg (14.4 μmol , 1.00 \AA q.) **D** wurden in 0.5 mL C_6D_6 gelöst und mit 3.7 mg (30 μmol , 2.05 \AA q.) Anilin versetzt. Nach wenigen Minuten bei Raumtemperatur veränderte sich die Lösung von rot nach blaugrün. Nach Heizen auf 33 $^\circ\text{C}$ für sieben Tage wurde die Lösung farblos. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan (2 x 0.5 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum konnte das Produkt als farbloser Feststoff in 80% (11.5 μmol , 9.6 mg) Ausbeute isoliert werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Pentanlösung erhalten werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.20 - 7.17$ (m, 2H, $\text{CH}_{\text{Ar},p\text{-Dep}}$), 7.09 - 7.07 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{Ar},m\text{-Dep}}$), 6.75 - 6.73 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{Ar},m\text{-Amin}}$), 6.68 - 6.66 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{Ar},o\text{-Amin}}$), 5.02 (br. s, 2H, NH), 3.37 (s, 6H, OCH_3), 3.23 (s, 4H, NCH_2), 2.92 - 2.85 (m, 4H, CH_2Et), 2.66 - 2.59 (m, 4H, CH_2Et), 1.21 (t, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 7.60$ Hz, CH_3Et), 1.16 (br. s, 2H, BH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 201.7$ (C_{Carben}), 153.1 (C_{q}), 142.1 (C_{q}), 140.1 (C_{q}), 137.5 (C_{q}), 129.1 (CH_{Ar}), 128.4 (CH_{Ar}), 126.6 (CH_{Ar}), 122.2 (CH_{Ar}), 114.3 (CH_{Ar}), 55.1 (OCH_3), 50.2 (NCH_2), 24.2 (CH_2Et), 14.4 (CH_3Et) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 40.3$ (BN_2), -34.2 (BH_2)

^{15}N -NMR (50.7 MHz, C_6D_6): $\delta = -253.7$ (NCH_2), -277.0 (NHAr) ppm.

$B_2(SIDep)_2(H_2NC_6H_4NEt_2)_2$ (**51**)

20 mg (28.9 μ mol, 1.00 Äq.) **D** wurden in 0.5 mL C_6D_6 gelöst und mit 9.5 mg (58.0 μ mol, 2.05 Äq.) Anilin versetzt. Nach wenigen Minuten bei Raumtemperatur veränderte sich die Lösung von rot nach blaugrün. Nach Heizen auf 33 °C für sieben Tage wurde die Lösung farblos. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt, der Rückstand wurde mit Pentan extrahiert und bei –30 °C rekristallisiert. Die erhaltenen Kristalle wurden mit Pentan (2 x 0.5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt konnte als farbloser kristalliner Feststoff in 72% (20.8 μ mol, 14.4 mg) Ausbeute isoliert werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Pentanlösung erhalten werden.

$^1H\{^1B\}$ -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 7.24 – 7.20 (m, 2H, $CH_{Ar,p-Dep}$), 7.12 – 7.11 (m, 4H, $CH_{Ar,m-Dep}$), 6.83 – 6.81 (m, 4H, $CH_{Ar,m-Amin}$), 6.57 – 6.55 (m, 4H, $CH_{Ar,o-Amin}$), 5.04 (br. s, 2H, NH), 3.26 (s, 4H, NCH_2), 3.02 (q, 8H, $^3J_{HH}$ = 6.76 Hz, NCH_2CH_3), 2.98 – 2.91 (m, 4H, $CH_{2Et,Dep}$), 2.70 – 2.63 (m, 4H, $CH_{2Et,Dep}$), 1.21 (t, 12H, $^3J_{HH}$ = 7.60 Hz, $CH_{3Et,Dep}$), 1.21 (br. s, 2H, BH), 0.96 (t, 12H, $^3J_{HH}$ = 6.76 Hz, NCH_2CH_3), ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (128.5 MHz, C_6D_6): δ = 202.4 (C_{Carben}), 142.5 (C_q), 142.1 (C_q), 138.3 (C_q), 137.6 (C_q), 128.9 (CH_{Ar}), 126.6 (CH_{Ar}), 122.4 (CH_{Ar}), 116.0 (CH_{Ar}), 50.6 (NCH_2), 45.8 (NCH_2CH_3), 24.2 (CH_{2Et}), 14.4 (CH_{3Et}), 13.0 (NCH_2CH_3) ppm.

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): δ = 41.3 (BN_2), –33.5 (BH_2) ppm.

^{15}N -NMR (50.7 MHz, C_6D_6): δ = –254.4 (NCH_2), –277.0 ($NHAr$), –317.7 (NEt_2) ppm.

4.2.8 Reaktivität gegenüber Silanen

$B_2(SIDep)_2(H_3SiPh)$ (**52**)

30.0 mg (43.5 μ mol, 1.00 Äq.) **D** wurden in 0.6 mL Benzol gelöst und mit 4.7 mg (43.5 μ mol, 1.00 Äq.) Phenylsilan versetzt. Nach 18 Stunden bei Raumtemperatur hatte sich die Lösung von rot nach orange verfärbt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wurde der Rückstand mit Pentan (3 x 0.5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt konnte als gelber

Feststoff in 83% (36.1 μmol , 28.8 mg) Ausbeute isoliert werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.22 - 7.17$ (m, 4H, CH_{Ar}), $7.14 - 7.11$ (m, 3H, CH_{Ar}), $7.07 - 7.06$ (m, 4H, CH_{Ar}), $7.02 - 6.99$ (m, 4H, CH_{Ar}), $3.38 - 3.33$ (m, 3H, $\text{SiH}(3.37) + \text{NCH}_2$), $3.17 - 2.99$ (m, 8H, $\text{NCH}_2 + \text{CH}_{2\text{Et}}$), $2.75 - 2.52$ (m, 10H, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), $2.26 - 2.18$ (m, 2H, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), $2.11 - 2.03$ (m, 2H, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), 1.33 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.66$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Et}}$), 1.22 (br. t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.66$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Et}}$), $1.13 - 1.07$ (m, 12H, $\text{CH}_{3\text{Et}}$), $-0.13 - -0.16$ (m, 1H, BH), $-0.36 - -0.40$ (m, 1H, BH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 144.5$ (C_q), 142.9 (C_q), 142.4 (C_q), 142.0 (C_q), 139.8 (C_q), 139.0 (C_q), 137.2 (C_q), 127.4 (CH_{Ar}), 127.3 (CH_{Ar}), 126.4 (CH_{Ar}), 125.9 (CH_{Ar}), 125.6 (CH_{Ar}), 125.4 (CH_{Ar}), 50.5 (NCH_2), 50.3 (NCH_2), 24.7 ($\text{CH}_{2\text{Et}}$), 24.5 ($\text{CH}_{2\text{Et}}$), 23.8 ($\text{CH}_{2\text{Et}}$), 14.4 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$), 14.3 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$), 14.2 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$), 13.8 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -29.0$ (BH), -32.9 (BH) ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -28.5$ (BSiB) ppm.

$\text{B}_2(\text{SIDipMes})_2(\text{H}_3\text{SiPh})$ (**53**)

30.0 mg (41.8 μmol , 1.00 Äq.) **E** wurden in 0.6 mL Benzol gelöst und mit 4.5 mg (41.8 μmol , 1.00 Äq.) Phenylsilan versetzt. Nach 24 Stunden bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan (2 mL) extrahiert. Durch Eindampfen der Extraktionslösung wurden Kristalle erhalten, welche mit Pentan (3 x 0.5 mL) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet wurden. Das Produkt konnte in 45% (18.8 μmol , 18.3 mg) Ausbeute als gelber Feststoff isoliert werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.31 - 7.28$ (m, 1H, CH_{Ar}), $7.25 - 7.20$ (m, 3H, CH_{Ar}), $7.15 - 7.11$ (m, 4H, CH_{Ar}), $7.06 - 7.05$ (m, 1H, CH_{Ar}), $7.01 - 6.98$ (m, 2H, CH_{Ar}), 6.78 (s, 1H, CH_{Ar}), 6.60 (s, 1H, CH_{Ar}), 6.56 (s, 1H, CH_{Ar}), 6.33 (s, 1H, CH_{Ar}), 3.54 (sept., 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.81$ Hz, CH_{iPr}), $3.42 - 3.30$ (m, 4H, $\text{SiH}(3.35) + \text{CH}_{\text{iPr}} + \text{NCH}_2$), 3.25 (sept., 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.81$ Hz, CH_{iPr}), $3.20 - 3.11$ (m, 6H, NCH_2), $3.00 - 2.96$ (m, 1H, CH_{iPr}), 2.35 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Mes}}$), 2.27 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Mes}}$), 2.25 (s, 6H, $\text{CH}_{3\text{Mes}}$), 1.88 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Mes}}$), $1.67 - 1.66$ (m, 3H, $\text{CH}_{3\text{Dip}}$), 1.48 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Mes}}$), 1.41 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.81$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Dip}}$), 1.24 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.81$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Dip}}$), $1.18 - 1.16$ (m, 9H, $\text{CH}_{3\text{Dip}}$), $0.35 - 0.33$ (m, 1H, BH), $0.12 - 0.09$ (m, 1H, BH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 148.7$ (C_q), 147.5 (C_q), 146.6 (C_q), 144.3 (C_q), 139.7 (C_q), 138.4 (C_q), 137.7 (C_q), 137.6 (C_q), 137.4 (C_q), 136.7 (C_q), 136.3 (C_q), 136.2 (C_q), 136.0 (C_q), 129.9 (CH_{Ar}), 128.89 (CH_{Ar}), 128.79 (CH_{Ar}), 128.69 (CH_{Ar}), 126.29 (CH_{Ar}), 125.8 (CH_{Ar}), 124.89 (CH_{Ar}), 124.29 (CH_{Ar}), 124.29 (CH_{Ar}), 123.99 (CH_{Ar}), 52.9 (CH_{iPr}), 51.7 (NCH_2), 50.1 (NCH_2), 49.0 (CH_{iPr}), 28.8 ($\text{CH}_{3\text{Dip}}$), 28.5 ($\text{CH}_{3\text{Dip}}$), 28.3 ($\text{CH}_{3\text{Dip}}$), 26.3 ($\text{CH}_{3\text{Dip}}$), 26.0 ($\text{CH}_{3\text{Dip}}$), 25.5 ($\text{CH}_{3\text{Dip}}$), 24.9 ($\text{CH}_{3\text{Dip}}$), 24.7 ($\text{CH}_{3\text{Dip}}$), 23.6 ($\text{CH}_{3\text{Dip}}$), 21.3 ($\text{CH}_{3\text{Mes}}$), 21.2 ($\text{CH}_{3\text{Mes}}$), 20.2 ($\text{CH}_{3\text{Mes}}$), 19.1 ($\text{CH}_{3\text{Mes}}$), 19.0 ($\text{CH}_{3\text{Mes}}$), 18.0 ($\text{CH}_{3\text{Mes}}$) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -27.6$ (BH), -31.9 (BH) ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99.4 MHz, C_6D_6): -29.1 (BSiB) ppm.

$\text{B}_2(\text{SIDep})_2(\text{H}_3\text{SiPhSiH}_3)$ (**54**)

15 mg (22 μmol , 1.00 $\ddot{\text{A}}\text{q.}$) **D** wurden in 0.6 ml C_6D_6 gelöst und mit einem Überschuss an 1,4-Bissilylbenzol versetzt. Innerhalb von fünf Minuten bei Raumtemperatur verfärbte sich die Lösung von rot nach gelb. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurden 16 mg (23 μmol , 1.00 $\ddot{\text{A}}\text{q.}$) **D** zugegeben und das Gemisch in 0.6 ml C_6D_6 gelöst. Nach einer Stunde färbte sich die Lösung orange und das Produkt scheidete sich als roter kristalliner Feststoff aus der Lösung ab. Nach vollständigem Umsatz wurden die Kristalle mit Benzol (2 x 0.6 mL) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Das Produkt konnte in 74% (32.6 μmol , 26.6 mg) als oranger kristalliner Feststoff isoliert werden. Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten der Reaktionslösung entnommen werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.30 - 7.23$ (m, 8H, CH_{Ar}), 7.14 - 7.09 (m, 12H, CH_{Ar}), 7.02 - 7.01 (m, 4H, CH_{Ar}), 6.79 (s, 4H, $\text{CH}_{\text{Ar, Si-Ph-Si}}$), 3.40 - 3.37 (m, 4H, SiH(3.38) + NCH_2), 3.33 - 3.26 (m, 4H, NCH_2), 3.20 - 3.14 (m, 8H, NCH_2), 3.08 - 3.01 (m, 4H, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), 2.81 - 2.55 (m, 22H, NCH_2 + $\text{CH}_{2\text{Et}}$), 2.33 - 2.19 (m, 8H, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), 1.42 (t, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 7.66$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Et}}$), 1.27 - 1.25 (m, 24H, $\text{CH}_{3\text{Et}}$), 1.13 - 1.07 (m, 12H, $\text{CH}_{3\text{Et}}$), $-0.15 - -0.17$ (m, 2H, BH), $-0.40 - -0.41$ (m, 2H, BH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 142.5$ (C_q), 142.0 (C_q), 141.9 (C_q), 139.5 (C_q), 139.0 (C_q), 134.0 ($\text{C}_{\text{Ar, SiCCH}}$), 127.2 (CH_{Ar}), 127.1 (CH_{Ar}), 126.9 (CH_{Ar}), 125.6 (CH_{Ar}), 125.3 (CH_{Ar}), 125.1 (CH_{Ar}), 50.2 (NCH_2), 50.1 (NCH_2), 24.5 ($\text{CH}_{2\text{Et}}$), 24.0 ($\text{CH}_{2\text{Et}}$), 23.6 ($\text{CH}_{2\text{Et}}$), 14.2 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$), 14.0 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$), 13.9 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -28.8$ (BH), -32.7 (BH) ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -25.9$ (BSiB) ppm.

UV/Vis (Benzol): $\lambda_{\text{max}} = 352, 470$ nm.

$\text{B}_2(\text{SIDep})_2(\text{HMe}_2\text{SiPh})$ (40 °C) (**55**)

30.0 mg (43.5 μmol , 1.00 Äq.) **D** wurden in 0.6 mL Benzol gelöst und mit 5.9 mg (43.5 μmol , 1.00 Äq.) Dimethylphenylsilan versetzt. Innerhalb von sechs Tagen bei 40 °C verfärbte sich die Lösung von rot nach violett. Nach Lyophilisieren konnte das Produkt als roter Feststoff in 99% (43.0 μmol , 35.5 mg) Ausbeute isoliert werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.55 - 7.52$ (m, 2H, CH_{Ar}), 7.30 - 7.27 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.26 - 7.22 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.20 - 7.16 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.01 - 6.99 (m, 6H, CH_{Ar}), 6.83 - 6.81 (m, 4H, CH_{Ar}), 4.48 (s, 1H, BH), 3.17 (s, 4H, NCH_2), 3.08 (s, 4H, NCH_2), 2.78 - 2.70 (m, 4H, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), 2.66 - 2.45 (m, 12H, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), 1.23 - 1.20 (m, 24H, $\text{CH}_{3\text{Et}}$), -0.11 (s, 6H, SiCH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 194.1$ (C_{Carben}), 191.6 (C_{Carben}), 152.4 (C_q), 141.4 (C_q), 141.1 (C_q), 140.6 (C_q), 138.8 (C_q), 135.4 (CH_{Ar}), 128.6 (CH_{Ar}), 127.6 (CH_{Ar}), 127.4 (CH_{Ar}), 127.0 (CH_{Ar}), 126.6 (CH_{Ar}), 126.0 (CH_{Ar}), 125.8 (CH_{Ar}), 52.1 (NCH_2), 51.7 (NCH_2), 24.8 ($\text{CH}_{2\text{Et}}$), 24.7 ($\text{CH}_{2\text{Et}}$), 14.4 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$), 14.3 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$), 5.4 ($\text{SiCH}_{3\text{Et}}$) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 35.3$ (BSi), 21.0 (BH) ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -18.9$ (BSi) ppm.

UV/Vis (Benzol): $\lambda_{\text{max}} = 420, 570$ nm.

$\text{B}_2(\text{SIDep})_2(\text{HMe}_2\text{SiPh})$ (80 °C) (**56**)

30.0 mg (43.5 μmol , 1.00 Äq.) **D** wurden in 0.6 mL Benzol gelöst und mit 5.9 mg (43.5 μmol , 1.00 Äq.) Dimethylphenylsilan versetzt. Nach drei Tagen bei 80 °C verfärbte sich die Lösung von rot über violett zu gelb. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wurde der Rückstand mit TMS_2O (3 x 0.5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt konnte als gelber Feststoff in 72% (31.3 μmol , 25.8 mg) Ausbeute isoliert werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.37 - 7.35$ (m, 2H, CH_{Ar}), $7.27 - 7.20$ (m, 3H, CH_{Ar}), 7.14 (m, 2H, CH_{Ar}), $7.11 - 7.06$ (m, 5H, CH_{Ar}), $7.02 - 7.01$ (m, 2H, CH_{Ar}), $6.94 - 6.93$ (m, 1H, CH_{Ar}), $6.88 - 6.85$ (m, 1H, CH_{Ar}), $6.72 - 6.71$ (m, 1H, CH_{Ar}), $6.56 - 6.55$ (m, 1H, CH_{Ar}), 3.97 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9.24$ Hz, $\text{BC}(\text{H})\text{N}$), $3.76 - 3.69$ (m, 1H, CHCH_3), $3.55 - 3.49$ (m, 2H, $\text{NCH}_{2\text{offen}}$), $3.37 - 3.27$ (m, 2H, NCH_2), $3.18 - 3.10$ (m, 2H, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), $3.01 - 2.86$ (m, 6H, $\text{NCH}_{2\text{offen}} + \text{NCH}_2 + \text{CH}_{2\text{Et}}$), $2.81 - 2.73$ (m, 1H, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), $2.70 - 2.35$ (m, 7H, $\text{NCH}_2 + \text{CH}_{2\text{Et}}$), $2.27 - 2.19$ (m, 1H, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), $2.17 - 2.10$ (m, 1H, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), $1.46 - 1.38$ (m, 9H, $\text{CH}_{3\text{Et}}$), $1.27 - 1.25$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.61$ Hz, 3H, CHCH_3), $1.18 - 1.15$ (m, 3H, $\text{CH}_{3\text{Et}}$), $1.02 - 0.93$ (m, 9H, $\text{CH}_{3\text{Et}}$), 0.87 (br. s, 1H, BH), -0.08 (s, 3H, SiCH_3), -0.29 (s, 3H, SiCH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 203.3$ (C_{Carben}), 152.8 (C_q), 149.2 (C_q), 149.2 (C_q), 148.6 (C_q), 142.1 (C_q), 141.4 (C_q), 141.1 (C_q), 140.5 (C_q), 139.9 (C_q), 139.8 (C_q), 138.9 (C_q), 136.4 (C_q), 133.8 (CH_{Ar}), 129.4 (CH_{Ar}), 128.7 (CH_{Ar}), 127.2 (CH_{Ar}), 127.1 (CH_{Ar}), 126.9 (CH_{Ar}), 126.9 (CH_{Ar}), 126.6 (CH_{Ar}), 126.5 (CH_{Ar}), 126.2 (CH_{Ar}), 125.9 (CH_{Ar}), 125.9 (CH_{Ar}), 124.0 (CH_{Ar}), 63.7 ($\text{BC}(\text{H})\text{N}$), 56.3 ($\text{NCH}_{2\text{offen}}$), 55.6 ($\text{NCH}_{2\text{offen}}$), 52.7 (NCH_2), 51.2 (NCH_2), 41.2 ($\text{CHCH}_{3\text{Et}}$), 24.8 ($\text{CH}_{2\text{Et}}$), 24.7 ($\text{CH}_{2\text{Et}}$), 24.0 ($\text{CH}_{2\text{Et}}$), 24.0 ($\text{CH}_{2\text{Et}}$), 23.5 ($\text{CH}_{2\text{Et}}$), 21.4 (CHCH_3), 16.0 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$), 15.6 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$), 15.4 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$), 15.3 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$), 15.1 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$), 14.0 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$), 13.5 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$), 4.7 (SiCH_3), 2.9 (SiCH_3) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 56.0$ (NBBH), -34.4 (NBBH) ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -8.8$ (BSi) ppm.

4.2.9 Reaktivität gegenüber Heteroaromaten

$\text{B}_2(\text{SIDep})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ (**57**)

20 mg (29.8 μmol , 1.00 Äq.) **D** wurden in 0.6ml C_6D_6 und mit 2.3 mg (29.8 μmol , 1.00 Äq.) Pyridin versetzt. Die Lösung verfärbte sich innerhalb weniger Minuten von rot nach blau und NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten vollständigen Umsatz der Edukte. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan (1 x 0.6 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum konnte das Produkt in 92% (24.4 μmol , 18.3 mg) Ausbeute als blauer Feststoff isoliert werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.14 - 8.13$ (m, 1H, $\text{CH}_{\text{Ar},2\text{-pyr}}$), $7.15 - 7.06$ (m, 4H, $\text{CH}_{\text{Ar},p\text{-Dep}}$), $6.99 - 6.95$ (m, 8H, $\text{CH}_{\text{Ar},m\text{-Dep}}$), $6.61 - 6.58$ (m, 1H, $\text{CH}_{\text{Ar},4\text{-pyr}}$), $6.39 - 6.38$ (m, 1H, $\text{CH}_{\text{Ar},3\text{-pyr}}$), $6.32 - 6.29$ (m 1H, $\text{CH}_{\text{Ar},5\text{-pyr}}$), 3.35 (br. s, 1H, BH), $3.23 - 3.22$ (zwei überlagerte s, 8H, NCH_2), $2.79 - 2.71$ (m, 4H, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), $2.68 - 2.60$ (m, 4H, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), $2.47 - 2.38$ (m, 8H, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), $1.22 - 1.18$ (m, 24H, $\text{CH}_{3\text{Et}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 188.7$ (C_{Carben}), 187.4 (C_{Carben}), 180.3 (BC=N), 147.3 ($\text{CH}_{\text{Ar},2\text{-pyr}}$), 142.0 (C_q), 141.9 (C_q), 140.1 (C_q), 139.5 (C_q), 130.0 ($\text{CH}_{\text{Ar},4\text{-pyr}}$), 129.5 ($\text{CH}_{\text{Ar},3\text{-pyr}}$), 127.2 (CH_{Ar}), 126.7 (CH_{Ar}), 125.8 (CH_{Ar}), 125.6 (CH_{Ar}), 115.5 ($\text{CH}_{\text{Ar},5\text{-pyr}}$), 51.0 (NCH_2), 50.9 (NCH_2), 24.6 ($\text{CH}_{2\text{Et}}$), 24.5 ($\text{CH}_{2\text{Et}}$), 14.6 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$), 14.1 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 34.2$ (NCB), 25.1 (BH) ppm.

^{15}N -NMR (50.7 MHz, C_6D_6): $\delta = -52.8$ (N_{pyr}), -266.7 (N_{NHC}) ppm.

UV/Vis (Pentan): $\lambda_{\text{max}} = 605$ nm.

$\text{B}_2(\text{SIDipMes})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ (**58**)

20 mg (27.9 μmol , 1.00 Äq.) **E** wurden in 0.6ml C_6D_6 und mit 2.2 mg (27.9 μmol , 1.00 Äq.) Pyridin versetzt. Die Lösung verfärbte sich innerhalb weniger Minuten von rot nach blau und NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten vollständigen Umsatz der Edukte. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Hexan kristallisiert. Nach Waschen des kristallinen Feststoffs mit Hexan (3 x 0.6 mL) und Trocknen im Vakuum konnte das Produkt in 53% (17.8 μmol , 11.8 mg) Ausbeute als blauer Feststoff isoliert werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.19 - 8.18$ (m, 1H, $\text{CH}_{\text{Ar},2\text{-pyr}}$), $7.27 - 7.24$ (m, 1H, $\text{CH}_{\text{Ar},p\text{-Dip}}$), $7.18 - 7.14$ (m, 3H, $\text{CH}_{\text{Ar},p+m\text{-Dip}}$), $7.06 - 7.04$ (m, 2H, $\text{CH}_{\text{Ar},m\text{-Dip}}$), $6.69 - 6.66$ (m, 1H, $\text{CH}_{\text{Ar},4\text{-pyr}}$), $6.62 - 6.60$ (m, 1H, $\text{CH}_{\text{Ar},3\text{-pyr}}$), 6.59 (s, 2H, $\text{CH}_{\text{Ar},\text{Mes}}$), 6.45 (s, 2H, $\text{CH}_{\text{Ar},\text{Mes}}$), $6.36 - 6.34$ (m 1H, $\text{CH}_{\text{Ar},5\text{-pyr}}$), 3.66 (br. s, 1H, BH), $3.47 - 3.41$ (m, 4H, $\text{CH}_{i\text{Pr}} + \text{NCH}_2$), $3.34 - 3.27$ (m, 4H, $\text{CH}_{i\text{Pr}} + \text{NCH}_2$), $3.20 - 3.17$ (m, 4H, NCH_2), $3.10 - 3.07$ (m, 4H, NCH_2), $2.79 - 2.71$ (m, 4H, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), 2.29 (s, 6H, $\text{CH}_{3\text{Mes}}$), 2.18 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Mes}}$), 2.16 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Mes}}$), 1.91 (s, 6H, $\text{CH}_{3\text{Mes}}$), 1.29 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.48$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Et}}$), 1.22 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.48$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Et}}$), 1.17 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.48$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Et}}$), 1.06 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.48$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Et}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 190.3$ (C_{Carben}), 188.5 (C_{Carben}), 181.3 ($\text{BC}=\text{N}$), 147.6 (C_q), 147.1 ($\text{CH}_{\text{Ar},2\text{-pyr}}$), 147.0 (C_q), 139.8.0 (C_q), 138.7 (C_q), 138.0 (C_q), 136.2 (C_q), 135.6 (C_q), 134.7 (C_q), 134.4 (C_q), 130.0 ($\text{CH}_{\text{Ar},4\text{-pyr}}$), 129.8 ($\text{CH}_{\text{Ar},3\text{-pyr}}$), 129.3 (CH_{Ar}), 124.5 (CH_{Ar}), 124.2 (CH_{Ar}), 115.5 ($\text{CH}_{\text{Ar},5\text{-pyr}}$), 53.2 (NCH_2), 52.3 (NCH_2), 50.6 (NCH_2), 49.6 (NCH_2), 28.6 (CH_{tPr}), 28.5 (CH_{tPr}), 26.5 ($\text{CH}_{3\text{Dip}}$), 25.4 ($\text{CH}_{3\text{Dip}}$), 24.9 ($\text{CH}_{3\text{Dip}}$), 23.7 ($\text{CH}_{3\text{Dip}}$), 21.0 ($\text{CH}_{3\text{Mes}}$), 20.1 ($\text{CH}_{3\text{Mes}}$), 19.8 ($\text{CH}_{3\text{Mes}}$) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 34.9$ (NCB), 24.9 (BH) ppm.

^{15}N -NMR (50.7 MHz, C_6D_6): $\delta = -264.3$ (N_{NHC}), -270.0 (N_{NHC}) ppm.

UV/Vis (Pentan): $\lambda_{\text{max}} = 330$ nm.

$\text{B}_2(\text{SIDep})_2(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})$ (**59**)

20 mg (29.8 μmol , 1.00 Äq.) **D** wurden in 0.6mL C_6D_6 und mit 2.8 mg (29.8 μmol , 1.00 Äq.) Chinolin versetzt. Die Lösung verfärbte sich innerhalb weniger Minuten von rot nach blau und nach weiteren zwölf Stunden nach blassgelb. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan (3 x 0.6 ml) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum konnte das Produkt in 61% (18.2 μmol , 13.9 mg) Ausbeute als farbloser Feststoff isoliert werden. Durch langsames Eindampfen der Waschlösung und nachwaschen mit Hexan (2 x 0.5 mL) konnte die Ausbeute auf 82% (24.4 μmol , 18.7 mg) gesteigert werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.91$ (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ar},6\text{-quin}}$), 7.50 – 7.44 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{Ar},5+8\text{-quin}}$), 7.25 – 7.21 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{Ar},7\text{-quin}}$), 7.15 – 7.13 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{Ar},4\text{-quin}}$), 7.08 – 7.02 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{Ar},\text{Dep}}$), 6.93 – 6.83 (m, 10H, $\text{CH}_{\text{Ar},\text{Dep}}$), 6.30 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ar},3\text{-quin}}$), 3.79 (s, 1H, $\text{B}=\text{CH}$), 3.44 (s, 4H, $\text{NCH}_2,\text{Diazaborol}$), 3.11 (s, 4H, NCH_2,NHC), 2.84 – 2.75 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{Et},\text{Diazaborol}$), 2.70 – 2.60 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{Et},\text{NHC}$), 2.48 – 2.35 (m, 8H, CH_2Et), 1.21 (t, 24H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $\text{CH}_3\text{Et},\text{Diazaborol}$), 1.03 (t, 24H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $\text{CH}_3\text{Et},\text{NHC}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 189.3$ (C_{Carben}), 175.6 ($\text{NC}_{\text{quin}}\text{B}=\text{C}$), 148.0 (C_q), 144.9 (C_q), 142.6 (C_q), 142.0 (C_q), 141.6 (C_q), 136.5 (C_q), 130.1 ($\text{CH}_{\text{Ar},6\text{-quin}}$), 129.9 ($\text{CH}_{\text{Ar},4\text{-quin}}$), 128.6 (CH_{Ar}), 127.5 ($\text{CH}_{\text{Ar},3\text{-quin}}$), 127.4 ($\text{CH}_{\text{Ar},8\text{-quin}}$), 126.8 ($\text{CH}_{\text{Ar},5\text{-quin}}$), 126.5 (CH_{Ar}), 125.9 (CH_{Ar}), 124.5 (CH_{Ar}), 123.7 ($\text{CH}_{\text{Ar},7\text{-quin}}$), 104.3 ($\text{B}=\text{CH}$), 52.1 ($\text{NCH}_2,\text{Diazaborol}$), 50.8 (NCH_2,NHC), 24.9 (CH_2Et), 23.9 (CH_2Et), 15.4 (CH_2Et), 14.0 (CH_3Et) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 32.0$ ppm.

^{15}N -NMR (50.7 MHz, C_6D_6): $\delta = -60.1$ (N_{quin}), -254.7 (N_{NHC}), -300.1 (N_{BN}) ppm.

$\text{B}_2(\text{SIDep})_2(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})(\text{HBcat})$ (**60**)

20 mg (24.4 μmol , 1.00 Äq.) **59** wurden in 0.5 mL C_6D_6 gelöst und mit 3.0 mg (25.5 μmol , 1.05 Äq.) HBcat versetzt. Nach drei Tagen bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Hexan (3 x 0.5 mL) gewaschen und mit Benzol extrahiert. Eine Ausbeutenbestimmung war nicht möglich, da das Produkt nicht analysenrein isoliert werden konnte. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 34.7$ (br. $N_{\text{BN}} + \text{CBcat}$), -15.2 (B_{H}) ppm.

$\text{B}_2(\text{SIDep})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{CuCl})_4$ (**61**)

10 mg (13.0 μmol , 1.00 Äq.) **57** und 10.5 mg (65.0 μmol , 5.00 Äq.) $\text{CuCl}\cdot\text{SMe}_2$ wurden in 0.6 mL C_6D_6 gelöst und 14 Stunden gerührt. Nach Abfiltrieren des überschüssigen CuCl und Trocknen im Vakuum konnte das Produkt in 99% (12.9 μmol , 15.0 mg) Ausbeute als gelber Feststoff isoliert werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, 253 K, d_8 -Tol): $\delta = 8.62 - 8.61$ (m, 1H, $\text{CH}_{\text{Ar},2\text{-pyr}}$), $6.98 - 6.91$ (m, 2H, CH_{Ar}), $6.87 - 6.85$ (m, 2H, CH_{Ar}), $6.79 - 6.77$ (m, 4H, CH_{Ar}), 6.64 (br. s, 4H, CH_{Ar}), $6.21 - 6.20$ (m, 1H, $\text{CH}_{\text{Ar},4\text{-pyr}}$), $6.13 - 6.10$ (m, 1H, $\text{CH}_{\text{Ar},3\text{-pyr}}$), $5.90 - 5.88$ (m 1H, $\text{CH}_{\text{Ar},5\text{-pyr}}$), 3.20 (br. s, 1H, B_{H}), 3.08 (br. s, 4H, NCH_2), 2.94 (br. s, 4H, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), 2.90 (br. s, 4H, NCH_2), 2.82 (br. s, 4H, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), 2.63 (br. s, 4H, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), $2.46 - 2.38$ (m, 4H, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), $1.28 - 1.26$ (m, 24H, $\text{CH}_{3\text{Et}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, d_8 -Tol): $\delta = 203.7$ (C_{Carben}), 182.9 (C_{Carben}), 170.8 ($\text{BC}=\text{N}$), 148.7 ($\text{CH}_{\text{Ar},2\text{-pyr}}$), 141.6 (C_{q}), 140.2 (C_{q}), 137.0 (C_{q}), 136.6 (C_{q}), 132.6 ($\text{CH}_{\text{Ar},4\text{-pyr}}$), 132.4 ($\text{CH}_{\text{Ar},3\text{-pyr}}$), 129.2 (CH_{Ar}), 129.2 (CH_{Ar}), 128.8 (CH_{Ar}), 126.4 (CH_{Ar}), 120.3 ($\text{CH}_{\text{Ar},5\text{-pyr}}$), 52.2 (NCH_2), 51.4 (NCH_2), 24.6 ($\text{CH}_{2\text{Et}}$), 24.3 ($\text{CH}_{2\text{Et}}$), 14.4 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$), 13.5 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, d_8 -Tol): $\delta = 16.5$ (NCB), 0.3 (B_{H}) ppm.

^{15}N -NMR (50.7 MHz, d_8 -Tol): $\delta = -116.6$ (N_{pyr}) ppm.

$B_2(SIDep)_2(C_9H_7N)(CuCl)_3$ (**62**)

10 mg (12.0 μ mol, 1.00 Äq.) **59** und 9.50 mg (60.0 μ mol, 5.00 Äq.) $CuCl \cdot SMe_2$ wurden in 0.6 mL C_6D_6 gelöst und 14 Stunden gerührt. Nach Abfiltrieren des überschüssigen $CuCl$ und Trocknen im Vakuum konnte das Produkt in 99% (11.9 μ mol, 14.6 mg) Ausbeute als gelber Feststoff isoliert werden.

$^1H\{^{11}B\}$ -NMR (500.1 MHz, d_8 -Tol): δ = 8.70 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.02 – 6.93 (m, 14H, CH_{Ar} , überlagert mit Lösungsmittel), 6.50 (m, 3H, CH_{Ar}), 3.73 – 3.63 (m, 4H, NCH_2), 3.15 – 3.13 (m, 4H, NCH_2), 2.80 (s, 1H, $B=CH$), 2.79 – 2.34 (m, 16H, CH_{2Et}), 1.25 – 0.85 (m, 24H, CH_{3Et}) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, d_8 -Tol): δ = 203.3 (C_{Carben}), 173.5 ($BC=N$), 145.9 – 135.2 (C_q), 132.2 – 124.3 (CH_{Ar}), 72.4 ($B=CH$), 52.4 (NCH_2), 51.9 (NCH_2), 25.6 – 24.1 (CH_{2Et}), 13.5 – 13.7 (CH_{3Et}) ppm.

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): δ = 33.3 (NBN), 25.3 ($B=CH$) ppm.

^{15}N -NMR (50.7 MHz, d_8 -Tol): δ = n, d.

4.2.10 Reaktivität gegenüber Carbenen

$B_2(SIDep)_2(IME)$ (**63a** + **b**)

46 mg (66.6 μ mol, 1.00 Äq.) **D** wurden in 0.6 mL Benzol gelöst und mit 6.4 mg (66.6 μ mol, 1.00 Äq.) **IME** versetzt. Nach sofortigem Farbumschlag von rot nach blau, verfärbte sich die Lösung weiter zu violett und über Nacht hatte sich roter kristalliner Feststoff gebildet. Die entstandenen Kristalle wurden mit Benzol (3 x 0.5 mL) gewaschen, im Vakuum getrocknet und das Isomerengemisch anschließend in 38% (25.3 μ mol, 19.9 mg) Ausbeute isoliert. Die isolierte Fraktion wies ein Isomerengemisch von 78:22 (**a:b**) auf, welches durch zehn Minuten Heizen auf 60 °C für auf eine Verteilung von 21:79 (**a:b**) verschoben wurde (weitere Umalgerung nicht möglich). Durch langsames Abdampfen der Waschlösungen und anschließendes Waschen mit Hexan konnte die Ausbeute auf 78% (51.9 μ mol, 41.0 mg) gesteigert werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Lösung von **63b** in Hexan erhalten werden.

Charakteristische Signale für Isomer **a** (*cis*-Isomer):

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.00 - 6.92$ (m, 4H, CH_{Ar}), 6.85 – 6.81 (m, 6H, CH_{Ar}), 5.60 (s, 2H, NCH), 3.86 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 9.90$ Hz, $\text{C}=\text{NCH}_2$), 3.19 – 3.04 (m, 10H, (Dep) NCH_2 + $\text{CH}_{2\text{Et,SIDep}}$), 3.02 (s, 6H, NCH_3), 2.88 – 2.83 (m, 4H, $\text{CH}_{2\text{Et,SIDep}}$), 2.73 – 2.62 (m, 4H, $\text{CH}_{2\text{Et,SIDep}}$), 1.87 – 1.78 (m, 2H, $\text{CH}_{2\text{Et,BDep}}$), 1.54 – 1.47 (m, 2H, $\text{CH}_{2\text{Et,BDep}}$), 1.42 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.45$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Et,SIDep}}$), 1.30 (t, 6H, überlagert mit t von **b**, $^3J_{\text{HH}} = 7.45$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Et,SIDep}}$), 1.14 (t, 6H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.45$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Et,BDep}}$), 0.89 (t, 6H, überlagert mit t von **b**, $^3J_{\text{HH}} = 7.45$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Et,Imin}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 181.2$ (N=CN), 168.5 ($\text{C}_{\text{Carben,Ime}}$), 160.1 ($\text{C}_{\text{q,BDep}}$), 146.5 (C_{q}), 145.3 (C_{q}), 143.6 (C_{q}), 143.0 (C_{q}), 142.5 (C_{q}), 141.8 (C_{q}), 141.5 (C_{q}), 127.2 (CH_{Ar}), 126.1 (CH_{Ar}), 125.9 (CH_{Ar}), 125.5 (CH_{Ar}), 125.0 (CH_{Ar}), 123.0 (CH_{Ar}), 120.4 (CH_{Ar}), 120.0 (NCH), 57.2 ($\text{C}=\text{NCH}_2$), 53.8 ($\text{NCH}_{2,\text{SIDep}}$), 52.4 ((Dep) NCH_2), 37.3 (NCH_3), 31.3 ($\text{CH}_{2\text{Et,BDep}}$), 25.2 ($\text{CH}_{2\text{Et,SIDep}}$), 24.8 ($\text{CH}_{2\text{Et,Imin}}$), 23.0 ($\text{CH}_{2\text{Et,Imin}}$), 16.4 ($\text{CH}_{3\text{Et,BDep}}$), 15.2 ($\text{CH}_{3\text{Et,SIDep}}$), 14.8 ($\text{CH}_{3\text{Et,Imin}}$) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 38.1$ (B=B) ppm.

Charakteristische Signale für Isomer **b** (*trans*-Isomer):

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.14 - 7.12$ (m, 5H, CH_{Ar}), 7.05–7.01 (m, 1H, CH_{Ar}), 6.85 – 6.84 (m, 3H, CH_{Ar}), 6.72 – 6.66 (m, 3H, CH_{Ar}), 5.33 (s, 2H, NCH), 4.05 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 9.90$ Hz, $\text{C}=\text{NCH}_2$), 3.41 (s, 4H, NCH_2), 3.19 – 3.09 (m, 10H, (Dep) NCH_2 + $\text{CH}_{2\text{Et,SIDep}}$), 2.59 (s, 6H, NCH_3), 2.57 – 2.38 (m, 6H, $\text{CH}_{2\text{Et(BDep)}} + \text{CH}_{2\text{Et(Imin)}}$), 2.10 – 2.01 (m, 2H, $\text{CH}_{2\text{Et,BDep}}$), 1.35 (t, 12H, überlagert von t von **a**, $^3J_{\text{HH}} = 7.45$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Et,SIDep}}$), 1.08 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.45$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Et,BDep}}$), 0.87 (t, 6H, überlagert von t von **a**, $^3J_{\text{HH}} = 7.45$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Et,Imin}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 184.9$ ($\text{C}_{\text{Carben,SIDep}}$), 178.7 (N=CN), 171.5 ($\text{C}_{\text{Carben,Ime}}$), 156.6 ($\text{C}_{\text{q,BDep}}$), 146.3 (C_{q}), 145.2 (C_{q}), 143.3 (C_{q}), 143.2 (C_{q}), 142.7 (C_{q}), 142.5 (C_{q}), 141.3 (C_{q}), 126.7 (CH_{Ar}), 125.8 (CH_{Ar}), 125.6 (CH_{Ar}), 125.0 (CH_{Ar}), 123.2 (CH_{Ar}), 121.8 (CH_{Ar}), 119.0 (NCH), 56.9 ($\text{C}=\text{NCH}_2$), 53.7 ($\text{NCH}_{2,\text{SIDep}}$), 51.1 ((Dep) NCH_2), 35.6 (NCH_3), 28.7 ($\text{CH}_{2\text{Et,BDep}}$), 25.0 ($\text{CH}_{2\text{Et,SIDep}}$), 24.4 ($\text{CH}_{2\text{Et,Imin}}$), 15.5 ($\text{CH}_{3\text{Et,BDep}}$), 14.8 ($\text{CH}_{3\text{Et,SIDep}}$), 14.6 ($\text{CH}_{3\text{Et,Imin}}$) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 27.9$ (B=B) ppm.

UV/Vis (Pentan): $\lambda_{\text{max}} = 549$ nm.

$B_2(\text{SIDep})_2(\text{CAAC}^{\text{Me}})$ (**64**)

30mg (43.5 μmol , 1.00 Äq.) **D** und 12.4 mg (43.5 μmol , 1.00 Äq.) CAAC^{Me} wurden in 0.5 ml C_6D_6 gelöst und vier Tage auf 80 °C erhitzt, wobei sich die Lösung von rot nach violett verfärbte. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan (3 mL) extrahiert. Nach Sublimation bei 1×10^{-3} mbar und 70 °C wurde der Sublimationsrückstand erneut in Hexan gelöst und bei -78 °C ausgefällt. Nach Waschen mit Hexan (2 x 1 mL) bei -78 °C wurde der violette Feststoff im Vakuum getrocknet und das Produkt konnte in 62% (27.0 μmol , 18.6 mg) Ausbeute isoliert werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung bei -30 °C erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.20 - 7.17$ (m, 1H, CH_{Ar}), $7.13 - 7.12$ (m, 2H, CH_{Ar}), $6.92 - 6.83$ (m, 4H, CH_{Ar}), 6.78 (t, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.66$ Hz, CH_{Ar}), 6.69 (d, 2H, $^3J = 7.66$ Hz, CH_{Ar}), 6.61 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.66$ Hz, CH_{Ar}), $3.58 - 3.56$ (m, 2H, $\text{NCH}_{2-6\text{-ring}}$), $3.29 - 3.27$ (m, 2H, $\text{NCH}_{2-6\text{-ring}}$), 3.21 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.70$ Hz, $\text{NCH}_{2-5\text{-ring}}$), $3.15 - 3.07$ (m, 2H, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), $2.89 - 2.81$ (m, 2H, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), $2.80 - 2.70$ (m, 2H, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), 2.61 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.70$ Hz, $\text{NCH}_{2-5\text{-ring}}$), $2.55 - 2.38$ (m, 2H, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), 1.30 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.45$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Et}}$), 1.30 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.45$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Et}}$), 1.26 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.45$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Et}}$), 1.21 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.45$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Et}}$), 0.96 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.45$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Et}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 Mhz, C_6D_6): $\delta = 198.4$ (C_{Carben}), 150.3 (br. $\text{B}=\text{C}-\text{B}$), 147.3 (C_q), 145.2 (C_q), 143.5 (C_q), 142.7 ($\text{B}-\text{C}_q$), 142.5 (C_q), 142.2 (C_q), 141.0 (C_q), 135.9 (C_q), 128.6 (CH_{Ar}), 128.4 (CH_{Ar}), 127.0 (CH_{Ar}), 126.6 (CH_{Ar}), 125.9 (CH_{Ar}), 125.8 (CH_{Ar}), 125.8 (CH_{Ar}), 124.9 (CH_{Ar}), 121.1 (CH_{Ar}), 57.7 ($\text{NCH}_{2-5\text{-ring}}$), 55.1 ($\text{NCH}_{2-6\text{-ring}}$), 51.7 ($\text{NCH}_{2-6\text{-ring}}$), 41.8 ($\text{NCH}_{2-5\text{-ring}}$), 29.1 ($\text{CH}_{2\text{Et}}$), 25.4 ($\text{CH}_{2\text{Et}}$), 24.8 ($\text{CH}_{2\text{Et}}$), 24.3 ($\text{CH}_{2\text{Et}}$), 15.7 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$), 15.5 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$), 14.6 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$), 13.9 ($\text{CH}_{3\text{Et}}$) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6 , 160.5 Mhz): $\delta = 31.8$ (NBN), 15.7 ($\text{B}=\text{C}$) ppm.

UV/Vis (Pentan): $\lambda_{\text{max}} = 295$ nm.

$[\text{B}_2(\text{SIDep})_2(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{F}][\text{PF}_6]$ (**65**)

10 mg (14.5 μmol , 1.00 Äq.) **64** und 5.6 mg (29 μmol , 2.00 Äq.) $[\text{FcPF}_6]$ wurden in 0.6 mL Benzol gelöst. Während einer Stunde bei Raumtemperatur verfärbte sich die Lösung von violett

nach gelb und farbloser Feststoff fiel aus. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan gewaschen (3x 0.5mL). Nach Trocknen im Hochvakuum konnte das Produkt als farbloser Feststoff in 87% (12.6 μ mol, 10.8 mg) Ausbeute isoliert werden.

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.46 - 7.43$ (m, 1H, CH_{Ar}), $7.38 - 7.35$ (m, 2H, CH_{Ar}), $7.29 - 7.22$ (m, 3H, CH_{Ar}), $7.15 - 7.14$ (m, 1H, CH_{Ar}), $6.96 - 6.93$ (m, 1H, CH_{Ar}), $6.90 - 6.89$ (m, 2H, CH_{Ar}), $6.80 - 6.79$ (m, 1H, CH_{Ar}), $6.44 - 6.42$ (m, 1H, CH_{Ar}), $4.49 - 4.43$ (m, 1H, NCH_{2-6} -Ring), $4.30 - 4.24$ (m, 1H, NCH_{2-6} -Ring), $4.14 - 4.06$ (m, 3H, 2H NCH_{2-5} -Ring und 1H NCH_{2-6} -Ring), $3.62 - 3.58$ (m, 1H, NCH_{2-6} -Ring), $3.55 - 3.48$ (m, 1H, NCH_{2-5} -ring), $3.42 - 3.36$ (m, 1H, NCH_{2-5} -ring), $2.87 - 2.77$ (m, 4H, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), $2.72 - 3.33$ (m, 7H, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), $2.20 - 2.13$ (m, 1H, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), $1.98 - 1.91$ (m, 1H, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), $1.83 - 1.75$ (m, 1H, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), 1.46 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.50$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Et}}$), $1.40 - 1.35$ (m, 9H, $\text{CH}_{3\text{Et}}$), 1.26 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.50$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Et}}$), 0.80 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.50$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Et}}$), 0.71 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.50$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Et}}$), -0.09 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.50$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Et}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 234.1$ (N=C), 151.9 (C_q), 151.8 (C_q), 142.9 (C_q), 141.6 (C_q), 141.0 (C_q), 140.8 (C_q), 140.7 (C_q), 140.5 (C_q), 138.6 (NCN), 137.2 (C_q), 136.4 (C_q), 132.1 (C_q), 130.6 (CH_{Ar}), 130.5 (CH_{Ar}), 129.7 (CH_{Ar}), 129.1 (CH_{Ar}), 128.7 (CH_{Ar}), 127.8 (CH_{Ar}), 127.7 (CH_{Ar}), 127.4 (CH_{Ar}), 126.9 (CH_{Ar}), 126.7 (CH_{Ar}), 126.2 (CH_{Ar}), 125.9 (CH_{Ar}), 123.5 (CH_{Ar}), 59.7 (NCH_{2-6} -ring), 58.0 (NCH_{2-6} -ring), 48.3 (NCH_{2-5} -ring), 43.5 (NCH_{2-5} -ring), $33.5-22.6$ ($\text{CH}_{2\text{Et}}$), $17.0-12.9$ ($\text{CH}_{3\text{Et}}$) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 26.5$ (br. NBN), 0.6 (BF) ppm.

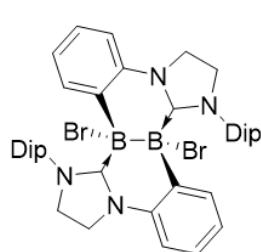
^{31}P -NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -144.6$ (sept., $^1J_{\text{PF}} = 716.9$ Hz, PF_6) ppm.

^{19}F -NMR (470.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -73.6$ (d, $^1J_{\text{PF}} = 716.9$ Hz, PF_6), -206.4 (s, BF) ppm.

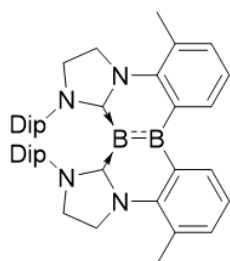
VI Anhang

1 Substanzverzeichnis

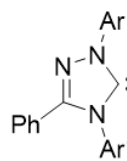
Übersicht aller nummerierter Verbindungen des experimentellen Teils:



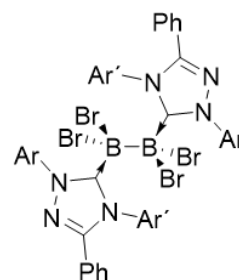
1



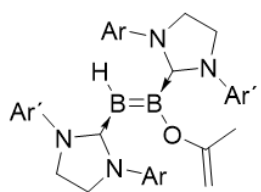
2



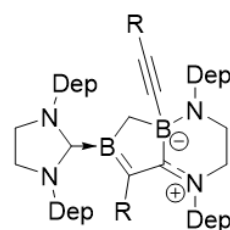
3 (Ar = Ar' = Dip)
 4 (Ar = Ar' = Dep)
 5 (Ar = Dip, Ar' = Xyl)
 6 (Ar = Mes, Ar' = Xyl)



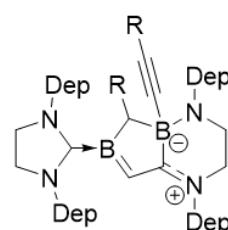
7 (Ar = Ar' = Dip)
 8 (Ar = Ar' = Dep)
 9 (Ar = Dip, Ar' = Xyl)
 10 (Ar = Mes, Ar' = Xyl)



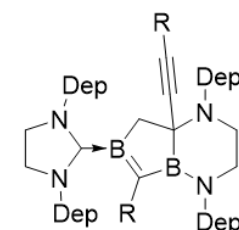
11 (Ar = Ar' = Dep)
 12 (Ar = Dip, Ar' = Mes)



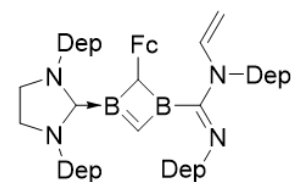
13 (R = H)
 14 (R = SiMe₃)
 15x (R = C₆H₅)
 16x (R = C₆H₄-4-CF₃)
 17x (R = C₆H₄-4-NMe₂)



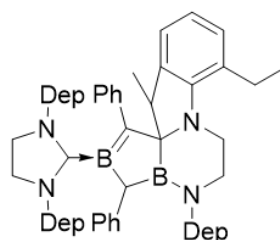
15x (R = C₆H₅)
 16x (R = C₆H₄-4-CF₃)
 17x (R = C₆H₄-4-NMe₂)



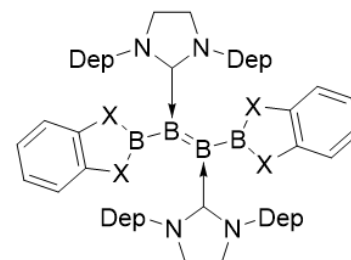
15z (R = C₆H₅)
 16z (R = C₆H₄-4-CF₃)
 17z (R = C₆H₄-4-NMe₂)
 18z (R = Fc)



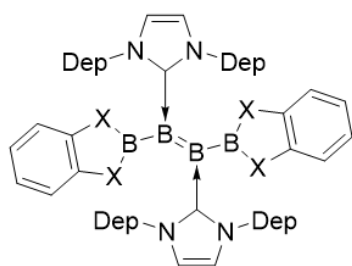
19



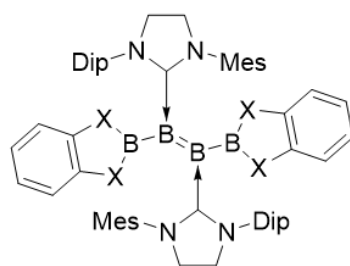
20



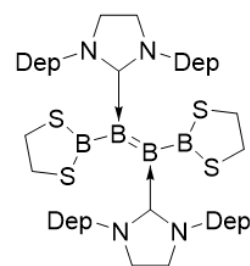
21 (X = O)
 22 (X = S)



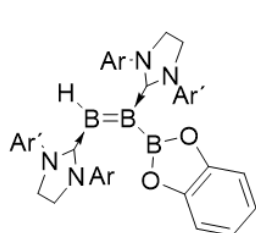
23 (X = O)
24 (X = S)



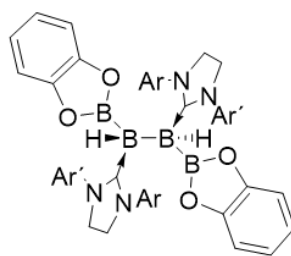
25 (X = O)
26 (X = S)



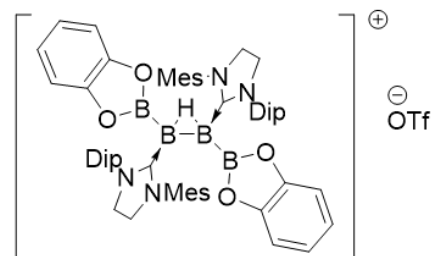
27



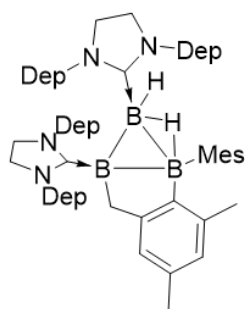
28 (Ar = Ar' = Dep)
29 (Ar = Dip, Ar' = Mes)



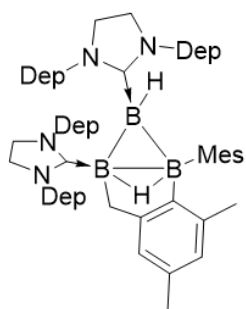
30 (Ar = Ar' = Dep)
31 (Ar = Dip, Ar' = Mes)



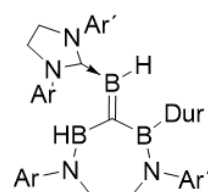
32



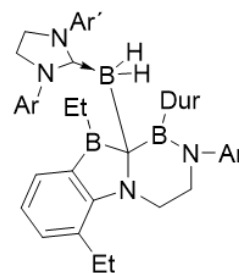
33a



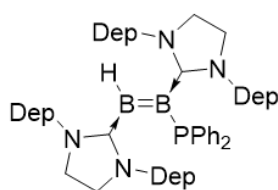
33b



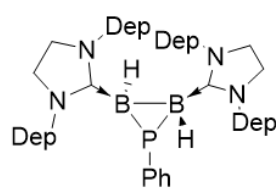
34a (Ar = Ar' = Dep)
35a (Ar = Dip, Ar' = Mes)



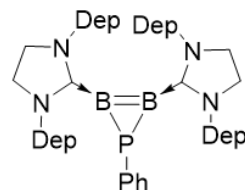
34b



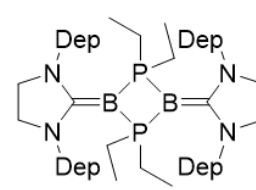
36



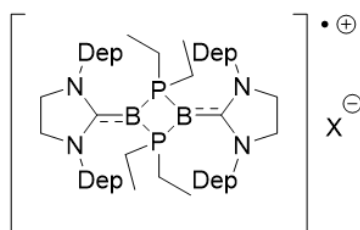
37



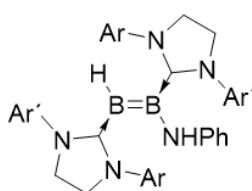
39



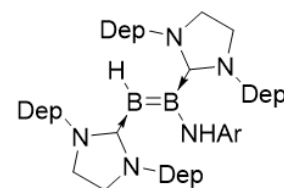
40



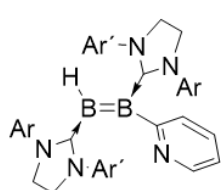
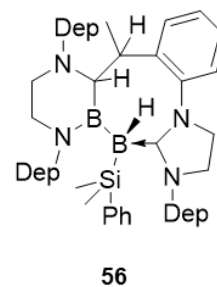
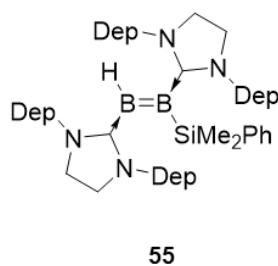
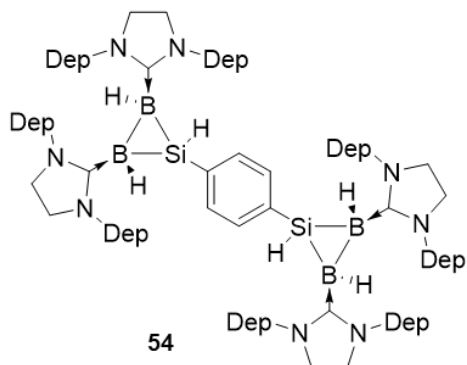
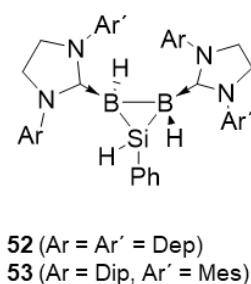
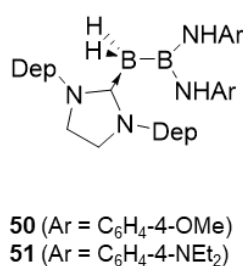
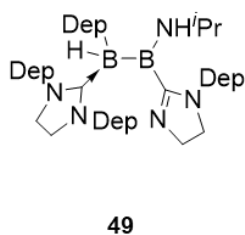
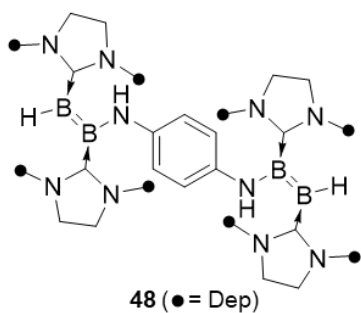
41a (X = PF₆)
41b (X = CuCl₂)
41c (X = PhSe)



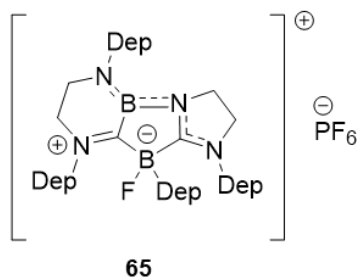
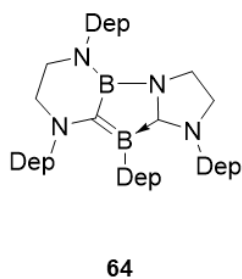
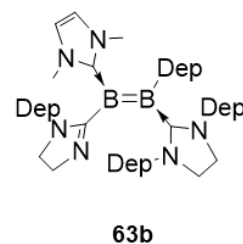
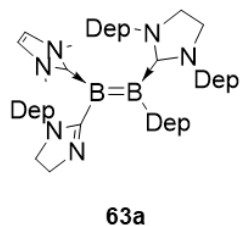
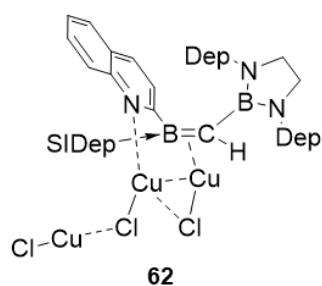
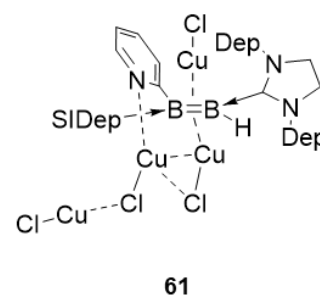
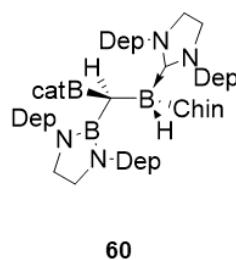
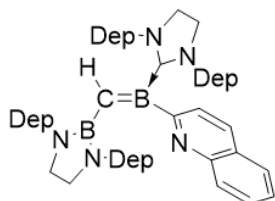
42 (Ar = Ar' = Dep)
43 (Ar = Dip, Ar' = Mes)



44 (Ar = C₆H₄-4-OMe)
45 (Ar = C₆H₄-4-NEt₂)
46 (Ar = C₆H₄-4-F)
47 (Ar = C₆H₃-3,5-CF₃)



58 (Ar = Dip, Ar' = Mes)



2 Daten zur Kristallstrukturanalyse

Tabelle 4: Kristalldaten und -parameter der Verbindungen 1, 2 und 5.

Verbindung	1	2	5
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₅₀ H ₆₀ B ₂ Br ₂ N ₄	C ₅₀ H ₆₀ B ₂ N ₄	C ₂₈ H ₃₁ N ₃
M (g·mol ⁻¹)	898.46	738.64	409.56
Temperatur (K)	100(1)	100(2)	102(2)
Strahlung, λ (Å)	CuKα 1.54184	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a (Å)	7.77994(19)	16.846(3)	12.4661(3)
b (Å)	15.5201(6)	14.3116(19)	8.9368(2)
c (Å)	37.5907(14)	18.188(3)	21.3452(5)
α (°)	90	90	90
β (°)	91.467(3)	104.439(8)	98.5910(10)
γ (°)	90	90	90
Volumen (Å ³)	4537.4(3)	4246.5(11)	2351.32(10)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.315	1.155	1.157
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	2.549	0.066	0.068
F(000)	1872	1592	880
Beugungsbereich	2.3515 bis 72.123	1.475 bis 26.372°	2.475 bis 26.021°
Gemessene Reflexe	8952	98250	31026
Unabhängige Reflexe	8936	8692	4612
Minimale/maximale Transmission	0.541/1.000	0.6247/0.7454	0.6985/0.7454
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	8936 / 533 / 87	8692 / 515 / 0	4612 / 286 / 0
GOF von F ²	1.090	1.024	1.017
Finale R Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0957 wR ² = 0.2148	R ₁ = 0.0454, wR ² = 0.1028	R ₁ = 0.0444, wR ² = 0.0995
R Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1182 wR ² = 0.2275	R ₁ = 0.0676, wR ² = 0.1148	R ₁ = 0.0627, wR ² = 0.1093
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	1.326 / -1.290	0.299 / -0.435	0.179 / -0.294

Tabelle 5: Kristalldaten und -parameter der Verbindungen **6**, **8** und **9**.

Verbindung	6	8	9
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₂₅ H ₂₅ N ₃	C ₅₆ H ₆₁ B ₂ Br ₄ N ₆	C ₆₂ H ₆₈ B ₂ Br ₄ N ₆
M (g·mol ⁻¹)	367.48	1159.36	1238.48
Temperatur (K)	107(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P 1̄	P 1̄
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a (Å)	12.9881(6)	11.762(14)	9.9593(2)
b (Å)	12.4519(5)	13.074(18)	13.3982(3)
c (Å)	13.1934(6)	17.84(2)	22.4084(4)
α (°)	90	109.90(4)	76.6170(10)
β (°)	107.928(2)	93.99(5)	77.9080(10)
γ (°)	90	92.68(4)	79.5720(10)
Volumen (Å ³)	2030.12(16)	2566(6)	2816.63(10)
Z	4	2	2
Berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.202	1.501	1.460
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.071	3.181	2.903
F(000)	784	1178	1264
Beugungsbereich	2.304 bis 26.021°	2.314 bis 26.727°	2.454 bis 26.022°
Gemessene Reflexe	30370	8540	85936
Unabhängige Reflexe	3992	6028	11097
Minimale/maximale Transmission	0.6960/0.7454	0.5854/0.7454	0.6639/0.7454
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	3992 / 258 / 0	6028 / 608 / 1377	11097 / 679 / 0
GOF von F ²	1.045	1.034	1.044
Finale R Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0400, wR ² = 0.0948	R ₁ = 0.1926, wR ² = 0.3810	R ₁ = 0.0257, wR ² = 0.0498
R Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0502, wR ² = 0.1025	R ₁ = 0.3935, wR ² = 0.5012	R ₁ = 0.0352, wR ² = 0.0539
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	0.202 / -0.234	0.954 / -0.911	0.362 / -0.311

Tabelle 6: Kristalldaten und -parameter der Verbindungen **11**, **12** und **13**.

Verbindung	11	12	13
CCDC-Nummer	1830420	-	1907160
Empirische Formel	C ₁₀₃ H ₁₄₄ B ₄ N ₈ O ₂	C ₅₁ H ₇₀ B ₂ N ₄ O	C ₃₀₀ H ₃₈₂ B ₁₂ N ₂₄
M (g·mol ⁻¹)	1569.49	776.73	4454.25
Temperatur (K)	100(2)	104(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> (Å)	10.756(11)	12.794(5)	11.2520(3)
<i>b</i> (Å)	12.715(12)	36.23(2)	57.9972(13)
<i>c</i> (Å)	18.183(13)	10.154(5)	20.3572(6)
α (°)	81.15(5)	90	90
β (°)	87.75(3)	99.084(14)	96.869(2)
γ (°)	68.37(4)	90	90
Volumen (Å ³)	2284(4)	4648(4)	13189.4(6)
<i>Z</i>	1	4	2
Berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.141	1.110	1.122
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.067	0.065	0.064
<i>F</i> (000)	854	1688	4821
Beugungsbereich	1.743 bis 26.372°	1.965 bis 26.021°	1.404 bis 26.022°
Gemessene Reflexe	24892	48243	134864
Unabhängige Reflexe	9261	9169	25948
Minimale/maximale Transmission	0.6281/0.7454	0.5403/0.7460	0.6196/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	9261 / 625 / 139	9169 / 542 / 0	25948 / 1613 / 168
GOF von <i>F</i> ²	1.016	1.086	1.029
Finale R Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0589, wR ² = 0.1255	R ₁ = 0.0512, wR ² = 0.1262	R ₁ = 0.0782, wR ² = 0.1522
R Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1217, wR ² = 0.1493	R ₁ = 0.0642, wR ² = 0.1329	R ₁ = 0.1522, wR ² = 0.1795
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	0.299 / -0.214	0.318 / -0.267	0.646 / -0.325

Tabelle 7: Kristalldaten und -parameter der Verbindungen **14**, **15x** und **16x**.

Verbindung	14	15x	16x
CCDC-Nummer	1907159	1907164	1907157
Empirische Formel	C ₅₃ H ₇₂ B ₂ N ₄ Si	C ₆₂ H ₇₂ B ₂ N ₄	C ₆₄ H ₆₉ B ₂ F ₆ N ₄
M (g·mol ⁻¹)	814.85	1789.70	1029.85
Temperatur (K)	100(2)	101(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> (Å)	14.3768(5)	10.9015(13)	43.9042(16)
<i>b</i> (Å)	17.7360(7)	23.701(3)	11.6825(5)
<i>c</i> (Å)	19.9449(7)	24.120(3)	26.7007(11)
α (°)	94.5010(10)	97.712(4)	90
β (°)	100.3180(10)	97.821(4)	123.0460(10)
γ (°)	100.3410(10)	90.381(4)	90
Volumen (Å ³)	4889.9(3)	6116.5(13)	11479.7(8)
<i>Z</i>	4	2	8
Berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.107	0.972	1.192
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.086	0.056	0.082
<i>F</i> (000)	1768	1928	4360
Beugungsbereich	2.067 bis 26.022°	2.030 bis 26.022°	2.173 bis 26.022°
Gemessene Reflexe	115300	182601	80364
Unabhängige Reflexe	19114	24104	11276
Minimale/maximale Transmission	0.6489/0.7454	0.6999/0.7454	0.6794/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	19114 / 1103 / 0	24104 / 1386 / 311	11276 / 929 / 894
GOF von <i>F</i> ²	1.023	1.047	1.033
Finale R Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0502, wR ² = 0.1278	R ₁ = 0.0632, wR ² = 0.1719	R ₁ = 0.0507, wR ² = 0.1334
R Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0676, wR ² = 0.1405	R ₁ = 0.1017, wR ² = 0.1967	R ₁ = 0.0644, wR ² = 0.1443
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	0.518 / -0.543	0.279 / -0.342	0.461 / -0.379

Tabelle 8: Kristalldaten und -parameter der Verbindungen **17x**, **18z** und **19**.

Verbindung	17x	18z	19
CCDC-Nummer	1907158	1907161	1907163
Empirische Formel	C ₁₄₄ H ₁₇₄ B ₄ N ₁₂	C ₇₃ H ₈₂ B ₂ Fe ₂ N ₄	C ₁₂₈ H ₁₅₀ B ₄ Fe ₂ N ₈
M (g·mol ⁻¹)	2115.52	1148.74	1954.88
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> (Å)	10.9162(6)	13.254(3)	39.5261(17)
<i>b</i> (Å)	20.7562(13)	13.786(3)	12.8542(6)
<i>c</i> (Å)	28.3310(17)	18.567(4)	22.1018(9)
α (°)	88.333(2)	75.387(7)	90
β (°)	82.473(2)	80.073(8)	105.9140(10)
γ (°)	76.374(2)	64.354(6)	90
Volumen (Å ³)	6184.8(6)	2951.7(12)	10799.0(8)
<i>Z</i>	2	2	4
Berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.136	1.292	1.202
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.066	0.540	0.323
<i>F</i> (000)	2283	1220	4182
Beugungsbereich	1.450 bis 26.022°	1.136 bis 26.018°	1.843 bis 26.022°
Gemessene Reflexe	89699	65274	171281
Unabhängige Reflexe	24379	11629	21255
Minimale/maximale Transmission	0.6869/0.7454	0.6398/0.7454	0.6718/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	24379 / 1631 / 696	11629 / 766 / 42	21255 / 1305 / 6
GOF von <i>F</i> ²	0.996	1.075	1.020
Finale R Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0706, wR ² = 0.1679	R ₁ = 0.0668, wR ² = 0.1543	R ₁ = 0.0588, wR ² = 0.1296
R Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1569, wR ² = 0.2126	R ₁ = 0.1199, wR ² = 0.1769	R ₁ = 0.1034, wR ² = 0.1583
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	0.497 / -0.309	0.881 / -0.594	1.047 / -0.561

Tabelle 9: Kristalldaten und -parameter der Verbindungen **20**, **21** und **22**.

Verbindung	20	21	22
CCDC-Nummer	1907162	1882020	1882021
Empirische Formel	$C_{60}H_{68}B_2N_4$	$C_{58}H_{68}B_4N_4O_4$	$C_{116}H_{134}B_8N_8S_8$
M ($g \cdot mol^{-1}$)	866.32	928.40	1983.26
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	Mo K_{α} 0.71073	Mo K_{α} 0.71073	Mo K_{α} 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a (Å)	11.5634(5)	10.9190(4)	12.532(4)
b (Å)	22.8149(8)	11.0985(4)	18.541(5)
c (Å)	18.8309(7)	12.1024(5)	26.605(5)
α (°)	90	73.5300(10)	106.073(17)
β (°)	99.871(2)	80.5900(10)	100.060(18)
γ (°)	90	64.8320(10)	94.42(3)
Volumen (Å ³)	4894.4(3)	1271.37(8)	5797(3)
Z	4	1	2
Berechnete Dichte ($Mg \cdot m^{-3}$)	1.176	1.213	1.136
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	0.067	0.074	0.203
$F(000)$	1862	496	2108
Beugungsbereich	2.096 bis 26.022°	2.063 bis 26.369°	2.041 bis 26.022°
Gemessene Reflexe	99853	37692	141897
Unabhängige Reflexe	9638	5176	22818
Minimale/maximale Transmission	0.7082/0.7454	0.6557/0.7454	0.6756/0.7454
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	9638 / 608 / 0	5176 / 320 / 0	22818 / 1323 / 119
GOF von F^2	1.024	1.053	1.037
Finale R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0511$, $wR^2 = 0.1262$	$R_1 = 0.0558$, $wR^2 = 0.1077$	$R_1 = 0.0497$, $wR^2 = 0.1325$
R Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0651$, $wR^2 = 0.1379$	$R_1 = 0.0987$, $wR^2 = 0.1269$	$R_1 = 0.0703$, $wR^2 = 0.1437$
Maximale/minimale Restelektronendichte ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	0.673 / -0.270	0.236 / -0.266	0.799 / -0.485

Tabelle 10: Kristalldaten und -parameter der Verbindungen **23**, **24** und **25**.

Verbindung	23	24	25
CCDC-Nummer	-	-	1882022
Empirische Formel	C ₅₈ H ₆₄ B ₄ N ₄ O ₄	C ₅₈ H ₆₀ B ₄ N ₄ S ₄	C ₆₀ H ₇₂ B ₄ N ₄ O ₄
M (g·mol ⁻¹)	924.37	984.58	956.59
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	C2/c	P2 ₁ /c	P $\bar{1}$
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a (Å)	22.9121(17)	12.471(3)	10.5163(5)
b (Å)	11.2752(7)	15.681(2)	12.3887(7)
c (Å)	21.0347(16)	27.715(5)	13.5117(7)
α (°)	90	90	88.943(2)
β (°)	112.944(4)	92.887(9)	84.495(2)
γ (°)	90	90	65.880(2)
Volumen (Å ³)	5004.2(6)	5413.2(17)	1598.83(15)
Z	4	4	32
Berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.227	1.208	1.157
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.075	0.217	0.070
F(000)	1968	2080	597
Beugungsbereich	1.930 bis 26.021°	1.471 bis 26.020°	2.156 bis 26.372°
Gemessene Reflexe	28138	41882	57838
Unabhängige Reflexe	4925	10633	6531
Minimale/maximale Transmission	0.6723/0.7454	0.6074/0.7454	0.7000/0.7454
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	4925 / 320 / 0	10633 / 723 / 354	6531 / 622 / 762
GOF von F ²	1.007	1.015	1.052
Finale R Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0459, wR ² = 0.0958	R ₁ = 0.0639, wR ² = 0.1672	R ₁ = 0.0517, wR ² = 0.1306
R Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0677, wR ² = 0.1050	R ₁ = 0.0965, wR ² = 0.1893	R ₁ = 0.0711, wR ² = 0.1418
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	0.303 / -0.252	0.750 / -0.382	0.368 / -0.489

Tabelle 11: Kristalldaten und -parameter der Verbindungen **26**, **27** und **28**.

Verbindung	26	27	28
CCDC-Nummer	1882023	-	-
Empirische Formel	C ₇₂ H ₈₄ B ₄ N ₄ S ₄	C ₅₃ H ₇₁ B ₄ N ₄ S ₄	C ₅₂ H ₆₃ B ₃ N ₄ O ₂
M (g·mol ⁻¹)	1176.91	935.61	809.08
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	296(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> (Å)	10.4711(6)	12.9425(3)	13.9447(12)
<i>b</i> (Å)	12.1436(7)	23.4680(6)	15.7556(13)
<i>c</i> (Å)	14.1733(8)	16.5885(4)	21.4562(18)
α (°)	87.1300(10)	90	90
β (°)	83.4460(10)	101.6930(10)	100.339(3)
γ (°)	65.9460(10)	90	90
Volumen (Å ³)	1634.96(16)	4933.9(2)	4637.5(7)
<i>Z</i>	1	4	4
Berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.195	1.260	1.159
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.190	0.234	0.069
<i>F</i> (000)	628	2004	1738
Beugungsbereich	1.836 bis 26.372°	2.365 bis 26.022°	1.613 bis 26.022°
Gemessene Reflexe	15055	149868	38384
Unabhängige Reflexe	6664	9712	9131
Minimale/maximale Transmission	0.6723/0.7454	0.7252/0.7451	0.5767/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	6664 / 381 / 0	9712 / 594 / 0	9131 / 586 / 12
GOF von <i>F</i> ²	0.679	1.045	1.028
Finale R Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0424, wR ² = 0.1074	R ₁ = 0.0354, wR ² = 0.0788	R ₁ = 0.0695, wR ² = 0.1689
R Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0486, wR ² = 0.1142	R ₁ = 0.0501, wR ² = 0.0878	R ₁ = 0.1291, wR ² = 0.2008
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	0.527 / -0.417	0.321 / -0.385	0.734 / -0.405

Tabelle 12: Kristalldaten und -parameter der Verbindungen **29**, **30** und **31**.

Verbindung	29	30	31
CCDC-Nummer	1942654	-	1942655
Empirische Formel	C ₅₄ H ₆₉ B ₃ N ₄ O ₂	C ₅₈ H ₇₀ B ₄ N ₄ O ₄	C ₆₆ H ₈₀ B ₄ N ₄ O ₄
M (g·mol ⁻¹)	838.56	930.42	1036.58
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> (Å)	19.5024(6)	12.0782(16)	10.3336(4)
<i>b</i> (Å)	11.4232(3)	12.5705(17)	12.7293(5)
<i>c</i> (Å)	23.2030(7)	18.318(2)	13.7552(6)
α (°)	90	91.442(4)	100.879(2)
β (°)	110.9810(10)	95.755(4)	108.559(2)
γ (°)	90	111.373(4)	113.0500(10)
Volumen (Å ³)	4826.4(2)	2571.2(6)	1472.97(11)
<i>Z</i>	4	2	1
Berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.154	1.202	1.169
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.069	0.074	0.071
<i>F</i> (000)	1808	996	556
Beugungsbereich	2.463 bis 26.021°	2.249 bis 26.021°	2.008 bis 26.372°
Gemessene Reflexe	146432	39755	54126
Unabhängige Reflexe	9486	10109	6009
Minimale/maximale Transmission	0.6925/0.7454	0.5459/0.7454	0.7071/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	9486 / 586 / 0	10109 / 659 / 42	6009 / 363 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.042	1.020	1.042
Finale R Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0403, wR ² = 0.0962	R ₁ = 0.0744, wR ² = 0.1892	R ₁ = 0.0419, wR ² = 0.0935
R Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0536, wR ² = 0.1063	R ₁ = 0.1472, wR ² = 0.2373	R ₁ = 0.0523, wR ² = 0.1003
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	0.246 / -0.224	0.473 / -0.291	0.302 / -0.206

Tabelle 13: Kristalldaten und -parameter der Verbindungen **32**, **33a** und **33b**.

Verbindung	32	33a	33b
CCDC-Nummer	1942656	-	-
Empirische Formel	C ₆₁ H ₇₃ B ₄ F ₃ N ₄ O ₇ S	C ₆₄ H ₈₃ B ₃ N ₄	C ₆₄ H ₈₃ B ₃ N ₄
M (g·mol ⁻¹)	1106.53	940.77	940.77
Temperatur (K)	100(2)	102(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	C2/c	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> (Å)	20.3578(7)	12.2403(4)	12.187(6)
<i>b</i> (Å)	15.3176(5)	20.7223(7)	20.597(3)
<i>c</i> (Å)	19.7253(6)	21.6874(7)	21.658(10)
α (°)	90	90	90
β (°)	98.6750(10)	104.0530(10)	103.10(4)
γ (°)	90	90	90
Volumen (Å ³)	6080.6(3)	5336.3(3)	5295(4)
Z	2	4	4
Berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.209	1.171	1.180
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.116	0.066	0.067
F(000)	2344	2040	2040
Beugungsbereich	2.553 bis 26.022°	2.377 bis 26.022°	2.368 bis 26.021°
Gemessene Reflexe	92555	151370	36002
Unabhängige Reflexe	5994	10501	10408
Minimale/maximale Transmission	0.6893/0.7454	0.6896/0.7454	0.6809/0.7454
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	5994 / 409 / 147	10501 / 661 / 0	10408 / 903 / 1140
GOF von F ²	1.127	1.019	1.031
Finale R Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0959, wR ² = 0.2346	R ₁ = 0.0604, wR ² = 0.1473	R ₁ = 0.0639, wR ² = 0.1435
R Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1033, wR ² = 0.2393	R ₁ = 0.0829, wR ² = 0.1633	R ₁ = 0.1136, wR ² = 0.1723
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	1.041 / -0.638	0.556 / -0.346	0.271 / -0.217

Tabelle 14: Kristalldaten und -parameter der Verbindungen **34a**, **34b** und **35a**.

Verbindung	34a	34b	35a
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₅₆ H ₇₅ B ₃ N ₄	C ₅₉ H ₈₂ B ₃ N ₄	C ₅₈ H ₇₉ B ₃ N ₄
M (g·mol ⁻¹)	836.63	879.71	864.68
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> (Å)	11.7458(4)	11.9830(2)	12.7706(3)
<i>b</i> (Å)	23.3097(8)	12.5548(2)	23.9636(6)
<i>c</i> (Å)	18.8141(7)	19.7733(4)	18.8529(5)
α (°)	90	87.6940(10)	90
β (°)	103.5420(10)	87.8420(10)	95.7650(10)
γ (°)	90	62.3470(10)	90
Volumen (Å ³)	5007.9(3)	2632.24(8)	5740.4(2)
<i>Z</i>	4	2	4
Berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.110	1.110	1.001
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.063	0.063	0.057
<i>F</i> (000)	1816	958	1880
Beugungsbereich	2.313 bis 26.021°	2.242 bis 26.022°	2.332 bis 26.021°
Gemessene Reflexe	148377	82388	72736
Unabhängige Reflexe	9874	10351	11303
Minimale/maximale Transmission	0.7074/0.7454	0.7171/0.7454	0.6957/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	9874 / 608 / 42	10351 / 655 / 132	11303 / 612 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.033	0.965	1.014
Finale R Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0392, wR ² = 0.0992	R ₁ = 0.0450, wR ² = 0.1122	R ₁ = 0.0497, wR ² = 0.1181
R Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0512, wR ² = 0.1043	R ₁ = 0.0582, wR ² = 0.1266	R ₁ = 0.0679, wR ² = 0.1311
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	0.403 / -0.301	0.280 / -0.287	0.366 / -0.301

Tabelle 15: Kristalldaten und -parameter der Verbindungen **36**, **37** und **39**.

Verbindung	36	37	39
CCDC-Nummer	1954180	-	-
Empirische Formel	C ₅₈ H ₇₁ B ₂ N ₄ P	C ₅₂ H ₆₇ B ₂ N ₄ P	C ₅₂ H ₆₅ B ₂ N ₄ P
M (g·mol ⁻¹)	876.77	800.68	798.67
Temperatur (K)	107(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> (Å)	11.3635(4)	14.7376(3)	12.8392(13)
<i>b</i> (Å)	13.0900(5)	14.8539(2)	46.490(5)
<i>c</i> (Å)	19.2394(6)	21.1827(4)	23.795(3)
α (°)	89.9680(10)	90	90
β (°)	76.3530(10)	93.8600(10)	101.599(3)
γ (°)	70.1810(10)	90	90
Volumen (Å ³)	2606.41(16)	4626.60(14)	13913(3)
<i>Z</i>	2	4	12
Berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.117	1.149	1.144
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.093	0.099	0.098
<i>F</i> (000)	944	1728	5160
Beugungsbereich	2.187 bis 26.021°	2.215 bis 26.020°	2.173 bis 26.020°
Gemessene Reflexe	74317	74409	212339
Unabhängige Reflexe	10258	9102	27404
Minimale/maximale Transmission	0.7154/0.7454	0.7169/0.7454	0.6792/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	10258 / 598 / 0	9102 / 548 / 0	27404 / 1654 / 18
GOF von <i>F</i> ²	1.031	1.034	1.037
Finale R Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0521, wR ² = 0.1174	R ₁ = 0.0414, wR ² = 0.0936	R ₁ = 0.0636, wR ² = 0.1412
R Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0660, wR ² = 0.1270	R ₁ = 0.0532, wR ² = 0.1016	R ₁ = 0.0955, wR ² = 0.1580
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	0.670 / -0.430	0.392 / -0.313	0.829 / -0.358

Tabelle 16: Kristalldaten und -parameter der Verbindungen **40**, **40ZS** und **41**.

Verbindung	40	40ZS	41a
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₅₄ H ₈₀ B ₂ N ₄ P ₂	C ₅₄ H ₈₀ B ₂ N ₄ P ₂	C ₆₃ H ₈₉ B ₂ F ₆ N ₄ P ₃
M (g·mol ⁻¹)	868.78	868.78	1130.91
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	C2/c	P 1̄	P2 ₁ /n
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a (Å)	23.243(2)	12.432(4)	15.2248(15)
b (Å)	10.0064(9)	13.224(2)	23.035(2)
c (Å)	21.269(2)	17.345(5)	17.9777(18)
α (°)	90	71.134(16)	90
β (°)	90.798(4)	83.859(19)	104.573(4)
γ (°)	90	81.08(2)	90
Volumen (Å ³)	4946.3(9)	2660.8(12)	6101.9(11)
Z	4	2	4
Berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.167	1.084	1.231
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.128	0.119	0.158
F(000)	1888	944	2416
Beugungsbereich	1.752 bis 26.021°	2.348 bis 25.681°	1.802 bis 25.716°
Gemessene Reflexe	16195	54365	89162
Unabhängige Reflexe	4872	10075	11616
Minimale/maximale Transmission	0.5639/0.7454	0.6282/0.7453	0.6610/0.7453
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	4872 / 306 / 42	10075 / 571 / 0	11616 / 715 / 0
GOF von F ²	1.040	1.002	1.014
Finale R Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0527, wR ² = 0.1138	R ₁ = 0.0746, wR ² = 0.1519	R ₁ = 0.0542, wR ² = 0.1163
R Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0835, wR ² = 0.1270	R ₁ = 0.1617, wR ² = 0.1981	R ₁ = 0.1122, wR ² = 0.1464
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	0.367 / -0.323	0.444 / -0.378	0.445 / -0.324

Tabelle 17: Kristalldaten und -parameter der Verbindungen **42**, **43** und **44**.

Verbindung	42	43	44
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₅₂ H ₆₇ B ₂ N ₅	C ₅₇ H ₇₈ B ₂ N ₅	C ₅₃ H ₆₉ B ₂ N ₅ O
M (g·mol ⁻¹)	783.72	854.86	813.75
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P 1̄	P2 ₁ /c
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a (Å)	11.8907(5)	10.5168(6)	12.6081(4)
b (Å)	18.6748(6)	12.7597(8)	14.0797(4)
c (Å)	20.9098(7)	20.4191(12)	25.7837(8)
α (°)	90	72.591(2)	90
β (°)	104.139(2)	86.255(2)	95.7190(10)
γ (°)	90	75.502(2)	90
Volumen (Å ³)	4502.5(3)	2531.2(3)	4554.3(2)
Z	4	2	4
Berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.156	1.122	1.187
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.067	0.064	0.070
F(000)	1696	930	1760
Beugungsbereich	2.401 bis 26.022°	2.263 bis 26.017°	2.259 bis 26.020°
Gemessene Reflexe	51122	82695	62992
Unabhängige Reflexe	8858	9954	8961
Minimale/maximale Transmission	0.6461/0.7454	0.6675/0.7454	0.6925/0.7454
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	8858 / 548 / 0	9954 / 600 / 0	8961 / 647 / 132
GOF von F ²	1.021	1.025	1.026
Finale R Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0438, wR ² = 0.1000	R ₁ = 0.0504, wR ² = 0.1252	R ₁ = 0.0666, wR ² = 0.1589
R Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0605, wR ² = 0.1111	R ₁ = 0.0696, wR ² = 0.1402	R ₁ = 0.0812, wR ² = 0.1718
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	0.342 / -0.237	0.510 / -0.360	0.673 / -0.504

Tabelle 18: Kristalldaten und -parameter der Verbindungen **45**, **46** und **47**.

Verbindung	45	46	47
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₅₆ H ₇₆ B ₂ N ₆	C ₅₂ H ₆₆ B ₂ FN ₅	C ₅₄ H ₆₅ B ₂ F ₆ N ₅
M (g·mol ⁻¹)	854.84	801.71	919.73
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P 1̄
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a (Å)	17.403(3)	11.7277(3)	11.8241(5)
b (Å)	15.004(2)	18.4700(4)	12.1906(6)
c (Å)	19.039(3)	21.2815(5)	20.2682(10)
α (°)	90	90	95.630(2)
β (°)	93.926(6)	102.2120(10)	94.523(2)
γ (°)	90	90	116.013(2)
Volumen (Å ³)	4959.7(13)	4505.49(19)	2588.5(2)
Z	4	4	2
Berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.145	1.182	1.180
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.066	0.071	0.084
F(000)	1856	1728	976
Beugungsbereich	2.538 bis 26.022°	2.203 bis 26.022°	2.239 bis 26.022°
Gemessene Reflexe	56680	62250	71708
Unabhängige Reflexe	9775	8870	10171
Minimale/maximale Transmission	0.4300/0.7454	0.6999/0.7454	0.6863/0.7454
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	9775 / 595 / 0	8870 / 557 / 0	10171 / 681 / 210
GOF von F ²	1.017	1.029	1.021
Finale R Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0654, wR ² = 0.1641	R ₁ = 0.0441, wR ² = 0.0971	R ₁ = 0.0545, wR ² = 0.1330
R Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0968, wR ² = 0.1877	R ₁ = 0.0632, wR ² = 0.1087	R ₁ = 0.0668, wR ² = 0.1437
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	0.358 / -0.473	0.302 / -0.259	0.705 / -0.521

Tabelle 19: Kristalldaten und -parameter der Verbindungen **48**, **49** und **50**.

Verbindung	48	49	50
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₁₀₄ H ₁₃₄ B ₄ N ₁₀	C ₄₉ H ₆₉ B ₂ N ₅	C ₃₇ H ₄₈ B ₂ N ₄ O ₂
M (g·mol ⁻¹)	1567.44	749.71	602.36
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(1)
Strahlung, λ (Å)	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	CuKα 1.54184
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> (Å)	11.3981(11)	10.6090(4)	13.69800
<i>b</i> (Å)	19.3635(18)	21.5165(7)	23.4943(1)
<i>c</i> (Å)	21.394(2)	19.8326(5)	43.4935(1)
α (°)	73.537(3)	90	90
β (°)	86.819(3)	99.9370(10)	90.9800
γ (°)	84.054(3)	90	90
Volumen (Å ³)	4502.1(7)	4459.2(2)	13995.3(1)
<i>Z</i>	2	4	16
Berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.156	1.117	1.144
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.067	0.064	0.542
<i>F</i> (000)	1696	1632	5184
Beugungsbereich	2.403 bis 26.021°	2.290 bis 26.021°	2.0580 bis 77.3050
Gemessene Reflexe	121315	51375	25360
Unabhängige Reflexe	17715	8768	25377
Minimale/maximale Transmission	0.6403/0.7454	0.6924/0.7454	0.545/1.000
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	17715 / 1251 / 474	8768 / 543 / 0	25360 / 1769 / 27
GOF von <i>F</i> ²	1.026	1.034	0.999
Finale R Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0774, wR ² = 0.1906	R ₁ = 0.0458, wR ² = 0.1021	R ₁ = 0.0430, wR ² = 0.1116
R Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1344, wR ² = 0.2249	R ₁ = 0.0657, wR ² = 0.1157	R ₁ = 0.0494, wR ² = 0.1163
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	0.348 / -0.299	0.237 / -0.244	0.571 / -0.361

Tabelle 20: Kristalldaten und -parameter der Verbindungen **51**, **52** und **53**.

Verbindung	51	52	53
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₄₃ H ₆₂ B ₂ N ₆	C ₅₂ H ₆₈ B ₂ N ₄ Si	C ₅₄ H ₇₂ B ₂ N ₄ Si
M (g·mol ⁻¹)	684.60	798.81	826.86
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> (Å)	12.783(5)	22.4231(5)	17.7924(5)
<i>b</i> (Å)	24.079(6)	11.6708(2)	15.3726(5)
<i>c</i> (Å)	26.625(10)	19.4398(5)	17.9611(5)
α (°)	90	90	90
β (°)	90	113.0050(10)	93.6240(10)
γ (°)	90	90	90
Volumen (Å ³)	8195(5)	4682.72(18)	4902.8(3)
Z	8	4	4
Berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.110	1.133	1.120
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.065	0.089	0.087
<i>F</i> (000)	2976	1728	1792
Beugungsbereich	2.365 bis 26.022°	2.489 bis 26.021°	2.272 bis 26.020°
Gemessene Reflexe	61923	62569	51802
Unabhängige Reflexe	8058	9208	9639
Minimale/maximale Transmission	0.7188/0.7454	0.6794/0.7454	0.7145/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	8058 / 581 / 330	9208 / 552 / 0	9639 / 576 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.053	1.019	1.031
Finale R Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0488, wR ² = 0.0992	R ₁ = 0.0537, wR ² = 0.1078	R ₁ = 0.0524, wR ² = 0.1100
R Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0870, wR ² = 0.1190	R ₁ = 0.0894, wR ² = 0.1282	R ₁ = 0.0899, wR ² = 0.1304
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	0.232 / -0.269	0.237 / -0.318	0.261 / -0.299

Tabelle 21: Kristalldaten und -parameter der Verbindungen **54**, **55** und **56**.

Verbindung	54	55	56
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₁₁₀ H ₁₃₀ B ₄ N ₈ Si ₂	C ₅₄ H ₇₂ B ₂ N ₄ Si	C ₅₄ H ₇₂ B ₂ N ₄ Si
M (g·mol ⁻¹)	1675.73	826.86	826.87
Temperatur (K)	100(1)	130(2)	100(1)
Strahlung, λ (Å)	Cu _{Kα} 1.54184	Mo _{Kα} 0.71073	Cu _{Kα} 1.54184
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>I</i> 2/ <i>a</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> (Å)	11.6410(2)	12.4737(3)	24.1845(2)
<i>b</i> (Å)	12.3142(3)	14.9710(4)	11.4486(1)
<i>c</i> (Å)	17.9847(3)	26.1547(7)	68.9173(7)
α (°)	95.791(2)	90	90
β (°)	101.108(2)	92.7860(10)	90.4985(8)
γ (°)	104.877(2)	90	90
Volumen (Å ³)	2414.05(9)	4878.5(2)	19081.1(3)
<i>Z</i>	1	4	16
Berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.153	1.126	1.151
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.724	0.088	0.726
<i>F</i> (000)	906.0	1792	7168
Beugungsbereich	2.536 bis 72.125	2.292 bis 26.021°	2.5661 bis 77.1550
Gemessene Reflexe	9494	58659	19783
Unabhängige Reflexe	9516	9588	10313
Minimale/maximale Transmission	0.742/1.000	0.6193/0.7454	0.927/0.983
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	9484 / 599 / 42	9588 / 564 / 0	19783 / 1139 / 43
GOF von <i>F</i> ²	1.112	1.028	1.072
Finale R Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0642, wR ² = 0.1479	R ₁ = 0.0452, wR ² = 0.1079	R ₁ = 0.0546, wR ² = 0.1370
R Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0695, wR ² = 0.1505	R ₁ = 0.0583, wR ² = 0.1175	R ₁ = 0.0634, wR ² = 0.1427
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	0.581 / -0.271	0.621 / -0.417	0.743 / -0.400

Tabelle 22: Kristalldaten und -parameter der Verbindungen **57**, **58** und **59**.

Verbindung	57	58	59
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₅₁ H ₆₅ B ₂ N ₅	C ₅₃ H ₆₉ B ₂ N ₅	C ₅₅ H ₆₇ B ₂ N ₅
M (g·mol ⁻¹)	769.70	797.75	819.75
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁	P $\bar{1}$	P2 ₁ /c
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> (Å)	12.5981(5)	11.4237(5)	22.6082(5)
<i>b</i> (Å)	13.4918(5)	12.8211(6)	10.9231(2)
<i>c</i> (Å)	26.2737(11)	18.2487(9)	20.1980(5)
α (°)	90	76.503(2)	90
β (°)	94.361(2)	78.724(2)	110.9680(10)
γ (°)	90	64.049(2)	90
Volumen (Å ³)	4452.8(3)	2323.54(19)	4657.63(18)
Z	4	2	4
Berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.148	1.140	1.169
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.066	0.066	0.067
F(000)	1664	864	1768
Beugungsbereich	2.307 bis 26.022°	2.289 bis 26.022°	2.155 bis 26.022°
Gemessene Reflexe	67178	67440	51935
Unabhängige Reflexe	16320	9132	9172
Minimale/maximale Transmission	0.7145/0.7454	0.7017/0.7454	0.7012/0.7454
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	16320 / 1069 / 1	9132 / 605 / 168	9172 / 671 / 439
GOF von F ²	1.068	1.041	1.028
Finale R Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0485, wR ² = 0.0975	R ₁ = 0.0455, wR ² = 0.1050	R ₁ = 0.0471, wR ² = 0.1068
R Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0707, wR ² = 0.1090	R ₁ = 0.0627, wR ² = 0.1172	R ₁ = 0.0653, wR ² = 0.1197
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	0.357 / -0.236	0.325 / -0.307	0.340 / -0.284

Tabelle 23: Kristalldaten und -parameter der Verbindungen **60**, **61** und **62**.

Verbindung	60	61	62
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₆₁ H ₇₂ B ₃ N ₅ O ₂	C ₅₁ H ₆₅ B ₂ Cl ₄ Cu ₄ N ₅	C ₅₉ H ₇₇ B ₂ Cl ₃ Cu ₃ N ₅ O
M (g·mol ⁻¹)	939.66	1165.66	1190.84
Temperatur (K)	100(2)	150(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Cc</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> (Å)	11.569(2)	15.0923(11)	20.572(8)
<i>b</i> (Å)	13.285(3)	17.1901(14)	11.8792(10)
<i>c</i> (Å)	19.103(3)	25.434(2)	24.118(7)
α (°)	102.328(14)	102.384(3)	90
β (°)	90.930(5)	91.280(2)	94.56(2)
γ (°)	114.226(7)	90.589(3)	90
Volumen (Å ³)	2597.7(9)	6442.7(9)	5875(3)
<i>Z</i>	2	4	4
Berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.201	1.202	1.346
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.072	1.501	1.256
<i>F</i> (000)	1008	2400	2488
Beugungsbereich	2.342 bis 26.022°	2.240 bis 26.022°	2.506 bis 26.022°
Gemessene Reflexe	50384	185593	42163
Unabhängige Reflexe	10245	25358	11553
Minimale/maximale Transmission	0.6995/0.7454	0.6619/0.7460	0.7025/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	10245 / 652 / 0	25358 / 1241 / 57	11553 / 696 / 14
GOF von <i>F</i> ²	1.021	1.033	1.040
Finale R Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0492, wR ² = 0.1129	R ₁ = 0.0940, wR ² = 0.2490	R ₁ = 0.0378, wR ² = 0.0804
R Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0670, wR ² = 0.1259	R ₁ = 0.1342, wR ² = 0.2747	R ₁ = 0.0485, wR ² = 0.0865
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	0.780 / -0.464	2.421 / -2.098	1.081 / -0.324

Tabelle 24: Kristalldaten und -parameter der Verbindungen **63b**, **64** und **65**.

Verbindung	63b	64	65
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₅₁ H ₆₈ B ₂ N ₆	C ₄₆ H ₆₀ B ₂ N ₄	C ₄₆ H ₆₀ B ₃ F ₅ N ₄
M (g·mol ⁻¹)	786.73	690.60	796.41
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1̄	<i>P</i> 1̄	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> (Å)	11.5291(6)	11.9680(4)	14.889(3)
<i>b</i> (Å)	13.6167(6)	12.9736(4)	17.641(3)
<i>c</i> (Å)	13.9735(6)	13.7218(5)	16.574(3)
α (°)	84.997(2)	108.0150(10)	90
β (°)	83.252(2)	95.2860(10)	91.159(5)
γ (°)	88.372(2)	96.8180(10)	90
Volumen (Å ³)	2169.81(18)	1992.96(12)	4352.4(13)
<i>Z</i>	2	2	4
Berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.204	1.151	1.215
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.070	0.066	0.085
<i>F</i> (000)	852	748	1696
Beugungsbereich	2.013 bis 26.372°	2.175 bis 26.372°	2.156 bis 26.021°
Gemessene Reflexe	75924	79693	37432
Unabhängige Reflexe	8864	8146	8556
Minimale/maximale Transmission	0.6823/0.7454	0.7035/0.7454	0.4931/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	8864 / 542 / 0	8146 / 477 / 0	8556 / 531 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.036	1.035	1.417
Finale R Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0425, wR ² = 0.0949	R ₁ = 0.0505, wR ² = 0.1194	R ₁ = 0.1500, wR ² = 0.4100
R Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0565, wR ² = 0.1038	R ₁ = 0.0682, wR ² = 0.1305	R ₁ = 0.2223, wR ² = 0.4529
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	0.261 / -0.290	0.369 / -0.276	1.058 / -0.430

Tabelle 25: Kristalldaten und -parameter der Verbindungen **G** und **H**.

Verbindung	G	H
CCDC-Nummer	-	-
Empirische Formel	$C_{44}H_{66}B_2N_2$	$C_{64}H_{78}B_2N_6$
M ($g \cdot mol^{-1}$)	644.60	952.94
Temperatur (K)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Tetragonal
Raumgruppe	$P \bar{1}$	$P 12_1c$
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>		
a (Å)	10.716(7)	15.2777(4)
b (Å)	12.652(10)	15.2777(4)
c (Å)	15.905(10)	24.2157(8)
α (°)	83.150(11)	90
β (°)	83.85(2)	90
γ (°)	71.354(14)	90
Volumen (Å ³)	2023(2)	5652.1(3)
Z	2	4
Berechnete Dichte ($Mg \cdot m^{-3}$)	1.058	1.120
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	0.059	0.065
$F(000)$	708	2056
Beugungsbereich	1.706 bis 26.022°	2.527 bis 26.020°
Gemessene Reflexe	54416	145093
Unabhängige Reflexe	7985	5567
Minimale/maximale Transmission	0.6294/0.7453	0.7020/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Parameter / Einschränkungen	7985 / 425 / 64	5567 / 333 / 0
GOF von F^2	1.031	1.048
Finale R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0771$, $wR^2 = 0.1689$	$R_1 = 0.0346$, $wR^2 = 0.0834$
R Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.1253$, $wR^2 = 0.1962$	$R_1 = 0.0402$, $wR^2 = 0.0877$
Maximale/minimale Restelektronendichte ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	0.487 / -0.467	0.210 / -0.190

VII Literaturverzeichnis

- [1] G. E. Mac Wood, Olin Mathieson Chemical Corp. . **1959**.
- [2] A. K. Holliday, F. J. Marsden, A. G. Massey, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3348.
- [3] B. M. Graybill, J. K. Ruff, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 1062.
- [4] W. R. Deever, D. M. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5073.
- [5] W. R. Deever, E. R. Lory, D. M. Ritter, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 1263.
- [6] G. Urry, T. Wartik, R. E. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 5293.
- [7] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, P. Kurz, *Riedel: Moderne Anorganische Chemie*, 5. Auflage, Walter de Gruyter GmbH, **2018**.
- [8] James E. Huheey, Ellen A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie: Prinzipien und Reaktivität*, 5. vollst. überarb. Aufl., Walter De Gruyter GmbH, **2014**.
- [9] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Anorganische Chemie, Band 1*, 103. Aufl., Walter de Gruyter GmbH, **2017**.
- [10] M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, C71.
- [11] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939.
- [12] J. H. Nelson, K. S. Wheelock, L. C. Cusachs, H. B. Jonassen, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 7005.
- [13] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2953.
- [14] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2956.
- [15] C. A. Tolman, *Chem. Soc. Rev.* **1972**, 1, 337.
- [16] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313.
- [17] D. Setiawan, R. Kalescky, E. Kraka, D. Cremer, *Inorg Chem* **2016**, 55, 3713.
- [18] D. Setiawan, R. Kalescky, E. Kraka, D. Cremer, *Inorg Chem* **2016**, 55, 2332.
- [19] D. Cremer, E. Kraka, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 8323.
- [20] A. Roodt, S. Otto, G. Steyl, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 245, 121.
- [21] O. Kuehl, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 693.
- [22] G. A. Ardizzoia, S. Brenna, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19, 5971.
- [23] A. J. Arduengo, III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361.
- [24] R. A. Kelly, III, H. Clavier, S. Giudice, N. M. Scott, E. D. Stevens, J. Bordner, I. Samardjiev, C. D. Hoff, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2008**, 27, 202.
- [25] G. Ciancaleoni, N. Scafuri, G. Bistoni, A. Macchioni, F. Tarantelli, D. Zuccaccia, L. Belpassi, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 9907.

- [26] S. Wolf, H. Plenio, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1487.
- [27] O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2939; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3011.
- [28] A. Liske, K. Verlinden, H. Buhl, K. Schaper, C. Ganter, *Organometallics* **2013**, *32*, 5269.
- [29] K. Verlinden, H. Buhl, W. Frank, C. Ganter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 2416.
- [30] H. V. Huynh, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9457.
- [31] L. Cavallo, A. Correa, C. Costabile, H. Jacobsen, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5407.
- [32] S. Diez-Gonzalez, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 874.
- [33] S. V. C. Vummaleti, D. J. Nelson, A. Poater, A. Gomez-Suarez, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, L. Cavallo, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1895.
- [34] S. Fantasia, J. L. Petersen, H. Jacobsen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2007**, *26*, 5880.
- [35] V. Nesterov, D. Reiter, P. Bag, P. Frisch, R. Holzner, A. Porzelt, S. Inoue, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9678.
- [36] M. Z. Kassaei, F. A. Shakib, M. R. Momeni, M. Ghambarian, S. M. Musavi, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 2539.
- [37] A. A. Tukov, A. T. Normand, M. S. Nechaev, *Dalton Trans.* **2009**, 7015.
- [38] C. Heinemann, T. Mueller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023.
- [39] D. J. Nelson, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6723.
- [40] M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 256.
- [41] P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2039; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2179.
- [42] P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100.
- [43] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953.
- [44] M. Arrowsmith, H. Braunschweig, M. A. Celik, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, K. Hammond, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, K. Radacki, J. K. Schuster, *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 890.
- [45] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, K. Radacki, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2041; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2085.
- [46] T. Matsumoto, F. P. Gabbai, *Organometallics* **2009**, *28*, 4252.

- [47] R. Kinjo, B. Donnadiu, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610.
- [48] C. A. Dyker, V. Lavallo, B. Donnadiu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3206; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3250.
- [49] Y. Li, K. C. Mondal, H. W. Roesky, H. Zhu, P. Stollberg, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, D. M. Andrada, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12422.
- [50] K. C. Mondal, P. P. Samuel, M. Tretiakov, A. P. Singh, H. W. Roesky, A. C. Stueckl, B. Niepoetter, E. Carl, H. Wolf, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4736.
- [51] Y. Xiong, S. Yao, S. Inoue, J. D. Epping, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7147; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7287.
- [52] Y. Xiong, S. Yao, G. Tan, S. Inoue, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5004.
- [53] A. Stock, A. Brandt, H. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1925**, *58B*, 643.
- [54] A. Finch, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3573.
- [55] H. Noeth, H. Pommerening, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 398.
- [56] W. Haubold, P. Jacob, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *507*, 231.
- [57] J. H. Muessig, P. Lisinetskaya, R. D. Dewhurst, R. Bertermann, M. Thaler, R. Mitric, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5531; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 5574.
- [58] E. Wiberg, K. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1933**, *213*, 77.
- [59] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Petterson, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6242.
- [60] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, J. L. Boone, H. M. Manasevit, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6245.
- [61] H. Noeth, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1984**, *39B*, 1463.
- [62] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- [63] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3574; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3658.
- [64] H. Klusik, A. Berndt, S. Huenig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, *20*, 870; *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 903.
- [65] W. J. Grigsby, P. P. Power, *Chem. Commun.* **1996**, 2235.
- [66] W. J. Grigsby, P. Power, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 368.
- [67] E. Kaufmann, P. v. R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3987.

- [68] A. Moezzi, M. M. Olmstead, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Organometallics* **1992**, *11*, 2383.
- [69] A. Moezzi, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1082; *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1075.
- [70] H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1931.
- [71] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343.
- [72] J. T. Snow, S. Murakami, S. Masamune, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4191.
- [73] D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 261.
- [74] M. Sturmman, W. Saak, H. Marsmann, M. Weidenbruch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 187; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 145.
- [75] K. W. Klinkhammer, T. F. Fassler, H. Grutzmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 124.
- [76] A. Sekiguchi, R. Kinjo, M. Ichinohe, *Science* **2004**, *305*, 1755.
- [77] L. Pu, A. D. Phillips, A. F. Richards, M. Stender, R. S. Simons, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11626.
- [78] A. D. Phillips, R. J. Wright, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5930.
- [79] L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3524.
- [80] N. J. Hardman, R. J. Wright, A. D. Phillips, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2842; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2966.
- [81] R. J. Wright, A. D. Phillips, N. J. Hardman, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8538.
- [82] R. J. Wright, A. D. Phillips, S. Hino, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4794.
- [83] W. J. Grigsby, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7981.
- [84] T. Mennekes, P. Paetzold, R. Boese, D. Blaeser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 173; *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 199.
- [85] W. Kuchen, R. D. Brinkman, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *325*, 225.
- [86] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer, III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, *321*, 1069.
- [87] K. Chandra Mondal, S. Roy, B. Dittrich, B. Maity, S. Dutta, D. Koley, S. K. Vasa, R. Linser, S. Dechert, H. W. Roesky, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5230.

- [88] C. Jones, A. Sidiropoulos, N. Holzmann, G. Frenking, A. Stasch, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 9855.
- [89] Y. Li, K. C. Mondal, P. P. Samuel, H. Zhu, C. M. Orben, S. Panneerselvam, B. Dittrich, B. Schwederski, W. Kaim, T. Mondal, D. Koley, H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 4168; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 4252.
- [90] P. Bag, A. Porzelt, P. J. Altmann, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 14384.
- [91] C. Weetman, A. Porzelt, P. Bag, F. Hanusch, S. Inoue, *Chem. Sci.* **2020**, Ahead of Print.
- [92] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12412.
- [93] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 9931; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 10069
- [94] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hoerl, A. K. Phukan, F. Pinzner, S. Ullrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 3241; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 3305
- [95] H. Braunschweig, I. Krummenacher, C. Lichtenberg, J. D. Mattock, M. Schaefer, U. Schmidt, C. Schneider, T. Steffenhagen, S. Ullrich, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 889; *Angew. Chem.* **2017**, 129, 907.
- [96] 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; *Angew. Chem.* **2016**, 128, 5697.
- [97] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, C. Hoerl, I. Krummenacher, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 359; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 366.
- [98] D. Auerhammer, M. Arrowsmith, P. Bissinger, H. Braunschweig, T. Dellermann, T. Kupfer, C. Lenczyk, D. K. Roy, M. Schaefer, C. Schneider, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 266.
- [99] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 5689; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 5797.
- [100] P. Bissinger, H. Braunschweig, M. A. Celik, C. Claes, R. D. Dewhurst, S. Endres, H. Kelch, T. Kramer, I. Krummenacher, C. Schneider, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 15917.
- [101] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, 5, 115.

- [102] M. Zhou, N. Tsumori, Z. Li, K. Fan, L. Andrews, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12936.
- [103] S.-D. Li, H.-J. Zhai, L.-S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2573.
- [104] A. Papakondylis, E. Miliordos, A. Mavridis, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 4335.
- [105] L. C. Ducati, N. Takagi, G. Frenking, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 11693.
- [106] N. Holzmann, A. Stasch, C. Jones, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13517.
- [107] M. P. Mitoraj, A. Michalak, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2168.
- [108] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420.
- [109] J. Boehnke, H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, W. C. Ewing, I. Fischer, K. Hammond, F. Hupp, J. Mies, H.-C. Schmitt, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1766.
- [110] J. Boehnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, J. Mies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13801; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 14006.
- [111] M. Arrowsmith, J. Boehnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, T. Dellermann, K. Hammond, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17169.
- [112] T. Brueckner, R. D. Dewhurst, T. Dellermann, M. Mueller, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 7375.
- [113] J. Boehnke, H. Braunschweig, W. C. Ewing, C. Hoerl, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9082; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9228.
- [114] W. Lu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 9829; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 9961.
- [115] W. Lu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5047.
- [116] G. Frenking, N. Holzmann, *Science* **2012**, *336*, 1394.
- [117] N. Holzmann, M. Hermann, G. Frenking, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4089.
- [118] H. Braunschweig, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. K. Phukan, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 1025.
- [119] J. Boehnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4469; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4551.
- [120] T. Dellermann, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg **2017**.

- [121] R. Bertermann, H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, I. Fischer, T. Kramer, J. Mies, A. K. Phukan, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13090; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 13282.
- [122] 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**, Ahead of Print.
- [123] H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, C. Schneider, S. Ullrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10271; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10409.
- [124] J. Bohnke, T. Dellermann, M. A. Celik, I. Krummenacher, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, K. Hammond, M. Hess, H. Braunschweig, J. Bohnke, T. Dellermann, M. A. Celik, I. Krummenacher, R. D. Dewhurst, K. Hammond, M. Hess, H. Braunschweig, M. A. Celik, E. Welz, M. I. S. Rohr, R. Mitric, B. Engels, S. Demeshko, F. Meyer, E. Bill, *Nat Commun* **2018**, *9*, 1197.
- [125] M. Arrowsmith, J. Boehnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, C. Claes, W. C. Ewing, I. Krummenacher, K. Lubitz, C. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11271; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 11441.
- [126] AK Braunschweig, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [127] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kupfer, K. Radacki, K. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19044.
- [128] T. E. Stennett, J. D. Mattock, I. Vollert, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4098; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 4162.
- [129] M. Arrowsmith, J. Boehnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14287; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 14475.
- [130] C. Prankevicius, C. Herok, F. Fantuzzi, H. Braunschweig, B. Engels, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 12893; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 13025.
- [131] W. Lu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1255.
- [132] J. Boehnke, M. Arrowsmith, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10368.
- [133] E. Tomas-Mendivil, M. M. Hansmann, C. M. Weinstein, R. Jazzar, M. Melaimi, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7753.
- [134] J. Böhnke, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg **2018**.
- [135] L. Englert, A. Stoy, M. Arrowsmith, J. H. Muessig, M. Thaler, A. Deissenberger, A. Haefner, J. Boehnke, 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.

- [136] M. Arrowsmith, J. Boehnke, H. Braunschweig, H. Gao, M.-A. Legare, V. Paprocki, J. Seufert, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 12210.
- [137] J. Seufert, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg **2018**.
- [138] L. B. de Oliveira Freitas, P. Eisenberger, C. M. Crudden, *Organometallics* **2013**, *32*, 6635.
- [139] P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen, S. Wuertenberg, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 3811.
- [140] P. Paetzold, E. Schroeder, G. Schmid, R. Boese, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3205.
- [141] J. Boehnke, T. Brueckner, A. Hermann, O. F. Gonzalez-Belman, M. Arrowsmith, J. O. C. Jimenez-Halla, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 5354.
- [142] I. A. Maretina, B. I. Ionin, , Regioselective Syntheses of Polysubstituted Benzenes Catalyzed by Transition Metal Complexes in *Alkynes in Cycloadditions*, ed. J. C. Tebby, Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [143] G. Maestri, F. R. Truscott, R. Rodriguez, M. Malacria, Part II: Catalytic Cycloaddition Reactions in *Modern Alkyne Chemistry: Catalytic and Atom-Economic Transformations*, ed. B. M. Trost and C.-J. Li, Wiley-VCH Verlag, **2015**.
- [144] R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877.
- [145] E. Rivard, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 989.
- [146] C. Cui, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5062.
- [147] R. Kinjo, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, N. Takagi, M. Sumimoto, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7766.
- [148] T. Agou, K. Nagata, N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10818; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11018.
- [149] Z. Zhu, X. Wang, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2027; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2061.
- [150] J. Wang, Y. Gurevich, M. Botoshansky, M. S. Eisen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9350.
- [151] F. Zhao, X. Jia, P. Li, J. Zhao, Y. Zhou, J. Wang, H. Liu, *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 2235.
- [152] C. Kojima, K.-H. Lee, Z. Lin, M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6662.
- [153] K. H. Hermannsdoerfer, E. Matejckova, H. Noeth, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 516.
- [154] G. Linti, D. Loderer, H. Noeth, K. Polborn, W. Rattay, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1909.
- [155] T. E. Stennett, R. Bertermann, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15896; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 16123.

- [156] W. Lu, K. Xu, Y. Li, H. Hirao, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15691; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 15917.
- [157] 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; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 10248.
- [158] P. Ceron, A. Finch, J. Frey, J. Kerrigan, T. Parsons, G. Urry, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6368.
- [159] R. W. Rudolph, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4216.
- [160] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, *8*, 781; *Angew. Chem.* **1969**, *21*, 797.
- [161] C. F. Lane, G. W. Kabalka, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 981.
- [162] R. W. Hoffmann, K. Ditrich, S. Froech, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 977.
- [163] A. Hassner, J. A. Soderquist, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *131*, C1.
- [164] C. E. Tucker, J. Davidson, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3482.
- [165] S. R. Tamang, M. Findlater, *Molecules* **2019**, *24*, 3194.
- [166] C. M. Crudden, D. Edwards, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 4695.
- [167] K. Endo, M. Hirokami, T. Shibata, *Synlett* **2009**, 1331.
- [168] Z. H. Z. Zuo, *Org. Chem. Front.* **2016**, *3*, 434.
- [169] A. E. Stock, *Hydrides of Boron and Silicon*, Cornell Univ. Press, **1933**.
- [170] E. W. Corcoran, Jr., L. G. Sneddon, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 182.
- [171] E. W. Corcoran, Jr., L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7793.
- [172] S. Shimada, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2168; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2226.
- [173] O. Ciobanu, P. Roquette, S. Leingang, H. Wadepohl, J. Mautz, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4530.
- [174] H. C. Johnson, C. L. McMullin, S. D. Pike, S. A. Macgregor, A. S. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9776; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9958.
- [175] H. Braunschweig, F. Guethlein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12613; *Angew. Chem.* **2013**, *123*, 12821.
- [176] H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, F. Guethlein, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Radacki, J. Wolf, L. Zoellner, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8605.
- [177] N. Arnold, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 76.

- [178] Y. Shoji, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8258.
- [179] Y. Shoji, T. Matsuo, D. Hashizume, M. J. Gutmann, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11058.
- [180] Y. Shoji, S. Kaneda, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, D. Hashizume, T. Matsuo, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1587.
- [181] A. Huebner, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10408; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 10576.
- [182] T. Kaese, A. Huebner, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6224.
- [183] T. Kaese, H. Budy, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7546; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 7654.
- [184] A. Yagi, H. Kisu, M. Yamashita, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 5496.
- [185] H. C. Brown, *Tetrahedron* **1961**, *12*, 117.
- [186] 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; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 6456.
- [187] K. Lammertsma, T. Ohwada, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7247.
- [188] H. Braunschweig, C. Hoerl, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10983.
- [189] N. Schulenberg, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10444; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10628.
- [190] D. Prieschl, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg **2020**.
- [191] U. Schmidt, L. Werner, M. Arrowsmith, A. Deissenberger, A. Hermann, A. Hofmann, S. Ullrich, J. D. Mattock, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 325; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 333.
- [192] R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, R. Ziembinski, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1057.
- [193] J. Brand, H. Braunschweig, F. Hupp, A. K. Phukan, K. Radacki, S. S. Sen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2240; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2273.
- [194] P. Paetzold, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 345.
- [195] H. Sachdev, N. Zahn, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 2112.
- [196] G. D. Frey, J. D. Masuda, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9444; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9634.
- [197] D. Auerhammer, M. Arrowsmith, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kupfer, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 7066.

- [198] C. Zheng, N. S. Hosmane, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1999**, C55, 2107.
- [199] C. J. Bradaric-Baus, M. J. Chernishenko, A. J. Robertson, *Chim. Oggi* **1999**, 17, 65.
- [200] D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse, 3., überarbeitete und erweiterte Auflage*, Springer-Verlag GmbH, Berlin, **2019**.
- [201] M. Arrowsmith, J. I. Schweizer, M. Heinz, M. Haerterich, I. Krummenacher, M. C. Holthausen, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2019**, 10, 5095.
- [202] D. C. Pestana, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8426.
- [203] G. E. Coates, J. G. Livingstone, *J. Chem. Soc.* **1961**, 1000.
- [204] M. Kaaz, J. Bender, D. Foerster, W. Frey, M. Nieger, D. Gudat, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 680.
- [205] J. A. Bailey, M. F. Haddow, P. G. Pringle, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 1432.
- [206] J. A. Bailey, M. Ploeger, P. G. Pringle, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 7763.
- [207] A. D. Gorman, J. A. Bailey, N. Fey, T. A. Young, H. A. Sparkes, P. G. Pringle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 15802; *Angew. Chem.* **2018**, 130, 16028.
- [208] A. M. Spokoyny, C. D. Lewis, G. Teverovskiy, S. L. Buchwald, *Organometallics* **2012**, 31, 8478.
- [209] L. Rosenberg, *ACS Catal.* **2013**, 3, 2845.
- [210] C. A. Bange, R. Waterman, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 12598.
- [211] A. A. Trifonov, I. V. Basalov, A. A. Kissel, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 19172.
- [212] V. A. Pollard, A. Young, R. McLellan, A. R. Kennedy, T. Tuttle, R. E. Mulvey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 12291; *Angew. Chem.* **2019**, 131, 12419.
- [213] D. Bissessar, J. Egly, T. Achard, P. Steffanut, S. Bellemin-Laponnaz, *RSC Adv.* **2019**, 9, 27250.
- [214] N. K. Gusarova, N. A. Chernysheva, B. A. Trofimov, *Synthesis* **2017**, 49, 4783.
- [215] G. Hong, X. Zhu, C. Hu, A. N. Aruma, S. Wu, L. Wang, *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 6867.
- [216] T. E. Stennett, A. Jayaraman, T. Brueckner, L. Schneider, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2020**, 11, 1335.
- [217] F. Mathey, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 997.
- [218] R. Boese, B. Kroeckert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1913.
- [219] P. Paetzold, B. Redenz-Stormanns, R. Boese, M. Buehl, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1059; *Angew. Chem.* **1990**, 120, 1059.
- [220] M. Mueller, T. Wagner, U. Englert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 1.

- [221] T. P. M. Goumans, A. W. Ehlers, K. Lammertsma, E.-U. Wuerthwein, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 2941.
- [222] A. Ecker, U. Schmidt, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 1453.
- [223] G. Huttner, H. D. Mueller, A. Frank, H. Lorenz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, *14*, 705; *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 714.
- [224] J. J. Daly, *J. Chem. Soc., Suppl.* **1964**, 6147.
- [225] T. Weil, B. Prijs, H. Erlenmeyer, *Helv. Chim. Acta* **1952**, *35*, 616.
- [226] A. J. Arduengo, III, J. C. Calabrese, A. H. Cowley, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, B. Riegel, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2151.
- [227] A. J. Arduengo, III, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, *Chem. Lett.* **1997**, 143.
- [228] M. J. Calhorda, P. D. Vaz, *Chemtracts* **2004**, *17*, 396.
- [229] A. J. Arduengo, III, C. J. Carmalt, J. A. C. Clyburne, A. H. Cowley, R. Pyati, *Chem. Commun.* **1997**, 981.
- [230] T. Brueckner, M. Arrowsmith, M. Hess, K. Hammond, M. Mueller, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 6700.
- [231] K. Hirano, M. Miura, *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 4317.
- [232] H. Noeth, W. Schraegle, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 352.
- [233] T. J. Groshens, K. T. Higa, R. Nissan, R. J. Butcher, A. J. Freyer, *Organometallics* **1993**, *12*, 2904.
- [234] F. Jaekle, M. Mattner, T. Priermeier, M. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *502*, 123.
- [235] S. J. Geier, T. M. Gilbert, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 336.
- [236] D. Scheschkewitz, H. Amii, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* **2002**, *295*, 1880.
- [237] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877.
- [238] M. M. Heravi, Z. Kheilkordi, V. Zadsirjan, M. Heydari, M. Malmir, *J. Organomet. Chem.* **2018**, *861*, 17.
- [239] Y. Wang, A. Rapakousiou, C. Latouche, J.-C. Daran, A. Singh, I. Ledoux-Rak, J. Ruiz, J.-Y. Saillard, D. Astruc, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5862.
- [240] Y. Kong, L. Yu, Y. Cui, J. Cao, *Synthesis* **2014**, *46*, 183.
- [241] L. Yu, Y. Deng, J. Cao, *Synthesis* **2015**, *47*, 783.
- [242] M. Mishra, D. Twardy, C. Ellstrom, K. A. Wheeler, R. Dembinski, B. Torok, *Green Chem.* **2019**, *21*, 99.
- [243] A. Trowbridge, S. M. Walton, M. J. Gaunt, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 2613.

- [244] W. E. Piers, M. J. D. Bosdet, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 8.
- [245] R. Kumar, A. Karkamkar, M. Bowden, T. Autrey, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 5350.
- [246] A. Rossin, M. Peruzzini, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8848.
- [247] D. H. Knack, J. L. Marshall, G. P. Harlow, A. Dudzik, M. Szalaniec, S.-Y. Liu, J. Heider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2599; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2660.
- [248] F. J. R. Rombouts, F. Tovar, N. Austin, G. Tresadern, A. A. Trabanco, *J. Med. Chem.* **2015**, *58*, 9287.
- [249] P. Paetzold, C. Von Plotho, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2819.
- [250] P. Paetzold, C. Von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schaefer, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1089.
- [251] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, M. Nutz, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, Q. Ye, *Nature* **2015**, *522*, 327.
- [252] M. Nutz, B. Borthakur, R. D. Dewhurst, A. Deissenberger, T. Dellermann, M. Schaefer, I. Krummenacher, A. K. Phukan, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7975; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 8084.
- [253] R. S. Ghadwal, C. J. Schuermann, F. Engelhardt, C. Steinmetzger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 4921.
- [254] K. J. Donald, E. Befekadu, S. Prasad, *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 8982.
- [255] 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.
- [256] J. Ackermann, V. Damrath, *Chemie Unserer Zeit* **1989**, *23*, 86.
- [257] A. K. Franz, S. O. Wilson, *J. Med. Chem.* **2013**, *56*, 388.
- [258] E. G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 963.
- [259] J. V. Obligacion, P. J. Chirik, *Nat Rev Chem* **2018**, *2*, 15.
- [260] Y. Liu, S. Yamazaki, S. Yamabe, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 556.
- [261] N. Asao, T. Sudo, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7654.
- [262] R. Jambor, A. Lycka, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 4887.
- [263] D. Seyferth, H. P. Kogler, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1960**, *15*, 99.
- [264] D. Seyferth, K. Buechner, W. S. Rees, W. M. Davis, Massachusetts Inst. Technol., **1990**, p. 13 pp.
- [265] W. Biffar, H. Noeth, R. Schwerthoeffer, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 2067.
- [266] Q. Jiang, P. J. Carroll, D. H. Berry, *Organometallics* **1993**, *12*, 177.
- [267] N. Nakata, R. Izumi, V. Y. Lee, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 582.
- [268] N. Nakata, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 422.

- [269] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, U. Englert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2289.
- [270] E. Bonnefon, M. Birot, J. Dunogues, J.-P. Pillot, C. Courseille, F. Taulelle, *Main Group Met. Chem.* **1996**, *19*, 761.
- [271] H. Noeth, G. Hoellerer, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 2197.
- [272] M. Arrowsmith, D. Auerhammer, R. Bertermann, H. Braunschweig, M. A. Celik, J. Erdmannsdoerfer, I. Krummenacher, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11263; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 11417.
- [273] N. Metzler, M. Denk, *Chem. Commun.* **1996**, 2657.
- [274] H. Braunschweig, T. Brueckner, A. Deissenberger, R. D. Dewhurst, A. Gackstatter, A. Gaertner, A. Hofmann, T. Kupfer, D. Prieschl, T. Thiess, S. R. Wang, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 9491.
- [275] A. Gackstatter, H. Braunschweig, T. Kupfer, C. Voigt, N. Arnold, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 16415.
- [276] F. Carre, G. Cerveau, C. Chuit, J. P. Corriu, C. Reye, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 474; *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 474.
- [277] F. Carre, C. Chuit, R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reye, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *446*, C6.
- [278] N. Auner, R. Probst, F. Hahn, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 25.
- [279] F. M. Mueck, B. Foerster, J. A. Baus, M. Nutz, C. Burschka, R. Bertermann, R. Tacke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 3246.
- [280] R. J. P. Corriu, M. Henner, *J. Organometal. Chem.* **1974**, *74*, 1.
- [281] V. Balzani, S. Campagna, *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I.*, Springer GmbH, **2007**.
- [282] R. Silverman, M. W. Holladay, *Organic Chemistry of Drug Design and Drug Action, 3rd Edition*, Elsevier, **2014**.
- [283] T. E. Hurst, T. K. Macklin, M. Becker, E. Hartmann, W. Kuegel, J.-C. Parisienne-La Salle, A. S. Batsanov, T. B. Marder, V. Snieckus, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8155.
- [284] J. F. Hartwig, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1992.
- [285] Y. Nakao, *Synthesis* **2011**, 3209.
- [286] K. Murakami, S. Yamada, T. Kaneda, K. Itami, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 9302.
- [287] N. Arnold, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, K. Radacki, A. Trumpp, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 13927.

- [288] G. Wang, J. Zhao, W. Li, J. Cao, S. Li, H. Zhang, C. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5985; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 6089.
- [289] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 877; *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 895.
- [290] H. Lukasch, G. Schmidt-Lukasch, U. Lippold, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 960; *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 959.
- [291] B. Glaser, E. Hanecker, H. Noeth, H. Wagner, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 659.
- [292] U. Englert, R. Finger, P. Paetzold, B. Redenz-Stormanns, Z. Pawelec, W. Wojnowski, *Organometallics* **1995**, *14*, 1507.
- [293] T. Brueckner, T. E. Stennett, M. Hess, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 14898.
- [294] R. T. Baker, P. Nguyen, T. B. Marder, S. A. Westcott, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1336; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1451.
- [295] W. M. X. Liu, Y. Zhang, A. Friedrich, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 18923; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 19099.
- [296] Y. Gu, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 373.
- [297] M. J. Bayer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1293.
- [298] P. Bissinger, A. Steffen, A. Vargas, R. D. Dewhurst, A. Damme, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4362; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4436.
- [299] H. D. De Ahna, H. D. Hardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *387*, 61.
- [300] M. Nishikawa, T. Sano, M. Washimi, K. Takao, T. Tsubomura, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 12127.
- [301] V. Lavallo, Y. Canac, C. Prasang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5851.
- [302] V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2006**, *312*, 722.
- [303] D. McArthur, C. P. Butts, D. M. Lindsay, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6650.
- [304] J. Zheng, Z. H. Li, H. Wang, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 1433.
- [305] D. A. Ruiz, G. Ung, M. Melaimi, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7590; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7739.
- [306] M. Arrowsmith, J. D. Mattock, S. Hagspiel, I. Krummenacher, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15272; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 15493.
- [307] A. B. Cuenca, R. Shishido, H. Ito, E. Fernandez, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 415.

- [308] Z. R. Turner, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 11461.
- [309] Hünig, Märkl, Sauer, Kreitmeier, Ledermann, Podlech, *Arbeitsmethoden in der organischen Chemie*, 3. überarbeitete Auflage, Lehmanns Media, Berlin, **2014**.
- [310] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3.
- [311] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112.
- [312] M. Arrowsmith, J. Boehnke, H. Braunschweig, A. Deissenberger, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, C. Hoerl, J. Mies, J. H. Muessig, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8265.
- [313] K. M. Kuhn, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2075.
- [314] L. Hintermann, *Beilstein J. Org. Chem.* **2007**, *3*, No. 22.
- [315] V. R. Yatham, W. Harnying, D. Kootz, J.-M. Neudoerfl, N. E. Schloerer, A. Berkessel, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2670.