

Julius-Maximilians-Universität

Würzburg

Sandwich- und Halbsandwich-substituierte
Diborene – Synthese, Eigenschaften und
Reaktivität



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

Uwe Schmidt

Würzburg, 2021



This document is licensed under the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND 4.0):
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0> This CC license does not apply to third party material (attributed to another source) in this publication.

Julius-Maximilians-Universität

Würzburg

Sandwich- und Halbsandwich-substituierte
Diborene – Synthese, Eigenschaften und
Reaktivität

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

Vorgelegt von

Uwe Schmidt

aus Mediasch

Würzburg, 2021

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. Maik Finze

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig

2. Prüfer: Prof. Dr. Maik Finze

3. Prüfer:

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

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

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

“Spontaneous *trans*-Selective Transfer Hydrogenation of Apolar Boron–Boron Double Bonds”

M. Dömling, M. Arrowsmith, U. Schmidt, L. Werner, A. C. Castro, J. O. C. Jiménez-Halla, R. Bertermann, J. Müssig, D. Prieschl, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9782–9786; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 9884–9889. Lizenznummer: 4997011257745.

“*trans*-Selective Insertional Dihydroboration of a *cis*-Diborene: Synthesis of Linear sp^3 - sp^2 - sp^3 -Triboranes and Subsequent Cationization”

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*, 325–329; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 333–337.

“Tuneable reduction of cymantrenylboranes to diborenes or borylene-derived boratafulvenes”

U. Schmidt, F. Fantuzzi, M. Arrowsmith, A. Hermann, D. Prieschl, A. Rempel, B. Engels, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 14809–14812.

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

Abkürzungsverzeichnis:

| | |
|-----------------|--|
| Å | = Angström (10^{-10} m) |
| Anth | = Anthracenyl |
| Äq | = Äquivalente |
| Ar | = Aryl |
| Ar ^F | = 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl |
| atm | = Atmosphäre |
| br | = breit |
| BTMSA | = Bis(trimethylsilyl)acetylen |
| °C | = Grad Celsius |
| CAAC | = 1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden |
| cal. | = Kalorien |
| Cat | = Catechol |
| cm | = Zentimeter |
| CO | = Kohlenstoffmonoxid |
| Cp | = Cyclopentadienyl |
| CV | = Cyclovoltammetrie |
| Cy | = Cyclohexyl |
| d | = Dublett |
| DCM | = Dichlormethan |
| DFT | = Dichtefunktionaltheorie |
| Dip | = Diisopropylphenyl |
| DMAB | = Dimethylaminboran |
| DMAP | = 4-Dimehtylaminopyridin |
| Dur | = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl |
| EDA | = Energy Decomposition Analysis |
| <i>E</i> | = Energie |
| E | = Element |
| $E_{1/2}$ | = Halbstufenpotential |
| E_{pa} | = Anodisches Peakpotential |
| ESR | = Elektronenspinresonanz |
| Et | = Ethyl |

| | |
|-------------------------|---|
| et al. | = lat.: und andere |
| eV | = Elektronenvolt |
| Fc | = Ferrocenyl |
| Fc ⁺ | = Ferrocenium |
| g | = Gramm |
| ° | = Grad |
| h | = Stunden |
| HOMO | = Highest Occupied Molecular Orbital |
| HRMS | = High Resolution Mass Spectrometry |
| Hz | = Hertz |
| <i>i</i> Bu | = <i>iso</i> Butyl |
| IDip | = 1,3-Bis(2,6- <i>diisopropylphenyl</i>)imidazol-2-yliden |
| <i>I</i> Bu | = 1,3- <i>Diisobutyl</i> imidazol-2-yliden |
| <i>I</i> Bu <i>i</i> Pr | = 1- <i>iso</i> Butyl-3- <i>isopropyl</i> imidazol-2-yliden |
| <i>I</i> iPr | = 1,3- <i>Diisopropyl</i> imidazol-2-yliden |
| IMe | = 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden |
| IMes | = 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden |
| Int | = Intermediat |
| <i>i</i> Pr | = <i>isopropyl</i> |
| IR | = Infrarot |
| <i>J</i> | = Kopplungskonstante |
| K | = Kelvin |
| Kcal | = Kilokalorien |
| L | = Ligand |
| LUMO | = Lowest Unoccupied Molecular Orbital |
| M | = Metall |
| m | = Multiplett |
| MBO | = Mayer's Bond Ordner |
| Me | = Methyl |
| Mes | = 2,4,6-Trimethylphenyl |
| mg | = Milligramm |
| MHz | = Megahertz |
| min | = Minuten |
| mL | = Milliliter |

| | |
|-------------|---|
| NHC | = <i>N</i> -heterocyclisches-Carben |
| NMR | = Nuclear Magnetic Resonance |
| NOCV | = Natural Orbitals for Chemical Valence |
| Np | = Neopentyl |
| OTf | = Triflat |
| Ph | = Phenyl |
| Pin | = Pinacol |
| ppm | = parts per million |
| Pyr | = Pyrrolidin |
| R | = beliebiger Rest |
| RT | = Raumtemperatur |
| s | = Singulett |
| sept | = Septett |
| SIDip | = 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolidin-2-yliden |
| SIMes | = 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolidin-2-yliden |
| SOMO | = Single Occupied Molecular Orbital |
| <i>t</i> Bu | = <i>tert</i> -Butyl |
| THF | = Tetrahydrofuran |
| TMS | = Trimethylsilyl |
| TS | = Transition state / Übergangszustand |
| UV/Vis | = Ultraviolettes / sichtbares Licht |
| V | = Volt |
| X | = Halogen |
| Y | = anionischer Substituent |
| 9-BBN | = 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan |
| δ | = chemische Verschiebung |
| λ | = Wellenlänge |
| ν | = Wellenzahl |

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | Vorbermerkung | 1 |
| 2 | Einleitung | 3 |
| 2.1 | Geladene homodiatomare Borverbindungen mit Mehrfachbindungscharakter | 4 |
| 2.2 | Neutrale Diborene | 7 |
| 2.3 | Reaktivität von Diborenen | 18 |
| 2.3.1 | Koordinationschemie von Diborenen | 18 |
| 2.3.2 | Redoxchemie von Diborenen | 21 |
| 2.3.3 | Hydroborierung von Diborenen | 23 |
| 2.3.4 | Cycloadditionsreaktionen von Diborenen | 24 |
| 2.3.5 | Aktivierung kleiner Moleküle und E–E- σ -Bindungen | 25 |
| 3 | Diskussion und Ergebnisse | 29 |
| 3.1 | Darstellung von cymantrenylsubstituierten Diborenen sowie eines Borylen-abgeleiteten Boratafulvens | 31 |
| 3.1.1 | Darstellung von cymantrenylsubstituierten Dibromboran-Addukten | 31 |
| 3.1.2 | Synthese cymantrenylsubstituierter Diborene | 33 |
| 3.1.3 | Synthese eines Borylen-abgeleiteten Boratafulvens | 37 |
| 3.2 | Darstellung von ferrocenylsubstituierten Diborenen | 45 |
| 3.2.1 | Darstellung von ferrocenylsubstituierten Dibromboran-Addukten | 46 |
| 3.2.2 | Synthese ferrocenylsubstituierter Diborene | 47 |
| 3.3 | Diboren-verbrückte Metallocenophane | 55 |
| 3.3.1 | Darstellung von Diboraferrocenophanen | 55 |
| 3.3.2 | Darstellung eines Diboraruthenocenophans | 59 |
| 3.4 | Reaktivitätsstudien des Diboraferrocenophans 29 gegenüber Lewis-Basen | 63 |
| 3.5 | Element–Wasserstoff-Bindungsaktivierungen | 71 |
| 3.5.1 | N–H-Bindungsaktivierung | 71 |
| 3.5.2 | C–H-Bindungsaktivierung | 73 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 3.5.3 | B–H-Bindungsaktivierung..... | 78 |
| 3.5.4 | Kationisierung der Triborane 139 und 140 | 84 |
| 3.5.5 | Reaktivität des Triborans 140 gegenüber Cu(I)-Verbindungen..... | 92 |
| 3.6 | Transferhydrierung des Diboraferrocenophans 29 | 95 |
| 4 | Zusammenfassung..... | 99 |
| 5 | Summary..... | 107 |
| 6 | Experimentalteil..... | 115 |
| 6.1 | Allgemeine Arbeitstechniken..... | 115 |
| 6.2 | Analytische Methoden..... | 115 |
| 6.3 | Ausgangsverbindungen..... | 117 |
| 6.4 | Übersicht der synthetisierten Verbindungen..... | 118 |
| 6.5 | Synthesen und Charakterisierungen..... | 120 |
| 7 | Anahng zur Kirstallstrukturanalyse..... | 141 |
| 8 | Literaturverzeichnis..... | 151 |

1 Vorbermerkung

Die in Kapitel **3.5.3** beschriebene Dihydroborierung von Verbindung **29** mit Durylboran wurde erstmals 2016 durch *Dr. Stefan Ullrich* im Rahmen seiner Dissertation mit dem Titel „Synthese und Reaktivität von NHC-stabilisierten Diborenen“ durchgeführt. Das Reaktionsprodukt dieser Reaktion (**140**), wurde in der eigens angefertigten Arbeit zur Erlangung des akademischen Grades *Master of Science* mit dem Titel „Synthese und Reaktivität neuer Diborene“ aus dem Jahr 2016 weiterführend charakterisiert und findet aus Gründen der Vollständigkeit erneut Erwähnung in der vorliegenden Arbeit.

Auch die Verbindungen **122** und **124** wurden bereits in der eigenen Masterarbeit erwähnt und wurden im Hinblick auf weiterführende Charakterisierungen erneut in dieser Arbeit aufgegriffen.

2 Einleitung

Betrachtet man Moleküle mit homodinuclearen Mehrfachbindungen, welche unter Normalbedingungen stabil sind, so richtet sich der Blick zwangsläufig auf die Elemente der zweiten Periode. Das Distickstoffmolekül (N_2) ist dabei mit einem Anteil von nahezu 80 Vol.-% der zentrale Bestandteil der Luft in unserer Atmosphäre und somit das allgegenwärtigste Molekül, welches eine Mehrfachbindung inne trägt. Bei Distickstoff handelt es sich um ein äußerst stabiles und reaktionsträges Gas, welches nur unter harschen Bedingungen zur Dissoziation gebracht werden kann. Stellvertretend hierfür steht das Haber-Bosch-Verfahren, welches über 1% der weltweit verfügbaren Energie in Anspruch nimmt, um Distickstoff in Ammoniak umzuwandeln und dadurch den Grundbaustein für stickstoffbasierte Dünger liefert.^[1] Auch das benachbarte Element Sauerstoff geht bereitwillig eine Bindung mit sich selbst ein, jedoch beschreibt die häufig verwendete Lewis-Schreibweise von O_2 mit einer Sauerstoff-Sauerstoff-Doppelbindung den tatsächlichen Triplett-Grundzustand des Moleküls nur unzureichend. Dennoch kann dem O_2 -Molekül bedingt durch einen Bindungsabstand von 121 pm eine Bindungsordnung von größer als eins zugeschrieben werden.^[2] Neben N_2 und O_2 sind ebenso eine Vielzahl an Verbindungen mit ungesättigten C_2 Einheiten von großer Bedeutung, welche in Form von $C-C$ -Doppel- und Dreifachbindungen hinlänglich als Alkene und Alkine bekannt sind und u.a. als Grundbausteine für Polymere dienen.^[3] Für die höheren Homologen hingegen werden die kovalenten Bindungen in $E-E$ -Systemen mit zunehmendem Atomradius schwächer. Dadurch werden homodinucleare Mehrfachbindungssysteme von Hauptgruppenelementen ab der dritten Periode thermodynamisch instabiler und können durch kinetische Stabilisierung greifbar gemacht werden. Diese kinetische Stabilisierung erfolgt durch das Einführen von sterisch anspruchsvollen Substituenten, wodurch $E-E$ -Mehrfachbindungssysteme der höheren Homologe der Gruppe 14 und 15 zugänglich gemacht werden konnten.^[4-12] Ebenso fand das gleiche Prinzip für die höheren Homologe der Gruppe 13 (Ga, In, Tl) Anwendung.^[13-15] Durch die Reaktion eines Metallhalogenids (MX) mit einem sterisch anspruchsvollen Lithiumorganyl ($LiAr$) konnten so die entsprechende Dimetallene **1**, **2** und **3** dargestellt werden (Abbildung 1).

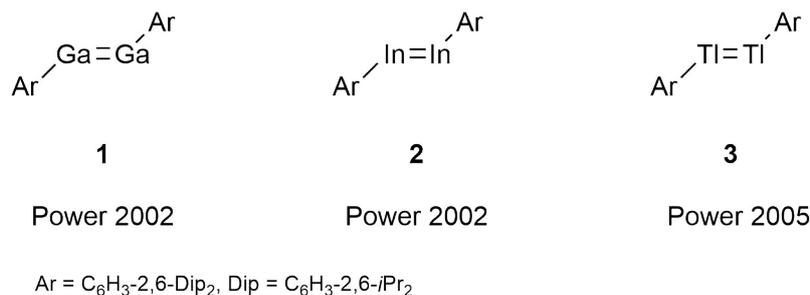


Abbildung 1: Dimetallene der höheren Homologe der Gruppe 13.

Für das leichtere Homolog Aluminium hingegen scheiterten die Versuche, durch kinetische Stabilisierung ein analoges Dialuminen als alleiniges Reaktionsprodukt zu synthetisieren. Dennoch konnte das Auftreten einer Spezies mit einer Al–Al-Doppelbindung anhand eines Cycloadditionsprodukts, bestehend aus dem vermeintlichen Dialuminen und dem Lösungsmittel Toluol bestätigt werden.^[16] Der leichteste Vertreter der Gruppe 13, das Element Bor, unterscheidet sich in Bezug auf die kinetische Stabilisierung jedoch signifikant von seinen höheren Homologen. Die Reduktion eines Terphenyl-substituierten Dihalogenborans führte zu einer intramolekularen C–C-Bindungsaktivierung. In diesem Fall konnte keine Anhaltspunkt für die Ausbildung einer B–B-Doppelbindung erhalten werden.^[17] Folglich setzt die Darstellung eines Systems, welches eine Bor–Bor-Doppelbindung trägt eine gänzlich andere Syntheseroute voraus.

2.1 Geladene homodiatomare Borverbindungen mit Mehrfachbindungscharakter

Die Darstellung von homodiatomaren Borverbindungen mit Mehrfachbindungscharakter ist maßgeblich durch die Reduktionschemie von Diboranen(4) geprägt. Betrachtet man die Grenzorbitale der Diborane(4) so ist ersichtlich, dass das energetisch höchstliegende, unbesetzte Orbital (LUMO) einen π -bindenden Charakter aufweist und sich aus den beiden vakanten p-Orbitalen der jeweiligen Borfragmente zusammensetzt (Abbildung 2).^[18] Hieraus lässt sich schließen, dass die Population dieses Orbitals mit einem bzw. zwei Elektronen mit der Erhöhung der Bindungsordnung auf 1.5 bzw. 2.0, sowie der Kontraktion der B–B-Bindung einhergeht.

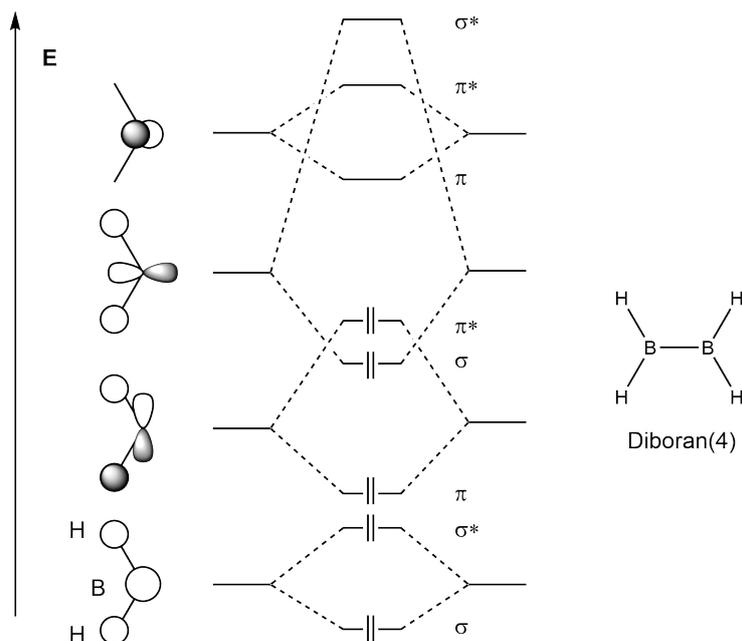


Abbildung 2: Molekülorbitalschema für das Diboran(4) (B_2H_4).

Diesem Befund zugrundeliegend gelang es erstmals *Berndt* 1981, neutrale Diborane(4) durch Einelektronenreduktionen zu den entsprechenden Radikalanionen **4-6** zu reduzieren, welche mit Hilfe von ESR-spektroskopischen Untersuchungen charakterisiert werden konnten.^[19-20] Einen strukturellen Nachweis dieser Verbindungsklasse konnte einige Jahre später durch *Power et al.* mittels Röntgenstrukturanalyse geliefert werden (Abbildung 3).^[21-22] Wie erwartet, wirkt sich die Besetzung des leeren, bindenden LUMOs auf die Erhöhung der Bindungsordnung auf 1.5, sowie die Verringerung des Bor–Bor Bindungsabstands aus. Mit einem B–B-Abstand von 1.636(7) Å (**7**) bzw. 1.649(11) Å (**8**) ist eine ausgeprägte Verkürzung der Bor–Bor-Bindungslänge im Vergleich zu den neutralen Ausgangsverbindungen zu beobachten, welche mit 1.724(9) Å bzw. 1.706(12) Å im Bereich von B–B-Einfachbindungen liegen.

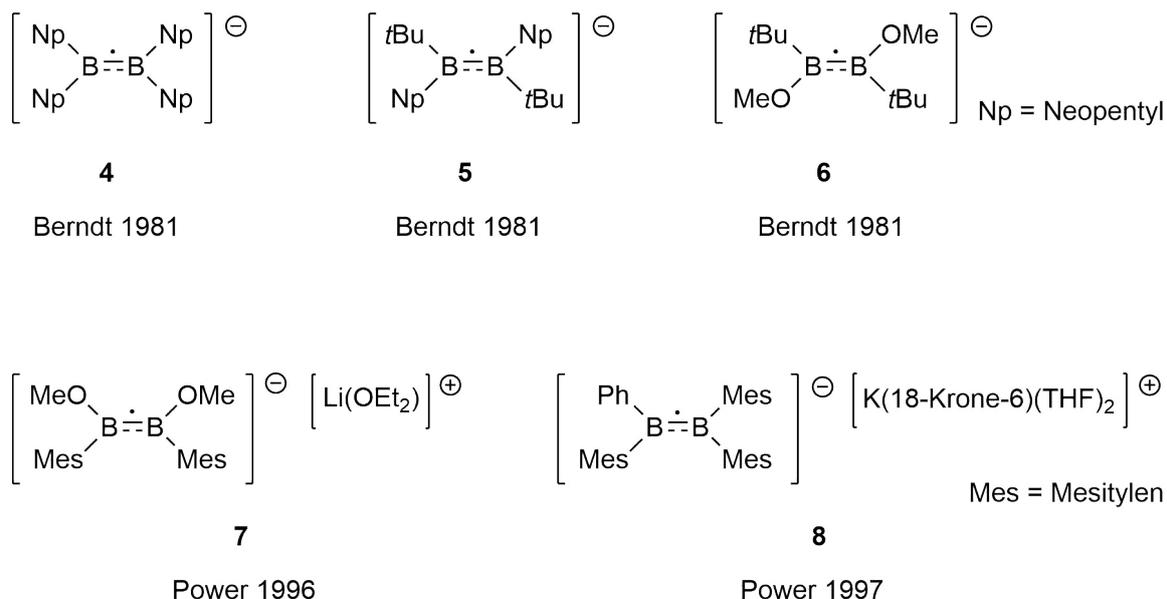


Abbildung 3: Ausgewählt Beispiele radikal-anionischer Diborane.

Eine Zweielektronenreduktion eines neutralen Diboran(4) würde folglich zu einem dianionischen Diboran mit einer Bindungsordnung von 2.0 führen. Die thermodynamische Stabilität einer solchen Verbindung konnte 1988 durch theoretische Arbeiten von *Schleyer* vorausgesagt werden.^[23] Auch in diesem Fall gelang es der Gruppe um *Power*, strukturelle Nachweise für diese dianionischen Verbindungen **9** und **10** zu liefern.^[24-25] Trotz der um 0.5 gesteigert Bindungsordnung, verglichen mit den Radikal-anionen **7** und **8**, sind die B–B-Abstände mit 1.636(11) Å (**9**) und 1.627(9) Å (Mittelwert) (**10**) nicht nennenswert verkürzt. Diese schwach ausgeprägte Verkürzung ist, anders als bei den isoelektronischen Kohlenstoffverbindungen, auf die abstoßende Coulomb Wechselwirkung der negativen Ladungen zurückzuführen. Darüber hinaus konnte *Nöth* heteroaromatisch substituierte Diborane(4) zu entsprechend analogen dianionischen Diboranen **11a-c** reduzieren. (Abbildung 4).^[26]

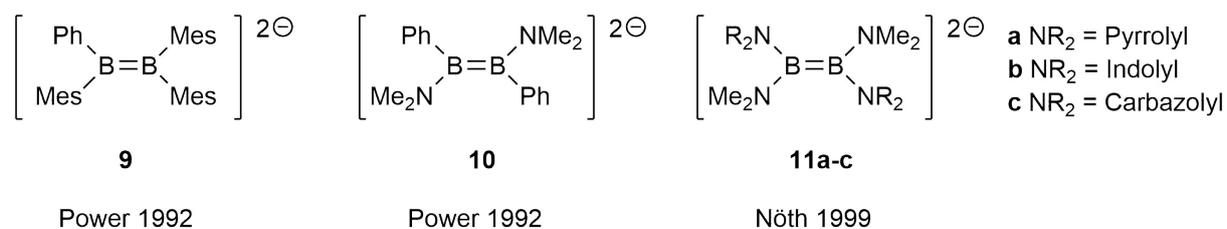
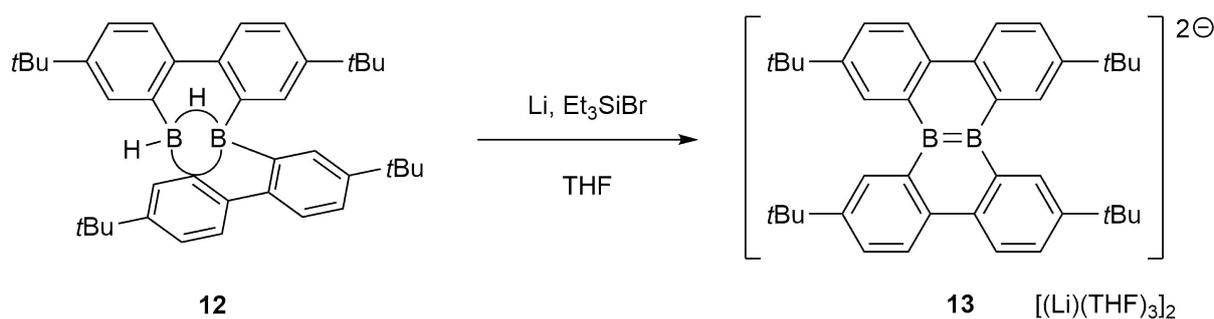


Abbildung 4: Dianionische Diborane mit einer formalen B–B-Bindungsordnung von zwei.

Die bisher beschriebenen homodinuclearen Borverbindungen mit Mehrfachbindungscharakter sind allesamt durch Reduktion von Diboranen(4) mit vorgefertigter B–B σ -Bindung dargestellt worden. Erst kürzlich konnte *Wagner*, durch die Reduktion eines Organohydroborans **12** mit bestehender zwei-Elektronen-drei-Zentren B–C–B-Bindung, eine weitere Syntheseroute für ein dianionisches Diboran **13** mit einer formalen B=B-Doppelbindung erschließen (Schema 1).^[27] Mit einem B–B-Bindungsabstand von 1.608(4) Å, reiht sich **13** zu den dianionischen Diboranen von *Power* und *Nöth* ein.

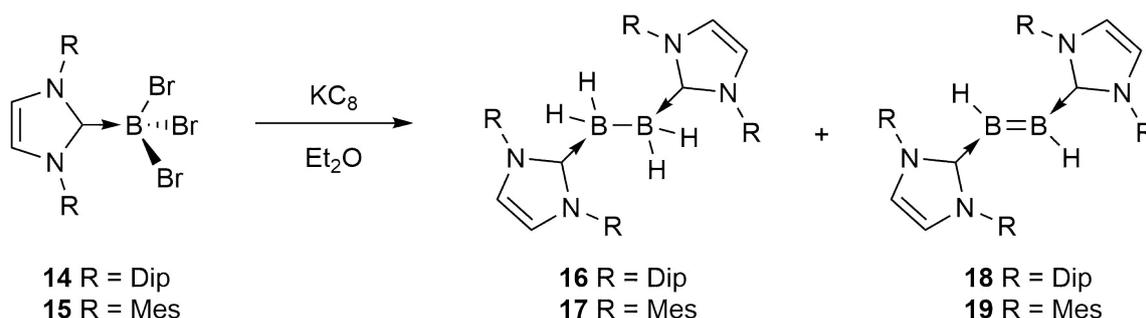


Schema 1: Synthese des dianionischen Diboran **13** nach *Wagner*.

2.2 Neutrale Diborene

Über ein neutrales Bor–Bor-Mehrfachbindungssystem der Form HB=BH wurde erstmals 1975 in theoretischen Arbeiten von *Schleyer* und *Pople* berichtet.^[28] Einige Jahre danach wurden am selbigen Molekül quantenchemische Rechnungen durch *Barthelat* durchgeführt.^[29-30] Diese Arbeiten sagten voraus, dass es sich bei HB=BH um ein lineares Molekül mit einem Triplett Grundzustand handelt, wobei die beiden ungepaarten Elektronen entartete π -Orbitale besetzen. Dementsprechend kann das Diboran(2) HB=BH als das Boranalogon von Acetylen betrachtet werden, in welchem die π -Orbitale nur durch zwei anstelle von vier Elektronen besetzt sind.^[30] Erste experimentelle Hinweise für HB=BH konnten durch *Andrews* bei der Reaktion von laserverdampften Boratomen mit Wasserstoff in Form von Infrarotspektroskopie erbracht werden.^[31] Im drauffolgenden Jahr gelang es *Knight*, bei 4 K in einer Neon-Argonmatrix, das Diboran(2) HB=BH durch ESR-Spektroskopie zu untersuchen und somit den biradikalischen Charakter dieser Verbindung zu bestätigen.^[32]

Fischer konnte 2018 zudem durch die Reaktion von B_2H_6 mit Fluoraten das Stammdiboren $HB=BH$ darstellen und mittels Photoelektronenspektroskopie die experimentelle Charakterisierung um eine weitere Methode erweitern.^[33] Da all diese experimentellen Befunde nur unter sehr spezifischen Bedingungen erbracht werden konnten, unterstreicht dies die enorme Reaktivität von B_2H_2 . Um ein neutrales Diboren mit einer formalen $B=B$ -Doppelbindung unter Normalbedingungen zu synthetisieren, bedarf es dafür alternativer Zugänge. *Schleyer und Pople* postulierten 1975: „*Boron is best stabilized by direct attachment to lone pair π -donors, and to strong σ -acceptors; stabilization is also afforded by hyperconjugation, multicentre bonding, and complexation with certain σ -donor molecules.*“^[28] Das Konzept der Stabilisierung durch σ -Donoren machten sich *Robinson et al.* zu Nutze und konnten dadurch die ersten neutralen und unter Normalbedingungen stabilen Diborene **18** und **19** synthetisieren.^[34-35] Als σ -Donoren wurden hierbei N-heterocyclische Carbene (NHCs) eingesetzt, welche in der Lage sind, eine Vielzahl an niedervalenten Hauptgruppenelementen zu stabilisieren.^[36-38] Durch Reduktion der NHC-Boran Addukte **14** und **15** mit Kaliumgraphit konnte ein Gemisch aus den carbenstabilisierten Dihydrodiborenen **18** und **19** und den carbenstabilisierten Tetrahydrodiboranen **16** und **17** isoliert werden (Schema 2). Die borgebundenen Wasserstoffatome sind auf intermediär auftretende Zwischenstufen zurückzuführen, welche eine Wasserstoffabstraktion aus dem Reaktionsmedium eingehen und dadurch für die geringe Ausbeute der Diborene von 12% (**18**) bzw. 16% (**19**) verantwortlich sind.^[39-40]

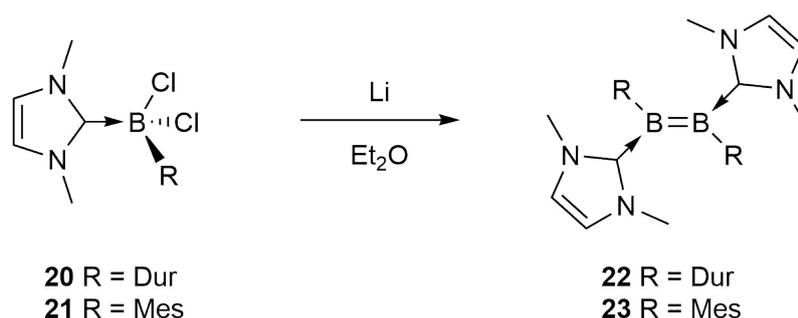


Schema 2: NHC-stabilisierte Diborene nach *Robinson*.

Der B–B-Bindungsabstand von **18** liegt mit 1.561(18) Å im Bereich des CO-stabilisierten Diborens $OC(H)B=B(H)CO$ (1.590 Å), welcher 2005 durch *Schleyer* errechnet wurde.^[41]

Gegenüber dem dianionischen Diboran **9** von *Power* ist hingegen eine signifikante Verkürzung der B–B-Bindung zu beobachten. Zusammen mit den berechneten Grenzorbitalen, welche analog zu den Alkenen eine B–B π -Bindung (HOMO) und B–B σ -Bindung (HOMO-1) aufweisen, spricht dies zweifelsfrei für das Vorhandensein einer neutralen B–B-Doppelbindung.

Ein selektiver Zugang für die Synthese von basenstabilisierten Diborenen konnte 2012 von *Braunschweig* durch die reduktive Kupplung von NHC-stabilisierten Aryl(dihalogen)boranen etabliert werden (Schema 3).^[42] Entscheidend für den Erfolg dieser Syntheseroute war die Einführung von Duryl- bzw. Mesitylresten, sowie die Verwendung von N-heterocyclischen Carbenen mit sterisch geringem Anspruch. Hierdurch konnten sowohl bekannte Nebenreaktionen wie C–H-Bindungsaktivierung^[36] und Wasserstoffabstraktion^[34-35] unterdrückt, als auch ein rascher Dimerisierungsschritt der Borfragmente zu den Diborenen **22** und **23** gewährleistet werden. Die verbesserte Synthesemethode schlägt sich dabei eindeutig in den verbesserten Ausbeuten von 85% (**22**) bzw 94% (**23**) nieder.



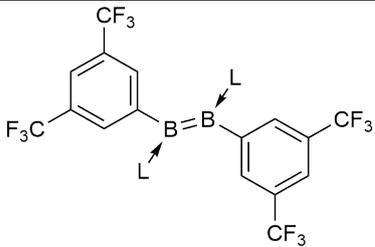
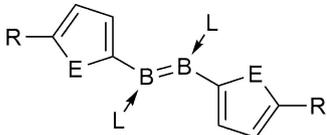
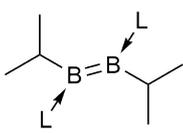
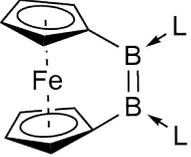
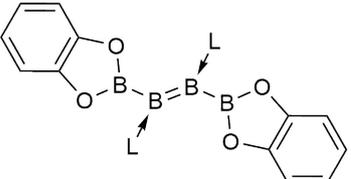
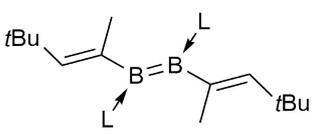
Schema 3: Synthese der NHC-stabilisierten Diborene **22** und **23**.

Die strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften der Diborene **22** und **23** sind dabei mit den Diborenen **18** und **19** von *Robinson* im Einklang. Eine Übereinstimmung der Daten kann hierbei durch ¹¹B-NMR-Spektroskopie ($\delta = 24.7$ ppm (**22**), 24.1 ppm (**23**), 25.3 ppm (**18**) und durch die B–B-Bindungsabstände (1.590(5) Å (**22**), 1.593(5) Å (**23**), 1.561(18) Å (**18**)) beobachtet werden. Die verbesserte Syntheseroute stellte in den darauffolgenden Jahren eine Blaupause für eine Fülle an unterschiedlich substituierter, NHC-stabilsierter Diborene dar (Tabelle 1). Neben den aromatisch substituierten Diborensystemen **22** und **23** konnten auch elektronenarme Aromaten (**24**) und Heteroaromaten (**25-27**) als geeignete Substituenten eingeführt werden.^[43-44] Auffällig für **25** ist die planare Ausrichtung der Furanylreste in Bezug auf die B=B-Bindungsachse, welche mit einer Erweiterung des π -Systems einhergeht.

Selbiges ist für eine Reihe an thienylsubstituierten Diborenen zu beobachten, deren elektronische Eigenschaften zusätzlich durch Substitution in 5-Position maßgeblich beeinflusst werden konnten.^[45-46] Die Reste der Diborene **22** und **23** hingegen sind, bedingt durch die *ortho*-Substitution der Aromaten, aus der B=B-Bindungsachse herausgedreht. Folglich kann hierdurch keine Delokalisierung des π -Systems stattfinden.

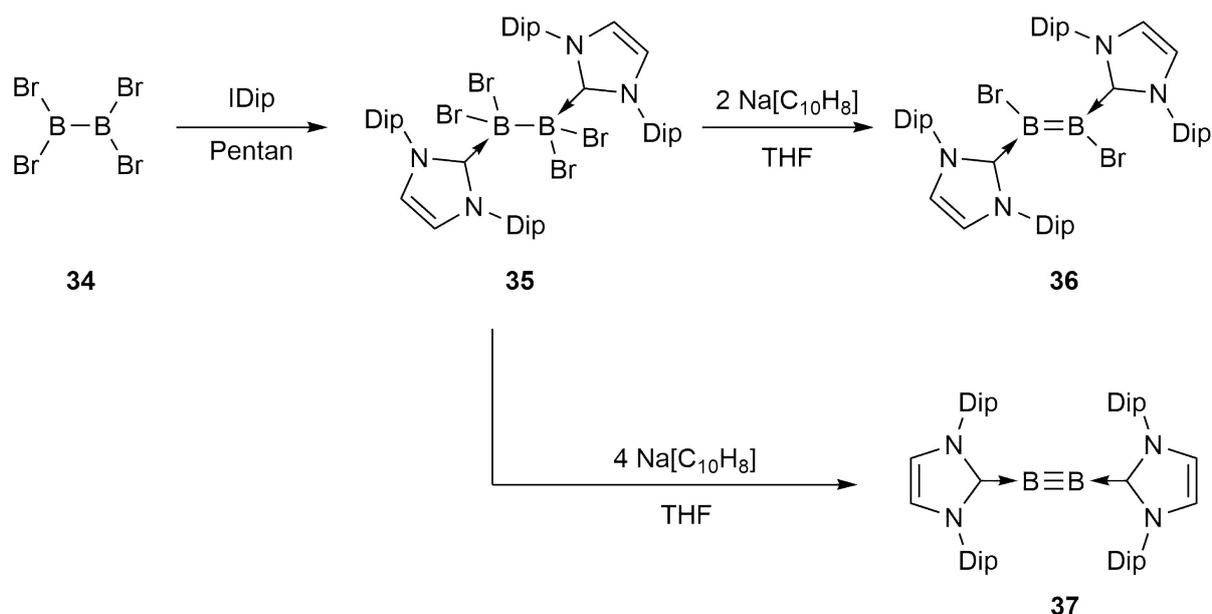
Zudem war es durch Erhöhung der Sterik am Imidazol von Methyl zu *iso*Propyl möglich, das bisher einzige alkylsubstituierte Diboren **28** darzustellen.^[47] Bemerkenswert ist das stark negative Redoxpotential von **28** ($E_{1/2} = -1.95$ eV vs. Fc/Fc⁺), welches sowohl dem stärker donierenden NHC, als auch dem elektronenschiebenden Alkylrest zuzuschreiben ist.

Tabelle 1: Ausgewählte Beispiele NHC-stabilsierter Diborene.

| | Substituenten | d (B-B) [Å] | ¹¹ B [ppm] | Ref. |
|---|---|-------------|-----------------------|------|
|  | 24 L = <i>i</i> Pr | - | 26.0 | [27] |
|  | 25 E = O; L = IMe; R = CH ₃ | 1.585(4) | 18.7 | [28] |
| | 26 E = S; L = IMe; R = H | - | 21.3 | |
| | 27 E = S; L = IMe; R = TMS | - | 22.4 | |
|  | 28 L = <i>i</i> Pr | 1.578(3) | 21.3 | [31] |
|  | 29 L = <i>i</i> Pr | 1.602(2) | 28.4 | [32] |
|  | 30 L = IMe | 1.658(3) | 43.5, 27.1 | [33] |
| | 31 L = IMe ^{Me} | 1.676(6) | 41.9, 27.5 | |
| | 32 L = <i>i</i> Pr | 1.645(3) | 42.1 27.2 | |
|  | 33 L = <i>i</i> Pr | 1.601(2) | 25.1 | [34] |

Braunschweig et al. gelang es 2017, durch eine intramolekulare Knüpfung einer B=B-Doppelbindung das Dibora[2]ferrocenophan **29** zu synthetisieren.^[48] Da das Dibora[2]ferrocenophan **29** eine zentrale Rolle in dieser Arbeit einnimmt, wird im späteren Verlauf detailliert auf die Synthese, Eigenschaften und Reaktivität dieser Verbindung eingegangen (Kapitel 3.3 bis 3.6). Wie zuvor erwähnt, kann das π -System von Diborenen durch bestimmte heteroaromatische Substituenten erweitert werden. 2018 konnte gezeigt werden, dass durch das Einführen von Borylresten mit vakanten p_z -Orbitalen ebenso Diborene mit erweiterten π -Systemen dargestellt werden können **30-32**.^[49] Die beiden π -Elektronen von der B–B-Doppelbindung sind dabei über den gesamten B₄ Kern delokalisiert und stellen dadurch das erste Beispiel einer π -Delokalisation über eine Borkette dar. Vinylsubstituenten sind ebenfalls vielversprechende Kandidaten für die Erweiterung des π -Systems einer B=B-Doppelbindung. Die Synthese eines vinylsubstituierten Diborens **33** gelang abermals der Gruppe um *Braunschweig* im Jahr 2020.^[50] Bedingt durch die Substitution der α -Position am Vinylrest, sind die Vinylreste gegenüber der B=B-Doppelbindung nicht mehr in einer coplanaren Anordnung. Somit ist für das Diboren **33** kein erweitertes π -System zu beobachten.

Ferner konnten neben der reduktiven Kupplung von Monoboranen weitere Syntheserouten für ungesättigte, homodinukleare Borverbindungen, ausgehend von geeigneten Diboranen(4) durch *Braunschweig* entwickelt werden. Dabei spielt das Konzept der Basenstabilisierung durch σ -Donoren auch hier eine essentielle Rolle. So gelang es 2012 das thermisch labile Tetrabromdiboran(4) **34** mit Hilfe von sterisch anspruchsvollen NHCs (IDip) zum entsprechenden, zweifach basenstabilisierten Diboran(4) **35** umzusetzen. Durch die Reduktion von **35** mit zwei Äquivalenten Natriumnaphthalid kann das Dibromdiboren **36**, mit vier Äquivalenten Natriumnaphthalid das erste, unter Normalbedingungen stabile Diborin **37** mit einer Bor–Bor-Dreifachbindung synthetisiert werden (Schema 4).^[51] Erste experimentelle Befunde für ein Molekül mit einer B–B-Dreifachbindung wurde einige Jahre zuvor von *Zhou* durch ein CO-stabilisiertes Diborin erbracht, welches durch Co-Kondensation von laserverdampften Boratomen und Kohlenstoffmonoxid in einer Argonmatrix synthetisiert wurde.^[52] Die so erhaltene B₂ Einheit wurde mittels Infrarotspektroskopie untersucht. DFT-Rechnungen auf (U)B3LYP/6-311+G(d) Niveau prognostizierten einen B–B-Bindungsabstand von 1.453 Å, welcher mit dem experimentell bestimmten Bindungsabstands des Diborins **37** (1.449(3) Å) im Einklang steht.



Schema 4: Darstellung des zweifach NHC-stabilisierten Diborens **36** und des Diborins **37**.

Analog zur Synthese des NHC-stabilisierten Diborins **37** konnten durch Variation der stabilisierenden Carbene weitere Verbindungen der Klasse L-B₂-L (**38-39**) dargestellt werden (Abbildung 5).^[53-54] Während sich im Diborin **37** das π -System lediglich über die B₂ Einheit erstreckt, so kann im Falle von **38**, bedingt durch die wesentlich stärkere π -Acidität des hier verwendeten cyclischen Alkyl(amino)carbens (CAAC) eine Delokalisierung des π -Systems über die gesamte C-B-B-C-Einheit beobachtet werden. Dies spiegelt sich maßgeblich in der Aufweitung der B-B-Bindungslänge von 1.449(3) Å (**37**) zu 1.489(2) Å (**38**) wider. Die Lücke dieser beiden Grenzfälle konnte durch die Verwendung eines NHCs (SIDip) mit gesättigtem Rückgrat geschlossen werden, welches sich bezogen auf die π -Akzeptorfähigkeit zwischen dem ungesättigten NHC (IDip) und dem stark π -aciden CAAC einreicht.

Das SIDip stabilisierte Diborin **39** weist mit einem B-B-Bindungsabstand von 1.465(2) Å eine geringe Aufweitung der B-B-Dreifachbindung gegenüber **37** auf, ist jedoch deutlich kürzer als der des Diboracumulens **38**. Durch Umsetzung des Diboracumulens **38** mit *tert*-Butylisonitril respektive Diwasserstoff war es möglich, die ersten Vertreter der CAAC-stabilisierten Diborene **40** und **41** darzustellen (Abbildung 5).^[55-56] Letzteres konnte wenig später ebenso durch reduktive Kupplung eines CAAC-stabilisierten Dihalogenborans synthetisiert werden.^[57] Beide Diborene weisen, bedingt durch die erhöhte π -Akzeptorfähigkeit der CAAC-Liganden, verlängerte B-B-Bindungsabstände von 1.614(3) Å bzw. 1.624(4) Å auf.

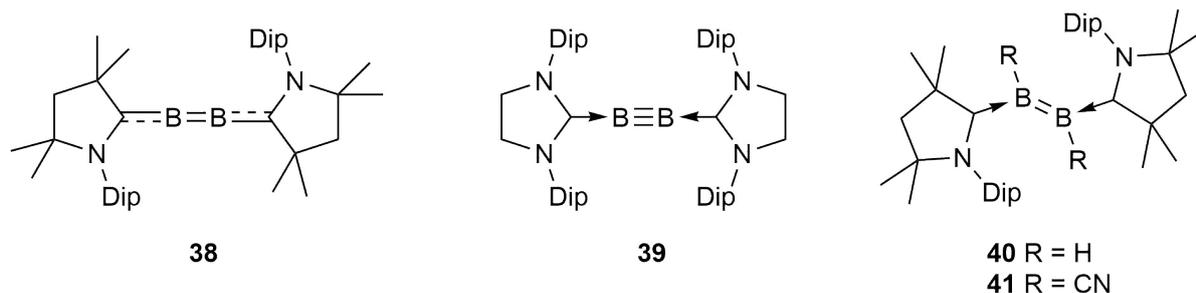
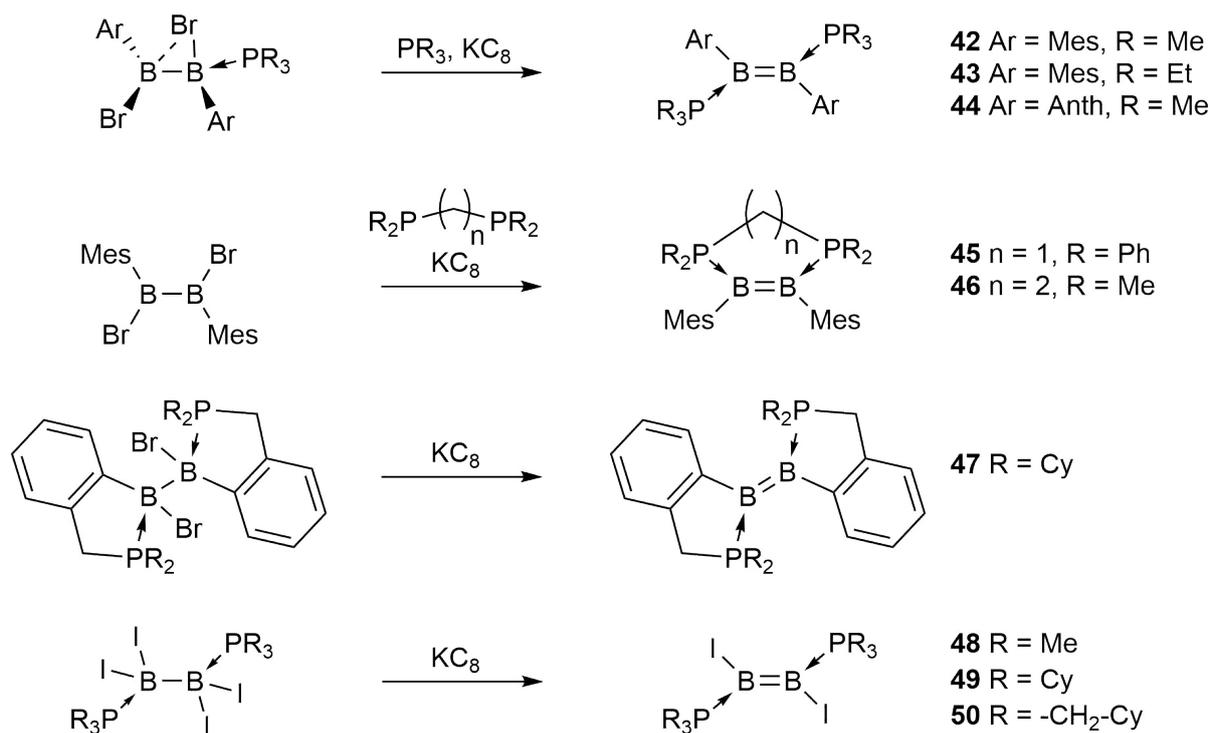


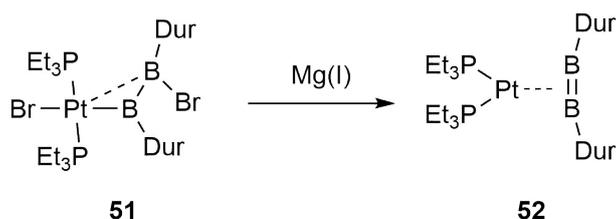
Abbildung 5: Weitere Vertreter der L-B₂-L Verbindungsklasse (**38-39**), sowie die ersten CAAC-stabilisierten Diborene **40** und **41**.

Neben den N-heterocyclischen Carbenen stellen sich auch Phosphane als geeignete σ -Donoren für die Synthese von neutralen Diborensystemen heraus. Der Einsatz von Diboranen(4) mit bereits bestehender Bor–Bor- σ -Bindung ermöglichte den Zugang zu phosphan-stabilisierten Diborenen. Ausgehend von 1,2-Diaryl-1,2-dihalogendiboranen(4) werden zunächst durch Zugabe von Phosphanen die sp^2 - sp^3 Diboranmonoaddukte gebildet, welche in Gegenwart eines weiteren Äquivalents an Phosphan mit Kaliumgraphit zu den jeweiligen Diborenen **42-44** reduziert werden können (Schema 5).^[58-60] Durch den Einsatz von chelatisierenden Phosphanen wie dmpe (Bis(dimethylphosphino)ethan) und dppm (Bis(diphenylphosphino)methan) war es zudem möglich, in Eintopfsynthesen die ersten cyclischen, *cis*-konfigurierten Diborene **45** und **46** darzustellen (Schema 5).^[59] Mit Hilfe von chelatisierenden Benzylphosphanen konnte zudem ein sterisch ungehindertes Diboren **47** synthetisiert werden, dessen Reste coplanar zur B=B-Einheit stehen und infolgedessen ein erweitertes π -System mit einer sterisch schwach abgeschirmten B–B-Doppelbindung besitzen.^[61] Eine Sonderstellung nehmen die phosphan-stabilisierten Diiododiborene **48-50** ein (Schema 5). Diese werden ausgehend von Tetraioddiboran(4) zu den zweifach basenstabilisierten Diboranen(4) umgesetzt und im Anschluss mit Kaliumgraphit zu den entsprechenden Diborenen **48-50** reduziert.^[62] Dabei ist anzumerken, dass analoge Synthesen mit B₂Br₄ und B₂Cl₄ bisher nicht die gewünschten Dihalogendiborene liefern konnten. Ebenso war es bisher nicht möglich, phosphan-stabilisierte Diborene, durch die reduktive Kupplung von phosphan-stabilisierten Monoboranen darzustellen. Bedingt durch die elektronischen und sterischen Eigenschaften der Phosphane, kommt es bei phosphan-stabilisierten Diborenen in den meisten Fällen zur Erniedrigung des Reduktionspotentials, sowie zu einem vergrößerten Abstand zwischen HOMO und LUMO. Im Vergleich zu den NHC-stabilisierten Diborenen, ist dies auf die schwächere σ -Donorfähigkeit der Phosphane zurückzuführen.^[58]



Schema 5: Syntheseroute der phosphan-stabilisierten Diborene **42** bis **50**.

Darüber hinaus konnte *Braunschweig* zeigen, dass es möglich ist, Diborene in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen zu stabilisieren (Schema 6). So gelang es durch Reduktion des Platin-Borylkomplexes **51** das basenfreie, platinstabilisierte Diboren **52** zu synthetisieren.^[63] Dabei kommt es analog zu Alken-Übergangsmetallkomplexen zu einer σ -Hinbindung von der Diboreneinheit zum Metall. Die π -Rückbindung vom Metall erfolgt in diesem Fall jedoch in die SOMOs des Diborenfragments, welche bindenden Charakter aufweisen, im Gegensatz zu den Alkenen, welche die π -Rückbindung vom Metall in antibindende π -Orbitale erfahren. Bedingt durch π -Rückbindung in die bindende Orbitale, kommt es zu einer Erhöhung der Bor-Bor-Bindungsordnung. Dies schlägt sich in einem B-B-Bindungsabstand von 1.510(14) Å für **52** nieder.



Schema 6: Darstellung des Pt⁰-stabilisierten Diborens **52**.

Die Reaktion von einem sterisch anspruchsvollen Arylboran mit einem phosphanstabilisierten Pt(0)-Komplex resultierte in einem Produktgemisch, aus welchem ebenfalls ein Platin-stabilisiertes Diboren **53** isoliert werden konnte.^[64] Im Gegensatz zu **52** wird die Diboreneinheit in diesem Fall durch ein dreikerniges Pt-Fragment stabilisiert, welches sich mit einer Pt–Pt-Bindung senkrecht zur B–B-Bindung ausrichtet und somit eine tetraedrische Einheit aus zwei Platin- und zwei Boratomen bildet. Ebenso war es möglich, Diaminodiborene **54** und **55** in Gegenwart eines Eisencarbonylfragments zu stabilisieren, welche eine zu **52** analoge π -Rückbindung vom Metall erfahren.^[65] Das Stammdiboren, B_2H_2 konnte erstmals 2018 von *Sundar Gopal Ghosh* durch die Koordination an Gruppe 6 Metallen (**56–58**) stabilisiert werden (Abbildung 5).^[66]

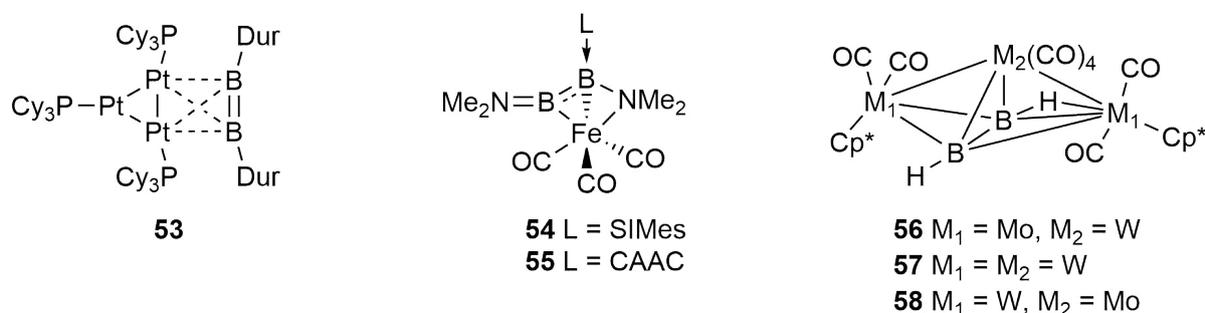
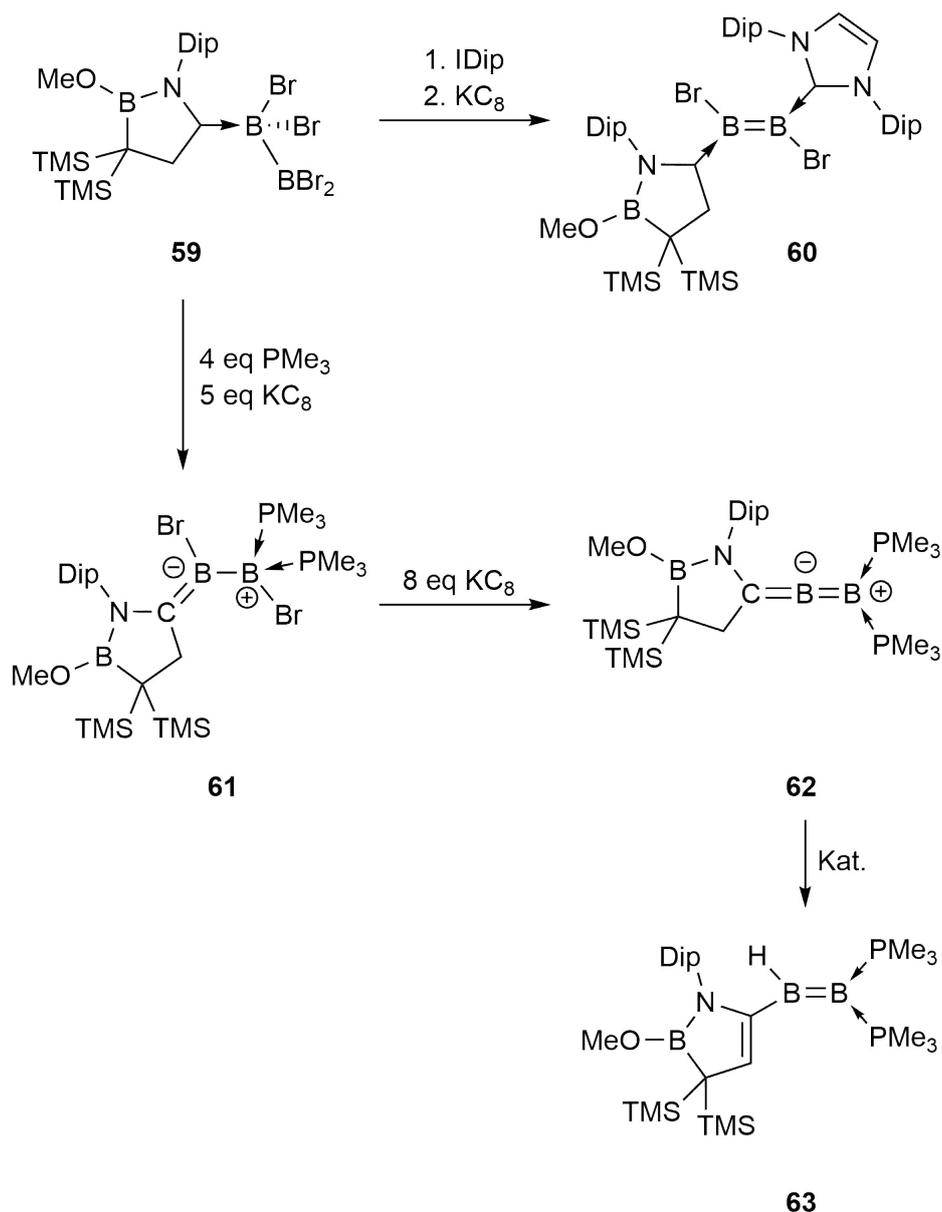


Abbildung 6: Übergangsmetallstabilisierte B_2 -Einheiten mit formaler B-B-Doppelbindung.

Bedingt durch die Substituenten und stabilisierenden Basen kommt es bei den bisher beschriebenen Diborenen in allen Fällen zu einer symmetrischen Anordnung um die B_2 -Einheit. Eine unsymmetrische Substitution würde zu einer Polarisierung der $B=B$ -Bindung und somit zu einer erhöhten Reaktivität der jeweiligen Systeme führen, weshalb besagte Verbindungen von besonderem Interesse sind. Durch eine Boran-induzierte, intramolekulare 1,2-Wasserstoff-Migration eines Azaborols konnten *Kinjo et al.* das CAAC-stabilisierte Monoaddukt **59** von B_2Br_4 zu synthetisieren.^[67]

Das Einführen einer zweiten Lewis-Base (IDip) sowie die anschließende Reduktion ermöglichte die erste Darstellung eines unsymmetrischen Diborens **60** mit einer B–B-Bindungslänge von 1.602(4) Å (Schema 7).

Aufgrund der stark unterschiedlichen, elektronischen Eigenschaften der stabilisierenden Basen kommt es hierbei zu einer Polarisierung der B=B-Doppelbindung. Hierfür sprechen sowohl zwei unterschiedliche Signale im ^{11}B -NMR-Spektrum für die Boratome der B_2 -Einheit ($\delta = 51.7, 27.8$ ppm), als auch die Erweiterung des HOMOs über die B–C(CAAC) Bindung. Symmetrisch substituierte, NHC-stabilisierte Diborene hingegen zeichnen sich durch ein lokalisiertes HOMO über die B–B- π -Bindung aus.^[34, 42]



Schema 7: Darstellung des ersten unsymmetrischen Diborens **60**, des allenischen Diborens **62**, sowie des terminalen Diborens **63**.

Durch die Reduktion von **59** in Gegenwart von PMe_3 konnte *Kinjo* über eine zweistufige Synthese eine gänzlich neue Diborenklasse mit allenischem Substitutionsmuster (**62**) etablieren (Schema 7).^[68] Das terminale, sp^2 -hybridisierte Boratom wird hierbei durch zwei Phosphane stabilisiert, während das zentrale, sp -hybridisierte Boratom sowohl durch den Carbenkohlenstoff, als auch durch das benachbarte Boratom zweifach linear koordiniert ist. Durch diese besondere Anordnung liegen die Boratome in einer Oxidationsstufe von +1 und -1 vor, weshalb sich **62** zu den bisher beschriebenen Diborenen, welche in einer Oxidationsstufe von +1 vorliegen, eindeutig unterscheidet. Mit Hilfe von katalytischen Mengen an Gruppe 14 Dichloriden gelang es außerdem das allenische Diboren **62** durch eine 1,3-Wasserstoff-Migration in das neutrale, terminale Diboren **63** zu überführen (Schema 7).^[69]

Cyclische, unsymmetrische Diborene konnten 2018 von *Braunschweig* durch die Reduktion der benzylphosphansubstituierten Diborane **64** und **65** synthetisiert werden.^[70] Die unsymmetrischen Diborene **66** und **67** werden neben dem benzylichen Phosphan durch ein weiteres Phosphan (PMe_3) oder ein N-heterocyclisches Carben (*ItPr*) stabilisiert (Abbildung 7). Für beide Vertreter konnte durch DFT-Rechnungen eine geringe Polarisierung der B=B-Doppelbindung festgestellt werden.

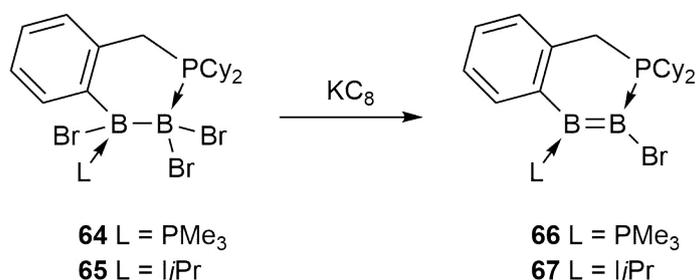


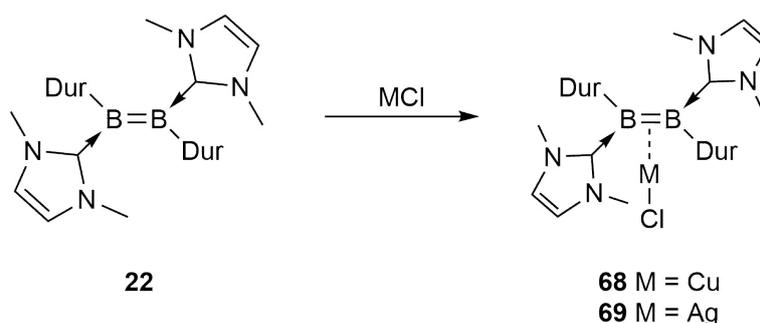
Abbildung 7: Darstellung der cyclischen, unsymmetrischen Diborene **66** und **67**.

2.3 Reaktivität von Diborenen

Wie bereits beschrieben, handelt es sich beim Stammdiboren B_2H_2 um ein besonders reaktives Molekül, welches nur unter spezifischen Bedingungen greifbar gemacht werden konnte. Das Einführen von Lewis-Basen als stabilisierende Liganden lieferte schließlich einen Zugang für Diborene des Typs $L(R)B=B(R)L$, welche unter Inertbedingungen stabil sind. Als Indiz für den Elektronenreichtum und die damit einhergehende Reaktivität der basenstabilisierten Diborene sprechen die stark reduktiven Bedingungen, unter welchen diese niedervalenten Verbindungen dargestellt werden. Das HOMO dieser Moleküle, welches hauptsächlich in der π -Bindung zwischen den beiden Boratomen lokalisiert ist, sowie die relative energetische Lage dieses Orbitals, schreiben der $B=B$ -Bindung einen ausgeprägten nukleophilen Charakter zu. Verglichen mit den basenstabilisierten Diborenen, sind die isoelektronischen Alkene verhältnismäßig reaktionsträge. Dieser Befund ist wiederum auf deren energetisch niedrigere Lage des HOMOs zurückzuführen. Dennoch können für die Reaktivitäten beider Verbindungsklassen einige Parallelen beobachtet werden.

2.3.1 Koordinationschemie von Diborenen

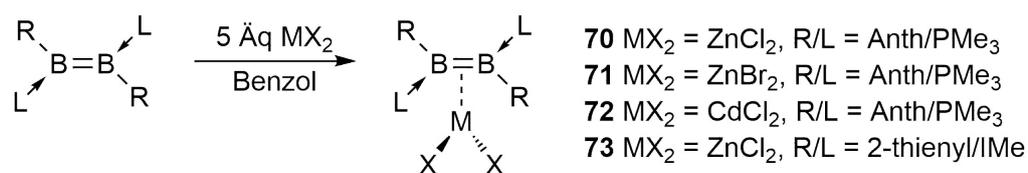
Die Koordination von π -Bindungen ungesättigter C–C-Mehrfachbindungen an Übergangsmetalle hat sich als entscheidender Schlüsselschritt in katalytischen Prozessen bei der Polymerisation und Funktionalisierung von organischen Molekülen etabliert.^[71] Bedingt durch den isoelektronischen Zusammenhang zwischen Olefinen und basenstabilisierten Diborenen besteht großes Interesse an analogen π -Komplexen zwischen Übergangsmetallen und basenstabilisierten Diborenen. Erste Vertreter dieser Verbindungsklasse konnten *Braunschweig et al.* durch die Koordination von Silber(I)- und Kupfer(I)chlorid an das durylsubstituierte Diboren **22** darstellen (Schema 8).^[42, 72] Die side-on Koordination der Münzmetalle an die B–B-Doppelbindung beruht im Wesentlichen auf elektrostatischen Wechselwirkungen, wohingegen herkömmliche Bindungssituationen von π -Olefin-Komplexen am besten über des *Dewar-Chatt-Duncanson*-Model beschrieben werden.^[73-74]



Schema 8: Koordination von Kupfer(I)-chlorid und Silber(I)-chlorid an das Diboren **22**.

Besonders für die Verbindungen **68** und **69** ist die unter UV-Licht auftretende Lumineszenz, welche bei analogen π -Olefin-Komplexen gewöhnlich nicht beobachtet wird. Zudem weist Komplex **69** eine nennenswerte Fluoreszenz-Quantenausbeute von 95% vor.

Weiterführende Beispiele für Übergangsmetall-Diboren-Komplexe konnten durch die Koordination an Zn(II) und Cd(II) erbracht werden (Schema 9).^[75] Für die Bindungsverhältnisse der Zn und Cd (**70-73**) Komplexe kann eine ausgeprägte σ -Donation der B=B- π -Bindung zum Metall beobachtet werden, wodurch sie sich wesentlich von den Münzmetall-Diboren-Komplexen **68** und **69** unterscheiden. Für elektronenärmere C=C- π -Bindungen hingegen sind nur wenige Beispiele für stabile Zn(II)- und keine für Cd(II)-Komplexe bekannt.^[76-78] Eine π -Rückbindung des MX_2 Fragments zur B=B-Bindung kann bedingt durch die annähernd senkrechte Ausrichtung der MX_2 Ebene hin zur MB_2 Ebene vernachlässigt werden.



Schema 9: Koordination von Zink(II)- und Cadmium(II)-halogeniden an verschieden substituierte Diborene.

Mit Hilfe der unsymmetrischen Diborene **62** und **63** gelang es *Kinjo* und Mitarbeiter auf analoge Weise Diboren-Goldkomplexe darzustellen und somit die Reihe der Diboren-Münzmetall-Komplexe zu vervollständigen.^[79] Durch Variation der verwendeten Diborene und der Stöchiometrie der jeweiligen Reaktionen waren verschiedene kationische Gold-Diboren-Komplexe **74-76** zugänglich (Abbildung 8).

Bedingt durch die Polarisierung der B=B-Bindung in **62** und **63** kann in diesen Fällen eine unsymmetrische Koordination vom Metall an die B₂-Einheit beobachtet werden. Ebenso gelang es, die dazugehörigen Homologe Kupfer und Silber als auch GeCl₂ und ZnBr₂ an die unsymmetrischen Diborene zu koordinieren.^[69, 79]

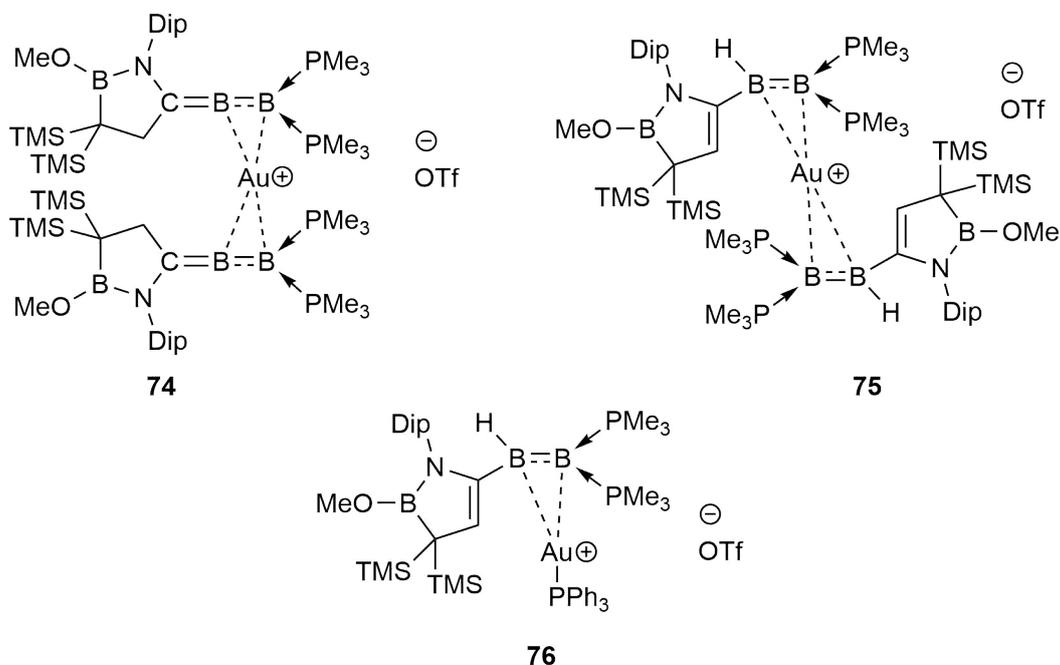


Abbildung 8: Koordination von Goldkationen an die unsymmetrischen Diborene **62** und **63**.

In diesen Fällen sind die Wechselwirkungen zwischen dem Metall und der B=B-Doppelbindung zum größten Teil elektrostatischer Natur, ähnlich wie bei den bereits beschriebenen Komplexen **68** und **69**.

Über die Koordination von d- und p-Block-Elementen hinaus, gelang es der Gruppe um *Kinjo* ebenso erste Beispiele für die Koordination eines s-Block-Elements an B=B-Doppelbindungen zu erbringen.^[80] Durch den Einsatz von MgBr₂ war es möglich, die dimeren Strukturen **77** und **78** zu erhalten (Abbildung 9).

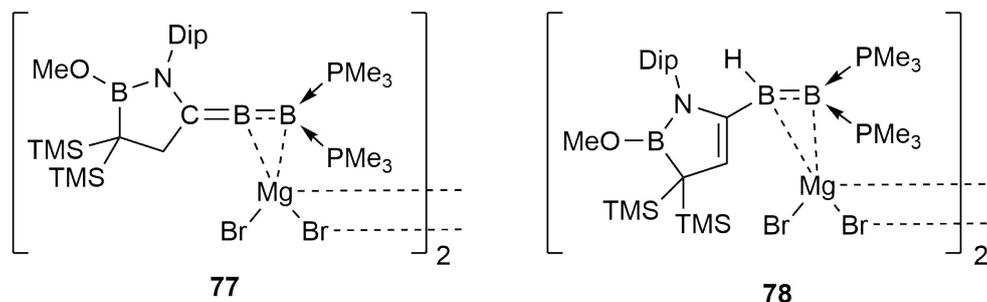
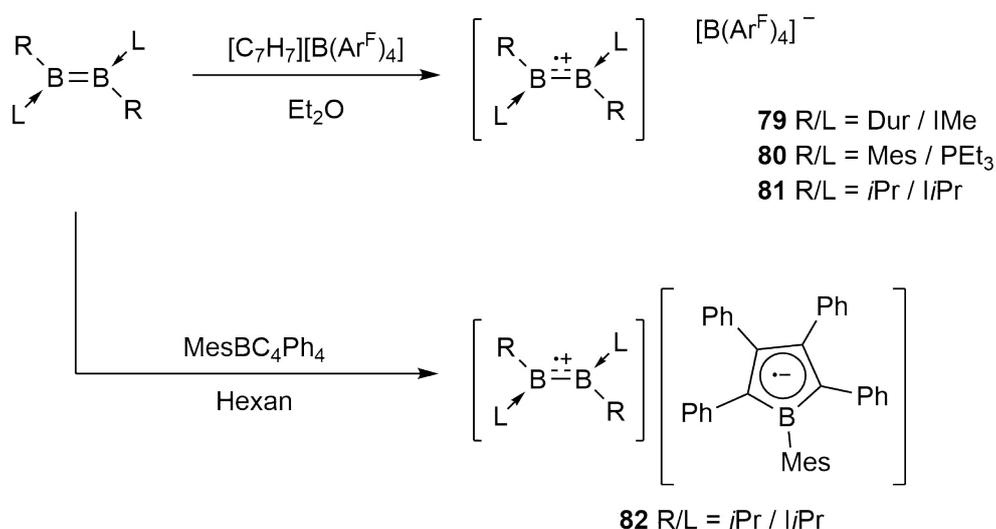


Abbildung 9: Koordination von MgBr₂ an die unsymmetrischen Diborene **62** und **63**.

Für die Komplexe **77** und **78** ist eine unsymmetrische Koordination des Magnesiums an die Diboreneinheit, wie auch für die Goldkomplexe **74-76** zu beobachten. Die Bindung zwischen der B₂-Einheit und dem Metallzentrum beruht, ähnlich wie bei den Zink-Diboren Komplexen, auf der ausgeprägten Donorfähigkeit des B–B- π -Orbitals. Erwartungsgemäß kommt es bei den Magnesiumkomplexen **77** und **78** zu keiner π -Rückbindung vom Metall zur B₂-Einheit. Der kovalente Anteil der B₂-M-Bindung ist dabei etwas stärker ausgeprägt als für die Münzmetall-Diboren Komplexe, welche ausschließlich auf elektrostatischen Wechselwirkungen beruhen, jedoch geringer als für die Zink-Diboren Komplexe.

2.3.2 Redoxchemie von Diborenen

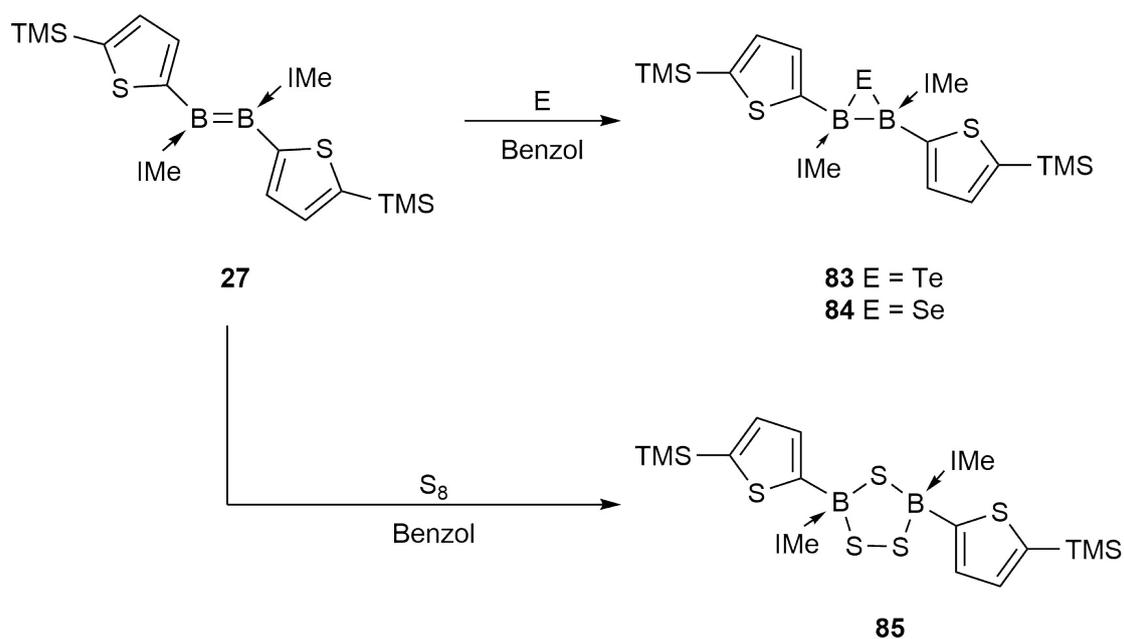
Die relative Lage der Grenzorbitale lässt sich durch die Variation des Substitutionsmusters entscheidend beeinflussen und damit einhergehend auch die Reaktivität von Diborenen. So führen elektronenziehende Substituten wie Aryl- oder Heteroarylreste zu einer Stabilisierung, elektronenschiebende Alkylresten hingegen zu einer Destabilisierung des HOMOs. Die σ -Donor und π -Akzeptor Eigenschaften der stabilisierenden Lewis-Basen tragen ebenso eine entscheidende Rolle zur relativen Lage des HOMOs bei. Unabhängig von der Substitution, handelt es sich jedoch bei allen Diborenen um elektronenreiche Verbindungen, welche bereitwillig Elektronen abgeben und somit als Reduktionsmittel fungieren können. Dieser Befund konnte durch Einelektronenoxidationen von unterschiedlichen Diborensystemen unter Zuhilfenahme des milden Oxidationsmittels [C₇H₇][B(Ar^F)₄] belegt werden (Schema 10).^[47, 58]



Schema 10: Einelektronenoxidation der Diborene **22** und **43** zu den entsprechenden Radikalkationen.

Mittels Einelektronenoxidation der Diborene **22** und **43** können die Bor-zentrierten Radikalkationen **79** und **80** mit einer B–B-Bindungsordnung von 1.5 isoliert werden. Die Erniedrigung der Bindungsordnung führt wie erwartet zu einer Erweiterung des B–B-Bindungsabstands auf 1.636(4) Å (**79**) und 1.631(6) Å (**80**) gegenüber den Ausgangsverbindungen (1.590(5) Å (**22**), 1.579(3) Å (**43**)). Durch das bisher elektronenreichste Diboren **28** war es zudem möglich, das Borol MesBC₄Ph₄ zu reduzieren und damit das erste Bor-zentrierte Radikalanion-Radikalkation Paar **82** darzustellen.^[47]

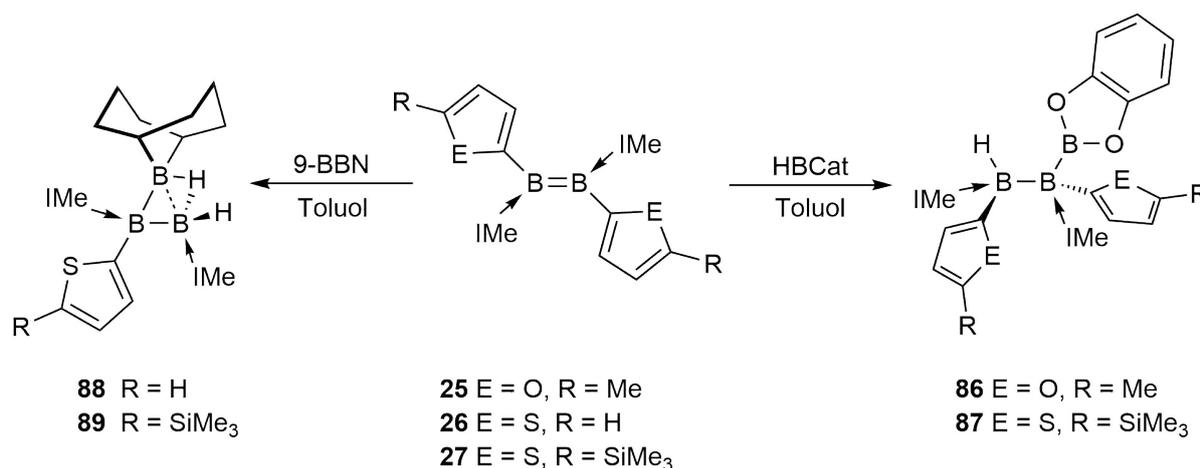
Eine weitere Oxidation zu entsprechenden Dikationen konnte bisher nicht bewerkstelligt werden. Jedoch gelang es durch die Reaktion des Diborens **27** mit den elementaren Chalkogenen Selen und Tellur Zweielektronenoxidationen zu gespannten, dreigliedrigen Bor-Chalkogen-Heterocyclen (**83-84**) zu realisieren.^[81] Durch den Einsatz von elementarem Schwefel, welcher verglichen zu seinen höheren Homolegen ein stärkeres Oxidationspotential sowie einen kleineren Atomradius besitzt, konnte das Diboren **27** in einer Vierelektronenoxidation zu einem fünfgliedrigen B₂S₃-Heterocyclus (**85**) umgesetzt werden (Schema 11).^[82]



Schema 11: Zwei- und vierelektronenoxidation des Diborens **27** durch elementare Chalkogene.

2.3.3 Hydroborierung von Diborenen

Für den Aufbau elektronenpräziser Bor–Bor-Bindungen bedarf es in der Regel stark reduzierende Bedingungen oder die Anwesenheit eines Übergangsmetalls. Durch die Hydroborierung der NHC-stabilisierten Diborene **25** und **27** konnte so ein neuer, milder Syntheseweg für die Knüpfung von elektronenpräzisen Bor–Bor-Bindungen erschlossen werden (Schema 12).^[44] Über die Hydroborierung der isoelektronischen Alkene wurde erstmals von *Brown* in den 1950er Jahren berichtet.^[83] Mit Hilfe dieser Funktionalisierung von ungesättigten C=C-Doppelbindungen konnte ein Zugang für weitere Derivatisierungen von organischen Verbindungen geschaffen werden. Darauf aufbauend konnte die Hydroborierung ebenso auf heteroatomare Kohlenstoff-Element-Doppelbindungen als auch auf Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindungen übertragen werden.^[84-85]

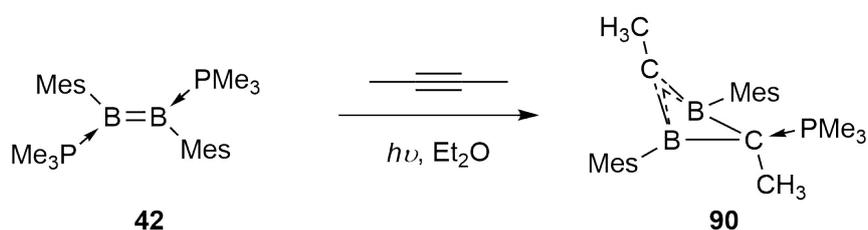


Schema 12: Hydroborierung der Diborene **25-27** durch 9-BBN und Catecholboran.

Setzt man die Diborene **25** und **27** mit Catecholboran um, so kommt es zu einer 1,2-Addition der B–H-Bindung entlang der Bor–Bor-Doppelbindung unter Ausbildung der Triborane **86** und **87**. Wie auch bei klassischen Hydroborierungsreaktionen von Olefinen kommt es dabei zu einer *syn*-Addition an die B=B-Doppelbindung. Wird hingegen das sterisch anspruchsvollere Hydroborierungsreagenz 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) verwendet, kommt es unter Spaltung der B–C-Bindung zur Ausbildung der zweifach basenstabilisierten B₃H₂ Cluster **88** und **89**.^[86] Die Tendenz zur Bildung dieser nicht-klassischen Triborane ist dabei auf das elektronenärmere Borzentrum, als auch die erhöhte Sterik von 9-BBN im Vergleich zum Catecholboran zurückzuführen.

2.3.4 Cycloadditionsreaktionen von Diborenen

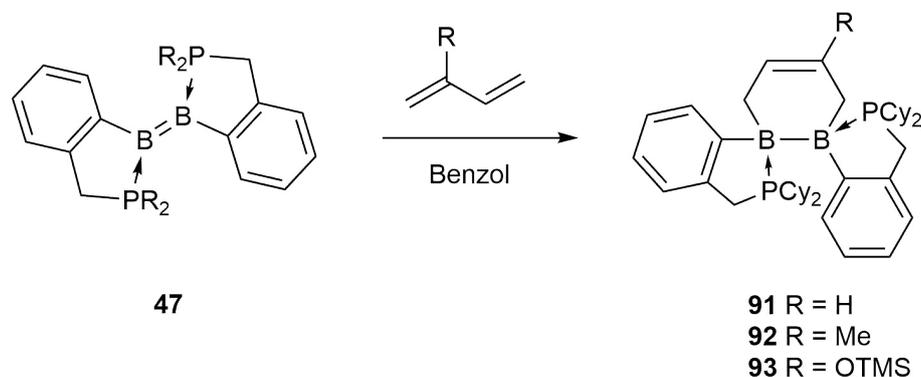
Cycloadditionsreaktionen von ungesättigten Kohlenstoff–Kohlenstoff-Mehrfachbindungen sind eine simple und weit verbreitete Methode zum Aufbau cyclischer Kohlenstoffgerüste. Während ein Großteil der C–C-Doppel- und Dreifachbindungen nur unter thermischen oder katalytischen Bedingungen Cycloadditionsreaktionen eingehen, sind analoge p-Block-Element-Verbindungen in der Lage, Cycloadditionsreaktionen mit ungesättigten C–C-Mehrfachbindungen auch unter milden Bedingungen einzugehen.^[87-94] Durch Bestrahlung des phosphanstabilisierten Diborens **42** in Gegenwart von 2-Butin konnte so das 1,3-Diboret **90** unter Abspaltung eines PMe_3 -Liganden dargestellt werden (Schema 13).^[95] Hierbei kommt es vermutlich zunächst in einer [2+2] Cycloaddition zwischen dem Diboren **42** und dem Alkin zum kinetisch kontrollierten Produkt, dem 1,2-Diboret, welches sofort zum thermodynamisch stabileren 1,3-Diboret **90** umlagert. Das 1,3-Diboret **90** kann dabei als 2π -Homoaromat beschrieben werden. Die Ähnlichkeit der Grenzorbitale zum verwandten C_4H_5^+ -Kation konnte mittels DFT-Rechnungen bestätigt werden.



Schema 13: Cycloaddition von 2-Butin an das Diboren **42**.

Der wohl bekannteste Vertreter der Cycloadditionen ist die [4+2]-Cycloaddition, welche vor beinahe 100 Jahren etabliert wurde.^[96] In den meisten Fällen kommt es dabei zu einer Reaktion zwischen einem elektronenreichen Dien mit einem elektronenarmen Dienophil unter Ausbildung eines sechsgliedrigen ungesättigten Cyclus. Während es eine Vielzahl an Kohlenstoff-Substraten gibt, die bereitwillig eine [4+2]-Addition eingehen, sind für anorganische E–E-Mehrfachbindungen wesentlich weniger Systeme bekannt, die dazu befähigt sind.^[97-100] Die ersten [4+2]-Cycloadditionen mit einer B–B-Doppelbindung als Dienophil konnten 2018 durch *Braunschweig et al.* realisiert werden (Schema 14).^[61]

Durch die Reaktion des phosphan-stabilisierten-Diborens **47** mit 1,3-Butadienen konnten die Diboracyclohexen Derivate **91-93** synthetisiert werden. Bedingt durch den elektronenreichen Charakter der Diborene, kann bei dieser Reaktion von einem inversen Elektronenbedarf der Diels-Alder Reaktion ausgegangen werden.



Schema 14: Inverse Diels-Alder Reaktion des Diborens **47** mit 1,3-Butadienen.

2.3.5 Aktivierung kleiner Moleküle und E–E- σ -Bindungen

Eine weitere Reaktivität, die in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen hat, ist die Aktivierung kleiner Moleküle durch Hauptgruppenelemente. Während Bor(0) Verbindungen des Typs L-B₂-L und Übergangsmetallstabilisierte Borylene bereits Reaktionen mit Kohlenstoffmonoxid eingehen konnten, gelang es *Braunschweig* erstmals 2017 durch das Dihydrodiboren **40** Kohlenstoffmonoxid zu aktivieren (Abbildung 10).^[54-55, 101-102]

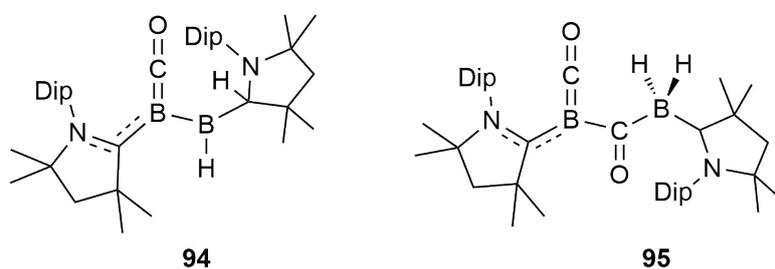
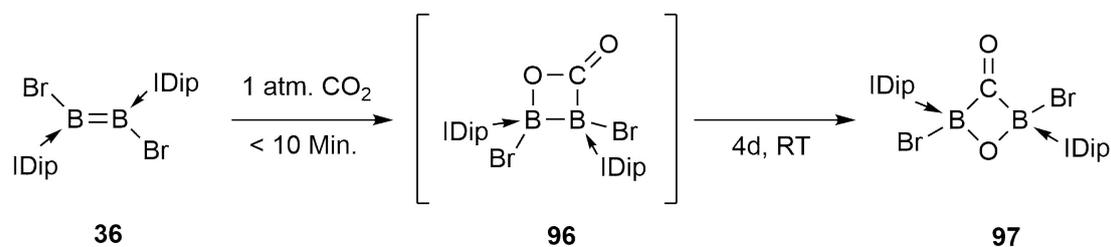


Abbildung 10: Reaktionsprodukte der Umsetzung des Dihydrodiborens **40** mit Kohlenstoffmonoxid.

Wird das CAAC-stabilisierte-Dihydrodiboren **40** unter einer CO-Atmosphäre gerührt und anschließend kristallisiert, kann das Produkt **94** isoliert werden.

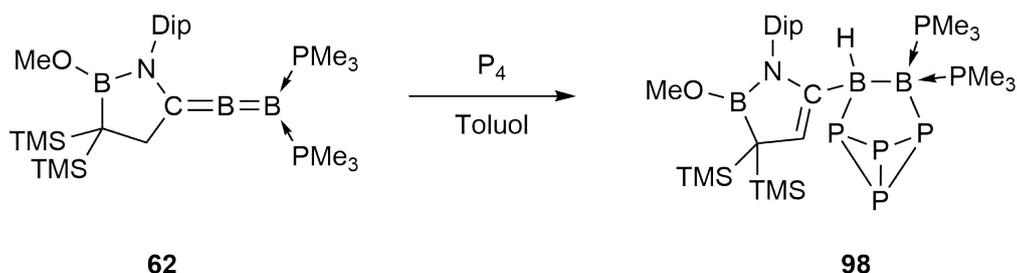
Findet die Aufarbeitung der Reaktion hingegen unter einer Argonatmosphäre statt, so kommt es zur Ausbildung des Produkts **95**. Interessanterweise lassen sich die Produkte **94** und **95** durch das Zuführen, respektive der Abwesenheit von CO, ineinander überführen.

Neben Kohlenstoffmonoxid konnte auch Kohlenstoffdioxid durch das Diboren **36** gebunden und vollständig gespalten werden (Schema 15).^[103] Zunächst kommt es dabei zu einer [2+2]-Cycloaddition zwischen dem Diboren **36** und CO₂ unter Ausbildung eines viergliedrigen B–B–C–O-Rings (**96**). Bedingt durch die thermische Labilität geht **96** jedoch unter verlängerten Reaktionszeiten eine Umlagerung zu **97** ein. Hierbei kommt es sowohl zu einem vollständigen Bindungsbruch der C–O-Bindung als auch zu einer Neuausbildung einer B–O-Bindung.



Schema 15: Umsetzung des Diborens **36** mit Kohlenstoffdioxid.

Die Aktivierung von E–E- σ -Bindungen beschränkt sich für Bor–Bor-Doppelbindungssysteme jedoch nicht nur auf Chalcogen-Chalcogen-Bindungen (Schema 11), sondern konnte ebenso auf weitere homoatomare E–E-Bindungen übertragen werden. Bei der Reaktion des allenischen Diborens **62** mit weißem Phosphor kommt es zur Spaltung einer Phosphor–Phosphor-Bindung, sowie zur Ausbildung zweier neuer Bor–Phosphor-Bindungen, woraus **98** als Reaktionsprodukt mit einer cyclischen B₂P₄-Einheit resultiert (Schema 16).^[68]

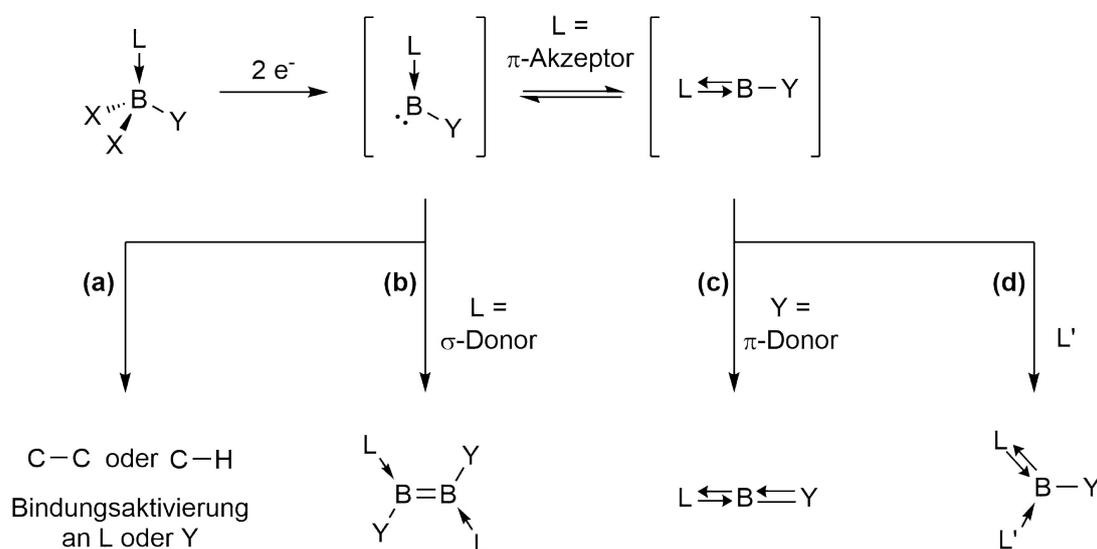


Schema 16: Aktivierung von weißem Phosphor durch das allenische Diboren **62**.

Darüber hinaus gelang es durch symmetrische (**47**), unsymmetrische (**66**) und das allenische Diborensystem (**62**) die Bor–Bor-Einfachbindung von B_2Cat_2 zu aktivieren und somit eine neue Methode zum Aufbau linearer und verzweigter Tetraborane zu etablieren.^[68, 104]

3 Diskussion und Ergebnisse

Mit den grundlegenden Arbeiten von *Robinson*^[34] und *Bertrand*^[105] zur Synthese von metallfreien, niedervalenten Bor(I)-Verbindungen hat sich in den vergangenen Jahren daraus ein intensiv untersuchtes Forschungsfeld ergeben. Dabei stellte sich zur Darstellung von Borverbindungen in der Oxidationsstufe +1 die Reduktion von basenstabilisierten Dihalogenboranen des Typs LBX_2Y als geläufigste Methode heraus. Die Beschaffenheit von L und Y sind dabei in Form einer Lewis-Base (L) sowie eines anionischen Substituenten (Y) maßgeblich für den jeweiligen Reaktionsverlauf ausschlaggebend (Schema 17). So führen sterisch anspruchsvolle Substituenten bei der Reduktion zu intramolekularen C–C- oder C–H-Bindungsaktivierungen (Schema 17a). Werden kleinere Reste gewählt und die stabilisierende Base L ist ein reiner σ -Donor, kommt es zur Dimerisierung des intermediären $[\text{LBY}]$ -Borylens unter der Ausbildung von zweifach basenstabilisierten Diborenen (Schema 17b).



Schema 17: Übersicht möglicher Reaktionspfade durch die Zweielektronenreduktion von LBX_2Y in Abhängigkeit der Substituenten. L, L' = Lewis-Base, X = Halogen oder Triflat, Y = anionischer Substituent.

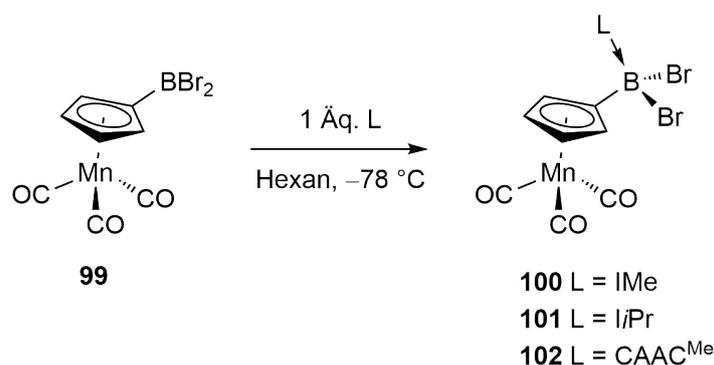
Ist die stabilisierende Lewis-Base zugleich ein guter π -Akzeptor kann das [LBY]-Borylen entweder mit einem π -Donor als Y zum zweifach koordinierten Borylen (Schema 17c) oder in Anwesenheit einer zweiten Lewis-Base in ein zweifach basenstabilisiertes Borylen überführt werden (Schema 17d).

Neben den bereits erwähnten Aryl-, Heteroaryl-, Alkyl-, Boryl- und Vinylresten stellen ebenso Sandwich- und Halbsandwich-Reste eine aussichtsreiche Substituentenklasse für weitere basenstabilisierte Diborene dar. Aufbauend auf Reaktionspfad **(b)** in Schema 17 sollten dementsprechend weitere Diborensysteme des Typs $L_2B_2Y_2$ dargestellt werden.

3.1 Darstellung von cymantrenylsubstituierten Diborenen sowie eines Borylen-abgeleiteten Boratafulvens

3.1.1 Darstellung von cymantrenylsubstituierten Dibromboran-Addukten

Für die Adduktbildung der entsprechenden Vorstufen wurde Cymantrenyl(dibrom)boran **99** in einer Hexanlösung bei -78 °C mit einer äquimolaren Menge an NHC (IMe, *i*Pr) oder CAAC^{Me} umgesetzt (Schema 18).^[106] Die NHC-stabilisierten Addukte **100** und **101**, sowie das CAAC^{Me} -stabilisierte Addukt **102** fallen dabei aus der Reaktionslösung als farblose Feststoffe aus und können durch Filtration in guten Ausbeuten isoliert werden (**100**: 77%, **101**: 95%, **102**: 84%).



Schema 18: Synthese der carbenstabilisierten Addukte **100**, **101** und **102**.

Durch die Quaternisierung der Boratome kann im ^{11}B -NMR-Spektrum der Addukte eine Verschiebung der Resonanzen zu höherem Feld gegenüber dem Boran **99** ($\delta = 48.7\text{ ppm}$) beobachtet werden. Mit chemischen Verschiebungen von $\delta = -8.1\text{ ppm}$ (**100**), $\delta = -7.7\text{ ppm}$ (**101**) und $\delta = -6.0\text{ ppm}$ (**102**) liegen die Addukte im erwarteten Bereich von vierfach koordinierten Boratomen. Durch langsames Abdampfen von Toluollösungen von **101** und **102** bei Raumtemperatur konnten Einkristalle erhalten werden und somit die Konstitution mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eindeutig belegt werden (Abbildung 11). Die Boratome von **101** und **102** sind im Festkörper verzerrt tetraedrisch koordiniert und lassen sich im Hinblick auf die Bindungsparameter mit bekannten NHC- und CAAC-stabilisierten Boranaddukten vergleichen.^[42, 44, 47, 107]

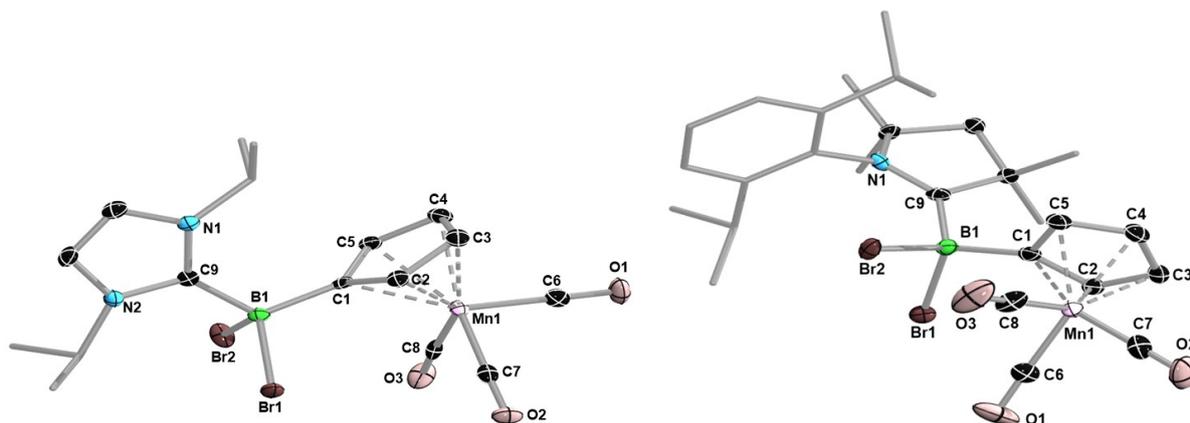


Abbildung 11: Molekülstruktur von **101** (links) und **102** (rechts) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: **101** B1–C1 1.597(5), B1–C9 1.627(5), B1–Br1 2.065(4), B1–Br2 2.060(4); **102** B1–C1 1.595(2), B1–C9 1.648(2), B1–Br1 2.071(2), B1–Br2 2.030(2).

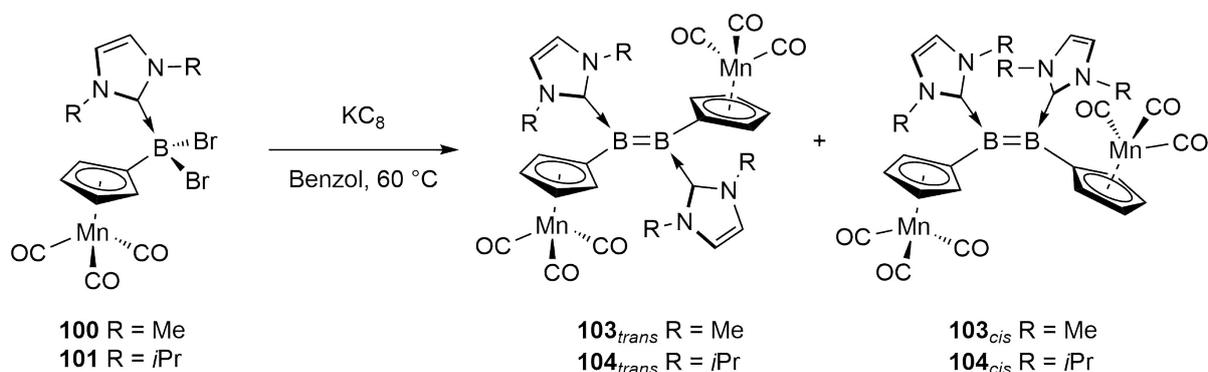
Die Carbonylschwingungen der Addukte **100**, **101** und **102** wurden durch Festkörper IR-Spektroskopie untersucht und liegen mit Wellenzahlen zwischen 2013 cm^{-1} und 1906 cm^{-1} im Bereich der Cymantrenstammverbindung **99** (Tabelle 2). Daher ist davon auszugehen, dass die Adduktbildung keinen Einfluss auf das Metallzentrum und somit die CO-Schwingung hat.

Tabelle 2: Festkörper-IR-Schwingungen der CO-Schwingungen der Verbindungen **100**, **101** und **102**.

| | 100 | 101 | 102 | 99 ^[108] |
|--|------------|------------|------------------|----------------------------|
| $\nu(\text{CO})\text{ [cm}^{-1}\text{]}$ | 2007, 1925 | 2010, 1906 | 2013, 1932, 1913 | 2017 |

3.1.2 Synthese cymantrenylsubstituierter Diborene

Die Reduktion der NHC-stabilisierten Addukte **100** und **101** mit Kaliumgraphit liefert erwartungsgemäß die entsprechenden Diborene **103** und **104** (Schema 19). Während die Reduktion des IMe-stabilisierten Addukts **100** bei Raumtemperatur in Benzol erst nach mehreren Tagen vollständig abläuft, kann die Reaktionszeit durch Erwärmen der Reaktionslösung auf 60 °C auf 18 h verkürzt werden. Unter den gleichen Bedingungen ist die Reduktion des *i*Pr-stabilisierten Addukts **101** bereits nach sechs Stunden vollständig. Die unterschiedliche Reaktionsdauer der Reduktionen lässt sich durch die verbesserte Löslichkeit von **101** in Benzol gegenüber **100** begründen. Nach Aufarbeitung können die Diborene **103** und **104** in moderaten Ausbeuten von 38% bzw. 51% als violette Feststoffe isoliert werden.



Schema 19: Reduktion der NHC-stabilisierten Addukte **100** und **101** zu den Diborenen **103**_{cis/trans} und **104**_{cis/trans}.

Die NMR-Resonanzen der Diborene **103** und **104** liegen mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 18.5$ ppm (**103**) und $\delta = 19.2$ ppm (**104**) im erwarteten Bereich für NHC-stabilisierte Diborene und stehen in guter Übereinstimmung zu analogen Systemen.^[109] In den Rohspektren der Reduktionen können im ¹H-NMR-Spektrum für beide Diborensysteme **103** und **104** jeweils zwei separate Sätze an Signalen beobachtet werden, was ähnlich wie beim Diboren **24** ((*i*Pr)₂B₂Ar^F₂, Ar^F = 3,5-(CF₃)₂C₆H₃)^[43] auf ein *cis/trans* Gemisch hindeutet. Das IMe-stabilisierte Diboren **103** wird bei der Reduktion in einem *cis/trans* Verhältnis von 1:1 gebildet, wohingegen das *i*Pr-stabilisierte Diboren **104** in einer Mischung von 1:2 entsteht. Durch DFT-Rechnungen auf dem PBE-D3 (BJ) / def2-SVP, def2-TZVP(Mn) Niveau konnte gezeigt werden, dass *trans*-**104** um 5.0 kcal/mol stabiler ist als das *cis*-**104** Isomer.

Für *trans*-**103** fällt der Energieunterschied mit 3.3 kcal/mol zum *cis*-**103** Isomer noch geringer aus. In beiden Fällen sind die Isomere energetisch zugänglich und die berechneten Ergebnisse stimmen mit den experimentell beobachteten Befunden überein.

Durch Abdampfen einer gesättigten Benzollösung von **103** bei Raumtemperatur konnten Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden und somit die Struktur im Festkörper aufgeklärt werden (Abbildung 12).

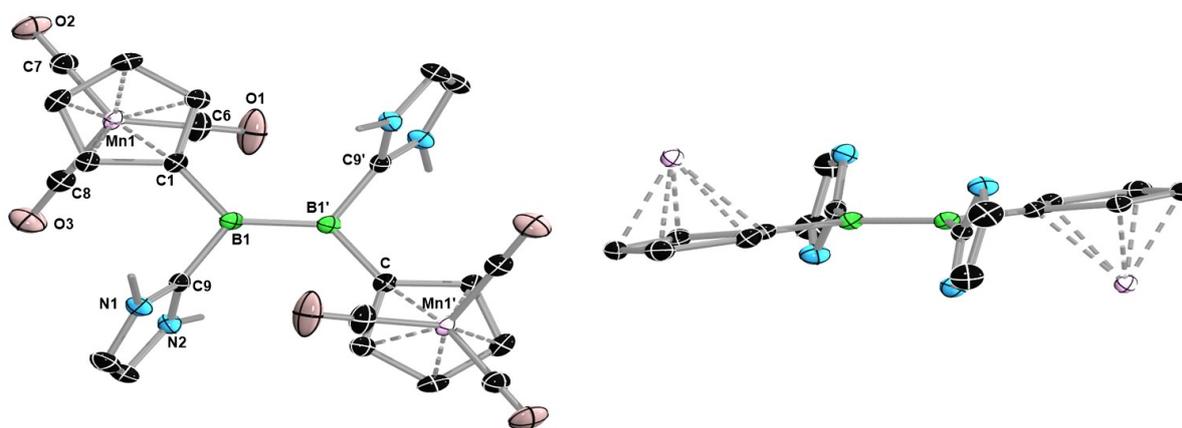


Abbildung 12: Links: Molekülstruktur von **103**_{trans} im Festkörper. Rechts: Vereinfachte Seitenansicht von **103**_{trans}. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieäquivalente Positionen sind mit ' gekennzeichnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und ausgewählte Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B1' 1.588(3), B1–C1 1.570(2), B1–C9 1.591(2), Mn–Cp-Ebene 1.784, Mn–C_{CO} 1.7845(16)–1.7909(17), C–O 1.152(2)–1.157(2); C1–B1–C9 112.6(1), $\Sigma\angle$ B1 360.0(2), Torsion (C1–B1–B1'–C9) 0.8(2), (C2–C1–B1–B1') 6.4(3), (N2–C9–B1–B1') –74.8(2).

Obwohl in der Lösung des Rohprodukts das *trans*-**103** wie auch das *cis*-**103** Isomer vorliegt, konnte in diesem Fall lediglich das *trans*-Isomer als einkristalliner Feststoff erhalten werden. Mit einem B1–B1'-Bindungsabstand von 1.588(3) Å liegt die Bor–Bor-Doppelbindung im erwarteten Bereich. Die B1–C9-Bindung ist mit 1.591(2) Å im typischen Bereich für eine dative Bindung zwischen Kohlenstoff und Bor. Die NHCs sind um 74.8(2)° aus der B=B-Ebene gedreht, wohingegen die Cyclopentadienylreste nahezu coplanar vorliegen (Abbildung 12, rechts).

Ebenso gelang es, durch Lagerung einer gesättigten Benzollösung von **104** bei Raumtemperatur geeignete Einkristalle zur röntgenstrukturanalytischen Untersuchung im Festkörper zu erhalten (Abbildung 13).

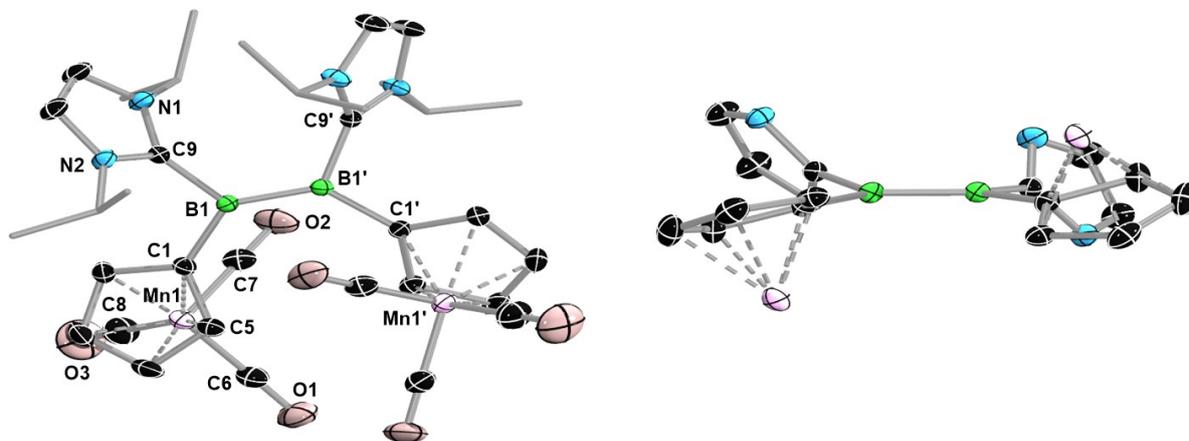


Abbildung 13: Links: Molekülstruktur von **104_{cis}** im Festkörper. Rechts: Vereinfachte Seitenansicht von **104_{cis}**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieäquivalente Positionen sind mit ' gekennzeichnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und ausgewählte Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B1' 1.591(6), B1–C1 1.583(4), B1–C9 1.596(4), Mn–Cp-Ebene 1.777, Mn–C_{CO} 1.777(3) – 1.788(4), C–O 1.151(4) – 1.156(4); C1–B1–C9 108.7(2), $\Sigma \angle$ B1 359.8(2), Torsion (C1–B1–B1'–C1') – 3.3(6), (C9–B1–B1'–C9') – 14.5(4), (C5–C1–B1–B1') 26.2(6), (N1–C9–B1–B1') 63.7(5).

Im Fall von **104** gelang es, das *cis*-Isomer zu kristallisieren und dadurch ein acyclisches Diboren in *cis*-Konfiguration erstmals strukturell nachzuweisen. Die Bor–Bor-Doppelbindung liegt mit 1.591(6) Å im typischen Bereich für NHC-stabilisierte Diborene und ist nahezu identisch zum IMe-stabilisierten Derivat **103_{trans}**. Selbiges trifft für die dative Bindung (1.596(4) Å) zwischen C9 und B1 zu. Während sich durch die *cis*- bzw. *trans*-Anordnung die Bindungslängen in **103** und **104** kaum ändern, kommt es in der *cis*-Konfiguration von **104** zu einer nennenswerten Verdrehung der Cyclopentadienylreste um 26.2(6)° aus der B=B-Ebene. Diese Verdrehung aus der Planarität ist vermutlich dem erhöhten sterischen Anspruch der beiden *i*Pr-Liganden in *cis*-Konfiguration zuzuschreiben.

Übereinstimmend mit der violetten Farbe im Festkörper und in Lösung weisen die Diborene **103** und **104** im UV/Vis-Absorptionsspektrum in Benzol ein globales Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\max} = 581$ nm auf. Zusätzlich lässt sich jeweils ein kurzwelliges, lokales Absorptionsmaximum bei $\lambda = 337$ nm (**103**) und $\lambda = 366$ nm (**104**) beobachten (Abbildung 14). Die Festkörper-IR-Spektren zeigen ausgeprägte Banden im Bereich zwischen $\tilde{\nu} = 1880$ cm^{-1} und 2000 cm^{-1} auf, welche den CO-Schwingungen zugeordnet werden können.

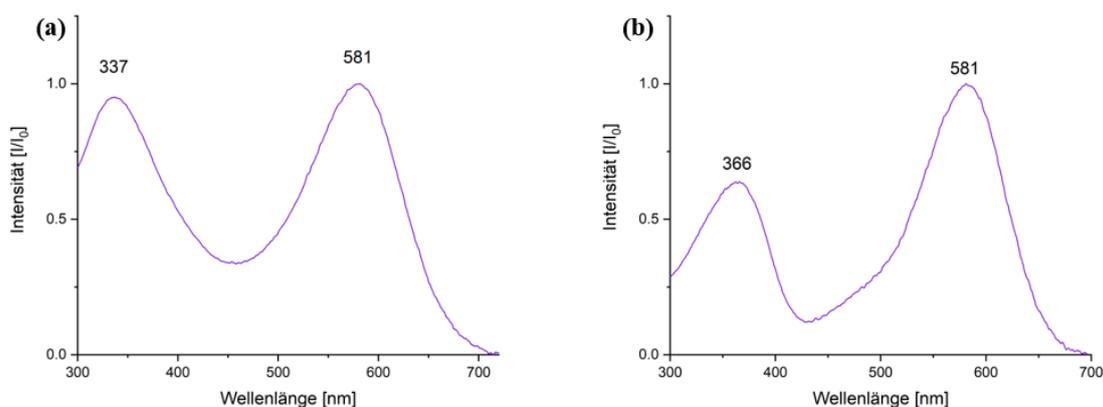


Abbildung 14: UV/Vis-Absorptionsspektren der Diborene **103** (a) und **104** (b) aufgenommen in Benzol.

Ähnlich zu analogen Diborensystemen handelt es sich bei **103** und **104** um sehr elektronenreiche Systeme, welche leicht zu oxidieren sind. Dies spiegelt sich durch reversible Oxidationswellen mit stark negativen Halbstufenpotentialen $E_{1/2} = -1.39$ V (vs. Fc/Fc^+) (**103**) und -1.28 V (vs. Fc/Fc^+) (**104**) für die Einelektronenoxidation der Bor–Bor-Doppelbindung wider, welche durch cyclovoltammetrische Messungen in THF ermittelt wurden (Abbildung 15).

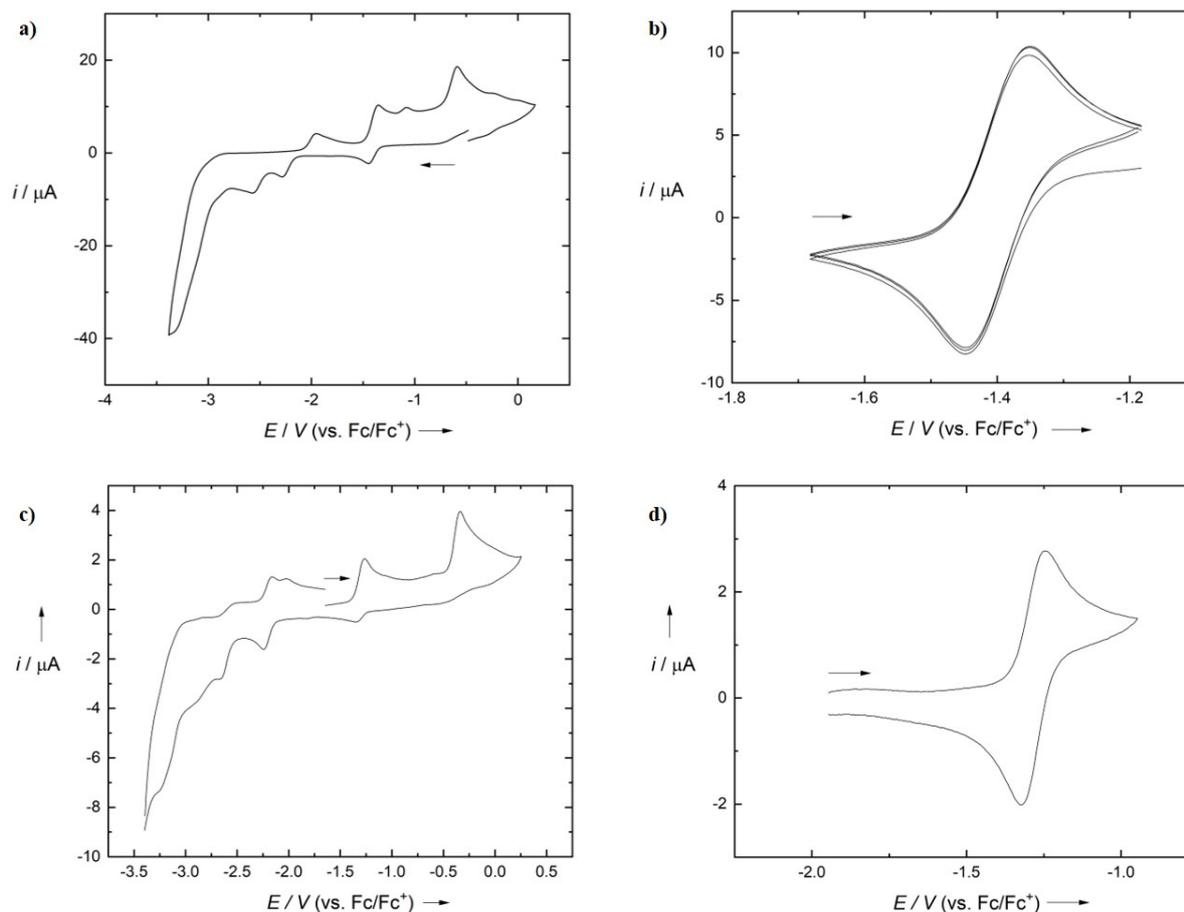
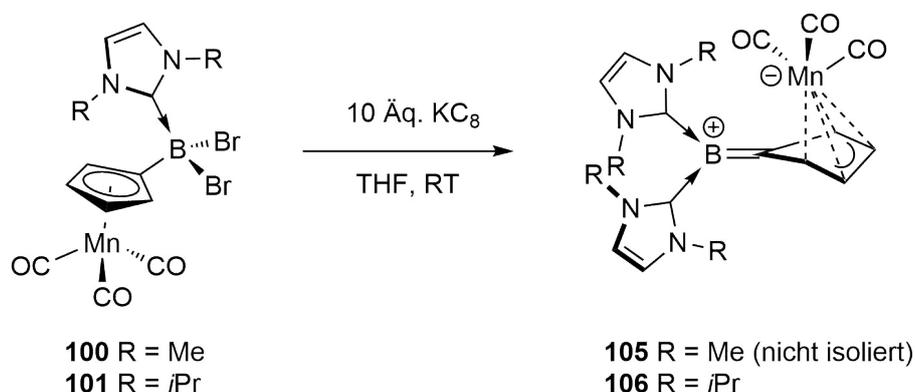


Abbildung 15: Cyclovoltammogramme der Diborene **103** (a) und **104** (c) in THF (0.1 M [*n*Bu][PF₆]) mit einer Scanrate von 250 mV/s, referenziert auf das Redoxpaar Fc/Fc⁺; (b) und (d) vergrößerte Ausschnitte der Einelektronenoxidationen von **103** ($E_{1/2} = -1.39$ V) und **104** ($E_{1/2} = -1.28$ V).

3.1.3 Synthese eines Borylen-abgeleiteten Boratafulvens

Bei der Reduktion des Addukts **101** kann im Rohspektrum der Reaktionslösung neben dem erwarteten Diboren **104** ($\delta = 19.2$ ppm) ein weiteres Nebenprodukt im ¹¹B-NMR-Spektrum mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = -12.6$ ppm detektiert werden. Durch die Änderung des Lösungsmittels von unpolarem Benzol hin zu polarem THF und unter Verwendung von zehn Äquivalenten Kaliumgraphit, kann die reduktive Kupplung zum Diboren **104** vollständig unterdrückt werden und es kommt ausschließlich zur Bildung von **106** (Schema 20). Während bei der Reduktion zu den Diborenen **103** und **104** die Reaktionslösungen eine violette Farbe annehmen, kommt es unter diesen Reaktionsbedingungen zu einer tiefblauen Färbung des Reaktionsgemisches. Nach der Aufarbeitung der Reaktion kann **106** in einer moderaten Ausbeute von 22% als dunkelblauer Feststoff isoliert werden.

Für das IMe-stabilisierte Addukt **100** konnte das analoge Reduktionsprodukt **105** ($^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = -13.1$ ppm) bedingt durch die Kurzlebigkeit in Lösung nicht isoliert werden. Folglich liefern die Methylreste des IMe NHCs nicht genügend Abschirmung um **105** ausreichend zu stabilisieren.



Schema 20: Reduktion von **101** zum zweifach NHC-stabilisierten Borylenanalog **106**.

Die genaue Konstitution von **106** konnte anhand von NMR-spektroskopischen Daten und röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen aufgeklärt werden. Die Betrachtung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums liefert ein Verhältnis von 2:1 zwischen den NHC- und den Cp-Protonen, welches einen Anhaltspunkt für ein zweifach NHC-stabilisiertes Borylen darstellt. Die endgültige Aufklärung von **106** konnte durch Untersuchung von erhaltenen Einkristallen erbracht werden (Abbildung 17) und deutet zunächst auf ein zweifach *iPr*-stabilisiertes Borylen hin. Diese konnten durch langsames Abdampfen aus einer Benzollösung erhalten werden. **106** stellt dabei den ersten neutralen Vertreter der $(\text{NHC})_2\text{BR}$ Verbindungsklasse dar, welche bisher nur durch DFT-Rechnungen an der Modellverbindung $(\text{IMe})_2\text{BH}$ untersucht wurde.^[110] Strukturelle Ähnlichkeiten zu **106** können auch den kationischen bis(NHC)-stabilisierten Borylenen **107** und dem Ni(II)-bis(NHC)-Hydroborylen **108** von *Driess* zugeschrieben werden (Abbildung 16).^[111-112]

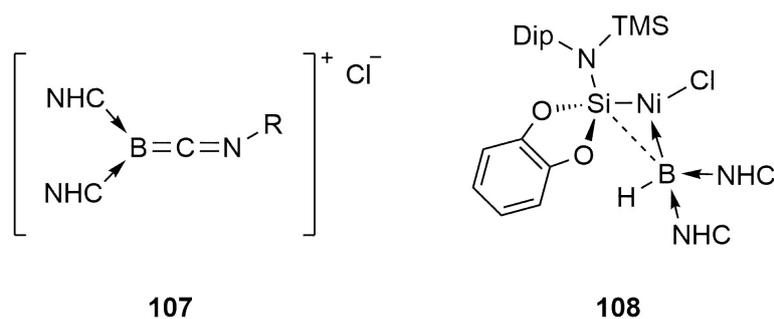


Abbildung 16: Zweifach NHC-stabilisiertes, kationisches Borylen **107** sowie das Ni(II)-bis(NHC)-Hydroborylen **108** von *Driess*.

Im Hinblick auf die Selektivität der Reaktion (Schema 19) ist die Bildung von **106** bei der Reduktion des Addukts **101** ein Novum, da verwandte NHC-Addukte unter reduktiven Bedingungen stets die Ausbildung der entsprechenden Diborene bevorzugen.

Umso erstaunlicher ist es, dass das transiente Borylen [(*i*Pr)BCym], welches lediglich durch den starken σ -Donor und schwachen π -Akzeptor *i*Pr stabilisiert wird, nicht zur Dimerisierung neigt, sondern die Ausbildung von **106** bevorzugt. Um transiente Borylene des Typs [LBR] zu stabilisieren bedarf es in der Regel einer Base mit ausgeprägten π -Akzeptor Fähigkeiten, was im Fall von **106** nicht gegeben ist. Mit Hilfe der Festkörperstruktur von **106** konnte jedoch eine Erklärung für diesen ungewöhnlichen Sachverhalt geliefert werden (Abbildung 17).

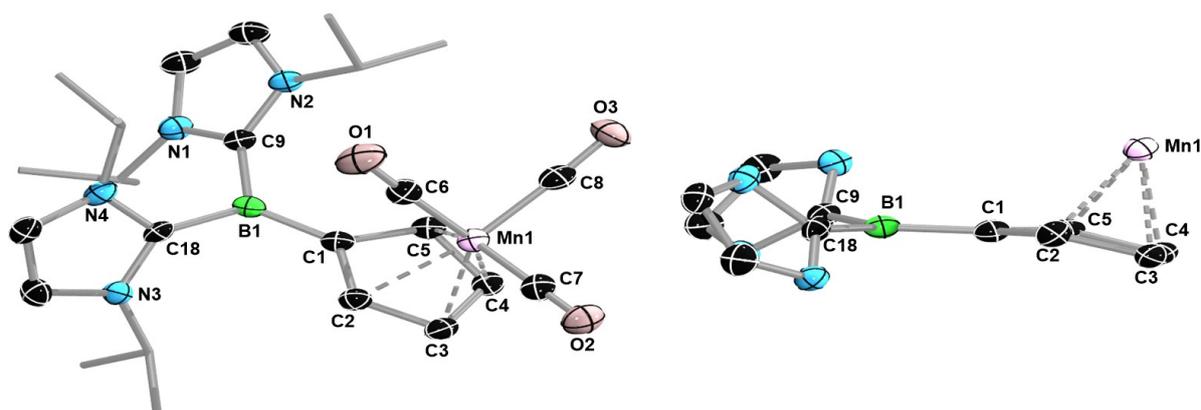


Abbildung 17: Molekülstruktur von **106** im Festkörper (links). Vereinfachte Seitenansicht von **106** (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C9 1.572(5), B1–C18 1.567(5), B1–C1 1.491(5), C1–C2 1.466(5), C2–C3 1.421(6) C3–C4 1.420(5), C4–C5 1.428(5), C5–C1 1.453(6), Mn1–C1 2.530(4), Mn–Cp-Ebene 1.837, Mn–C_{Co} 1.766(4) – 1.795(4), C–O 1.162(5) – 1.180(5); Σ B1 359.9(3), Torsion (C9–B1–C1–C5) 6.2(6), (N1–C9–B1–C1) 57.2(5), (N4–C18–B1–C1) 50.0(5).

Im Festkörper ist das Boratom B1 durch die benachbarten Carbenkohlenstoffatome C9 und C18 sowie das Cyclopentadienylkohlenstoffatom C1 trigonal planar koordiniert. Die B1–C9- und B1–C18-Bindungslängen liegen mit 1.572(5) Å und 1.567(5) Å im erwarteten Bereich von dativen Kohlenstoff–Bor-Bindungen und deuteten darauf hin, dass die beiden NHCs in **106** im Wesentlichen als reine σ -Donoren beschrieben werden können. Auffällig ist hingegen die B1–C1-Bindung, welche mit einer Bindungslänge von 1.491(5) Å kürzer ist, als eine gewöhnliche Bor–Kohlenstoff-Einfachbindung und im Bereich einer partiellen B–C-Doppelbindung liegt.^[113] Die verkürzte B1–C1-Bindung weist darauf hin, dass der Cymantrenylsubstituent in diesem Fall als π -Akzeptor fungiert und in der Lage ist, das intermediär auftretende, zweifach koordinierte Borylen [(*i*Pr)BCym] kurzzeitig zu stabilisieren. Bedingt durch die Erhöhung der Bindungsordnung zwischen B1 und C1 kommt es zu einer Briefumschlag-Konformation des Cp-Rings, wodurch das Kohlenstoffatom C1 um 16° aus der (C2, C3, C4, C5)-Ebene gelenkt wird, wobei das Manganzentrum eine η^4 -Koordination annimmt. Sowohl die η^4 -Koordination als auch die Briefumschlag-Konformation ist für einige Übergangsmetall-Cyclopentadienon^[114–117] und Fulven^[118–120] Komplexe bekannt. Formal kann **106** durch ein B(I)-Mn(I) Cymantrenylborylen, welches durch π -Rückbindung zu den NHCs stabilisiert wird, beschrieben werden (Abbildung 18a (A/A')). Anhand der Festkörperstruktur lässt sich **106** jedoch zutreffender als B(III)-Mn(–I) Borafulvenium (Abbildung 18a (B)) oder Boratafulven (Abbildung 18a (C)) deklarieren, welches durch einen Ladungstransfer zwischen Bor und Mangan über den Cymantrenylsubstituent stabilisiert wird.

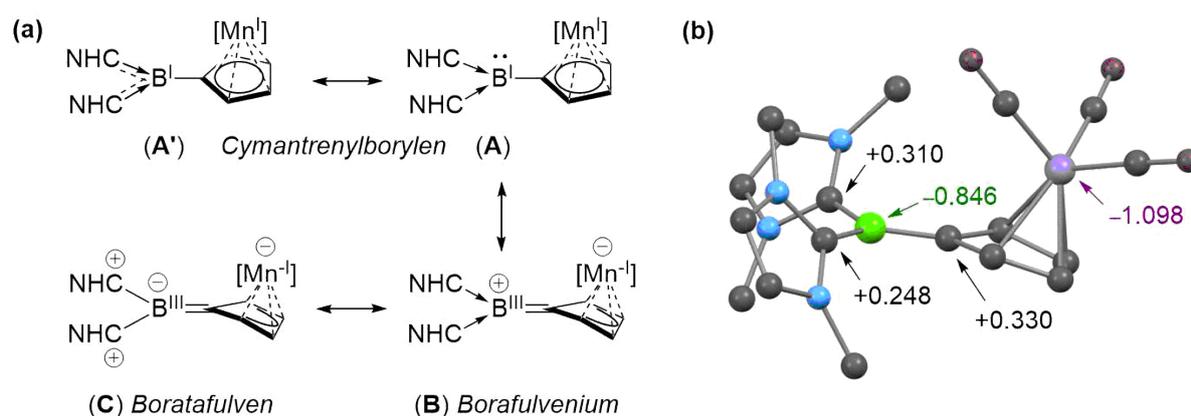


Abbildung 18: (a) Ausgewählte Resonanzformen von **106**. [Mn] = Mn(CO)₃. NHC = *i*Pr. (b) Berechnete Mulliken Ladungen für **106**. Die *i*Pr-Methylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Berechnet auf dem BLYP-D3(BJ)/def2SVP, def2TZVP(Mn)+SMD(THF) Niveau.

Eine vergleichbare elektronische Struktur herrscht ebenfalls im kationischen Borylen $[(\text{NHC})_2\text{B}(\text{C}=\text{NR})]^+$ (**107**) vor (Abbildung 16, links), wobei diese Struktur anhand von theoretischen Befunden am besten durch eine B(III)-Boraketiminium Resonanzform beschrieben wird.^[112]

Um die Bindungssituation in **106** genauer aufzuklären, wurden von *Dr. Felipe Fantuzzi* DFT-Rechnungen in Verbindung mit EDA-NOCV-Analysen (Abbildung 19) durchgeführt, sowie Mayer Bindungsordnungen und die Mulliken Ladungen (Abbildung 18b) ermittelt. Die beste Übereinstimmung zwischen den Daten der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und den Berechnungen wurde auf dem BLYP-D3(BJ)/def2SVP, def2TZVP(Mn)+SMD(THF) Niveau erhalten. Der berechnete Bindungsabstand zwischen B1 und C1 ist mit 1.51 Å dabei nur unwesentlich länger als die durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ermittelte Bindungslänge von 1.491(5) Å.

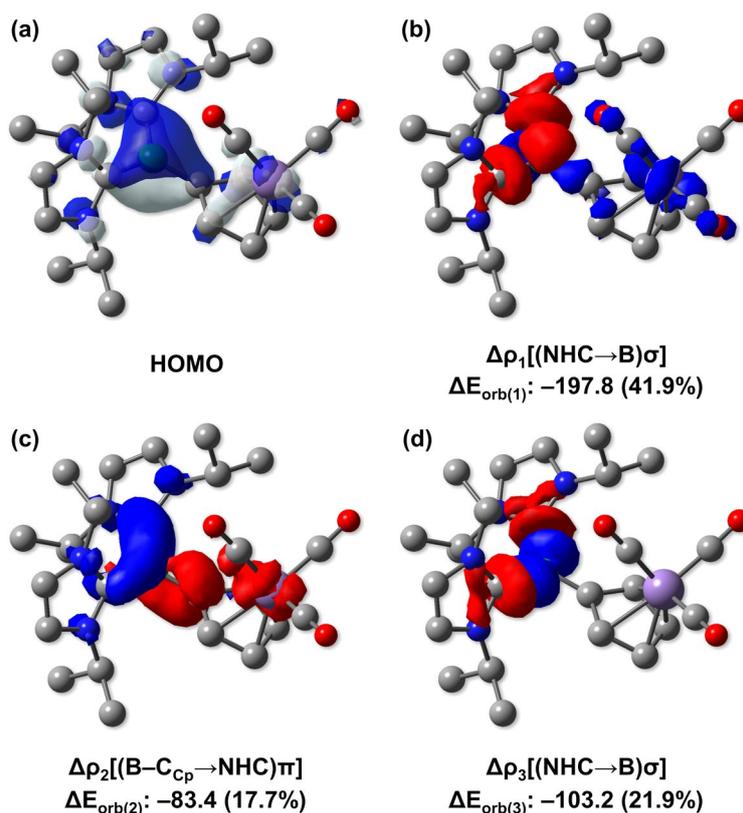


Abbildung 19: (a) HOMO von **106**. (b), (c) und (d) Durch EDA-NOCV-Analysen ermittelte Deformationsdichteplots der drei wichtigsten Orbitalwechselwirkungen in **106**. Die Elektronendichte fließt von rot zu blau. Berechnet auf dem BLYP-D3(BJ)/def2SVP, def2TZVP(Mn)+SMD(THF) Niveau.

Das HOMO von **106** (Abbildung 19a) erstreckt sich zum größten Teil über die B–C_{CP} π -Bindung mit einer gewissen Delokalisation über die beiden B–C_{NHC}-Bindungen. Die Betrachtung der NOCV Deformationsdichten (Abbildung 19b-d) deutet darauf hin, dass die Interaktion der Orbitale zu 64% den zwei Beiträgen der σ -Donation der NHCs (Abbildung 19, $\Delta\rho_1$ und $\Delta\rho_3$) zugeschrieben werden kann. Die π -Rückbindung der B–C_{CP}-Doppelbindung zu den NHCs trägt hingegen nur zu 18% zur Orbitalinteraktion in **106** bei (Abbildung 19, $\Delta\rho_2$).

Durch die berechneten Mulliken Ladungen von -1.098 (Mn), -0.846 (B), 0.310 (C_{Carben}) und 0.248 (C_{Carben}) (Abbildung 18b), sowie MBO Werten von 1.39 (B–C_{CP}), 1.23 (B–C_{NHC}) und 1.15 (B–C_{NHC}) ist die Stabilisierung von **106** am besten durch die zwitterionischen Borafulven (**B**)/Boratafulven(**C**) Konformationen (Abbildung 18a) beschrieben.

Die negative Ladung, welche durch die Mulliken Ladung für das Mangan berechnet wurde, spiegelt sich auch im Festkörper-IR-Spektrum von **106** mit intensiv ausgeprägten CO-Schwingung bei Wellenzahlen zwischen $\tilde{\nu} = 1815 \text{ cm}^{-1}$ und 2011 cm^{-1} wider.

Das UV/Vis-Absorptionsspektrum von **106** in Benzol zeigt in Übereinstimmung mit der intensiv blauen Farbe in Lösung ein Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von $\lambda = 587 \text{ nm}$ (Abbildung 20).

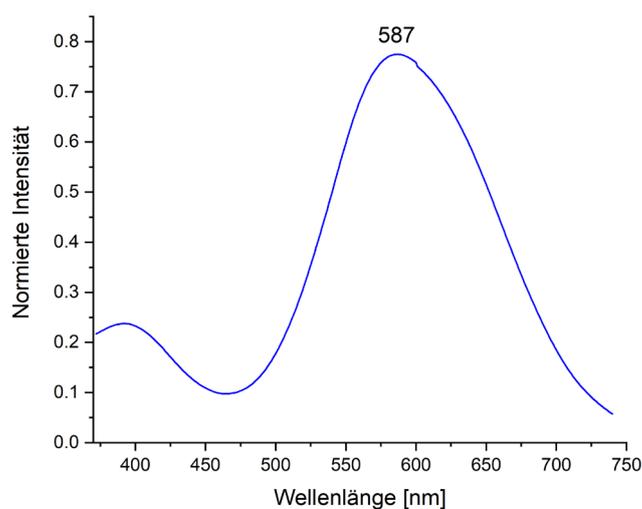


Abbildung 20: UV/Vis-Absorptionsspektrum von **106** in Benzol.

Um einen Einblick in das Redoxverhalten von **106** zu erhalten, wurden cyclovoltammetrische Messungen in THF durchgeführt. Im Cyclovoltammogramm von **106** kann ein reversibler Redoxprozess bei einem Halbstufenpotential von $E_{1/2} = -1.78$ V (vs. Fc/Fc⁺) (Abbildung 21, rechts) sowie eine weitere irreversible Oxidation bei $E_{pa} = -0.85$ V (vs. Fc/Fc⁺) (Abbildung 21, links) beobachtet werden.

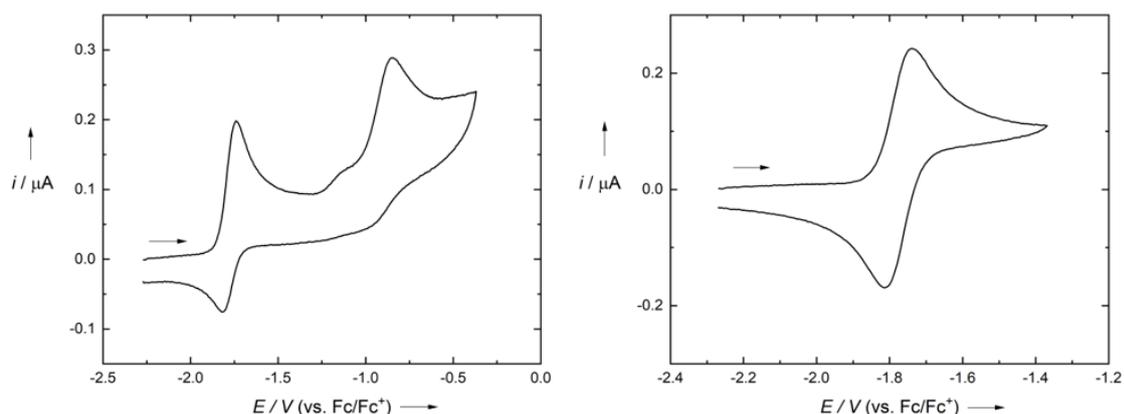
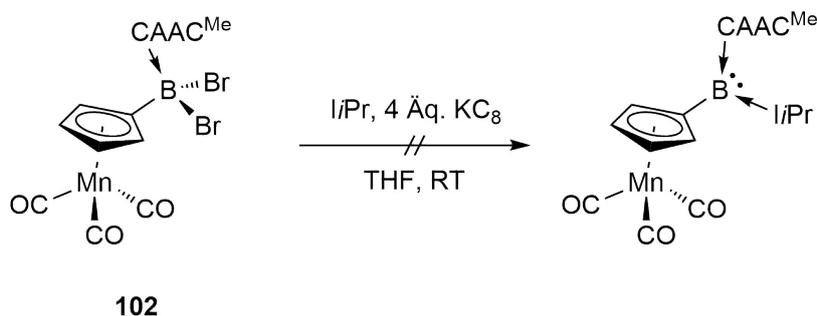


Abbildung 21: Links: Cyclovoltammogramm von **106** in THF (0.1 M [nBu][PF₆]) mit einer Scanrate von 250 mV/s, referenziert auf das Redoxpaar Fc/Fc⁺; rechts: vergrößerter Ausschnitt des reversiblen Redoxprozess ($E_{1/2} = -1.78$ V).

Darüber hinaus wurde versucht, ein zweifach basenstabilisiertes Borylen des Typs [L'LBCym] darzustellen, um dieses mit **106** zu vergleichen. Hierfür wurde das CAAC-stabilisierte Addukt **102** in Gegenwart eines Äquivalents IPr reduziert (Schema 21).



Schema 21: Reduktion des CAAC-stabilisierten Addukts **102** in Anwesenheit von IPr.

Bedauerlicherweise gelang es nicht, das CAAC-stabilisierte Addukt **102** durch Reduktion in ein zweifach basenstabilisiertes Borylen zu überführen. Hieraus und aus der Reduktion des Addukts **101** zum Boratafulven **106** lässt sich schließen, dass sich der Cymantrenylrest erheblich von herkömmlichen Aryl- und Heteroarylresten in vergleichbaren Systemen unterscheidet.

3.2 Darstellung von ferrocenylsubstituierten Diborenen

Bimetallische Komplexe, in welchen die Metallzentren über ein konjugiertes π -System miteinander verbunden sind, gelten als erfolgsversprechende Kandidaten für gemischtvalente Komplexe, sofern es sich um redoxaktive Metalle handelt. Als Paradebeispiel hierfür steht das Creutz-Taube-Ion, in welchem die beiden Rutheniumzentren über einen Pyrazinliganden miteinander verbunden sind und jedes Metallzentrum dabei eine formale Ladung von +2.5 aufweist.^[121-122] Bedingt durch die Stabilität in unterschiedlichen Oxidationsstufen findet auch Ferrocen rege Anwendung als Ligand in gemischtvalenten Komplexen.^[123] Vereinfacht man das verbrückende π -System zwischen zwei Ferrocenen Einheiten auf eine ungesättigte, homodiatomare Brücke, sind hierfür einige Beispiele aus dem p-Block bekannt (Abbildung 22). Sowohl für C=C-Doppelbindungen als auch für die höheren Homologen Silicium und Germanium sind entsprechende Systeme geläufig.^[124-126] Für die Tetrele Zinn und Blei hingegen, sind analoge Verbindungen lediglich durch theoretische Arbeiten beschrieben.^[127] Auch für die Stickstoffgruppe, sind für alle Elemente bis auf das Arsen, die jeweiligen Ferrocen-substituierten E–E-Doppelbindungssysteme geläufig.^[128-130] Im Gegensatz dazu findet man in der Gruppe 13 bisher keine Vertreter für E–E-Doppelbindungen mit Ferrocenylsubstituenten. Um diese Lücke zu schließen, sollten entsprechende Diborensysteme synthetisiert werden, welche zwei Ferrocen-Einheiten als Substituenten tragen.

| 13 | 14 | 15 |
|-------|-------|-------|
| 5 B | 6 C | 7 N |
| 13 Al | 14 Si | 15 P |
| 31 Ga | 32 Ge | 33 As |
| 49 In | 50 Sn | 51 Sb |
| 81 Tl | 82 Pb | 83 Bi |

bekannt

berechnet

unbekannt

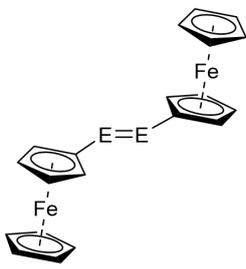
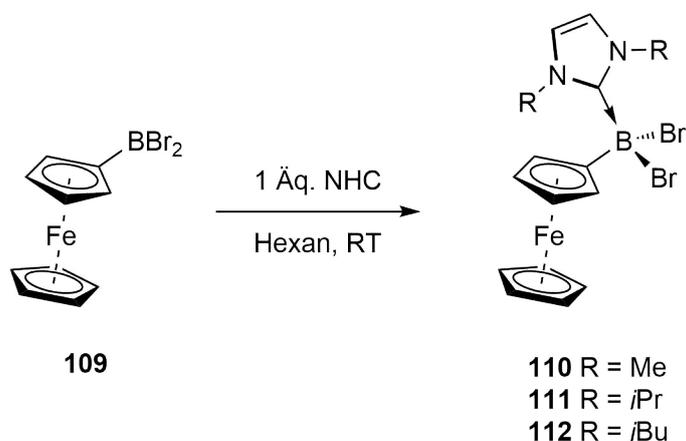


Abbildung 22: Schematische Darstellung literaturbekannter, homodinuclearer p-Block Doppelbindungen mit Ferrocenylresten.

Um ein zweifach ferrocenylsubstituiertes Diboren zu synthetisieren, bedarf es geeigneter Vorstufen. Prinzipiell sind hierfür, wie einleitend beschrieben, zwei verschiedene Ansätze denkbar. Zum einen durch die Reduktion eines zweifach ferrocenylsubstituierten Diborans(4) oder über die reduktive Kupplung eines NHC-stabilisierten Ferrocenyl(dihalogen)borans. Da lediglich ein Beispiel eines zweifach ferrocenylsubstituierten Diborans(4) bekannt ist^[131] und dieses zunächst weitere Funktionalisierung voraussetzen würde, erscheint der Zugang über die reduktive Kupplung der Monoboranaddukte als praktikabler. Ferrocenyl(dibrom)boran (**109**) kann im Gegensatz dazu durch die Reaktion von Ferrocen mit BBr₃ dargestellt werden und ist somit wesentlich leichter zugänglich.

3.2.1 Darstellung von ferrocenylsubstituierten Dibromboran-Addukten

Die Umsetzung von **109** bei Raumtemperatur in Hexan mit einer äquimolaren Menge an IMe, *i*Pr oder *i*Bu führt zu den entsprechenden Addukten **110**, **111** und **112**, welche aus der Reaktionslösung ausfallen und durch Filtration in Ausbeuten zwischen 86% und 96% als braune Feststoffe isoliert werden können (Schema 22).



Schema 22: Synthese der NHC-stabilisierten Addukte **110**, **111** und **112**.

Die ¹¹B-NMR-Spektren der Addukte **110–112** zeigen charakteristische Resonanzen im Bereich von vierfach koordinierten Boratomen ($\delta = -4.4$ ppm (**110**), $\delta = -4.3$ ppm (**111**), $\delta = -4.2$ ppm (**112**)). Durch Lagerung einer gesättigten Toloullösung aus **111** bei -30 °C konnten geeignete Einkristalle erhalten werden und dadurch die Festkörperstruktur mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden (Abbildung 23).

Die Bindungslängen und -winkel sind dabei im erwarteten Bereich für NHC-stabilisierte Aryl(dihalogen)borane.

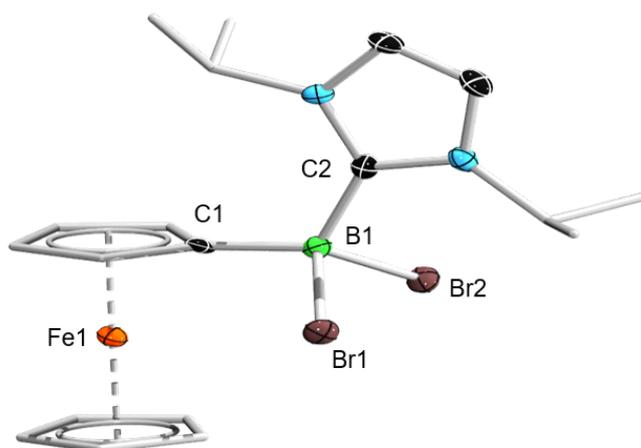


Abbildung 23: Molekülstruktur von **111** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und ausgewählte Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: B1–C1 1.578(4), B1–C2 1.623(4), B1–Br1 2.080(3), B1–Br2 2.070(3).

3.2.2 Synthese ferrocenylsubstituierter Diborene

Mit den NHC-stabilisierten Addukten **110–112** konnten weitere basenstabilisierte Aryl(dihalogen)borane synthetisiert werden, welche sich als erfolgsversprechende Vorstufen für die Darstellung von ferrocenylsubstituierten Diborenen erweisen.

Da sich KC_8 als geeignetes Reduktionsmittel für analoge Systeme bewährt hat, wurden die Boranaddukte **110–112** mit einem Überschuss an Kaliumgraphit in einer Benzollösung bei Raumtemperatur umgesetzt (Tabelle 3). Dabei kann jeweils eine Blaufärbung der Reaktionslösung beobachtet werden. Durch ^{11}B -NMR-Spektroskopie der jeweiligen Reaktionslösungen konnten Signale detektiert werden, welche im erwarteten Bereich für B=B-Doppelbindungen liegen ($\delta = 19.5$ ppm (**113**); $\delta = 20.4$ ppm (**114**); $\delta = 19.3$ ppm (**115**)). Diese Reduktionen sind allerdings für keines der genannten Systeme selektiv und gehen stets mit der Bildung von Nebenprodukten einher. Bei allen Reduktionen kann neben den erwarteten Diborenresonanzen jeweils ein weiteres Signal beobachtet werden ($\delta = -8.6$ ppm (**110**), $\delta = -18.9$ ppm (**111**) und $\delta = -14.5$ ppm (**112**)).

Tabelle 3: Reduktionen der Addukte **110**, **111** und **112** mit Kaliumgraphit.

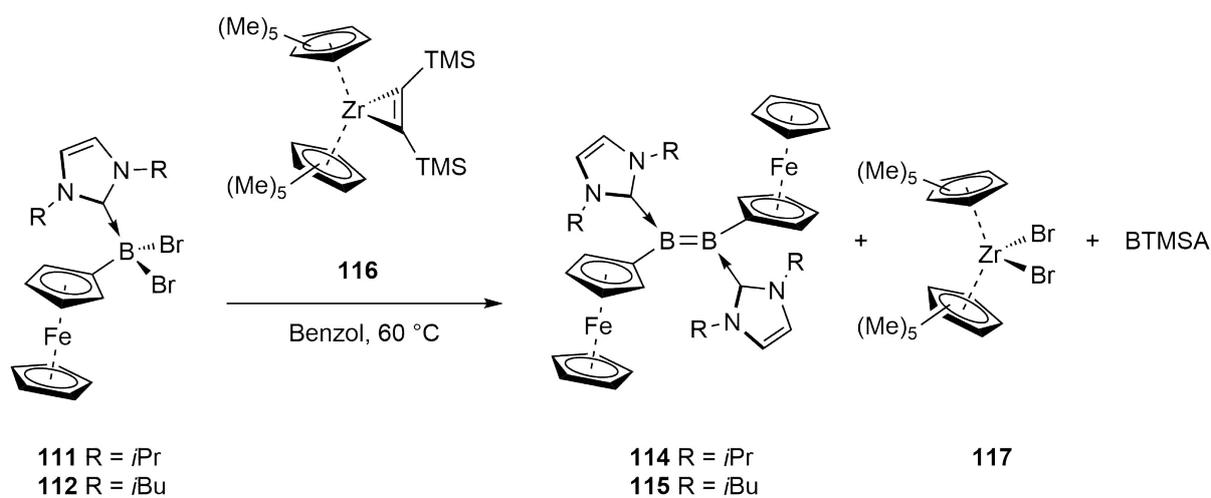
| Edukt | 110 | 111 | 112 |
|-------------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Reduktionsmittel | KC ₈ | KC ₈ | KC ₈ |
| Lösungsmittel | Benzol | Benzol | Benzol |
| $\delta(^{11}\text{B})$ [ppm] | 19.5 (113), -8.6 | 20.4 (114), -18.9 | 19.3 (115), -14.5 |

Die Änderung der Reaktionsbedingungen hin zu tiefen Temperaturen (-78 °C) und Verwendung von äquimolaren Mengen an Kaliumgraphit führt zu keiner nennenswerten Verbesserung im Hinblick auf die Selektivität der Reduktionen. Bedingt durch die ähnliche Löslichkeit der Diborene und der Nebenprodukte, welche bei den Reduktionen anfallen, gelang es in keinem der genannten Fälle die gewünschten Diborene **113–115** und die Nebenprodukte voneinander zu trennen.

Die Wahl des stabilisierenden NHCs stellt sich als entscheidendes Kriterium für die Stabilität der Diborene **113**, **114** und **115** heraus. Während die NHC-stabilisierten Addukte **110**, **111** und **112** in Lösung nahezu unbegrenzt stabil sind, trifft dies für die entsprechenden Diborene nicht mehr zu. Für das IMe-stabilisierte Diboren **113** kann bereits nach kurzer Zeit in Lösung die Abnahme der Intensität im ¹¹B-NMR-Spektrum beobachtet werden, was auf die Zersetzung des Diborens hindeutet. Das *i*Pr-stabilisierte Diboren **114** weist eine geringfügig längere Haltbarkeit in Lösung auf, wohingegen das *i*Bu-stabilisierte Diboren **115** über einen Zeitraum von mehreren Tagen in Lösung ohne Anzeichen von Zersetzung zu handhaben ist.

Um die Bildung von Nebenprodukten bei der Reduktion der Addukte **111** und **112** zu verhindern, wurde als alternatives Reduktionsmittel der Zirkonocenkomplex **116** herangezogen (Schema 23).^[132] Werden **111** und **112** bei Raumtemperatur in Benzol mit **116** umgesetzt, so kann augenscheinlich zunächst keine Reaktion beobachtet werden.

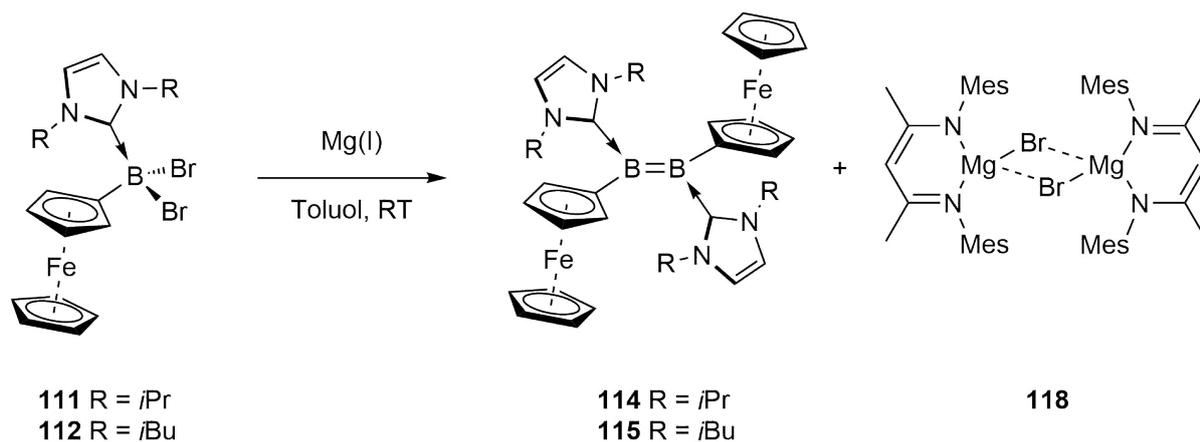
Wird jedoch die Reaktionstemperatur auf 60 °C erhöht, so kommt es zu einer intensiven Blaufärbung der Reaktionslösung und nach einer Reaktionszeit von vier Stunden zu einem vollständigen Umsatz der Addukte **111** und **112**. Untersuchung der Reaktionslösung mit Hilfe von ^{11}B -NMR-Spektroskopie deutet durch Signale bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 20.4$ ppm (**114**) und $\delta = 19.3$ ppm (**115**) auf die Bildung der jeweiligen Diborene hin. Im Vergleich zu den Reduktionen mit Kaliumgraphit laufen die Reduktionen mit **116** selektiv und ohne die Ausbildung von Nebenprodukten ab.



Schema 23: Reduktion der Addukte **111** und **112** mit Hilfe des Zirkonocenkomplexes **116**.

Im Zuge der Reduktion wird der Komplex **116** zum Zirkonocenkomplex **117** oxidiert und Bis(trimethylsilyl)acetylen (BTMSA) freigesetzt. Bedingt durch die vergleichbare Löslichkeit der Diborene **114** bzw. **115** und dem Zirkonocenderivat **117** stellt sich auch hier eine Separierung der Reaktionsprodukte als nicht möglich heraus.

Als weiteres Reduktionsmittel wurde das Magnesium(I)-Dimer^[133] von Jones herangezogen. Wird **111** oder **112** bei Raumtemperatur in Toluol mit dem Mg(I)-Reagenz umgesetzt, ist nach kurzer Zeit eine Blaufärbung der jeweiligen Reaktionslösung zu beobachten (Schema 24). Auch hier kann durch Resonanzen bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 20.4$ ppm bzw. $\delta = 19.3$ ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum die Bildung der Diborene **114** und **115** bestätigt werden.



Schema 24: Reduktion der Addukte **111** und **112** durch das Mg(I)-Dimer zu den Diborenen **114** und **115**.

Nach 60 Minuten Reaktionszeit wurden unlösliche Bestandteile aus der Reaktionslösung mittels Filtration entfernt und das Filtrat mit Hexan versetzt. Durch Lagerung der Reaktionslösungen bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ kann das Diboren **115** als blauer, kristalliner Feststoff erhalten werden. Die geringe Ausbeute von 24% lässt sich erneut auf die ähnliche Löslichkeit zwischen dem Diboren und der Mg(II)-Spezies **118** zurückführen. Bedingt durch die geringere Stabilität des *i*Pr-stabilisierten Diborens **114** in Lösung, konnten hiervon nur wenige Einkristalle erhalten werden (Abbildung 24).

Überraschenderweise liegt das Diboren **114** im Festkörper in einer *cis*-Konfiguration vor, was für acyclische Diborene untypisch ist. Vergleichbare Erkenntnisse konnten erst kürzlich durch das Diboren **24** in Lösung sowie durch das cymantrenylsubstituierte Diboren **104** im Festkörper erbracht werden. Mit $1.607(4)\text{ \AA}$ liegt der B1–B1'-Abstand im erwarteten Bereich für B=B-Doppelbindungen. Die *i*Pr-Liganden sind im Festkörper um $65.3(5)^{\circ}$ aus der B=B-Ebene gedreht. Die Cyclopentadienringe sind ähnlich wie beim cymantrenylsubstituierten Diboren **104** um $21.6(5)^{\circ}$ aus der B=B-Ebene geneigt, was vermutlich auf die sterische Repulsion der NHCs in *cis*-Konfiguration zurückzuführen ist.

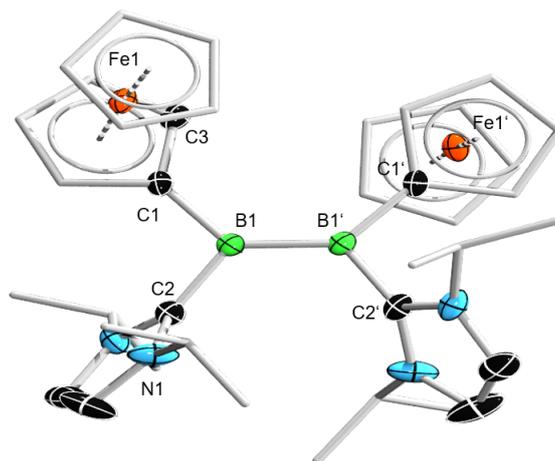


Abbildung 24: Molekülstruktur von **114** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieäquivalente Positionen sind mit ' gekennzeichnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und ausgewählte Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B1' 1.607(4), B1–C1 1.602(4), B1–C2 1.585(4), $\Sigma\angle$ B1 360.0, Torsion (C3–C1–B1–B1') 21.6(5), (N1–C2–B1–B1') 65.3(5).

Auch für **115** konnten durch Lagerung einer Toluol/Hexan Lösung bei -30 °C geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abbildung 25). Die Festkörperstruktur von **115** nimmt dabei die erwartete *trans*-Konfiguration ein, was vermutlich auf die erhöhte Sterik des verwendeten NHCs zurückzuführen ist.

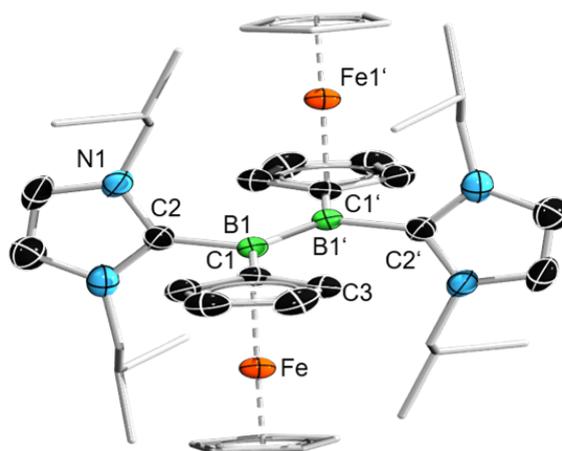


Abbildung 25: Molekülstruktur von **115** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieäquivalente Positionen sind mit ' gekennzeichnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und ausgewählte Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B1' 1.620(3), B1–C1 1.576(2), B1–C2 1.590(3), $\Sigma\angle$ B1 359.3, Torsion (C3–C1–B1–B1') 2.5(3), (N1–C2–B1–B1') 65.4(2).

Die Bor–Bor-Bindungslänge von 1.620(3) Å für **115** liegt im typischen Bereich von basenstabilisierten Diborenen. Während die NHCs mit einem Torsionswinkel von 65.4(2)° stark aus der B=B-Ebene gedreht sind, stehen die Cyclopentadienringe nahezu coplanar zur B=B-Doppelbindung. Diese planare Ausrichtung der Cyclopentadienreste im Festkörper ist für **115** vergleichbar zum cymantrenylsubstituierten Diboren **103_{trans}**.

Durch DFT-Rechnungen von *Dr. Felipe Fantuzzi* konnte ein genauere Blick auf die Grenzorbitale von **115** erbracht werden (Abbildung 26). In Übereinstimmung zu anderen arylsubstituierten Diborenen liegt auch hier das HOMO (mitte) im Wesentlichen auf der B=B-Doppelbindung. Während das HOMO–1 (links) hauptsächlich über den beiden Eisenzentren der Ferrocenylreste lokalisiert ist, erstreckt sich das LUMO (rechts) zum größten Teil über die B–C_{Aryl}-Bindung als auch die Eisenzentren.

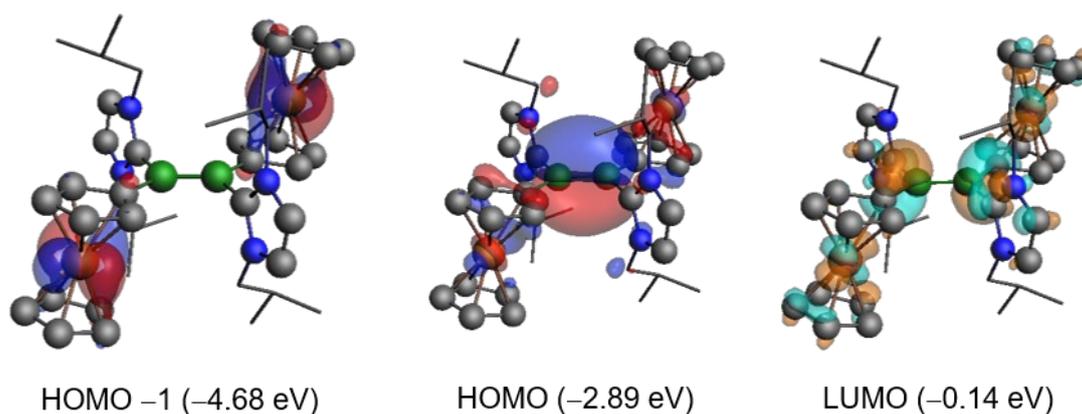


Abbildung 26: Grenzorbitale des ferrocenylsubstituierten Diboren **115**. Berechnet auf dem B3LYP/def2-TZVP Niveau.

Übereinstimmend mit der blauen Farbe in Lösung zeigt **115** im UV/Vis-Absorptionsspektrum in Benzol ein globales Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von $\lambda = 629$ nm. Darüber hinaus kann ein weiteres, lokales Absorptionsmaximum bei $\lambda = 353$ nm beobachtet werden (Abbildung 27).

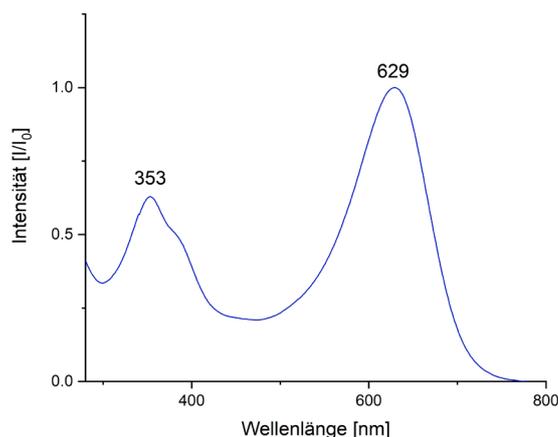


Abbildung 27: UV/Vis-Absorptionsspektrum von **115** in Benzol.

Um das Redoxverhalten von **115** zu untersuchen, wurden cyclovoltammetrische Messungen in THF durchgeführt (Abbildung 28). Die Einelektronen-Oxidation der B=B-Doppelbindung kann bei einem Oxidationspotential von $E_{1/2} = -1.77$ V (vs. Fc/Fc⁺) beobachtet werden und liegt im erwarteten Bereich NHC-stabilsierter Diborene.^[47, 58] Die Einelektronen-Oxidationen der beiden Ferrocen-Einheiten sind durch zwei separate, reversible Oxidationsprozesse bei $E_{pa} = -0.06$ V und $E_{pa} = 0.12$ V (vs. Fc/Fc⁺) zu erkennen. Die Separierung dieser beiden Oxidationspotentiale könnte auf eine schwache elektronische Kommunikation der beiden Eisenzentren über die verbrückende, oxidierte B₂-Einheit in **115** hinweisen.

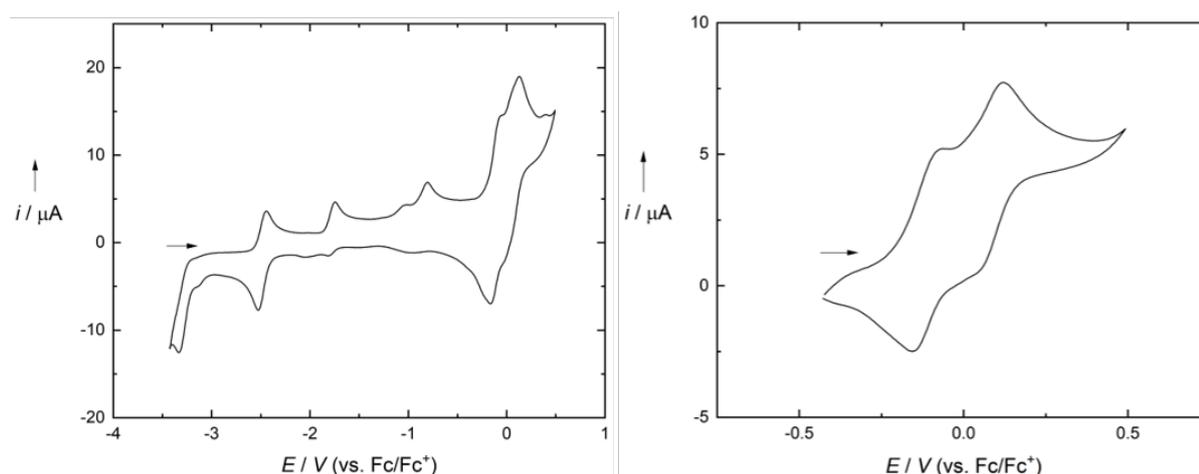


Abbildung 28: Links: Cyclovoltammogramm von **115** in THF (0.1 M [nBu][PF₆]) mit einer Scanrate von 250 mV/s, referenziert auf das Redoxpaar Fc/Fc⁺; rechts: vergrößerter Ausschnitt der Einelektronen-Oxidation der beiden Ferrocen-Einheiten.

3.3 Diboren-verbrückte Metallocenophane

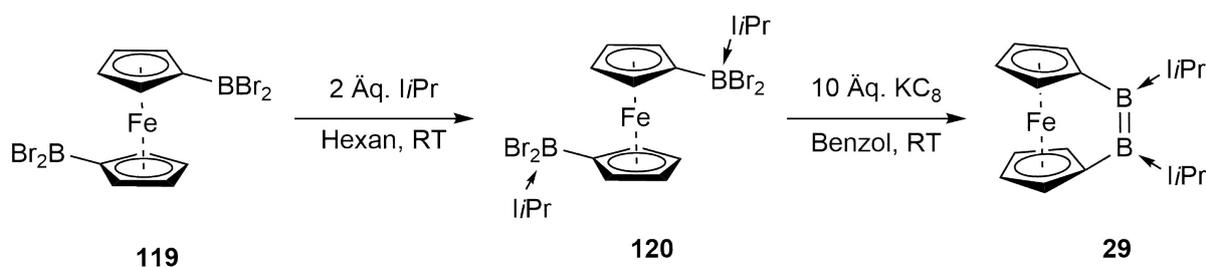
Werden in einem Metallocen die beiden Cyclopentadiene über eine verbrückende Einheit miteinander verbunden, spricht man in der Metallorganischen Chemie von einem *ansa*-Metallocen oder einem Metallocenophan. Gespannte *ansa*-Metallocene konnten in den vergangenen Jahren sowohl als Katalysatoren für Polymerisationsreaktionen^[134] als auch als monomere Grundbausteine für ringöffnende Polymerisationen^[135] eingesetzt werden und genießen daher ein fortwährendes Interesse. Die verbrückende Einheit hat dabei einen signifikanten Einfluss auf die Reaktivität solcher Metallocenophane. Je kleiner die Brücke, desto stärker ausgeprägt ist die Ringspannung und folglich die Reaktivität dieser Systeme. Um ein möglichst gespanntes System aufzubauen, können Elemente mit kleinem Kovalenzradius als Brückeneinheit herangezogen werden. *Braunschweig* und *Manners* gelang es erstmals in einer Salzeliminierungsreaktion die beiden Cyclopentadienylliganden eines Ferrocens über ein Boratom zu verknüpfen und dadurch ein hoch gespanntes, borverbrücktes [1]Ferrocenophan zu synthetisieren.^[136-137] Neben monoboranverbrückten Ferrocenophanen konnten ebenso diboranverbrückte Ferrocenophane durch *Herberhold* und *Wrackmeyer*, sowie unlängst ein triboranverbrücktes Ferrocenophan durch *Nöth* dargestellt werden.^[138-139] Wie einleitend erwähnt gelang es erst kürzlich mit dem Diboraferrocenophan **29** ein weiteres borverbrücktes Ferrocenophan darzustellen. Dieses ist der erste Vertreter eines Ferrocenophans mit einer E=E-Doppelbindung als verbrückende Einheit zwischen den beiden Cyclopentadienen, welche nicht auf Kohlenstoff basiert.^[48]

Aus Gründen der Vollständigkeit wird nachfolgend nochmals auf die Synthese und Eigenschaften von **29** eingegangen.

3.3.1 Darstellung von Diboraferrocenophanen

Das 1,1'-Bis(dibromoboryl)ferrocen **119** kann durch eine elektrophile Substitutionsreaktion von Ferrocen mit BBr₃ gewonnen werden und stellt sich als ideale Vorstufe zur Synthese eines Ferrocenophans mit einer Bor–Bor-Doppelbindung als Brückeneinheit heraus. Wird **119** mit zwei Äquivalenten *i*Pr umgesetzt, kann das zweifache Basenaddukt **120** in einer sehr guten Ausbeute von 94% dargestellt werden.

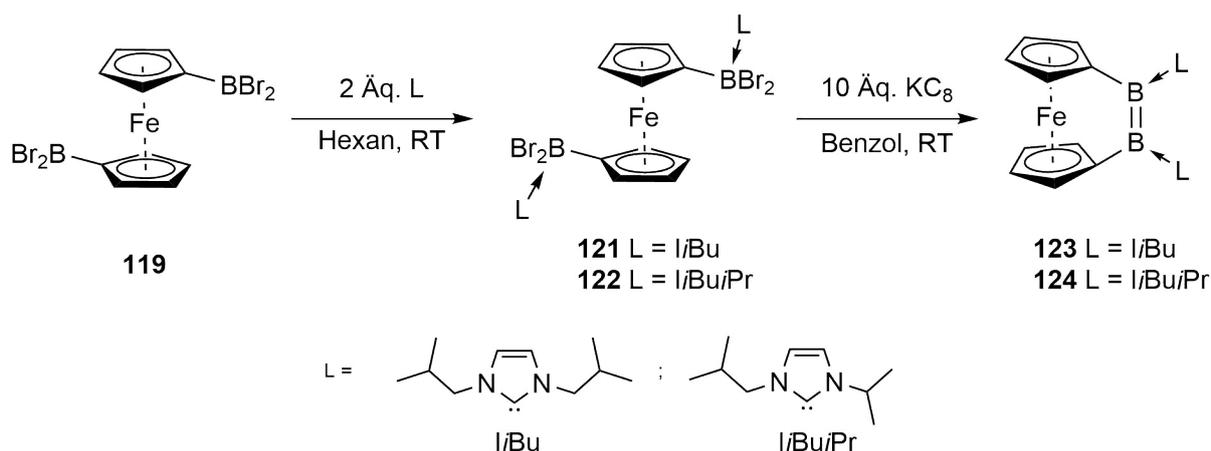
Im ^{11}B -NMR-Spektrum von **120** ist ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -4.6$ ppm zu beobachten, was im erwarteten Bereich für vierfach koordinierte Boratome liegt. Durch die Reduktion von **120** in Benzol bei Raumtemperatur mit einem Überschuss an Kaliumgraphit kann der Ringschluss induziert und somit das Diboraferrocenophan **29** in Ausbeuten von bis zu 71% erhalten werden (Schema 25).



Schema 25: Syntheseroute des Diboraferrocenophans **29** ausgehend von 1,1'-Bis(dibromoboryl)ferrocen **119**.

Das Diboren **29** weist mit einem Signal bei $\delta = 28.4$ ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum sowie einem Absorptionsmaximum von $\lambda = 571$ nm im UV/Vis-Absorptionsspektrum charakteristische Merkmale eines zweifach NHC-stabilisierten Diborens auf und zeigt diesbezüglich Übereinstimmungen mit verwandten Systemen.^[42, 44, 109] Betrachtet man den Kippwinkel α , welcher die Abweichung der Cyclopentadienylreste aus der Planarität beschreibt, so ist dieser mit 16° , bedingt durch die ungesättigte B_2 -Einheit, stärker ausgeprägt als bei diboranverbrückten Ferrocenophanen.^[140]

In Anlehnung an die Synthese von **29** wurde versucht durch Variation der stabilisierenden NHCs die Reaktivität der Diboraferrocenophane zu beeinflussen. Bei Einsatz eines kleineren, methylsubstituierten NHCs (IME) führt die Reduktion des entsprechenden Addukts nicht zur Ausbildung einer Bor–Bor-Doppelbindung, da das stabilisierende NHC vermutlich keine ausreichende Abschirmung liefert. Infolge dessen wurden die NHCs *i*Bu*i*Pr und *i*Bu verwendet, welche durch die Methylenheiten der Alkyreste flexibler sind als das *isopropyl*substituierte NHC *i*Pr. Bedingt durch diese Flexibilität sollte die Bor–Bor-Doppelbindung zugänglicher für Reaktionspartner sein und sich folglich die Reaktivität der gebildeten Diborene **123** und **124** erhöhen (Schema 26).



Schema 26: Darstellung der Diborene **123** und **124** ausgehend von 1,1'-Bis(Dibromoboryl)ferrocen **119**.

Wird das 1,1'-Bis(dibromoboryl)ferrocen **119** mit zwei Äquivalenten NHC in Hexan bei Raumtemperatur umgesetzt, fallen die entsprechenden Addukte **121** und **122** aus der Reaktionslösung aus und können durch Filtration in nahezu quantitativen Ausbeuten von 95% (**121**) und 93% (**122**) isoliert werden. Die Addukte weisen Signale bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -3.7$ ppm (**121**) bzw. -3.4 ppm (**122**) im ^{11}B -NMR-Spektrum auf und liegen somit im erwarteten Bereich für NHC-Boranaddukte. Durch die Variation der NHCs kommt es zu einer verbesserten Löslichkeit der Addukte gegenüber dem *i*Pr-stabilisierten Addukt **120**, welches bedingt durch die geringe Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln bisher nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Durch Lagerung einer gesättigten Toluollösung aus **121** bei -30°C gelang es, geeignete Einkristalle für röntgenstrukturanalytische Untersuchungen zu erhalten und so die Struktur im Festkörper zu bestätigen (Abbildung 29).

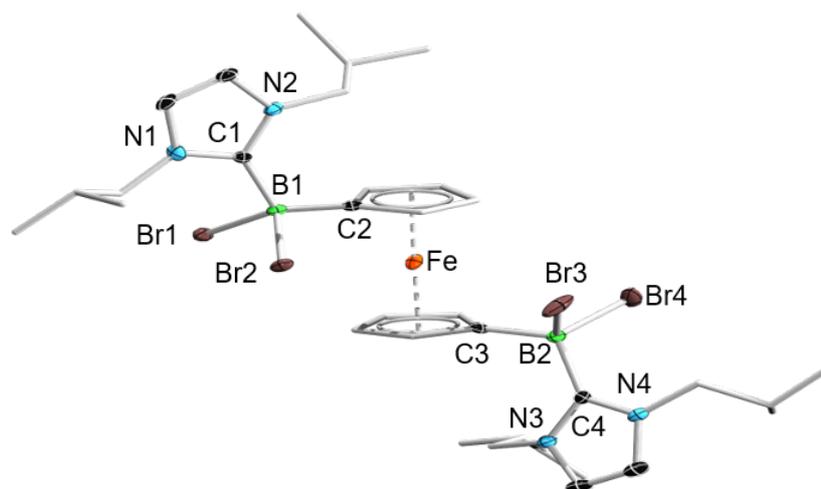


Abbildung 29: Molekülstruktur von **121** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und ausgewählte Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.575(4), B1–C2 1.632(3), B1–Br1 2.076(3), B1–Br2 2.078(3), B2–C3 1.578(4), B2–C4 1.631(3), B2–Br3 2.091(4), B2–Br4 2.055(4), Torsionswinkel C2–X_{Cp1}–X_{Cp2}–C3 131.1 (X_{Cp} = Schwerpunkt Cp).

Um die Repulsion der Substituenten in 1- und 1'-Position am Ferrocen zu minimieren, wäre ein Torsionswinkel zwischen C2 und C3 um nahezu 180° zu erwarten, dennoch kommt es überraschenderweise im Falle von **121** im Festkörper lediglich zu einer Verdrehung um 131.1°.

Die Reduktion der Addukte **121** und **122** mit einem Überschuss an Kaliumgraphit führt zu den entsprechenden Diborenen **123** und **124**. Dabei ist anzumerken, dass die Reduktionen verglichen mit dem *i*Pr-stabilisierten Diboren **29** schlechtere Ausbeuten von 38% (**123**) und 44% (**124**) liefern. Das Vorhandensein der B=B-Doppelbindung konnte für die Diborene ebenso durch charakteristische Resonanzen im ¹¹B-NMR-Spektrum bei $\delta = 30.0$ ppm (**123**) bzw. 29.1 ppm (**124**) bestätigt werden. Einkristalle von **123** für eine Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Abdampfen einer Benzollösung bei Raumtemperatur erhalten werden (Abbildung 30). Auf Grund mangelnder Qualität der erhaltenen Daten dient die Molekülstruktur von **123** lediglich als Konnektivitätsbeweis und lässt keine Diskussion von Bindungslängen und -winkel zu.

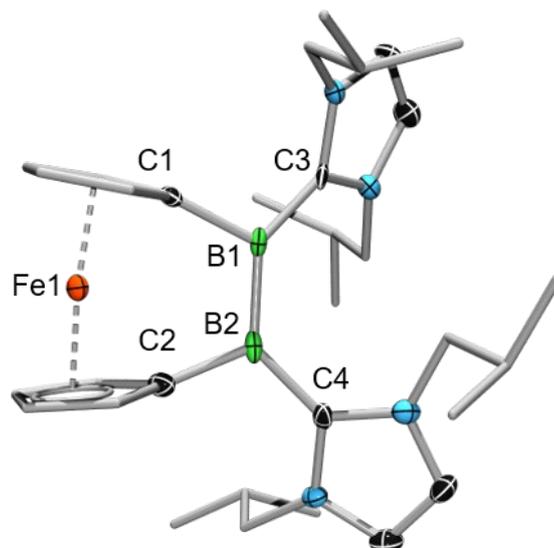
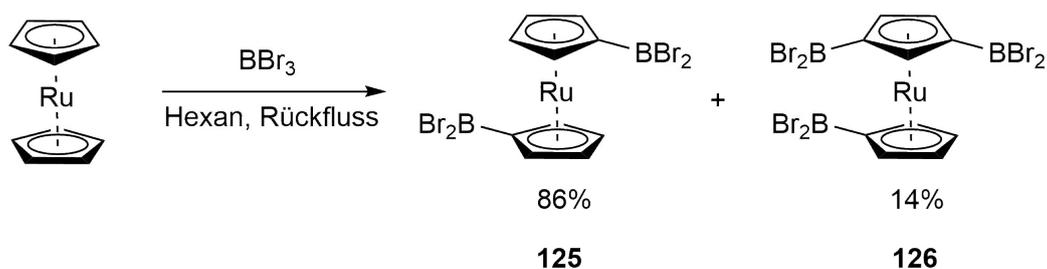


Abbildung 30: Molekülstruktur von **123** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und ausgewählte Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Bindungslängen und -winkel können bedingt durch unzureichende Daten nicht diskutiert werden.

3.3.2 Darstellung eines Diboraruthenocenophans

Um den Kippwinkel α in einem analogen diborenverbrückten *ansa*-Metallozen zu erhöhen, wurde in Erwägung gezogen, das Eisenzentrum in **29** durch ein Metall mit einem größeren Kovalenzradius zu substituieren. Hieraus würde ein größerer Abstand der beiden Cyclopentadiene resultieren, welcher mit einer verbrückenden Diboreneinheit zu einem gespannteren System führen könnte.

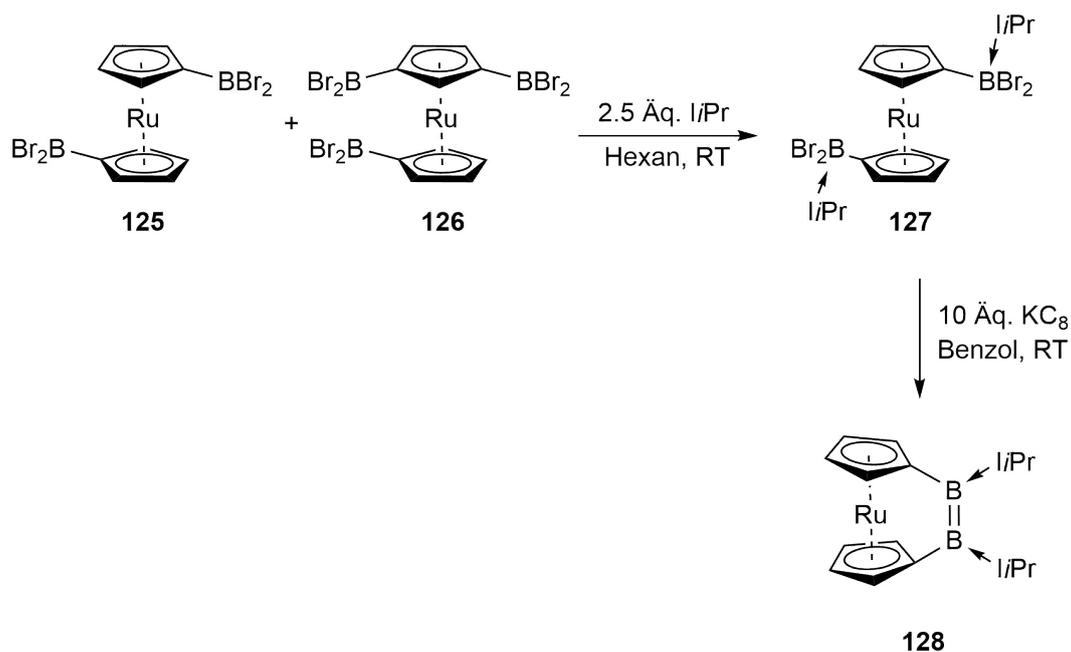
Neben der Borylierung von Ferrocen durch eine elektrophile Substitution ist ebenso die Borylierung von Ruthenocen durch BBr_3 in der Literatur beschrieben.^[141] Zu erwähnen ist hierbei, dass die Borylierung von Ruthenocen nicht auf der Stufe der zweifach borylierten Verbindung **125** stoppt, sondern es stets zu einem Produktgemisch aus der zweifach und dreifach borylierten Verbindungen **125** und **126** kommt (Schema 27).



Schema 27: Borylierung von Ruthenocen mit Bortribromid unter Ausbildung des Produktgemischs aus **125** und **126**.

Da das Gemisch der Borane **125** und **126** nicht aufzutrennen war, wurde das Gemisch mit einem geringfügigen Überschuss an *i*Pr versetzt, um so die entsprechenden Addukte zu erhalten (Schema 28). Nach Aufarbeitung konnte ein rosafarbener Feststoff isoliert werden, welcher anhand NMR-spektroskopischer Daten dem Addukt **127** als Hauptprodukt zugeordnet werden konnte. Eine Resonanz bei $\delta = -4.7$ ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum deutet dabei auf ein vierfach koordiniertes Boratom hin und ist in guter Übereinstimmung mit dem Ferrocenanalogen **120** ($\delta = -4.6$ ppm). Auch im ^1H -NMR-Spektrum können für Verbindung **127** sowohl die Protonen der Cyclopentadiene als auch der NHCs eindeutig zugeordnet werden. Bedingt durch das eingesetzte Gemisch der Borane **125** und **126** sind jedoch auch weitere Nebenprodukte detektierbar, welche nicht eindeutig zuzuordnen sind und nicht von **127** abgetrennt werden konnten.

Obwohl es nicht gelungen ist, das Addukt **127** als alleiniges Produkt zu isolieren, wurden in Anlehnung an das Diboraferrocenophan **29** Reduktionsversuche durchgeführt, um aufzuklären, ob die intramolekulare Knüpfung der Bor–Bor-Doppelbindung für **127** ebenso vonstatten geht (Schema 28).



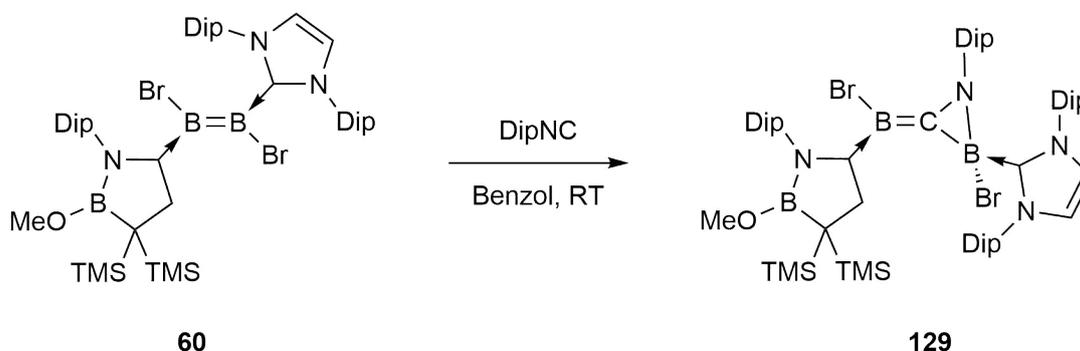
Schema 28: Syntheseroute des Diboraruthenocenophans **128**.

Wird **127** in Benzol mit einem Überschuss an Kaliumgraphit versetzt, so lässt sich nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten eine charakteristische Violett-färbung der Reaktionslösung beobachten, welche für die Ausbildung einer Bor–Bor-Doppelbindung spricht. Nach vollständiger Reduktion kann im ^{11}B -NMR-Spektrum ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 27.8$ ppm detektiert werden, welches nur unwesentlich von der analogen Ferrocenverbindung **29** abweicht ($\delta = 28.4$ ppm). Ebenso deutet das ^1H -NMR-Spektrum zweifelsfrei auf die Bildung des Diboraruthenocenophans **128** hin. Die isolierte Ausbeute von **128** belief sich lediglich auf 12%, was vermutlich auf die Verunreinigung des eingesetzten Addukts **127** zurückzuführen ist.

Anhand NMR-spektroskopischer Daten konnte die Bildung des diborenverbrückten Ruthenocenophans **128** bestätigt werden. Der Schlüsselschritt der Reaktionssequenz ist allerdings die Borylierung des Ruthenocens. Wäre es möglich, **125** als alleiniges Produkt der Borylierung zu isolieren, würde sich dies positiv auf die Adduktbildung, sowie auf die spätere Reduktion auswirken, wodurch folglich das Diboraruthenocenophan **128** in besseren Ausbeuten zugänglich wäre.

3.4 Reaktivitätsstudien des Diboraferrocenophans **29** gegenüber Lewis-Basen

Wie einleitend erwähnt, handelt es sich bei Diborenen um elektronenreiche Bor–Bor-Doppelbindungssysteme, welche an Metalle koordinieren, Cycloadditionen eingehen oder in Redoxreaktionen beteiligt sind. Durch die Reaktion des unsymmetrischen Diborens **60** mit einem Isocyanid gelang es *Kinjo* die Reaktivitäten der Diborene um ein weiteres Beispiel zu ergänzen (Schema 29).^[67]



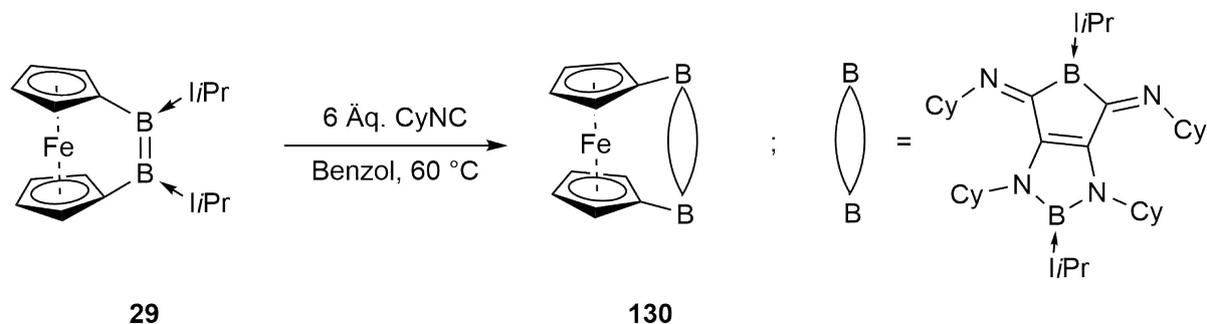
Schema 29: Umsetzung des unsymmetrischen Diborens **60** mit einem Äquivalent DipNC durch *Kinjo*.^[67]

Wird **60** mit 2,6-Diisopropylphenylisocyanid (DipNC) umgesetzt, kommt es durch Insertion des Isocyanids zur vollständigen Spaltung der B=B-Doppelbindung, sowie zur Ausbildung einer B–C- und B–N-Bindung, woraus **129** als Reaktionsprodukt resultiert.

Im Gegensatz zum unsymmetrischen Diboren **60** konnten bislang für zweifach NHC-stabilisierte Diborene keinerlei Reaktivitäten gegenüber Isocyaniden bzw. weiteren Lewis-Basen beobachtet werden, weshalb im Folgenden das Reaktionsverhalten des Diboraferrocenophans **29** gegenüber einem Isocyanid untersucht wurde.

Die Umsetzung des Diboraferrocenophan **29** mit einem Überschuss an Cyclohexylisocyanid führt nach einer Reaktionszeit von 16 h bei 60 °C in Benzol zu einem Farbumschlag der Reaktionslösung von violett nach orange (Schema 30).

Im ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung kann die vollständige Umsetzung des Diborens **29**, sowie das Auftreten zweier neuer Signale bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 3.1$ und -14.8 ppm beobachtet werden, welche im Bereich von vierfach koordinierten Boratome liegen.



Schema 30: Umsetzung des Diboraferrocenophans **29** mit einem Überschuss an Cyclohexylisocyanid.

Durch Lagerung der Reaktionslösung bei Raumtemperatur gelang es, geeignete Einkristalle zu isolieren und somit die Bindungssituation in **130** durch röntgenstrukturanalytische Untersuchungen aufzuklären (Abbildung 31).

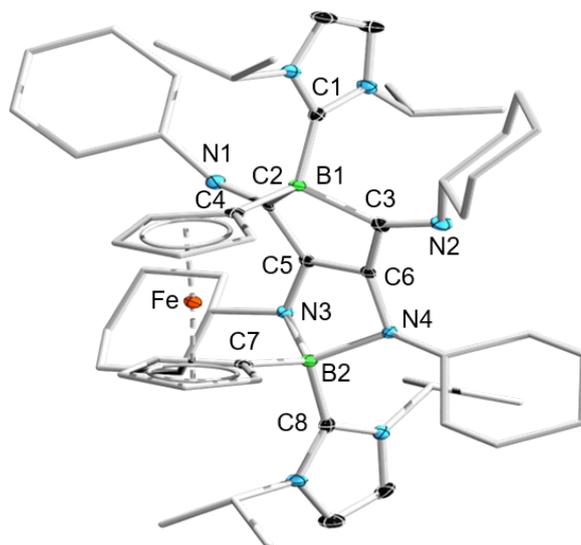


Abbildung 31: Molekülstruktur von **130** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und ausgewählte Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.631(1), B1–C2 1.642(3), B1–C3 1.650(3), B1–C4 1.624(3), N1–C2 1.301(3), N2–C3 1.298(3), C2–C5 1.452(3), C3–C6 1.461(3), C5–C6 1.379(3), N3–C5 1.403(3), C6–N4 1.399(2), B2–N3 1.569(2), B2–N4 1.573(3), B2–C7 1.645(3), B2–C8 1.662(3), Kippwinkel $\alpha = 11.3$, Torsionswinkel C4–X_{Cp1}–X_{Cp2}–C7 1.20. (X_{Cp} = Schwerpunkt Cp).

Das Diboraferrocenophan **29** reagiert mit vier Äquivalenten Cyclohexylisocyanid unter vollständiger Spaltung der Bor–Bor-Doppelbindung. Dabei kommt es zur Ausbildung eines Bicyclus, welcher als verbrückende Einheit zwischen den Cyclopentadienen fungiert. Der Bicyclus ist zum einen durch einen BC₄-Ring sowie durch einen BC₂N₂-Ring aufgebaut, wobei die beiden Cyclen durch eine gemeinsame C–C-Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen C5 und C6 mit einer Bindungslänge von 1.379(3) Å miteinander verknüpft sind. Die Doppelbindung zwischen C5 und C6 resultiert dabei aus einer C–C-Kupplung zweier Isocyanide. Während die Cyclopentadienreste im Diboraferrocenophan **29** mit einem Kippwinkel von $\alpha = 16.1^\circ$ noch zueinander verkippt sind, kommt es durch die Bildung der verbrückenden bicyclischen Einheit zu einer entgegengesetzten Verkipfung der Cp-Liganden um 11.3° .

Um mögliche Zwischenstufen der Reaktion zu isolieren, wurde **29** ebenfalls mit einem, zwei und drei Äquivalenten Cyclohexylisocyanid umgesetzt. Allerdings kommt es in keiner dieser Reaktionen zum vollständigen Umsatz von **29**. Die Ausbildung von **130** kann dabei jedoch stets NMR-spektroskopisch beobachtet werden. Folglich führt nur die Verwendung von vier oder mehr Äquivalenten an Isocyanid zu einem kompletten und selektiven Umsatz der Reaktion.

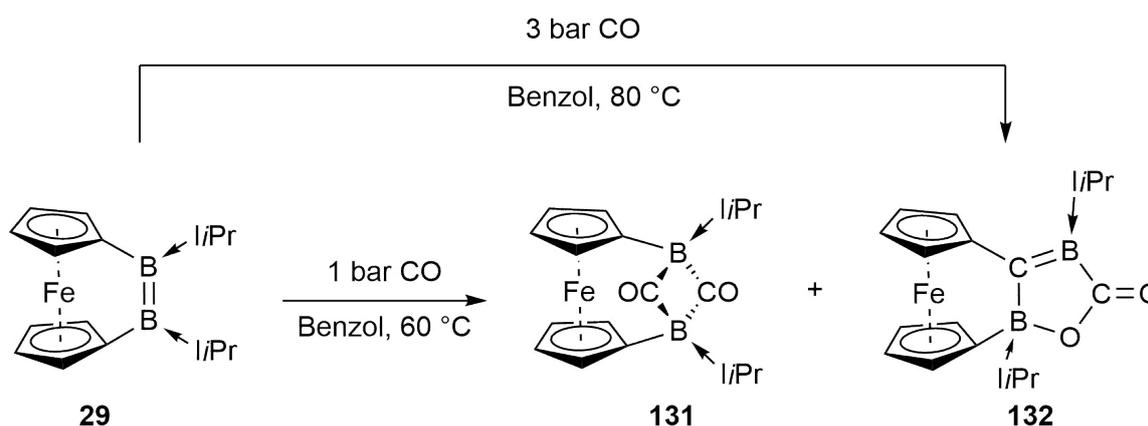
Bedingt durch das isoelektronische Verhältnis zwischen Isocyaniden und Kohlenstoffmonoxid wurde infolgedessen das Reaktionsverhalten von **29** gegenüber CO untersucht. Während Mehrfachbindungssysteme des Typs L-B₂-L bereitwillig mit CO in Abhängigkeit der stabilisierenden Base zu Bis(boraketenen) und Bis(boralaktonen) reagieren,^[54, 101] konnte für Diborensysteme bisher lediglich das CAAC-stabilisierte Dihydrodiboren **40** mit Kohlenstoffmonoxid zur Reaktion gebracht werden.^[142] Im Gegensatz dazu sind für NHC- und phosphan-stabilisierte Diborene bisweil keine Reaktionen gegenüber CO beschrieben.

Wird das Diboren **29** unter einer Kohlenstoffmonoxidatmosphäre für 16 h bei 60 °C in Benzol gerührt, kann ein Farbumschlag der Reaktionslösung von violett zu orange beobachtet werden (Schema 31). Eine Untersuchung der Reaktionslösung mittels ¹¹B-NMR-Spektroskopie liefert drei Signale bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 14.0$ ppm, 0.8 ppm und -6.8 ppm, was zunächst ungewöhnlich erscheint, da im Edukt lediglich zwei Borkerne vorhanden sind. Dieser Befund deutet darauf hin, dass es bei der Reaktion von **29** mit CO zur Ausbildung unterschiedlicher Reaktionsprodukte kommt.

Durch Lagerung der Reaktionslösung bei Raumtemperatur war es möglich, einen orangefarbenen, kristallinen Feststoff zu isolieren, welchem die Resonanzen bei $\delta = 14.0$ ppm und 0.8 ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum zugeordnet werden konnten, was für eine unsymmetrische Substitution der Borkerne im Produkt **132** spricht.

Die Annahme der unterschiedlichen Substitution der Verbindung konnte zudem durch die Aufspaltung der Cp-Protonen in acht separate Signale über einen Bereich von 1.18 ppm (3.50 ppm – 4.68 ppm) im ^1H -NMR-Spektrum gestützt werden. Nach der Kristallisation kann im ^{11}B -NMR-Spektrum der überstehenden Reaktionslösung einzig das Signal bei $\delta = -6.8$ ppm beobachtet werden, was in diesem Fall auf einen symmetrischen Aufbau des zweiten Produktes **131** hindeutet. Auch hier liefert das ^1H -NMR-Spektrum mit einer Aufspaltung zu zwei Signalen für die Cp-Protonen bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 4.61$ und 4.27 ppm, welche jeweils zu vier integrieren, eine Bestätigung für eine symmetrische Anordnung.

Durch Erhöhung des Drucks an Kohlenstoffmonoxid auf 3 bar, sowie Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 80 °C, resultiert **132** als einziges Produkt der Reaktion und kann unter diesen Bedingungen in einer Ausbeute von 48% isoliert werden. Das symmetrische Produkt **131** hingegen konnte unter keinen Reaktionsbedingungen als alleiniges Produkt isoliert werden und eine vollständige Abtrennung des Produkts **132** war nicht möglich.



Schema 31: Umsetzung des Diborens **29** mit Kohlenstoffmonoxid unter verschiedenen Reaktionsbedingungen.

Mit Hilfe von Röntgenstrukturanalysen isolierter Einkristalle war es möglich, die genauen Konstitutionen der Reaktionsprodukte zu ermitteln. Für das symmetrisch aufgebaute Produkt **131** kommt es zur vollständigen Spaltung der B=B-Doppelbindung unter Ausbildung eines viergliedrigen B–C–B–C-Rings (Abbildung 32).

Die Carbonyleinheiten zeigen dabei in die entgegengesetzte Richtung des Ferrocenyl-Rückgrats, wodurch sich eine Schmetterlingsstruktur mit einem Faltungswinkel von 29.6° für den Vierring ergibt. Die Cyclopentadienringe sind im Festkörper mit 1.3° nur unwesentlich gegeneinander verdreht. Durch die Spaltung der Bor–Bor-Doppelbindung kommt es ebenso zur Verringerung des Kippwinkels auf $\alpha = 9.5^\circ$. Die Abstände der Boratome B1 und B2 zu den Kohlenstoffen C3 und C4 der Carbonyleinheiten sind mit $1.668(2) \text{ \AA}$ – $1.677(2) \text{ \AA}$ vergleichbar zum CO_2 -Aktivierungsprodukt **97** ($1.641(3) \text{ \AA}$ – $1.642(2) \text{ \AA}$), welches ebenfalls eine verbrückende Carbonyleinheit zwischen den beiden Boratomen trägt. Ebenso kann eine gute Übereinstimmung für die C=O-Bindungen (C3–O1 $1.233(2) \text{ \AA}$, C4–O2 $1.235(2) \text{ \AA}$) zu **97** ($1.212(2) \text{ \AA}$) beobachtet werden.^[103]

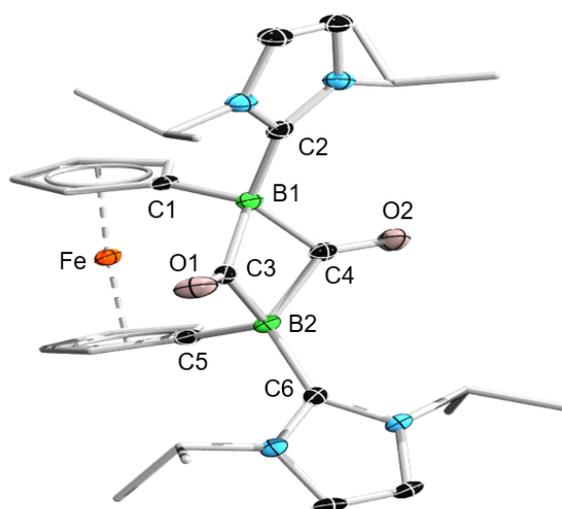


Abbildung 32: Molekülstruktur von **131** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide Wasserstoffatome und ausgewählte Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: C1–B1 $1.618(2)$, C2–B1 $1.620(2)$, C3–B1 $1.677(2)$, C4–B1 $1.672(2)$, C3–B2 $1.668(2)$, C4–B2 $1.674(2)$, C5–B2 $1.623(2)$, C6–B2 $1.614(2)$, C3–O1 $1.233(2)$, C4–O2 $1.235(2)$; C3–B1–C4 $83.5(1)$, C3–B2–C4 $83.7(1)$, B1–C3–B2 $92.8(1)$, B1–C4–B2 $92.8(1)$, Kippwinkel $\alpha = 9.5$, Torsionswinkel C1– X_{Cp1} – X_{Cp2} –C5 2.33 (X_{Cp} = Schwerpunkt Cp), Faltungswinkel (B1–C3–B2–C4) 29.6 .

Für das unsymmetrische Produkt **132** hingegen kommt es zur Ausbildung eines fünfgliedrigen, planaren C–B–C–O–B–Cyclus (Abbildung 33). Auch hier kommt es zu einer kompletten Spaltung der Bor–Bor-Doppelbindung unter Bildung eines Boralactons, welches als verbrückender Henkel zwischen den beiden Cyclopentadienringen fungiert.

Boralactone sind im Allgemeinen eine rare Verbindungsklasse und nur durch wenige Beispiele in der Literatur beschrieben.^[54, 101, 143-146] Nach bestem Wissen ist **132** das erste fünfgliedrige Boralacton, welches zwei endocyclische Boratome trägt. Auffällig dabei ist, dass es bei der Bildung von **132** sowohl zur Spaltung einer $C_{Cp}-B$ -Bindung durch Insertion eines Kohlenstoffatoms (C2) kommt, als auch zur Oxidation einer CO- zu einer CO_2 -Einheit. Das dreifach koordinierte Kohlenstoffatom C2 weist eine Winkelsumme von 354.4° auf und bildet mit dem benachbarten Boratom B1 eine C–B-Doppelbindung mit einer Bindungslänge von $1.449(5) \text{ \AA}$ aus. Bedingt durch die unterschiedliche Hybridisierung der Boratome B1 und B2 ist neben der Anzahl der Bindungspartner auch ein Unterschied in den Bindungslängen der dativen Bindungen zwischen den Carbenkohlenstoffatomen und den jeweiligen Boratomen zu beobachten (C3–B1 $1.571(5) \text{ \AA}$, C6–B2 $1.654(4) \text{ \AA}$). Die C4–O1- und C4–O2-Bindungen liegen mit $1.245(4) \text{ \AA}$ und $1.359(4) \text{ \AA}$ im Bereich von Kohlenstoff–Sauerstoff–Doppel- und Einfachbindungen.

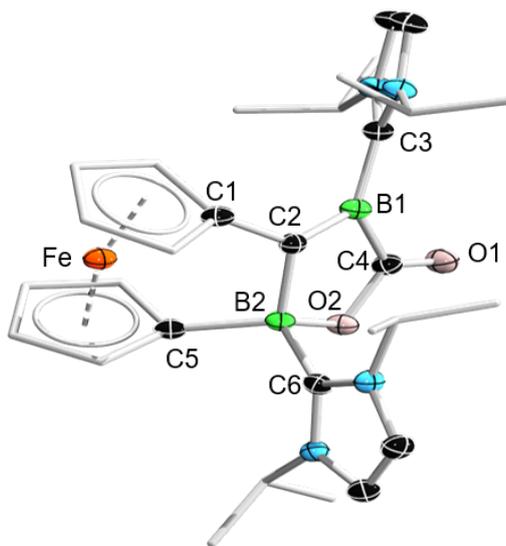


Abbildung 33: Molekülstruktur von **132** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Wasserstoffatome und ausgewählte Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: C1–C2 $1.472(5)$, C2–B1 $1.449(5)$, C3–B1 $1.571(5)$, C4–B1 $1.589(5)$, C4–O1 $1.245(4)$, C4–O2 $1.359(4)$, B2–C2 $1.613(5)$, B2–C5 $1.648(5)$, B2–C6 $1.654(4)$, B2–O2 $1.524(5)$; C2–B1–C4 $106.5(3)$, B1–C4–O2 $110.4(3)$, C4–O2–B2 $111.4(2)$, O2–B2–C2 $104.3(3)$, B2–C2–B1 $107.4(3)$, Kippwinkel $\alpha = 18.2$, Torsionswinkel C1– X_{Cp1} – X_{Cp2} –C5 14.77 (X_{Cp} = Schwerpunkt Cp), $\Sigma \angle$ C2 354.4 .

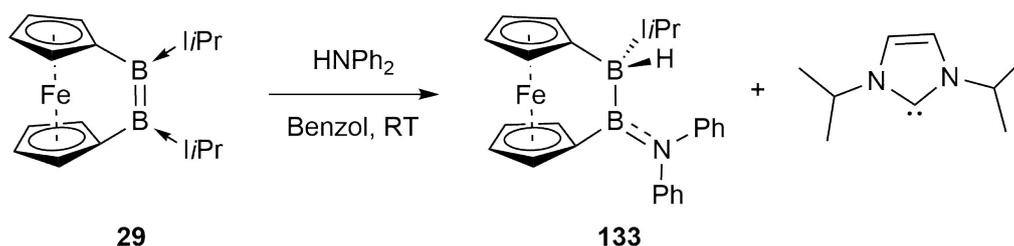
Im Festkörper IR-Spektrum kann eine ausgeprägte Bande bei 1599 cm^{-1} beobachtet werden, welche der Carbonyleinheit von **132** zugeordnet werden kann.

3.5 Element–Wasserstoff-Bindungsaktivierungen

3.5.1 N–H-Bindungsaktivierung

Additionsreaktionen an ungesättigten Verbindungen sind eine geläufige Methode zur Funktionalisierung und Derivatisierung von polaren und unpolaren Mehrfachbindungssystemen. Um die Fähigkeit des Diborens **29** im Hinblick auf Additionsreaktionen durch eine E–H-Bindungsaktivierung eines Gruppe 15 Substrats zu untersuchen, wurde das Diboraferrocenophan **29** mit Diphenylamin umgesetzt (Schema 32).

Wird eine Mischung aus **29** mit einem Äquivalent an Diphenylamin für einen Zeitraum von 16 h bei Raumtemperatur gerührt, so kann im ^{11}B -NMR-Spektrum das Auftreten zweier neuer Resonanzen bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 58.8$ ppm und $\delta = -23.3$ ppm beobachtet werden. Letztere Verschiebung liegt im Bereich eines sp^3 -hybridisierten Boratoms, wohingegen die tieffeldverschobene Resonanz für eine sp^2 -Hybridisierung spricht. Diese unterschiedliche Hybridisierung der Boratome erscheint für das erwartete Hydroaminierungsprodukt zunächst ungewöhnlich, jedoch konnte anhand des ^1H -NMR-Spektrums der Reaktionslösung das Vorhandensein von freiem IiPr beobachtet werden. Folglich kommt es bei der Reaktion von **29** mit Diphenylamin neben der Hydroaminierung zusätzlich zur Abspaltung eines der stabilisierenden NHCs (Schema 32).



Schema 32: Unkatalysierte Hydroaminierung des Diboraferrocenophans **29**.

Das borgebundene Wasserstoffatom in **133** kann im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.36$ ppm detektiert werden. Nach Aufarbeitung der Reaktionslösung kann das Hydroaminierungsprodukt **133** als Rohprodukt in einer Ausbeute von 48% als gelber Feststoff isoliert werden. Anhand von röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen konnte zudem die Struktur im Festkörper bestätigt werden (Abbildung 34).

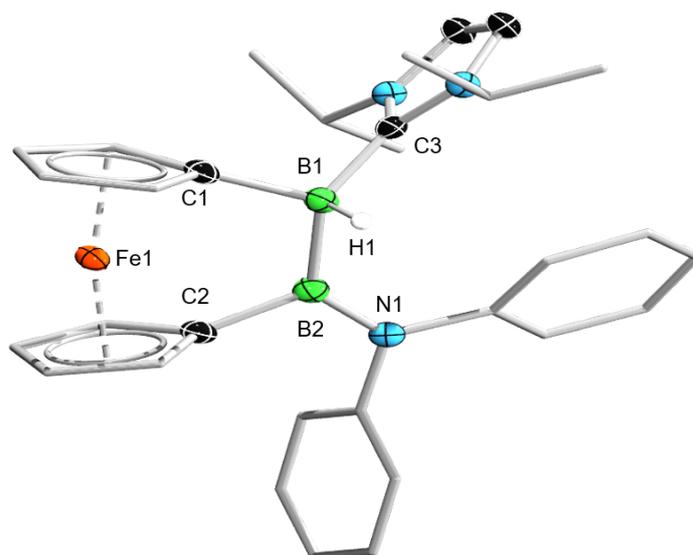
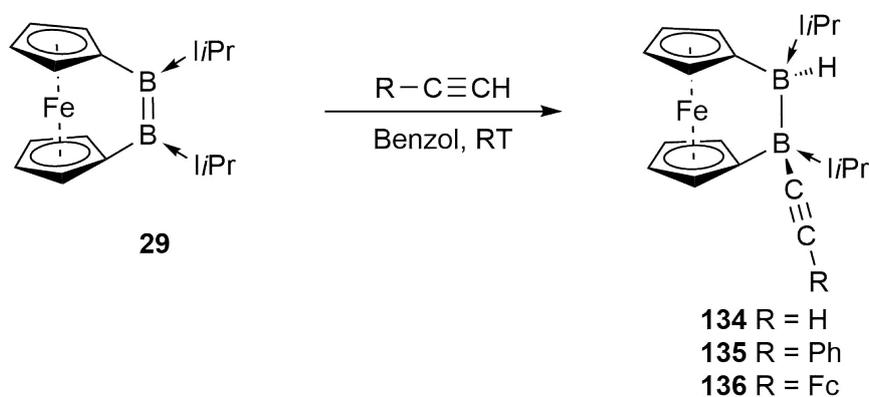


Abbildung 34: Molekülstruktur von **133** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ausgewählte Wasserstoffatome und ausgewählte Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.752(3), B1–C1 1.639(3), B1–C3 1.621(2), B1–H1 1.17(2), B2–C2 1.606(2), B2–N1 1.433(3), Kippwinkel $\alpha = 14.9$, Torsionswinkel C1–X_{Cp1}–X_{Cp2}–C2 4.31 (X_{Cp} = Schwerpunkt Cp), $\Sigma\angle\text{B2}$ 359.8.

Mit einem Bor–Bor-Bindungsabstand von 1.752 Å liegt die B1–B2-Bindung im erwarteten Bereich für ein sp^2 – sp^3 -Diboran. Die Verlängerung der Bor–Bor-Bindung gegenüber der Ausgangsverbindung **29** um ca 15 pm, führt zu einer geringfügigen Verringerung des Kippwinkels α auf 14.9°. Während das Boratom B1 nach der N–H-Bindungsaktivierung in einer tetraedrischen Koordination vorliegt, kommt es bedingt durch die Abspaltung eines NHCs zu einer trigonal planaren Anordnung mit einer Winkelsumme von 359.8° für das Boratom B2. Die B1–C3-Bindung, sowie die B2–N1-Bindung liegen mit 1.621(2) Å bzw. 1.433(3) Å im typischen Bereich einer dativen Bor–Kohlenstoff-Bindung bzw. einer Bor–Stickstoff-Doppelbindung.

3.5.2 C–H-Bindungsaktivierung

Während ausgewählte phosphanstabilisierte Diborene bereitwillig Cycloadditionsreaktionen sowohl mit internen Alkinen^[95] als auch mit 1,3-Dienen^[61] eingehen, wurden bisher für NHC-stabilisierte Diborene keine Reaktionen gegenüber Kohlenstoff–Kohlenstoff-Mehrfachbindungssystemen beschrieben. Da das Diboraferrocenophan **29** sowohl unter thermischen als auch unter photolytischen Bedingungen nicht mit internen Alkinen bzw. 1,3-Dienen zur Reaktion gebracht werden konnte, wurde **29** infolgedessen mit terminalen Alkinen umgesetzt (Schema 33).



Schema 33: C–H-Bindungsaktivierung von terminalen Alkinen am Diboraferrocenophan **29**.

Bei der Reaktion von **29** mit Acetylen ist bereits nach kurzer Zeit in Benzol bei Raumtemperatur ein Farbumschlag der Reaktionslösung von violett nach orange zu beobachten. Im ¹¹B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist eine Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -18.6$ ppm zu beobachten, was auf die Ausbildung eines symmetrischen Reaktionsprodukts hindeutet. Im ¹H{¹¹B}-NMR-Spektrum können acht separate Signale für die Cp-Protonen im Bereich von 4.33 ppm bis 5.82 ppm detektiert werden, was wiederum für einen unsymmetrischen Aufbau des Reaktionsprodukts spricht. Nach Aufarbeiten kann **134** als Rohprodukt in einer Ausbeute von 54% als oranger Feststoff isoliert werden. Durch die Lagerung von **134** in einer gesättigten Toluollösung bei Raumtemperatur konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden und somit die Struktur im Festkörper aufgeklärt werden (Abbildung 35).

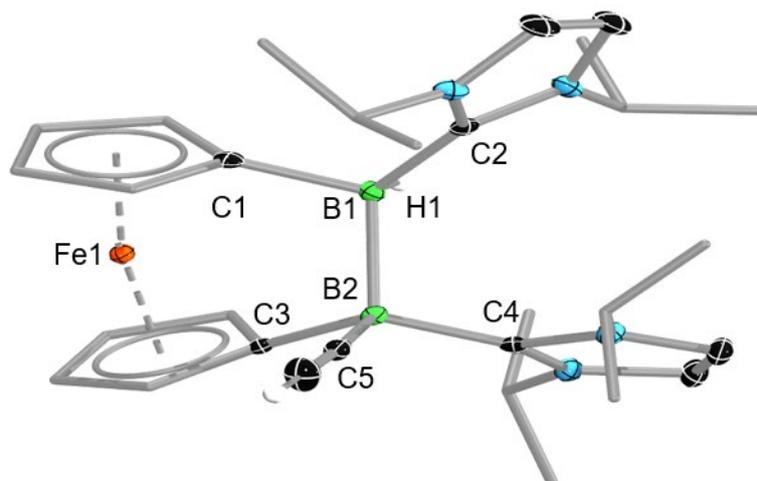


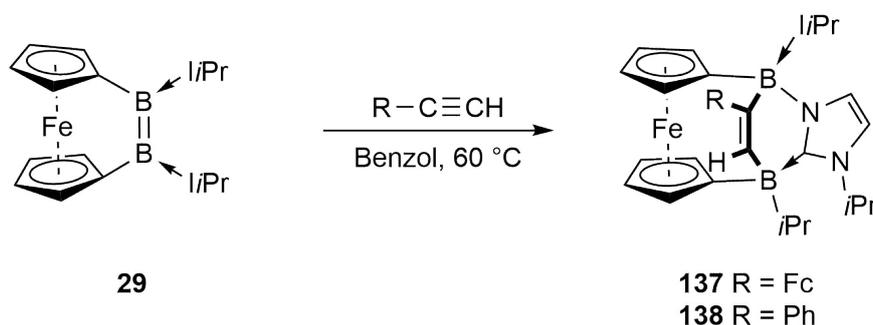
Abbildung 35: Molekülstruktur von **134** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ausgewählte Ellipsoide der Wasserstoffatome und der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: B1–B2 1.835(2), B1–H1 1.15(2), B1–C1 1.636(2), B1–C2 1.612(2), B2–C3 1.653(2), B2–C4 1.629(2), B2–C5 1.592(2), Kippwinkel $\alpha = 16.3$, Torsionswinkel C1–X_{Cp1}–X_{Cp2}–C3 14.81 (X_{Cp} = Schwerpunkt Cp)

Durch die Umsetzung von **29** mit Acetylen kommt es folglich zu einer C–H-Bindungsaktivierung des Alkins entlang der Bor–Bor-Doppelbindung. Da im ^{11}B -NMR-Spektrum von **134** jedoch nur ein Signal ($\delta = -18.6$ ppm) zu erkennen ist, ist davon auszugehen, dass der elektronische Einfluss des Hydrids bzw. des Alkinylrests auf die Borkerne sehr ähnlich ist und dadurch die Signale der beiden Borkerne überlappen. Ein protonenkoppeltes $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **134** lieferte ebenfalls lediglich das erwähnte Signal. Das borgebundene Hydrid weist ein Signal bei 3.15 ppm im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum auf. Durch die Additionsreaktion kommt es zu einer Änderung der Substitution und somit zur Änderung der Hybridisierung der Boratome von sp^2 zu sp^3 . Der Bor–Bor-Bindungsabstand in **134** liegt mit 1.835(2) Å dabei im klassischen Bereich eines zweifach NHC-stabilisierten Diborans(4).^[34]

Setzt man analog hierzu das Diboraferrocenophan **29** mit 2.5 Äquivalenten Phenylacetylen um, kommt es ebenso zu einer raschen Farbänderung der Reaktionslösung von violett zu gelb. Anhand der NMR-spektroskopischen Befunde kann für das Phenylacetylen der gleiche Reaktionsverlauf wie für Acetylen beobachtet werden (Schema 33).

Für **135** ist im ^{11}B -NMR-Spektrum ebenso lediglich ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -17.9$ ppm zu beobachten, während das borgebundene Hydrid im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum eine Resonanz bei $\delta = 3.24$ ppm aufweist.

Im Gegensatz zu Acetylen und Phenylacetylen, welche bereits nach kurzer Zeit bei Raumtemperatur mit **29** reagieren, benötigt die Reaktion mit Ferrocenylacetylen Reaktionszeiten von bis zu 60 Minuten. Dennoch kommt es auch in diesem Fall zur Addition des terminalen Alkins entlang der Bor–Bor-Doppelbindung und zur Ausbildung von **136**. Um die Reaktion zu beschleunigen, wurde die gleiche Reaktion bei 60 °C durchgeführt (Schema 34). Nach vollständigem Umsatz der Reaktion können hierbei jedoch neben dem erwarteten C–H-Bindungsaktivierungsprodukt **136** ($\delta = -18.1$ ppm) zwei weitere Resonanzen bei $\delta = -7.8$ ppm und -14.7 ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum beobachtet werden.



Schema 34: Umsetzung von **29** mit terminalen Alkinen bei erhöhter Reaktionstemperatur.

Durch Lagerung der Reaktionslösung bei Raumtemperatur konnte ein orangefarbener, kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 57% erhalten und dadurch die Konstitution des zweiten Produkts (**137**) der Reaktion aufgeklärt werden (Abbildung 34, links).

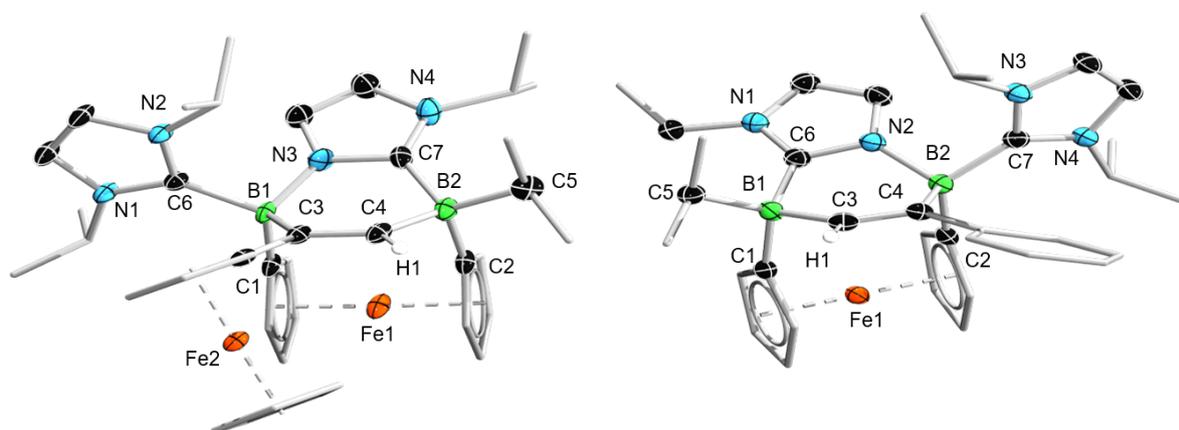


Abbildung 36: Molekülstruktur von **137** (links) und **138** (rechts) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ausgewählte Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Für **137** C1–B2 1.608(4), C3–B1 1.618(4), C6–B1 1.655(4), B1–N3 1.583(4); C3–C4 1.350(4), C4–H1 0.950, C4–B2 1.621(4), C2–B2 1.633(3), C5–B2 1.653(5), C7–B2 1.642(4), N3–C7 1.356(4), B1–N3–C7 123.6(2), N3–C7–B2 120.2(2), C7–B2–C4 105.8(2), B2–C4–C3 126.1(2), C4–C3–B1 117.8(2), C3–B1–N3 108.2(2), Kippwinkel $\alpha = 2.45$, Faltungswinkel B1–C3–C4–B2–C7–N3 37.23. Für **138**: C1–B1 1.637(3), C3–B1 1.630(3), C5–B1 1.654(3), C6–B1 1.633(3), C3–H1 0.930, C3–C4 1.342(3), C4–B2 1.623(3), C2–B2 1.621(3), C7–B2 1.652(3), B2–N2 1.584(3), N2–C6 1.345(2), C3–B1–C6 107.3, B1–C6–N2 121.2(2), C6–N2–B2 121.1(1), N2–B2–C4 109.6(1), B2–C4–C3 116.5(2), C4–C3–B1 126.4(2), Kippwinkel $\alpha = 3.7$, Faltungswinkel B1–C3–C4–B2–N2–C6 34.6.

Neben der C–H-Bindungsaktivierung kommt es unter diesen Reaktionsbedingungen bevorzugt zur Ausbildung eines sechsgliedrigen Heterocyclus, welcher als verbrückende Einheit zwischen den beiden Cyclopentadienylresten fungiert. Formal kommt es bei dieser Reaktion zu einer Diborierung der C≡C-Dreifachbindung des Alkins, sowie zur Bindungsaktivierung der N_{NHC}–C_{iPr}-Bindung. Während die unkatalysierte Diborierung von Alkinen durch Diborane wie B₂Cl₄^[147] und (Pin)B–B(Mes)₂^[148] bereits beschrieben ist, konnte die Diborierung eines Alkins durch ein NHC-stabilisiertes Diboren bisher nicht realisiert werden. Durch die Diborierung des Ferrocenylacetylens kommt es zu einer Aufweitung der C3–C4-Bindungslänge auf 1.350(4) Å, welche im typischen Bereich einer Kohlenstoff–Kohlenstoff-Doppelbindung liegt. Der sechsgliedrige Heterocyclus weicht um 34.6° von der Planarität ab und durch die vollständige Spaltung der Bor–Bor-Doppelbindung kommt es zu einer erheblichen Aufweitung des Kippwinkels α auf 3.7°.

Folglich lässt sich durch die Wahl der Reaktionstemperatur bei der Umsetzung von **29** mit Ferrocenylacetylen entweder die Aktivierung der terminalen C–H-Bindung (**136**) oder die Diborierung (**137**) der C≡C-Dreifachbindung begünstigen.

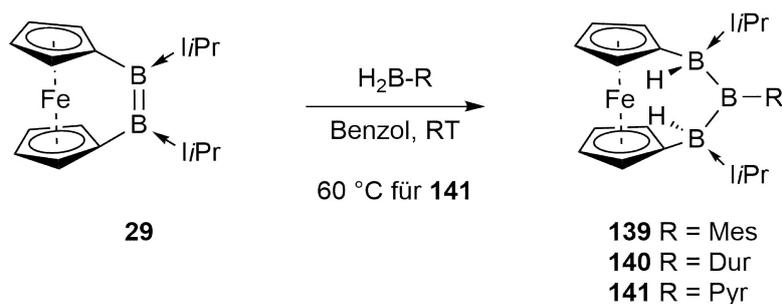
Bei der Reaktion von **29** mit Phenylacetylen bei 60°C konnte anhand der NMR-spektroskopischen Daten lediglich das C–H-Bindungsaktivierungsprodukt **135** detektiert werden. Überraschenderweise gelang es dennoch einige Einkristalle vom Produkt der Diborierung (**138**) zu erhalten (Abbildung 36, rechts), welches vergleichbare strukturelle Eigenschaften zum ferrocenylsubstituierten Derivat **137** aufweist.

3.5.3 B–H-Bindungsaktivierung

Die Fähigkeit lineare, stabile, homonukleare Ketten aus Elementen der zweiten Periode aufzubauen, ist beinahe ausschließlich dem Kohlenstoff vorbehalten. Betrachtet man die benachbarten Elemente Stickstoff und Bor, ist die Tendenz lineare Ketten unter Normalbedingungen auszubilden, wesentlich geringer ausgeprägt. Neben den Aziden, welche ein breites Anwendungsspektrum in der organischen und anorganischen Chemie finden, konnte erst kürzlich durch *Braunschweig et al.* die Verkettung zweier Stickstoffmoleküle zu einer N₄-Kette realisiert werden.^[149] Bor hingegen neigt, bedingt durch den Elektronenmangel, eher zur Ausbildungen von nichtklassischen Mehrzentrenbindungen als zur Bildung linearer Borketten. Der Aufbau von klassischen Bor–Bor-Bindungen sowie die selektive Synthese von Oligoboranen ist daher nach wie vor eine anspruchsvolle Herausforderung und von großem Interesse. Neben der reduktiven Kupplung von Borhalogeniden und metallvermittelten Dehydrokupplungen von Hydroboranen hat sich die Hydroborierung von ungesättigten B₂-Einheiten als eine potente Methode zum Aufbau von basenstabilisierten, linearen Tri-^[44] und Tetraboranen^[150] etabliert.

Aufbauend auf vorläufigen Ergebnissen von *Dr. Stefan Ullrich*^[151] wird im Folgenden auf die Hydroborierung des Diborens **29** sowie weitere Funktionalisierungen der Reaktionsprodukte eingegangen.

Wird das Diboraferrocenophan **29** bei Raumtemperatur mit einer äquimolaren Menge H₂B-Ar (Ar = Mes, Dur) umgesetzt, so kann nach einer Reaktionszeit von drei Stunden ein quantitativer Umsatz zu den zweifach basenstabilisierten Triboranen **139** und **140** beobachtet werden. Nach Aufarbeitung können diese in Ausbeuten von 71% (**139**) und 77% (**140**) in Form von gelben Feststoffen isoliert werden. Analog hierzu kommt es bei der Reaktion von **29** mit H₂B-Pyr (Pyr = Pyrrolidin) nach 18 h bei 60 °C ebenso zur Ausbildung des Triborans **141**, welches in einer moderaten Ausbeute von 47% erhalten werden kann (Schema 35). Umsetzungen von **29** mit BH₃·SMe₂ sowie BH₃·THF führten lediglich zu komplexen Produktmischungen anstelle der angestrebten Trihydrotriboran Derivate.



Schema 35: Dihydroborierung von **29** unter Ausbildung der Triborane **139**, **140** und **141**.

Die Bildung dieser Triborane setzt formal die Hydrierung, sowie die Insertion des RB-Borylenfragments in die B=B-Doppelbindung von **29** voraus und stellt somit einen ergänzenden Weg für den Aufbau von Oligoborhydriden durch die Dihydroborierung einer B=B-Doppelbindungen dar.^[152] Auf Grundlage literaturbekannter Hydroborierungen an ungesättigten B–B-Mehrfachbindungen ist davon auszugehen, dass es hierbei analog zunächst zu einer *syn*-Addition an die B=B-Doppelbindung von **29** kommt,^[44, 86, 150] welche von einer Insertion des RB-Fragments in die verbleibende Bor–Bor-Einfachbindung, sowie einer Migration des zweiten Hydrids auf das terminale Boratom gefolgt ist. Bedingt durch die Symmetrie der Verbindungen können für die drei Boratome von **139**, **140** und **141** jeweils zwei Signale in einem Verhältnis von 1:2 im ¹¹B-NMR-Spektrum beobachtet werden. Die terminalen Boratome des B₃-Fragments weisen Resonanzen im ¹¹B-NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -13.6$ ppm (**139**), -14.7 ppm (**140**) und -28.8 ppm (**141**) auf und liegen somit im charakteristischen Bereich für vierfach koordinierte Boratome. Die zentralen, sp²-hybridisierten Boratome hingegen sind mit $\delta = 100.6$ ppm (**139**), 107.6 ppm (**140**) und 87.8 ppm (**141**) im Vergleich zu literaturbekannten Amino- und Aryl(diboryl)boranen^[153-157] auffallend stark entschirmt und daher besonders elektronenarm. Dieser Befund konnte durch DFT-Berechnungen auf dem OLYP/TZ2P Niveau für **139** in der Gasphase in Form von negativen Hirshfeld Ladungen für B1 und B3 (-0.093) sowie einer positiven Ladung für B2 (0.053) bestätigt werden (Abbildung 40). Die unterschiedlichen Verschiebungen zwischen den arylsubstituierten Derivate **139** und **140** und der Pyrrolidin-substituierten Verbindung **141** liegen in der Natur der Substituenten. Während dem Arylrest ein elektronenziehender Effekt zugeschrieben werden kann, kommt es durch das freie Elektronenpaar am Pyrrolidinrest zu einem elektronenschiebenden Effekt und somit zu einer Verschiebung der ¹¹B-NMR-Signale für **141** zu höherem Feld.

Geeignete Einkristalle der Triborane für Röntgenstrukturanalysen konnten durch Diffusionsansätze aus Benzol/Hexan (**139**, **140**), sowie durch die Lagerung einer Lösung aus **141** in THF bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden (Abbildung 37).

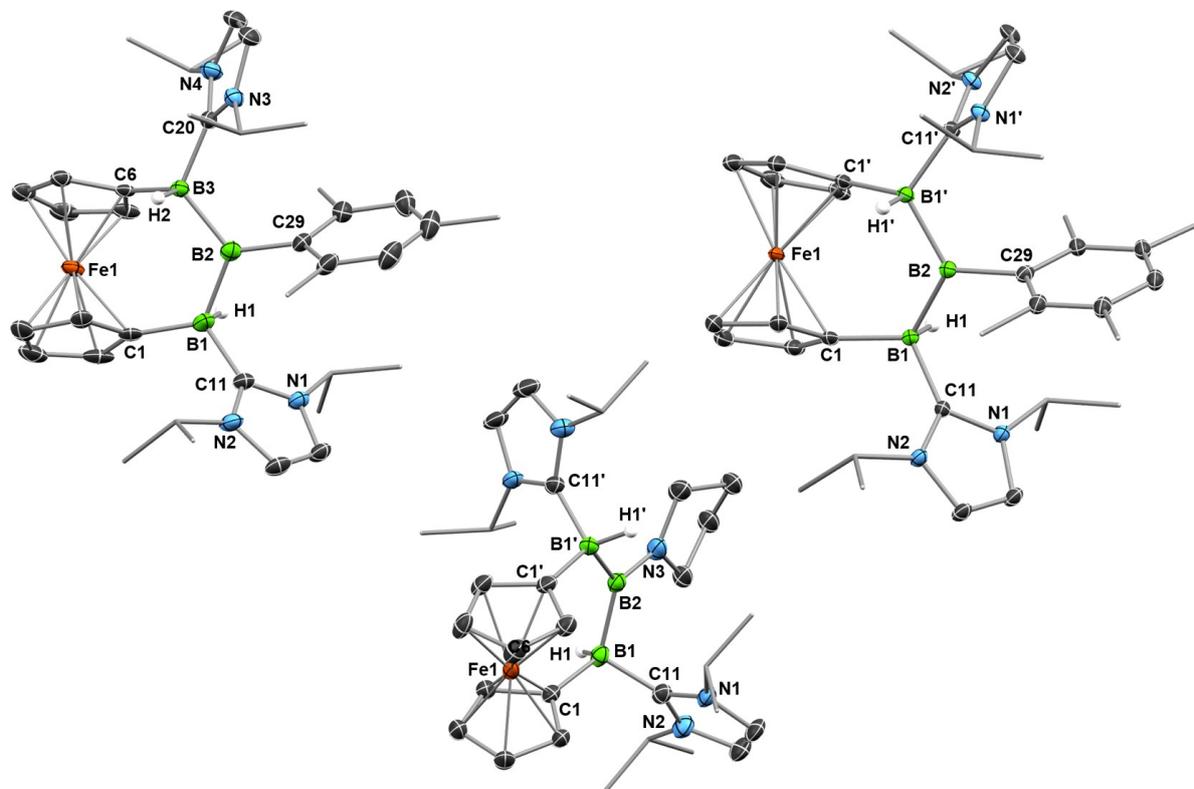


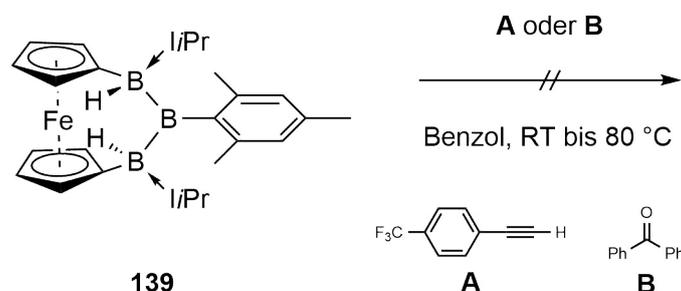
Abbildung 37: Molekülstrukturen der Verbindungen **139** (links), **140** (rechts) und **141** (unten) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ausgewählte Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **139**: B1–B2 1.720(3), B2–B3 1.738(3), B1–H1 1.24(3), B3–H2 1.13(2), B1–C1 1.598(3), B3–C6 1.611(3), B1–C11 1.616(3), B3–C20 1.623(3), B2–C29 1.590(3), B1–B2–B3 118.72(17) Kippwinkel $\alpha = 7.7$; **140**: B1–B2 1.724(2), B1–H1 1.15(2), B1–C1 1.613(2), B1–C11 1.615(2), B2–C29 1.632(3), B1–B2–B1' 119.78(17), Kippwinkel $\alpha = 7.3$; **141**: B1–B2 1.756(4), B1–H1 1.14(3), B1–C1 1.612(4), B1–C11 1.617(4), B2–N3 1.413(5), B1–B2–B1' 127.0(3), Kippwinkel $\alpha = 2.3$.

Die Molekülstrukturen von **139-141** belegen außerdem ein neues Strukturmotiv für lineare Triborane. Während bisher bekannte Triborane sich durch eine $sp^2-sp^2-sp^2$ -^[139, 153, 156, 158-159], $sp^3-sp^3-sp^2$ -^[44, 160] oder $sp^2-sp^3-sp^2$ -Hybridisierung^[161-162] auszeichnen, sind diese die ersten Vertreter linearer Triborane die eine $sp^3-sp^2-sp^3$ -Hybridisierung aufweisen. Die Erweiterung des verbrückenden Henkels um ein Boratom geht erwartungsgemäß mit der Erniedrigung des Kippwinkels einher ($\alpha = 16.1^{\circ}$ (**29**); 7.7° (**139**); 7.3° (**140**); 2.3° (**141**)).

Das Eisenzentrum liegt in allen drei Fällen in einer Ebene mit den drei Boratomen des Henkels, worin sich **139–141** zu *Nöths* Tris(aminoboryl)[3]ferrocenophan, bei welchem das zentrale Boratom aus der B1-B3-Fe-Ebene gedreht ist, unterscheiden.^[139] Der elektronenschiebende Effekt des Pyrrolidinrests in **141** schlägt sich auch hier in der Aufweitung der B1–B2-Bindungslänge (1.756(4) Å) und des B1-B2-B1' Winkels (127.0(3)°) gegenüber den arylsubstituierten Derivaten **139** (Mittelwert B1–B2/B2–B3 1.729(3) Å; B1-B2-B3 118.72(17)°) und **140** (B1–B2 1.724(2) Å; B1-B2-B1' 119.78(17)°) nieder.

Im Festkörper weisen dabei alle Derivate ein 1,3-*trans*-Dihydro-2-R-tribora[3]ferrocenophan Strukturmotiv auf. Zusätzlich kann durch die Betrachtung der ¹H-NMR-Spektren lediglich ein Diastereomer beobachtet werden, weshalb davon auszugehen ist, dass die Dihydroborierung von **29** zu 100% diastereoselektiv abläuft. Das Vorhandensein der terminal gebundenen Wasserstoffatome konnte zudem mittels infrarotspektroskopischen Untersuchungen durch Banden zwischen 2160 und 2200 cm⁻¹ für die B–H-Schwingungen bestätigt werden.

Aufgrund der B–H-Einheiten sind die Triborane zudem interessante Kandidaten für weitere Hydroborierungsreaktionen an ungesättigten Substraten. Infolgedessen, wurde die Reaktivität von **139** gegenüber polarisierten Alkinen und Carbonylen getestet (Schema 36).



Schema 36: Hydroborierungsreaktionen von **139** mit polarisierten, ungesättigten Substraten.

Als Alkin wurde dabei das *p*-CF₃-substituierte Phenylacetylen (Schema 36, **A**) gewählt. Nach 24 h bei Raumtemperatur konnte hierbei jedoch keine Reaktion beobachtet werden. Auch Erwärmen der Reaktionslösung für 16 h auf 80 °C führte lediglich zu einer komplexen Reaktionsmischung die nicht genauer identifiziert werden konnte. Die analoge Reaktion mit Benzophenon (Schema 36, **B**) führte sowohl nach drei Tagen bei Raumtemperatur als auch nach Erwärmen für 16 h auf 80 °C zu keinem erkennbaren Umsatz.

Grund für die Reaktionsträgheit von **139** gegenüber den polarisierten ungesättigten Bindungen könnte die sp^3 -Hybridisierung sowie die sterische Abschirmung durch die borgebundenen Substituenten sein.

Photolytische Behandlung der arylsubstituierten Derivate **139** und **140** für 18 h bei Raumtemperatur führt jeweils zu zwei neuen Resonanzen bei $\delta = 78.9$ und -11.3 ppm bzw. 88.8 und -12.5 ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum. Unabhängig von der Dauer der Bestrahlung konnte maximal ein Umsatz von 75% erreicht werden. Die Lagerung der bestrahlten Lösungen bei Raumtemperatur unter dem Ausschluss von Licht führte nach mehreren Tagen zur Rückreaktion zu den Edukten **139** und **140**. Die Rückreaktion zu den Ausgangsverbindungen konnte zudem durch das Erwärmen der Reaktionslösung auf 60°C auf wenige Stunden reduziert werden. Im Gegensatz hierzu war bei der Bestrahlung von **141** keine Veränderung zu beobachten, was auf die elektronische Stabilisierung durch die Aminogruppe zurückzuführen ist. Durch langsames Abdampfen frisch bestrahlter Lösungen aus **139** und **140** in Benzol gelang es, geeignete Einkristalle für röntgenstrukturanalytische Untersuchungen zu erhalten und so die Konstitution der Produkte aufzuklären (Abbildung 38).

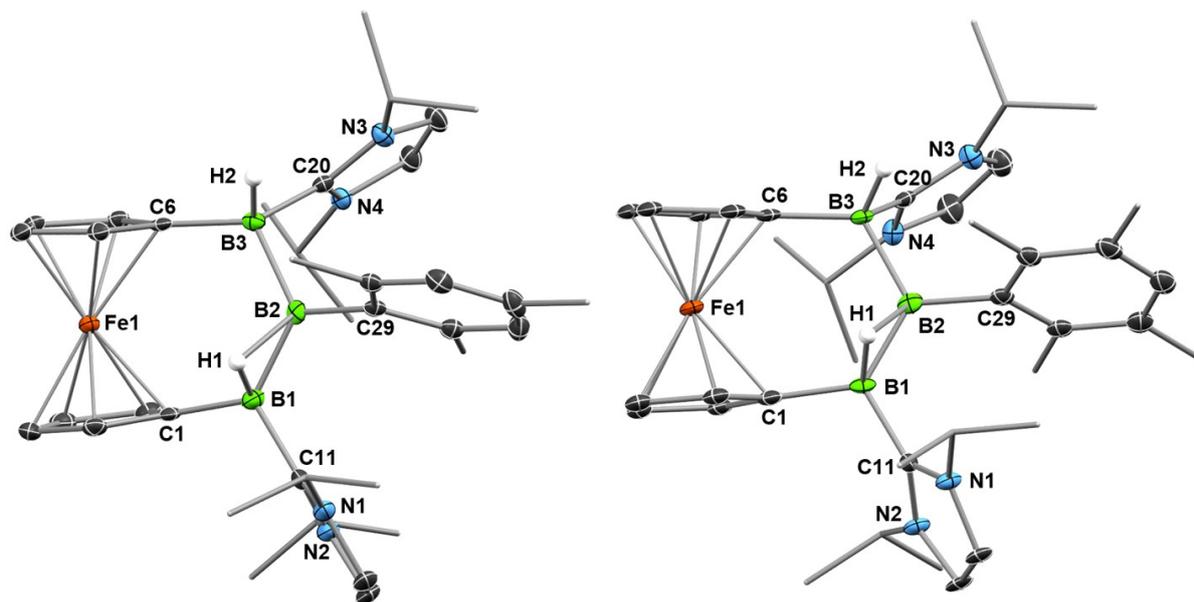
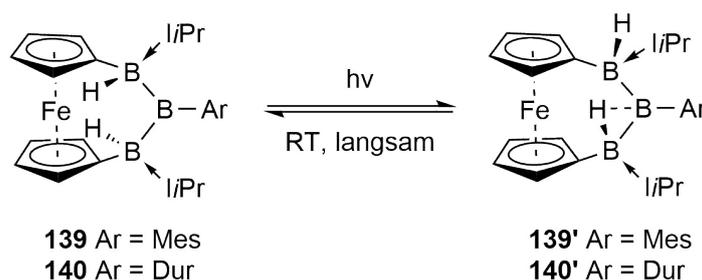


Abbildung 38: Molekülstruktur der Verbindungen **139'** (links) und **140'** (rechts) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ausgewählte Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: **139'**: B1–B2 1.650(3), B2–B3 1.774(3), B1–H1 1.22(2), B2–H1 1.50(2), B1–C1 1.598(3), B3–B6 1.621(3), B1–C11 1.601(3), B3–C20 1.616(3), B2–C29 1.599(3), B1–B2–B3 122.69(16), Kippwinkel $\alpha = 6.1$; **140'**: aufgrund unzureichender Daten wird auf eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel verzichtet.

Die Festkörperstrukturen der erhaltenen Verbindungen zeigen eine Isomerisierung der 1,3-*trans*-Isomere **139** und **140** zu den 1,3-*cis*-Isomeren **139'** und **140'**, wobei das ehemals *trans* zu H2 ständige, terminale Wasserstoffatom H1 nun eine verbrückende Position zwischen B1 und B2 einnimmt, sowie eine *cis*-Ständigkeit zu H2 aufweist (Schema 37). Die Bindungssituation zwischen dem verbrückenden Wasserstoffatom und den beiden benachbarten Boratomen kann dabei durch eine Zwei-Elektronen-Drei-Zentren Bindung beschrieben werden. In **139'** liegt das verbrückende Wasserstoffatom H1 in einer unsymmetrischen Position von zwischen den Boratomen B1 und B2 vor (B1–H1 1.22(2) Å, B2–H1 1.50(2) Å). Die Isomerisierung geht mit der Verkürzung der B1–B2-Bindung von 1.720(3) Å auf 1.650(3) Å, einer Verlängerung der B2–B3-Bindung von 1.738(3) Å auf 1.774(3) Å, sowie mit der Aufweitung des B1-B2-B3-Winkels von 118.72(17)° auf 122.69(16)° einher. Das Boratom B1 behält seine Koordinationszahl von vier bei, allerdings liegt dieses im Festkörper planar in einer Ebene mit den benachbarten Atomen C1, C11 und B2.



Schema 37: Reversible Photoisomerisierung von **139** und **140** zu **139'** und **140'**.

Die arylsubstituierten Triborane **130** und **140** zeigen im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum für die borgebundenen Wasserstoffe erwartungsgemäß ein Signal mit einem Integral von zwei bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 2.87$ ppm (**139**) und 3.04 ppm (**140**). Trotz der unsymmetrischen Struktur in **139'** und **140'** wird lediglich ein Signal mit einem Integral von zwei für die BH-Resonanz bei $\delta = 2.58$ ppm (**139'**) und 2.65 ppm (**140'**) detektiert. Ebenso kann für die terminalen Borkerne B1 und B3 der Bestrahlungsprodukte jeweils nur ein neues Signal im ^{11}B -NMR-Spektrum beobachtet werden. Bedingt durch diese NMR-spektroskopischen Befunde ist davon auszugehen, dass es in Lösung zu einem schnellen Austausch von H1 und H2 zwischen verbrückender und terminaler Position kommt.

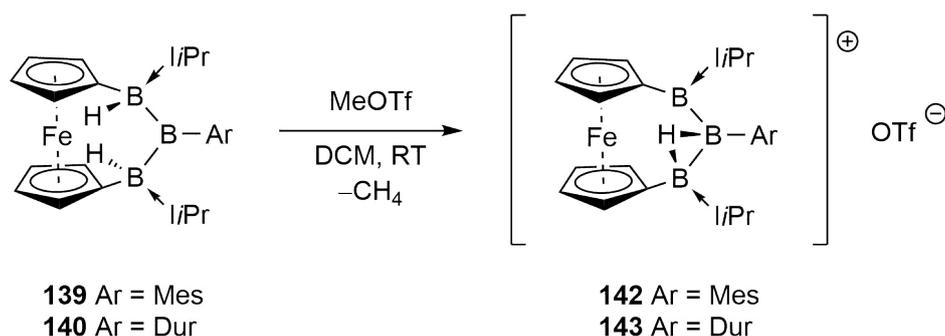
Die Methylgruppen der Arylreste in **139'** und **140'** spalten zudem in drei Signale für den Mesityl- und vier Signale für den Durylrest auf. Dadurch kann auf eine gehinderte Rotation der Arylreste in Lösung bei Raumtemperatur geschlossen werden, welche in den Ausgangsverbindungen **139** und **140** nicht beobachtet wird.

Ein Einblick in den möglichen Reaktionsmechanismus der Tautomerisierung konnte durch Optimierung eines niedrig liegenden, angeregten Zustandes von **139** erbracht werden. Tatsächlich nimmt **139**, welches ursprünglich in einer *trans*-Geometrie vorliegt, schrittweise das gleiche strukturelle Motiv wie **139'** an. Dabei kommt es zunächst zur Ausbildung eines verbrückenden Hydrids zwischen B1 und B2, *trans* zu H2, welches in seiner terminalen Position verbleibt. Die Wanderung des verbrückenden Hydrids in die *cis*-Position resultiert anschließend aus dem Bindungsbruch und Neuknüpfung der B1–B2-Bindung.

DFT-Berechnungen für **139'** liefern zudem Hirshfeld Ladungen von -0.059 für B1, -0.018 für B2 und -0.090 für B3 (Abbildung 40) welche den Ladungsstrom zwischen B1 und B2, bedingt durch den verbrückenden Wasserstoff H1 wiedergeben. Darüber hinaus weist der verbrückende Wasserstoff H1 mit einer Hirshfeld Ladung von -0.005 gegenüber dem terminalen Wasserstoff in **139** mit einer Hirshfeld Ladung von -0.051 einen wesentlich geringer ausgeprägten hydridischen Charakter auf. Im Gegensatz dazu verstärkt sich die negative Ladung von H2 von ursprünglich -0.060 auf -0.074 .

3.5.4 Kationisierung der Triborane **139** und **140**

Bedingt durch den hydridischen Charakter von H2 in **139** wurde dessen selektive Abstraktion angestrebt. Umsetzungen von **139** und **140** mit geläufigen Hydridabstraktionsreagenzien wie dem Trispentafluorphenylboran oder dem Triphenylmethyl Kation führten jedoch nur zu undefinierbaren Reaktionsmischungen. Eine selektive Abstraktion eines Hydrids konnte schließlich mit Hilfe von Methyltriflat erbracht werden (Schema 38).



Schema 38: Kationisierung von **139** und **140** durch Hydridabstraktion.

Die Umsetzung von **139** und **140** mit einem geringen Überschuss an Methyltriflat in Dichlormethan bei Raumtemperatur resultiert in der Abstraktion eines Hydrids unter Ausbildung der kationischen Triborane **142** und **143** in Ausbeuten von 81% bzw 85% in Form von roten Feststoffen.

Während der Reaktion ist dabei ein Farbumschlag der Lösung von gelb nach rot zu beobachten. Dabei ist anzumerken, dass analoge Umsetzungen mit einem großen Überschuss an Methyltriflat (> 4 Äq.) selbige Produkte liefern. Die ^{11}B -NMR-Spektren der Triboran-Kationen weisen jeweils drei breite Signale bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 80.8$ ppm, 46.6 ppm, 22.2 ppm (**142**) bzw. 78.2 ppm, 45.9 ppm, 19.6 ppm (**143**) in einem Verhältnis von 1:1:1 auf. Im ^1H -NMR-Spektrum können bei -40 °C für jede CH und CH_3 -Gruppe der NHCs, Cps und Mesityl- bzw. Durylreste individuelle Signale detektiert werden. Zusätzlich treten die Resonanzen der $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$ Ringe im ^1H -NMR-Spektrum über einen Bereich von $\Delta\delta = 1.7$ ppm (3.4 – 5.1 ppm) auf, wohingegen für **139** und **140** und das Diboraferrocenophan **29** lediglich ein Bereich von $\Delta\delta = 0.4$ ppm bzw. $\Delta\delta = 0.5$ ppm beobachtet werden kann. Die NMR-spektroskopischen Befunde sind folglich ein Indiz für hoch unsymmetrische und geometrisch gehinderte *ansa*-Metalloocene.^[163] Die BH -Resonanz kann im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum für **142** und **143** jeweils als breites Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 0.63$ ppm bzw. $\delta = 0.81$ ppm beobachtet werden. Verglichen zu den Ausgangsverbindungen (**139** $\delta = 2.88$ ppm; **140** $\delta = 3.04$ ppm) kommt es dabei zu einer signifikanten Verschiebung zu höherem Feld, was für eine stärkere Abschirmung der Kerne spricht. Die IR-Spektren der Triboran-Kationen sind frei von terminalen B–H-Schwingungen, weisen jedoch Banden im Bereich zwischen $1560 - 1570\text{ cm}^{-1}$ auf, welche verbrückenden Hydriden zugeordnet werden können.^[164-165] Anders als **139** und **140** zeigen **142** und **143** keine Fluktuation in Lösung bis zu 80 °C und sind inert gegenüber UV-Bestrahlung.

Wird das Pyrrolidin-substituierte Derivat **141** hingegen mit Methyltriflat versetzt, so deutet das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zunächst ebenfalls auf die Bildung des entsprechenden Kations hin. Das BH Signal ist bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -18.9$ ppm zu erkennen und spricht eher für ein terminal gebundenes als für ein verbrückendes Hydrid, was wiederum durch die Absättigung des zentralen Boratoms durch den Pyrrolidinrest begründet werden kann. Für die beiden weiteren Borkerne kann ein breites Signal im Bereich von $\delta = 65$ bis 75 ppm beobachtet werden. Bedingt durch die Labilität des gebildeten Kations in Lösung gelang es nicht, die Verbindung zu isolieren und durch weitere Methoden zu charakterisieren.

Die Annahme eines verbrückenden Wasserstoffs in **142** und **143** aufgrund der IR-Banden konnte zudem durch Röntgenstrukturanalysen an geeigneten Einkristallen, welche durch langsames Abdampfen einer Benzol/Dichlormethanolösung erhalten wurden, bestätigt werden (Abbildung 39).

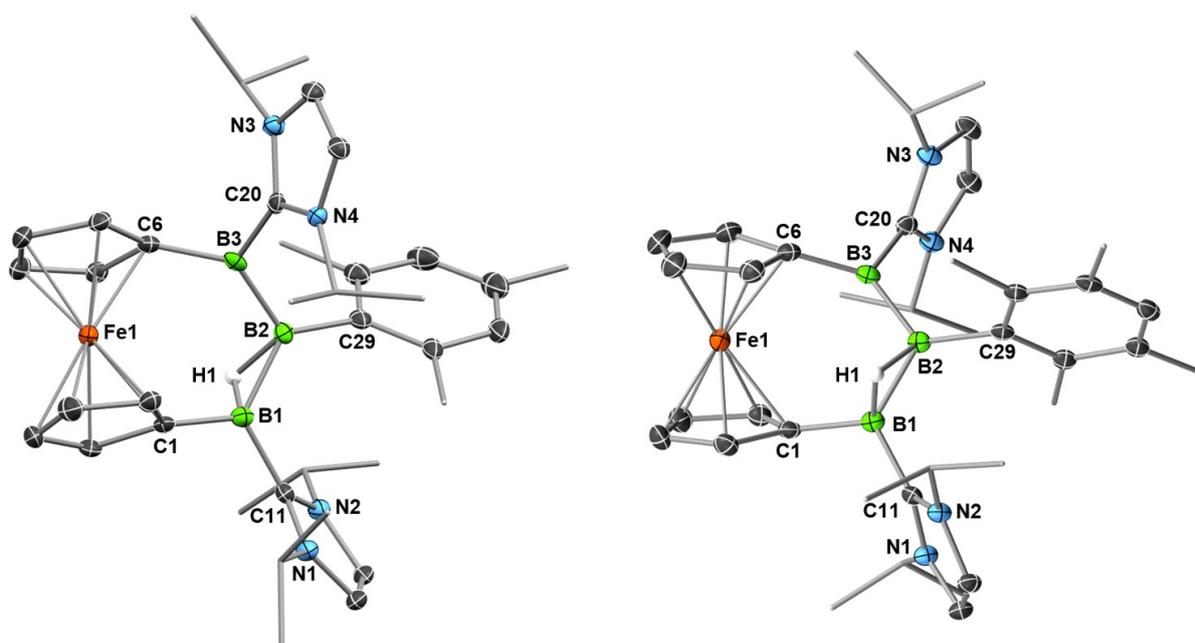


Abbildung 39: Molekülstruktur der Verbindungen **142** (links) und **143** (rechts) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ausgewählte Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome, sowie die Triflat-Anionen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: **142**: B1–B2 1.666(3), B2–B3 1.667(4), B1–H1 1.25(3), B2–H1 1.36(2), B1–C1 1.595(3), B3–C6 1.548(4), B1–C11 1.594(3), B3–C20 1.601(3), B2–C29 1.607(3), B1–B2–B3 111.3(2), Kippwinkel $\alpha = 6.7$.; **143**: B1–B2 1.658(2), B2–B3 1.667(2), B1–H1 1.266(16), B2–H1 1.338(17), B1–C1 1.590(2), B3–C6 1.545(2), B1–C11 1.596(2), B3–C20 1.601(2), B2–C29 1.600(2), B1–B2–B3 110.49(12), Kippwinkel $\alpha = 5.6$.

Bei genauerem Betrachten der Bindungsabstände im Festkörper ist festzustellen, dass im Gegensatz zu **139'** das verbrückende Hydrid eine nahezu symmetrische Position zwischen den Boratomen B1 und B2 einnimmt (**142** B1–H1 1.25(3) Å, B2–H1 1.36(2) Å; **143** B1–H1 1.266(16) Å, B2–H1 1.338(17) Å). Die B–B-Bindungsabstände der Triboran-Kationen sind nahezu identisch (**142** B1–B2 1.666(3) Å, B2–B3 1.667(4) Å; **143** B1–B2 1.658(2) Å, B2–B3 1.667(2) Å) und im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen (**139** und **140** 1.720(3) Å – 1.738(3) Å) signifikant verkürzt.

Während sich der Kippwinkel α der Cp-Ringe durch die Kationisierung nur geringfügig ändert (**142**: 6.7°; **143**: 5.6°), nehmen die Cp-Ringe eine gestaffelte Anordnung ein, was durch die stark aufgeweiteten B1-C1-C6-B3 Winkel (**142**: 33.1°; **143**: 33.7°) deutlich wird. Darüber hinaus kommt es zu einer nennenswerten Verkleinerung der B1-B2-B3 Winkel auf 111° (**142**) und 110° (**143**). Auffällig ist auch der Neigungswinkel der B3-Einheit, welcher mit 17° (**142**) bzw. 18° (**143**) deutlich ausgeprägter ist als der Neigungswinkel der B1-Einheit (**142**: 6.5°; **143**: 7.2°). Die starke Neigung der B3-Einheit ist auf die Wechselwirkung der d-Orbitale des Eisenzentrums mit dem unbesetzten p-Orbital der kationischen B3-Einheit zurückzuführen.^[166-169] Neben dem Neigungswinkel spiegelt sich diese Interaktion ebenso in den Fe1-B3-Abständen wider, welche mit 2.910(2) Å (**142**) und 2.920(2) Å (**143**) deutlich kürzer sind als die Fe-B1-Abstände (**142**: 3.163(3) Å; **143**: 3.149(2) Å).

Während erst unlängst über lineare $B_3H_6^-$ Anionen^[161-162] und cyclische, zweifach basenstabilisierte $B_3H_6^+$ Kationen^[164-165] berichtet wurde, handelt es sich bei **142** und **143** um die ersten Vertreter von linearen Triboran-Kationen. Diese zweifach basenstabilisierten Analoga von $B_3H_4^+$ sind zudem strukturell mit dem $B_3H_6^-$ Anion verwandt, für welches in *ab initio* Studien ebenfalls eine C_1 Symmetrie mit einem strukturellen Minimum für eine lineare B3-Einheit mit einem verbrückenden 1,2- μ -Hydrid vorausgesagt wurde.^[170-171]

Mit Hilfe von DFT-Rechnungen an **142** können Hirshfeld-Ladungen von –0.008 für B1, –0.050 für B2 und 0.073 für B3 ermittelt werden (Abbildung 40). Bedingt durch die Ladungen lassen sich die Signale im ^{11}B -NMR-Spektrum den jeweiligen Boratomen wie folgt zuordnen: $\delta(B1) = 46$, $\delta(B2) = 20$ und $\delta(B3) = 80$ ppm. Vergleicht man die Hirshfeld-Ladungen von **142** und **139'** (B1 –0.059; B2 –0.018; –0.090) ist eine nennenswerte Änderung der Ladungsdichteverteilung aufgrund der Hydridabstraktion zu erkennen. Das verbrückende H1 verfügt jetzt zudem mit 0.005 über eine geringfügig positive Ladung, was auf einen schwach protischen Charakter hindeutet.

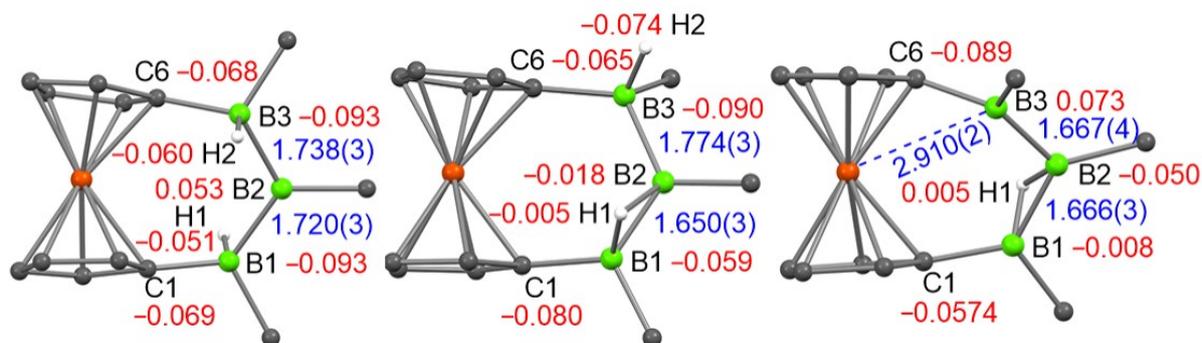


Abbildung 40: Festkörperstrukturen von **139** (links), **139'** (mitte) und **142** (rechts) (iPr- und Mes-Liganden, sowie das Triflat-Anion in **142** sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Experimentelle Bindungslängen [Å] in blau, berechnete Hirshfeld-Ladungen in rot dargestellt. Berechnet auf dem OLYP/ZORA/TZ2P Niveau.

Für die beiden Triboran-Kationen kann im UV/Vis-Spektrum jeweils ein globales Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von $\lambda = 393$ nm (**142**) bzw. 394 nm (**143**) sowie je eine längerwellige Schulterseitenbande bei $\lambda = 484$ nm bzw. $\lambda = 483$ nm beobachtet werden, was mit der roten Farbe der Verbindungen in Lösung im Einklang steht (Abbildung 41).

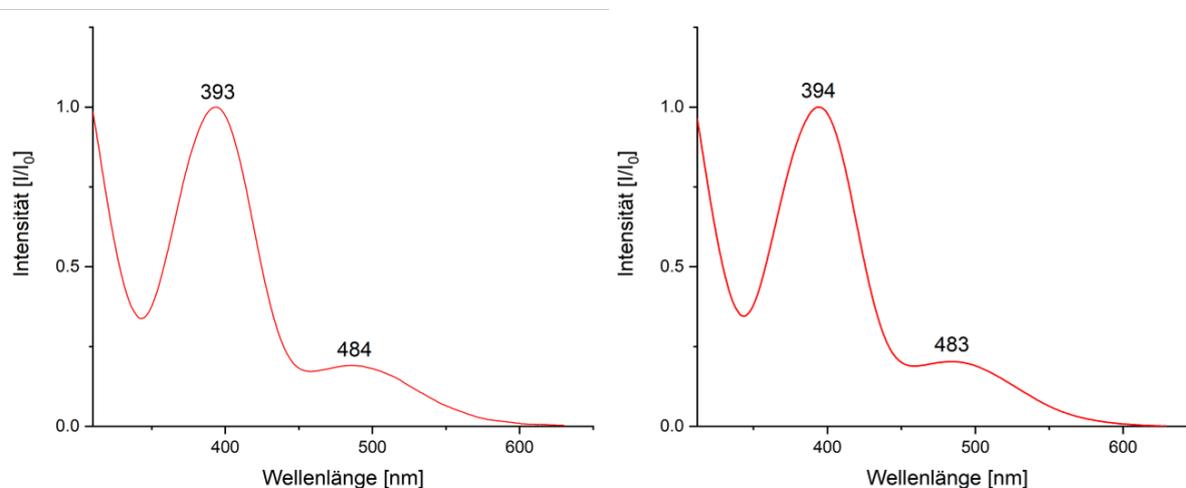
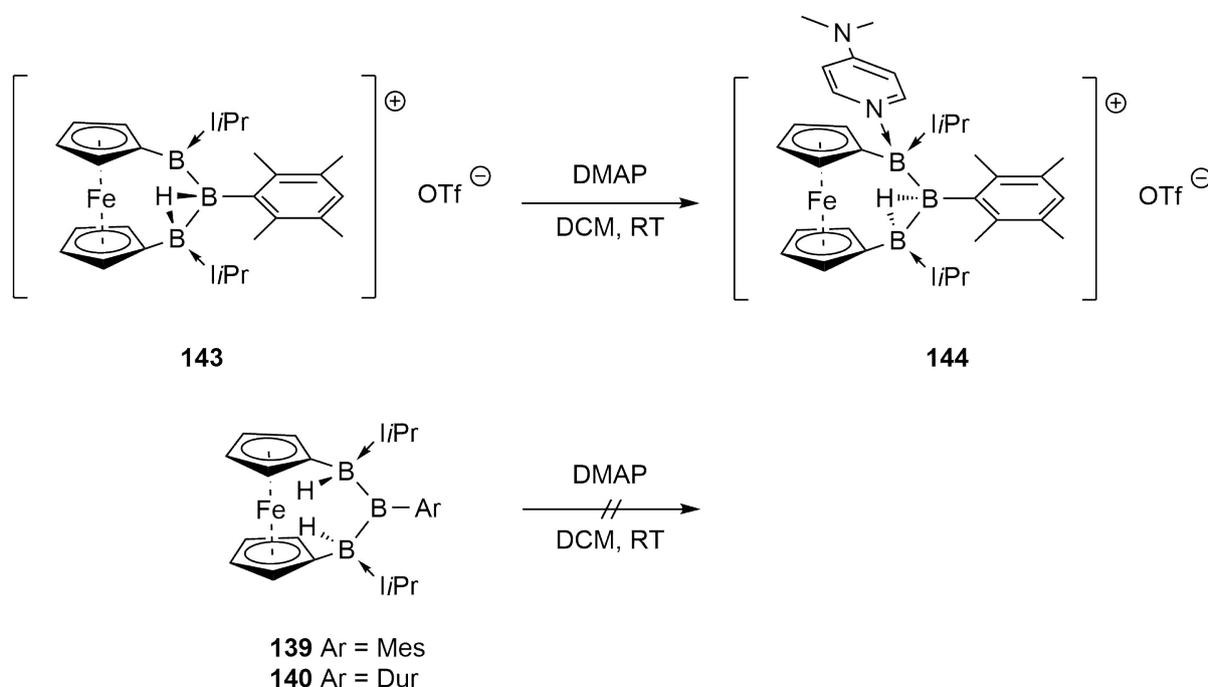


Abbildung 41: UV/Vis-Absorptionsspektren der Triboran-Kationen **142** (links) und **143** (rechts) aufgenommen in Dichlormethan.

Da sich dreifach koordinierte, Lewis-basenstabilisierte Borkationen, namentlich Boreniumionen, durch ihre elektrophile Natur, sowie ihre Lewis-Acidität auszeichnen, wurde im Folgenden untersucht, ob es durch Zugabe einer Lewis-Base zu **143** möglich ist, das entsprechende vierfach koordinierte Boroniumion darzustellen. Bei der Umsetzung von **143** mit einem Äquivalent an Dimethylaminopyridin (DMAP) in Dichlormethan bei Raumtemperatur kommt es spontan zu einem Farbumschlag der Reaktionslösung von rot nach gelb. Im ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung können drei separate Signale bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 47.6$ ppm, 17.8 ppm und -2.7 ppm in einem Verhältnis von 1:1:1 beobachtet werden. Das zweifach basenstabilisierte Boratom erfährt dabei eine ausgeprägte Hochfeldverschiebung im ^{11}B -NMR-Spektrum gegenüber der Ausgangsverbindung (**143**: $\delta = 78.2$ ppm), wohingegen die beiden weiteren Boratome eine vergleichbare Verschiebung zum Edukt aufweisen (**143**: $\delta = 45.9$ ppm, 19.6 ppm). Nach Aufarbeitung kann das dreifach basenstabilisierte Triboran-Kation **144** in einer sehr guten Ausbeute von 91% als gelber Feststoff isoliert werden. Im Gegensatz dazu reagieren die Triborane **139** und **140** trotz freier Koordinationsstelle am zentralen, sp^2 -hybridisierten Boratom nicht mit DMAP, was voraussichtlich der sterischen Abschirmung durch die NHCs sowie der Arylreste geschuldet ist (Schema 39).



Schema 39: Umsetzung des Triboran-Kations **143** und der Triborane **139** und **140** mit DMAP.

Durch langsames Abdampfen einer Dichlormethan/Benzollösung von **144** bei Raumtemperatur konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abbildung 42). Wie erwartet doniert die Aminbase an die vakante Koordinationsstelle des Triboran-Kations. Die Erhöhung der Koordinationszahl an B3 geht mit der Änderung der Geometrie von einer trigonal planaren zu einer tetraedrischen Umgebung einher.

Die B2–B3-Bindungslänge weitet sich von ursprünglich 1.667(2) Å zu 1.807(6) Å auf, wohingegen sich der B–B-Bindungsabstand der B1–B2-Bindung mit 1.650(5) Å unwesentlich verkürzt. Durch die Quaternisierung von B3 ist wiederum keine Interaktion zum Eisenzentrum mehr möglich, was sich durch die Vergrößerung des Fe–B3 Abstands um 0.374 Å auf 3.284(3) Å bemerkbar macht.

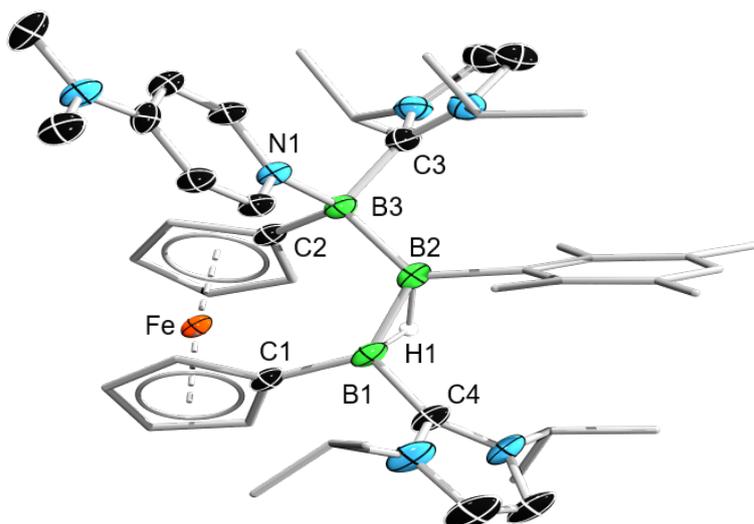


Abbildung 42: Molekülstruktur von **144** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ausgewählte Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome sowie das Triflat-Anion nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.650(5), B2–B3 1.807(6), B1–H1 1.29(4), B2–H1 1.37(5), B1–C1 1.589(5), B1–C4 1.598(6), B3–C2 1.625(4), B3–C3 1.659(4), B3–N1 1.627(5), B3–Fe 3.284(3); B1-B2-B3 118.6(3), Kippwinkel $\alpha = 8.33$.

Das Hydrid H1 verbleibt in einer verbrückenden Position zwischen den Boratomen B1 und B2. Ähnlich zu **143** kommt es dabei zu einer annähernd symmetrischen Verbrückung zwischen den Boratomen B1 und B2 (B1–H1 1.29(4) Å, B2–H1 1.37(5) Å). Anhand IR-spektroskopischer Untersuchungen kann zudem eine terminal gebundene BH-Position ausgeschlossen werden. Eine Bande bei einer Wellenzahl von 1631 cm⁻¹ bestätigt die verbrückenden B–H–B Position in **144**.

3.5.5 Reaktivität des Triborans **140** gegenüber Cu(I)-Verbindungen

Die Koordination von Cu(I)-Verbindungen durch unterschiedliche Koordinationsmodi an basenstabilisierten Hydrodiborane konnte in der Literatur durch wenige Beispiele beschrieben werden (Abbildung 43).^[172-175] Die Koordination des Metalls basiert dabei in **145** vorzugsweise auf vier Metall–H–B-Brücken, welche zu einer annähernd tetraedrischen Umgebung am Kupferzentrum führt (Abbildung 43, links). Erst kürzlich gelang es, durch den Einsatz NHC-stabilsierter Hydrodiborane(5), σ_{B-B} -Komplexe mit Kupfer(I)-Verbindungen zu realisieren, wodurch eine neue Bindungsart zwischen Diboranen und einem Kupferzentrum beschrieben werden konnte (Abbildung 43, (**146**) rechts).

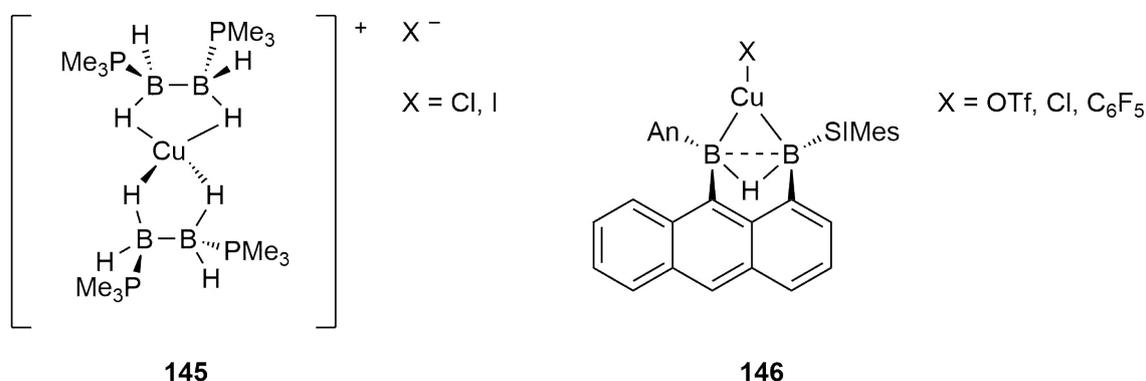
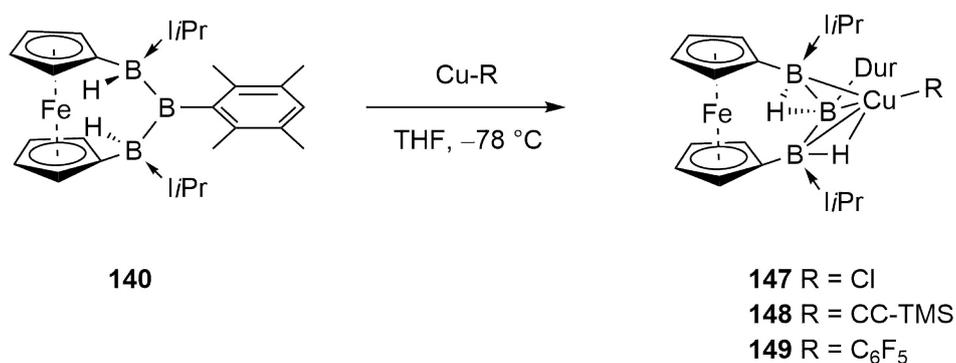


Abbildung 43: Ausgewählte Beispiele für Cu(I)-Koordinationen an neutralen Hydrodiboranen.

Da in Verbindung **140** durch Bestrahlung eines der Wasserstoffatome eine verbrückende Position einnimmt und somit ein ähnliches Strukturmotiv wie innerhalb des Hydrodiborans(5) (**146**) vorliegt (Abbildung 43, rechts), bestand im Rahmen dieser Arbeit ein Interesse darin, ebenso Kupfer(I)-Verbindungen an das Triboran **140** zu koordinieren. Zudem sind mit den beiden terminalen Wasserstoffatomen zusätzliche potentielle Bindungspositionen für Metall–H–B-Bindungen denkbar.

Wird das Triboran **140** bei Raumtemperatur mit Cu(I)-chlorid umgesetzt, ist augenscheinlich zunächst keine Reaktion zu beobachten. Im ¹¹B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung können hingegen drei neue Signale bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 36.1$ ppm, 17.0 ppm und -26.1 ppm, als auch der vollständige Umsatz von **140** detektiert werden.

Auf Grund der Labilität des gebildeten Komplexs **147** kommt es bereits nach wenigen Minuten in Lösung zur Zersetzung, welche mit der Bildung einer metallischen Kupferschicht am Reaktionsgefäß einhergeht. Um der Zersetzung von **147** entgegenzuwirken wurde **140** mit weiteren, redox-inaktiveren Kupfer(I)-Verbindungen bei tiefen Temperaturen umgesetzt (Schema 40).



Schema 40: Koordination von Cu-R (R = Cl, C≡C-TMS, C₆F₅) an **140**.

Hierbei kann anhand der Verschiebungen der Signale im ¹¹B-NMR-Spektrum der jeweiligen Reaktionslösung auf ein analoges Reaktionsverhalten der verschiedenen Kupfer(I)-Substrate geschlossen werden (Tabelle 4).

Tabelle 4: ¹¹B-NMR-Verschiebungen der Triboran-Kupfer Komplexe **147**, **148** und **149**.

| R | δ (¹¹ B) [ppm] |
|--|----------------------------|
| Cl (147) | 36.1, 17.0, -26.1 |
| C≡C-TMS (148) | 35.7, 18.7, -25.8 |
| C ₆ F ₅ (149) | 38.0, 19.1, -25.4 |

Von den drei erhaltenen Komplexen stellt sich **148** dabei am stabilsten heraus, wobei es selbst in diesem Fall bei Raumtemperatur zu einer raschen Zersetzung kommt. Dennoch gelang es durch Lagerung der Reaktionslösung bei -30 °C eine geringe Anzahl an Einkristallen zu erhalten und so durch eine Röntgenstrukturanalyse die Konstitution in **148** aufzuklären (Abbildung 44).

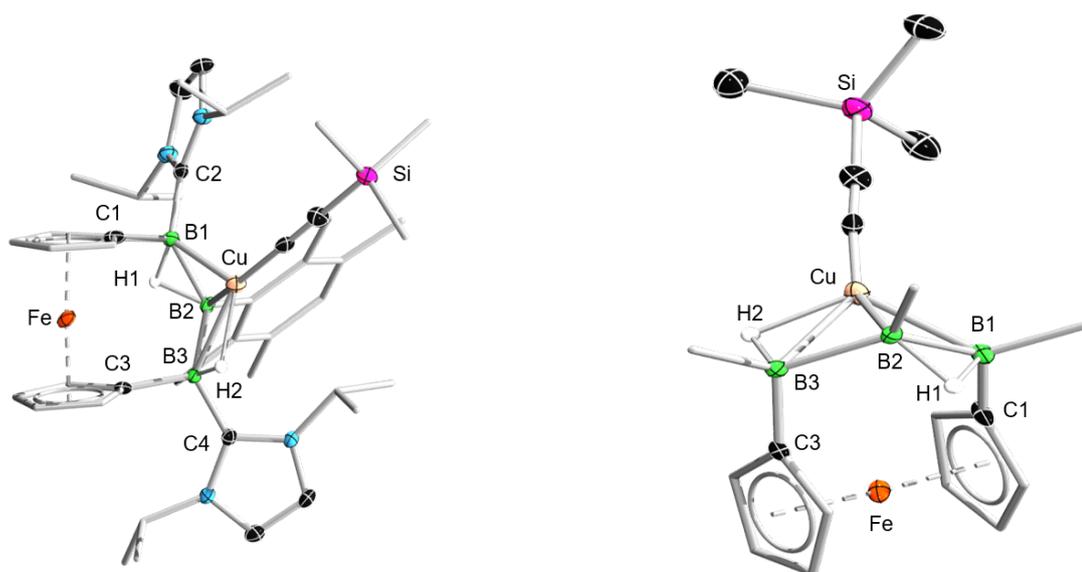


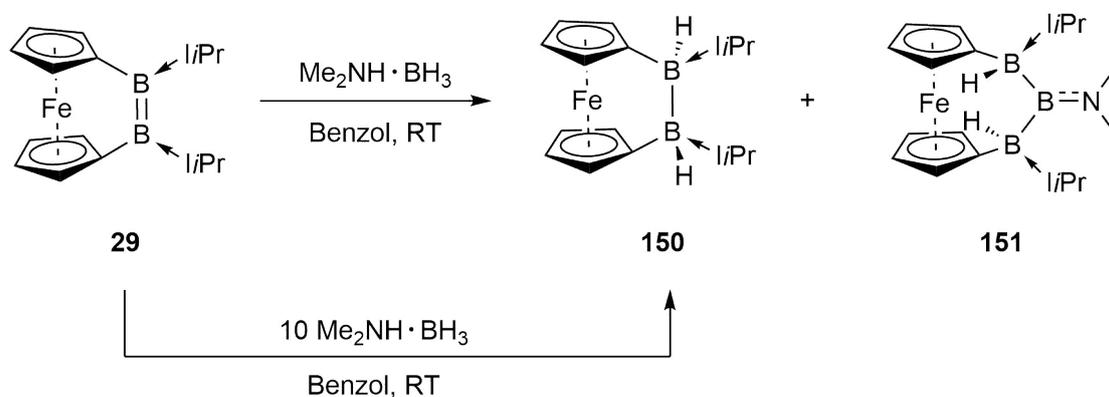
Abbildung 44: Molekülstruktur von **148** (links), vereinfachte Struktur (rechts) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ausgewählte Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome, sowie die NHCs und der Durylrest der vereinfachten Struktur (rechts) nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.710(3), B2–B3 1.781(3), B1–H1 1.26(2), B1–Cu 2.214(2), B2–H1 1.29(2), B2–Cu 2.069(2), B3–H2 1.17(2), B3–Cu 2.284(2), Cu–H2 1.74(2), C1–B1 1.601(3), C2–B1 1.605(3), C3–B3 1.612(3), C4–B3 1.616(3); B1–B2–B2 115.1(1), Kippwinkel $\alpha = 5.86$.

Durch die Koordination von $[\text{Cu}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{TMS})]$ kommt es zu einer geringfügigen Aufweitung der B2–B3-Bindung auf 1.781(3) Å, wohingegen die B1–B2-Bindung mit 1.710(3) Å nahezu unverändert gegenüber **140** (B1–B2/ B2–B1' 1.724(2) Å) verbleibt. Das verbrückende Wasserstoffatom H1 ist beinahe symmetrisch über der B1–B2-Bindung (B1–H1 1.26(2) Å, B2–H2 1.29(2) Å), das Kupferatom auf der gegenüberliegenden Seite der B1–B2-Bindung angeordnet. Für die Kupfer–Bor-Abstände können mit B1–Cu 2.214(2) Å, B2–Cu 2.069(2) Å und B3–Cu 2.284(2) Å drei unterschiedliche Abstände beobachtet werden, welche deutlich voneinander abweichen. Während der B1–Cu- und der B3–Cu-Abstand verhältnismäßig lang ausfällt, ist der B2–Cu-Abstand deutlich verkürzt und mit den Bor–Kupfer-Abständen der Diboran(5)-Kupferkomplexe (**146**) vergleichbar. Auffallend kurz ist mit 1.74(2) Å auch der Cu–H2 Abstand, welcher wesentlich kürzer ist als die Cu–H Abstände (1.96(7) Å und 1.91(7) Å) der Cu–H–B-Bindungen in **145**.

3.6 Transferhydrierung des Diboraferrocenophans 29

Während die Aktivierung von molekularem Diwasserstoff durch Übergangsmetalle bereits lange Zeit im Fokus der Forschung liegt,^[176-177] konnte *Power* erst unlängst durch eine Ge≡Ge-Dreifachbindung die unkatalysierte Aktivierung von H₂ an einer p-Block-Element Verbindung realisieren.^[178] Dieser Arbeit zu Grunde liegend, konnte das H₂-Molekül ebenso durch weitere homodinucleare, ungesättigte Si-,^[179] Ge-^[180] und Sn-Bindungen^[181] gespalten werden. Ebenso wurde erst kürzlich von *Inoue* über die Aktivierung von Diwasserstoff durch eine Al=Al-Doppelbindung berichtet.^[182] Betrachtet man das leichtere Homolog Bor, gelang es auch hier durch L-B₂-L Systeme, Diwasserstoff in der Abwesenheit eines Katalysators zu aktivieren.^[55] Die direkte Hydrierung von Diborenen mittels H₂ konnte bisher lediglich durch das phosphan-stabilisierte-Diboren (Cy₃P)₂B₂I₂ (**49**) beobachtet werden,^[62] wohingegen NHC-stabilisierte Diborene unter selbigen Reaktionsbedingungen bisher keine Reaktion gegenüber Diwasserstoff aufweisen. Demzufolge bedarf es zur Hydrierung NHC-stabilsierter Diborene einer alternativen Route.

Setzt man das Diboraferrocenophan **29** mit einem Äquivalent Dimethylaminboran (DMAB) um, kommt es nach einer Reaktionszeit von 16 h bei Raumtemperatur zum vollständigen Umsatz des Diborens **29** (Schema 41).^[183] Im ¹¹B-NMR-Spektrum kann dabei für das Hydrierungsprodukt **150** ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -18.0$ ppm mit einer ¹J_{B-H} Kopplungskonstante von 72 Hz beobachtet werden. Neben dem Signal für das 1,2-Dihydrodiboran(6) **150** sind weitere Signale bei $\delta = 88.6$ ppm und $\delta = -29.6$ ppm zu beobachten.



Schema 41: Umsetzung von Diboraferrocenophan **29** mit einem bzw. zehn Äquivalenten Dimethylaminboran.

Da während der Reaktion $\text{Me}_2\text{N}=\text{BH}_2$ als Nebenprodukt entsteht, ist es naheliegend, dass dieses ähnlich wie das Pyrrolidinboran ($\text{Pyr}-\text{BH}_2$) mit dem Diboren **29** durch die in Kapitel 3.5.3 beschriebene doppelte Hydroborierung zum Triboran **151** reagiert. Erhöht man hingegen die Äquivalente an Dimethylamminboran um das Zehnfache, so kann bereits nach einer Stunde bei Raumtemperatur ein Farbumschlag von violett zu orange beobachtet werden, welcher mit dem vollständigen Umsatz des Diborens **29** einhergeht. Die Untersuchung der Reaktionslösung mittels NMR-Spektroskopie zeigte dabei, dass es unter diesen Reaktionsbedingungen ausschließlich zur Transferhydrierung der Doppelbindung kommt und die Nebenreaktion zum Triboran **151** unterbunden werden kann. Der Überschuss an Dimethylamminboran wurde beim Aufarbeiten der Reaktion mittels Sublimation aus dem Reaktionsgemisch entfernt, wodurch Verbindung **150** in einer Ausbeute von 61 % als orangefarbener Feststoff isoliert werden konnte. Für die borgebundenen Wasserstoffatome in **150** kann ein Signal, welches zu zwei integriert, bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.40$ ppm im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum detektiert werden. Anhand der NMR-spektroskopischen Befunde ist davon auszugehen, dass bei der Transferhydrierung von **29** mit Dimethylamminboran lediglich ein Diastereomer gebildet wird.

Durch langsames Abdampfen einer Benzollösung von **150** bei Raumtemperatur gelang es, geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten (Abbildung 45).

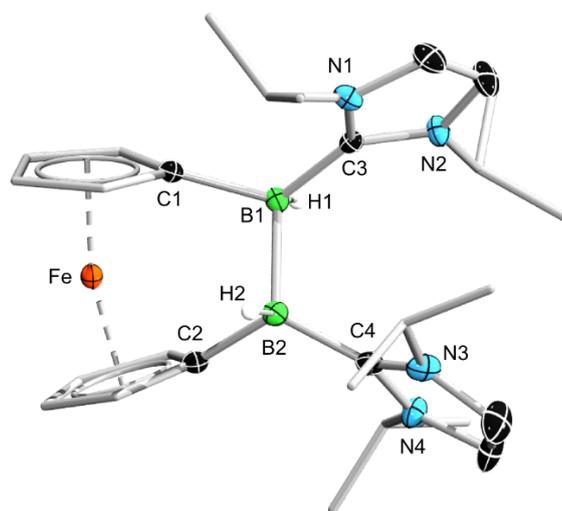


Abbildung 45: Molekülstruktur von **150** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ausgewählte Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.8171(19); C1–B1 1.637(2), C2–B2 1.634(2), B1–C3 1.600(2), B2–C4 1.600(2) H1–B1–B2–H2 177(1), Kippwinkel $\alpha = 16.76$.

Die Hydrierung der Doppelbindung geht mit der Verringerung der Bor–Bor-Bindungsordnung von zwei auf eins einher, was anhand der Aufweitung der B–B-Bindung von 1.602(2) Å auf 1.8171(19) Å verdeutlicht wird. Die borgebundenen Substituenten nehmen in **150** eine gestaffelte Konformation ein, in welcher die beiden Wasserstoffatome mit einem Torsionswinkel von 177(1)° (H1-B1-B2-H2) *trans* zueinander stehen. Vergleichbare literaturbekannte Transferhydrierungen an polaren Mehrfachbindungen resultieren üblicherweise durch eine konzertierte *syn*-Addition in einer *cis* Konfiguration.^[184–185] Anhand der *trans* Selektivität der Reaktion ist davon auszugehen, dass **150** in diesem Fall nicht durch einen konzertierten Mechanismus gebildet wird.

Um dem Mechanismus der Transferhydrierung nachzugehen, wurden Rechnungen in Kooperation mit der Arbeitsgruppe um *Jiménez-Halla* für das thienylsubstituierte Diboren **26** mit Dimethylaminboran auf dem (PCM:benzene)M06-2x/6-311+G(2d,p)//M06-2X/6-31+G(d) Niveau durchgeführt (Abbildung 46).

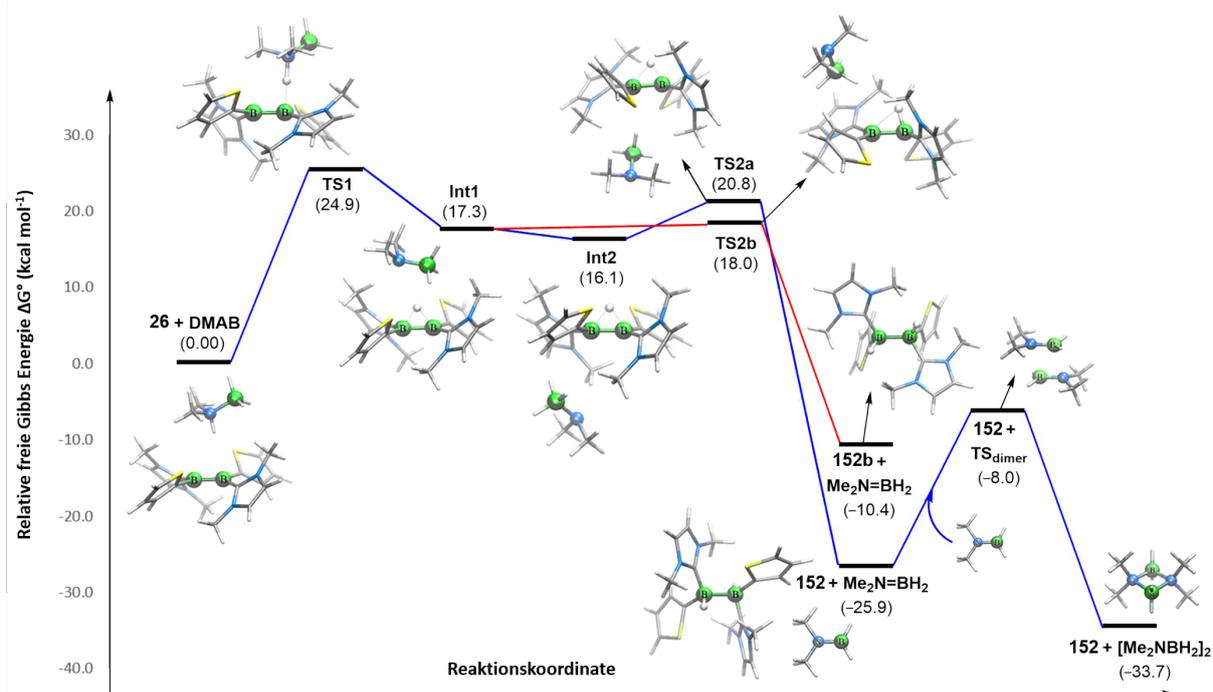


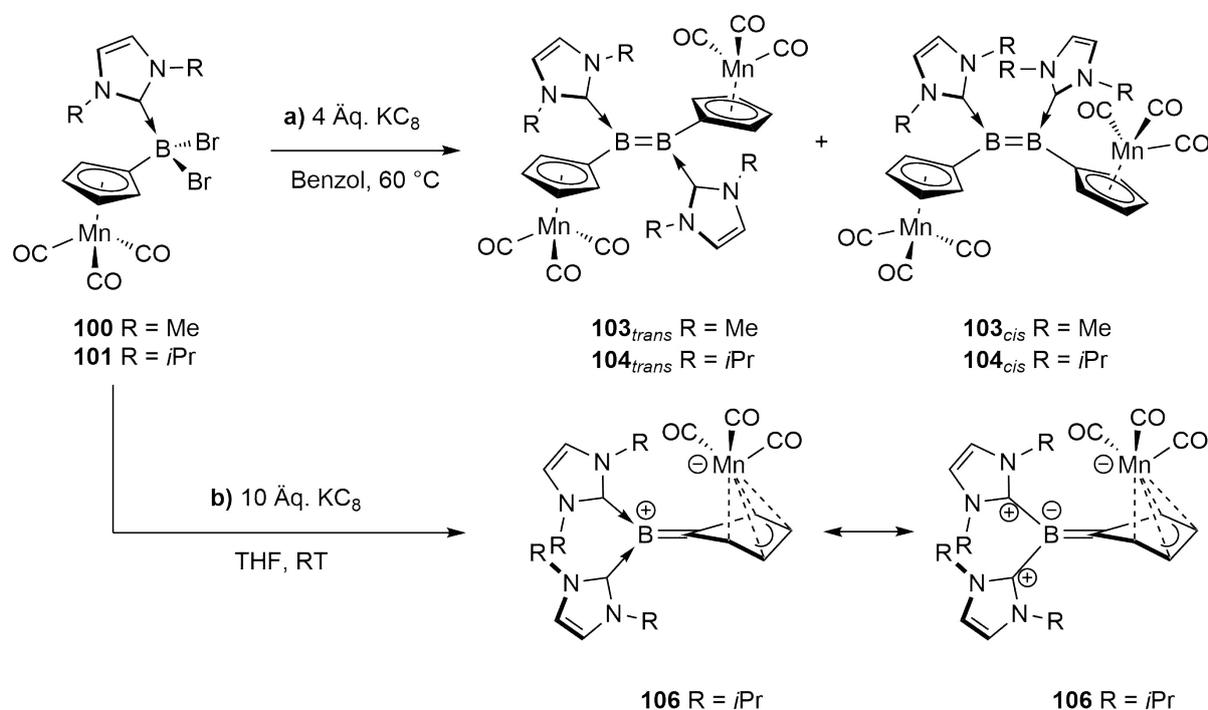
Abbildung 46: Mechanismus der Transferhydrierung von **26** mit DMAB. Berechnet auf dem (PCM:benzene)M06-2x/6-311+G(2d,p)//M06-2X/6-31+G(d) Niveau. Relative freie Gibbs Energie in Klammern (kcal/mol). Blau: Reaktionskoordinate für die *trans*-Addition, welche zu **152** und zur Dimerisierung des Aminoboran Nebenprodukts führt. Rot: Reaktionskoordinate für die *syn*-Addition, welche zu **152b** führt.

Im ersten Schritt kommt es dabei zur Koordination (**TS1**) eines stickstoffgebundenen Protons an eines der Boratome des Diborens, welche von einer Übertragung eines Protons unter Ausbildung eines kationischen Hydrodiboreniums (**Int1**) gefolgt ist. Daraufhin kommt es zur Rotation des $[\text{Me}_2\text{NBH}_3]^-$ Anions auf die gegenüberliegende Seite des Kations (**Int2**), sowie nachfolgend zur Übertragung eines borgebundenen Hydrids (**TS2a**), wodurch das 1,2-Dihydrodiboran(6) **152** als Transferhydrierungsprodukt und Dimethylaminoboran als Nebenprodukt entsteht. Eine *syn*-Addition nach der roten Reaktionskoordinate konnte für das Diboraferrocenophan **29** nicht beobachtet werden.

Für die *BH*-Einheit von **150** konnten durch Infrarotspektroskopie Banden zwischen 2180 cm^{-1} und 2310 cm^{-1} beobachtet werden, welche im erwarteten Bereich für terminale *BH* Schwingungen liegen.

4 Zusammenfassung

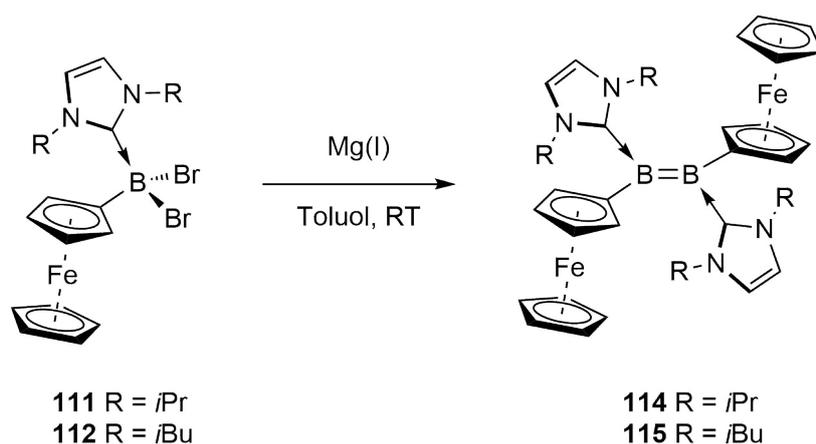
Innerhalb der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, durch das Einführen von Cymantrenylresten neue Diborene darzustellen, welche Halbsandwich-Substituenten tragen und somit das Substitutionsmuster von basenstabilisierten Diborenen um eine weitere Verbindungsklasse zu erweitern. Die Reduktionen der entsprechenden Addukt-Vorstufen **100** und **101** in Benzol führte dabei erwartungsgemäß zur Bildung der jeweiligen Diborene (Schema 42a). Es ist hervorzuheben, dass in diesem Fall sowohl das *cis* als auch das *trans* Isomer der Diborene **103** und **104** gebildet wird, wohingegen es bei acyclischen Diborenen in der Regel lediglich zur Ausbildung des *trans* Isomers kommt. Die *cis*-Konfiguration konnte dabei sowohl durch NMR-Spektroskopie in Lösung als auch erstmals durch röntgenstrukturanalytische Untersuchungen belegt werden. Im Festkörper kommt es für die *cis*-Konfiguration in **104** zu einer Verdrehung der Cyclopentadienreste in Bezug auf die B=B-Doppelbindungen, wohingegen selbige eine nahezu planare Ausrichtung für die *trans*-Konfiguration in **103** einnehmen.



Schema 42: Reduktion der Cymantrenyl(dibrom)boran-Addukte **100** und **101** unter verschiedenen Reaktionsbedingungen zu den Diborenen **103** und **104** bzw. dem Boratafulven **106**.

Während die Kupplung der Addukte **100** und **101** zu den Diborenen **103** und **104** unter reduktiven Bedingungen dem geläufigen Reaktionspfad entspricht, konnte durch die Variation der Reaktionsbedingungen ein gänzlich anderes Reaktionsprodukt isoliert werden (Schema 42b). Unter Verwendung von THF als Lösungsmittel und eines erhöhten Überschusses an Kaliumgraphit konnte bei der Reduktion des NHC-Boran-Addukts **101** das Borylen-abgeleitete Borafulvenium/Boratafulven **106** synthetisiert werden, welches durch Ausbildung eines Zwitterions stabilisiert wird. Die Stabilisierung von zweifach basenstabilisierten Borylenen erfolgt im Normalfall durch eine π -Rückbindung des freien Elektronenpaares am Bor zu einer Base mit guten π -Akzeptoreigenschaften. Für **106** hingegen stehen keine Basen mit ausgeprägten π -Akzeptoreigenschaften bereit, weshalb ein Ladungsübertrag vom Bor zum Mangan über den Cymantrenylrest stattfindet und dies in einer zwitterionischen Struktur resultiert.

Neben Cymantrenylresten gelang es auch, Ferrocenylreste als weitere Substituenten in entsprechende Diborensysteme einzuführen (Schema 43). Die Wahl des Reduktionsmittels bei der Reduktion der Addukte **111** und **112** hat eine entscheidende Auswirkung auf die Selektivität der jeweiligen Reaktion. Während es bei den Reduktionen mit Kaliumgraphit stets zur Bildung von ungewollten Nebenprodukten kommt, laufen analoge Reduktionen mit dem Magnesium(I)-Dimer von *Jones* selektiv ab.



Schema 43: Reduktion der Ferrocenyl(dibrom)boran-Addukte **111** und **112** zu den entsprechenden Diborenen **114** und **115**.

Desweiteren konnte festgestellt werden, dass die Stabilität der Diborene **113**–**115** stark mit der Sterik der verwendeten NHCs korreliert. Je größer der Alkyrest des NHCs, desto stabiler ist das entsprechende Diboren.

Für das *i*Bu-stabilisierte Diboren **115** konnten zudem durch cyclovoltammetrische Messungen Hinweise erhalten werden, welche vermutlich auf eine schwach ausgeprägte elektronische Kommunikation zwischen den beiden Eisenzentren über die verbrückende B₂-Einheit hindeuten.

Durch die Variation der stabilisierenden NHCs ist es außerdem gelungen, zwei weitere *ansa*-Diboraferrocenophane zu synthetisieren, welche im Bezug auf strukturelle und spektroskopische Eigenschaften gute Übereinstimmungen zum *i*Pr stabilisierten Diboren **29** besitzen (Abbildung 45, links). Bedingt durch die schlechtere Zugänglichkeit der Diborene **123** und **124** im Vergleich zum Diboraferrocenophan **29** wurde für weitere Reaktivitätsstudien lediglich letzteres in Betracht gezogen.

Auch für ein analoges System mit Ruthenium anstelle von Eisen als Metallzentrum konnten charakteristische spektroskopische Daten erhalten werden, welche für die Ausbildung einer B=B-Doppelbindung sprechen (Abbildung 45, rechts). Es ist jedoch anzumerken, dass keine zufriedenstellende Synthesemethode für die Vorstufen von **128** entwickelt werden konnte, was sich folglich negativ auf die Ausbeute von **128** auswirkt.

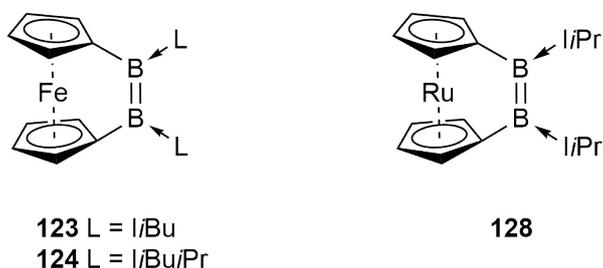
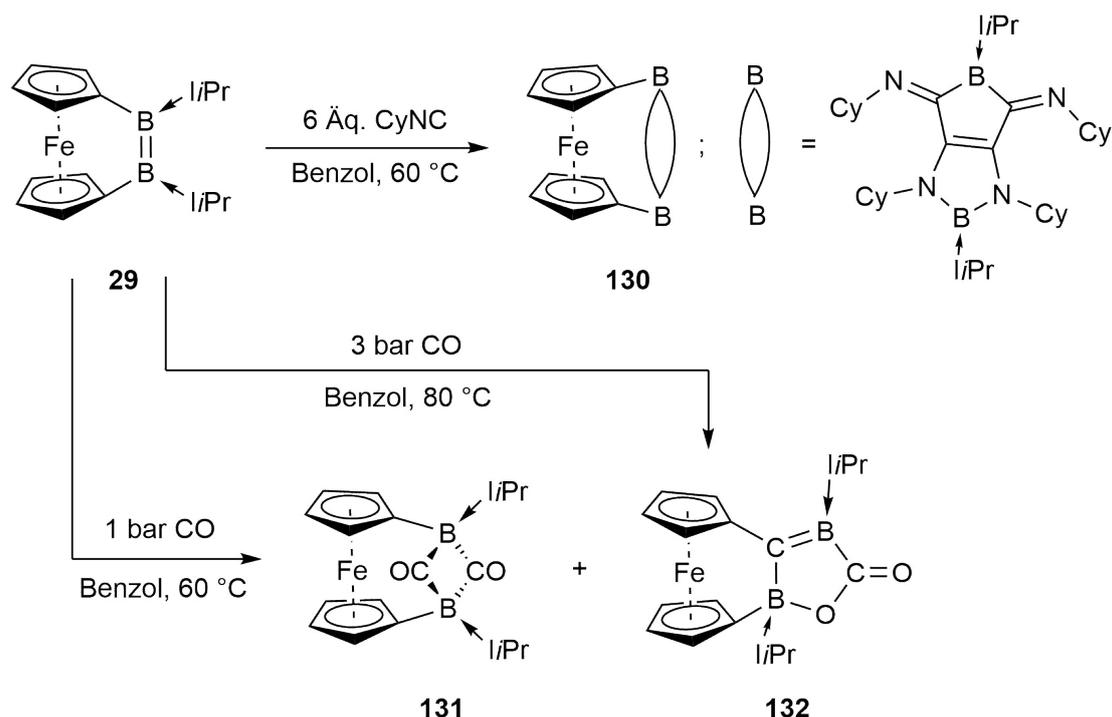


Abbildung 47: Im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte Diborametalocenophane.

Über die Darstellung neuer Diborensysteme hinaus, waren Reaktivitätsstudien am Diboraferrocenophan **29** ebenso ein wesentlicher Bestandteil der vorliegenden Arbeit. Es konnte gezeigt werden, dass **29** mit kleinen Lewis-Basen wie Cyclohexylisocyanid oder Kohlenstoffmonoxid zur Ausbildung von cyclisch verbrückten Ferrocenophanen neigt, wobei es stets zu einer vollständigen Spaltung der B=B-Doppelbindung kommt (Schema 44).

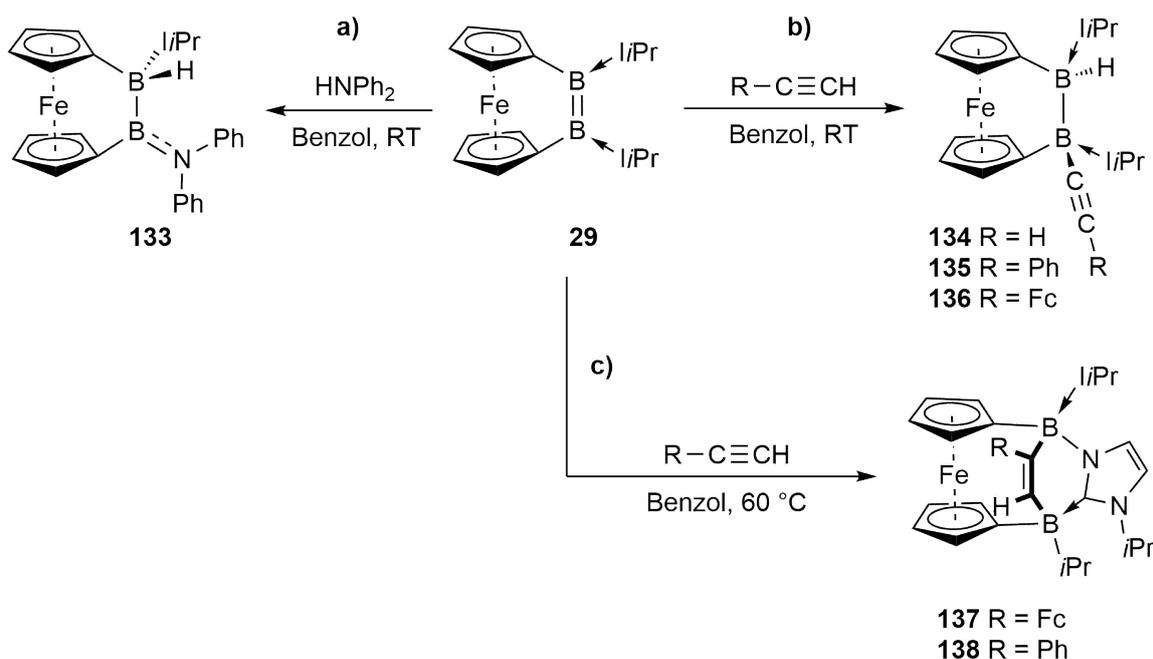


Schema 44: Untersuchung der Reaktivität des Diboraferrocenophans **29** gegenüber Cyclohexylisocyanid und Kohlenstoffmonoxid.

Während die Reaktion von **29** mit Cyclohexylisocyanid selektiv unter der Ausbildung von **130** abläuft, kommt es bei der Umsetzung von **29** mit Kohlenstoffmonoxid zu einem Produktgemisch aus **131** und **132**. Durch die Variation der Reaktionsbedingungen ist es jedoch möglich **132** als alleiniges Produkt darzustellen.

Durch die Umsetzung von **29** mit Diphenylamin gelang es, die B=B-Doppelbindung in Abwesenheit eines Katalysators zu hydroaminieren. Die Addition der N–H-Bindung entlang der ungesättigten B₂-Einheit führt zudem zur Abspaltung eines der stabilisierenden NHCs unter der Ausbildung des sp²–sp³-Diborans **133** (Schema 45a).

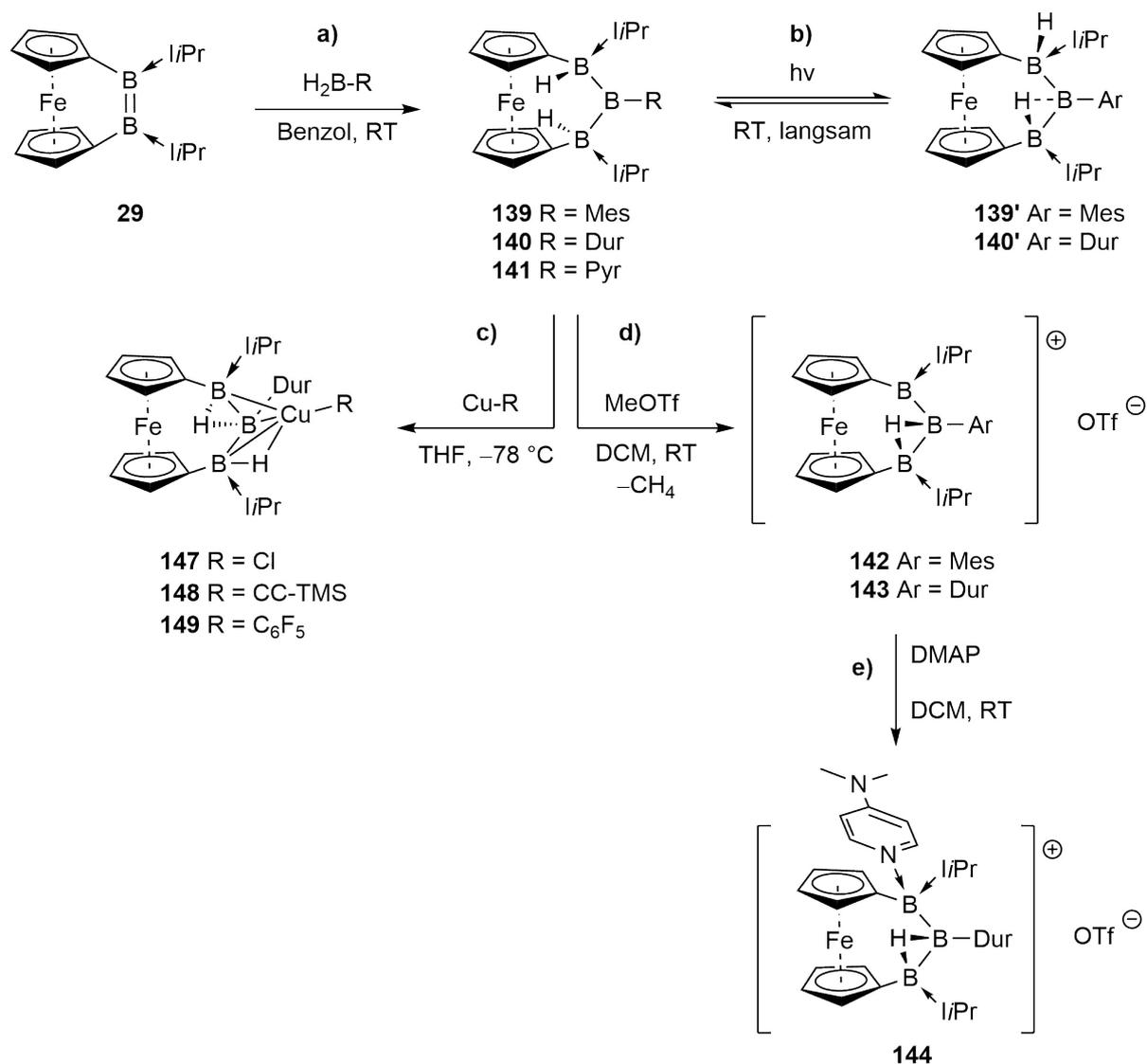
Element–Wasserstoff-Bindungsaktivierungen konnten ebenso für die Reaktionen von **29** gegenüber terminalen Alkinen bei Raumtemperatur beobachtet werden (Schema 45b). Selbige Umsetzungen bei 60 °C führen zu Diborierungen der C≡C-Dreifachbindungen der Alkine, woraus die cyclisch verbrückten Ferrocenophane **137** und **138** erhalten werden konnten (Schema 45c).



Schema 45: a) Unkatalysierte N–H-Bindungsaktivierung von Diphenylamin an **29**; b) Unkatalysierte C–H-Bindungsaktivierung von terminalen Alkinen an **29**; c) Diborierung terminaler Alkine durch **29** bei 60 °C.

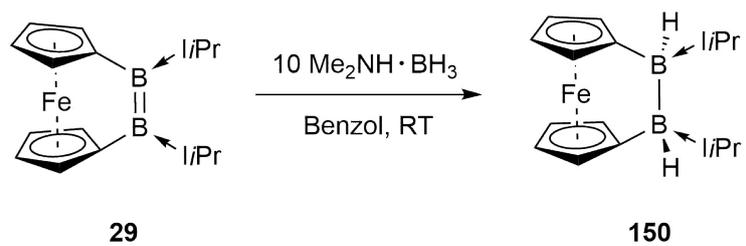
Durch die Dihydroborierung des Diboraferrocenophans **29** mit unterschiedlichen Dihydroboranen war es möglich, eine weitere Route zur Darstellung von linearen, elektronenpräzisen Triboranen (**139–141**) zu etablieren (Schema 46a). Die arylsubstituierten Derivate **139** und **140** gehen unter UV-Bestrahlung eine Isomerisierung zu den jeweiligen Tautomeren **139'** und **140'** ein, welche sich unter Normalbedingungen zurück in die Ausgangsverbindungen überführen lassen (Schema 46b). Ebenso konnte gezeigt werden, dass verschiedene Cu(I)-Substrate an das durylsubstituierte Triboran **140** koordinieren (Schema 46c). Bedingt durch die thermische Labilität dieser Triboran-Kupferkomplexe stellte sich die Isolierung jedoch als schwierig heraus. Dennoch gelang es, für **148** die Struktur im Festkörper aufzuklären.

Darüber hinaus konnten die Triborane **139** und **140** durch eine Hydridabstraktion mit Methyltriflat zu den Triboran-Kationen **142** und **143** umgesetzt werden (Schema 46d). Die Kationisierung führt zu einer ausgeprägten Wechselwirkung des Eisenatoms zum dreifach koordinierten, kationischen Boratom. Diese Triboran-Kationen stellen dabei die ersten Analoga von zweifach basenstabilisierten B_3H_4^+ Kationen dar. Durch die Reaktion von **143** mit 4-Dimethylaminopyridin gelang es außerdem, das kationische Boratom elektronisch abzusättigen und dadurch in ein vierfach koordiniertes Boroniumion zu überführen (Schema 46e).



Schema 46: a) Dihydroborierung des Diboraferrocenophans **29** mit Dihydroboranen; b) Reversible Photoisomerisierung der Triborane **139** und **140**; c) Koordination von Kupfer(I)-Substraten an **140**; d) Kationisierung der arylsubstituierten Triborane **139** und **140**; e) Umsetzung von **143** mit 4-Dimethylaminopyridin.

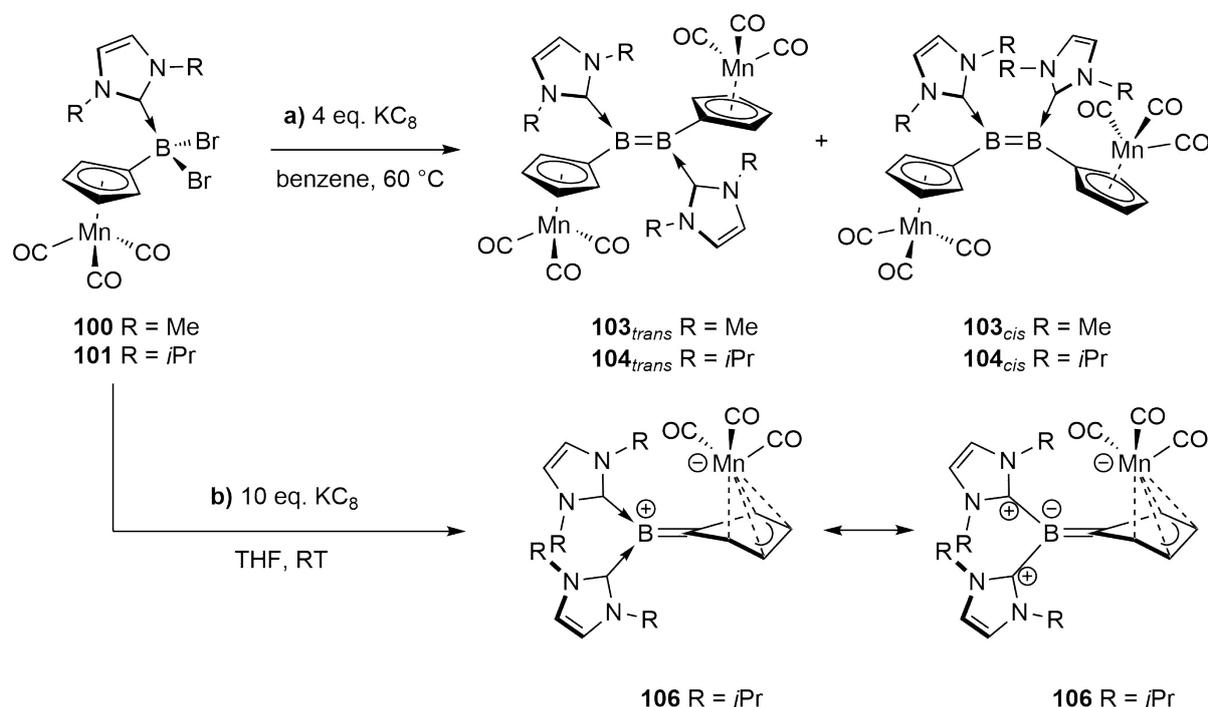
Während die direkte Hydrierung von ungesättigten B_2 -Systemen mit Diwasserstoff bisher nur wenigen Beispielen vorbehalten ist,^[55, 62] konnte im Zuge dieser Arbeit das Diboraferrocenophan **29** in einer Transferhydrierung zum entsprechenden Dihydrodiboran **150** umgesetzt werden (Schema 47). Die *trans* Selektivität entlang der Bor-Bor-Bindung konnte zudem durch einen berechneten Mechanismus gestützt werden. Dieser sagt eine Protonierung der B=B-Doppelbindung im ersten Schritt voraus, welche anschließend durch eine Hydridübertragung vervollständigt wird.



Schema 47: Transferhydrierung des Diboraferrocenophans **29** mit Dimethylaminboran.

5 Summary

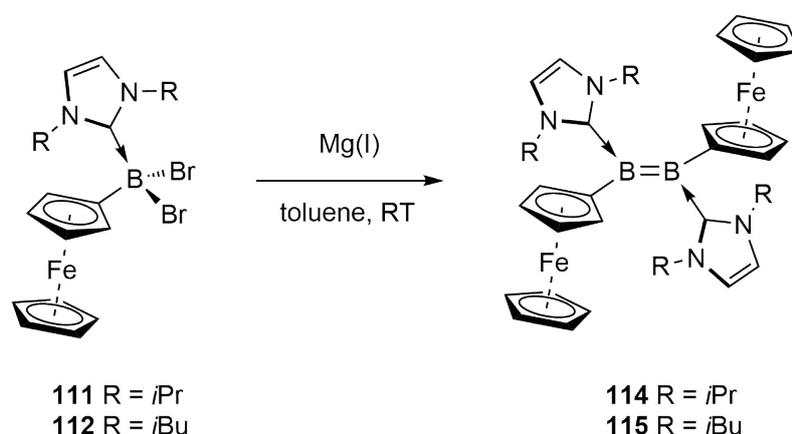
The work in this project resulted in the synthesis of new diborenes with cymantrenyl substituents. With these half-sandwich substituents it was possible to expand the substitution pattern of base-stabilized diborenes by further examples. As expected, the reduction of the corresponding adduct precursors **100** and **101** in benzene led to the formation of the respective diborenes (Scheme 1a). It is worth noting that in both cases the *cis* as well as the *trans* isomers are formed, whereas conventional diborenes usually prefer the formation of the *trans* isomer. The *cis* configuration was verified by solution NMR-spectroscopy and, for the first time, by single crystal X-ray structure analysis. In the solid state, the cyclopentadienes are twisted with respect to the B=B-core in the *cis*-configured **104**, while they adapt an almost planar arrangement in the *trans* configured **103**.



Scheme 1: Reduction of the cymantrenyl(dibromo)borane adducts **100** and **101** under different reaction conditions to form the diborenes **103** and **104** and boratafulvene **106**.

While the coupling of the adducts **100** and **101** to the diborenes **103** and **104** under reducing conditions represents the prevalent reaction pathway, an entirely different product was obtained by changing the reaction conditions (Scheme 1b). By using THF as solvent and an excess of potassium graphite, the reduction of the NHC-borane adduct **101** led to the borylene-derived borafulvenium/boratafulvene **106**, which is stabilized through its zwitterionic conformations. Stabilization of doubly base-stabilized borylenes is generally provided by π -backdonation from the electron lone pair at the boron atom to a base with pronounced π -acceptor capabilities. However, in **106** the base units do not have significant π -accepting properties. Thus, a charge transfer from boron to the manganese *via* the cymantrenyl substituent takes place, leading to the zwitterionic conformations.

In addition to cymantrenyl substituents, ferrocenyl substituents were introduced into the corresponding diborene systems (Scheme 2). The choice of reducing agent for the reductions of the adducts **111** and **112**, however, has a crucial influence on the selectivity of these reactions. While reductions with potassium graphite tend to form undesired side products, analogous reductions with *Jones*' magnesium-(I)-dimer led to selective reactions. Furthermore, the stability of the diborenes **113-115** was found to be significantly correlated with the steric demand of the NHCs. The larger the alkyl substituents of the NHC, the more stable the corresponding diborene. For the *i*Bu-stabilized diborene **115**, weak electronic communication between the two iron centers through the bridging B₂-core was suggested by cyclic voltammetry results.



Scheme 2: Reduction of the ferrocenyl(dibromo)borane adducts **111** and **112** to form the corresponding diborenes **114** and **115**.

Two further diborenes were synthesized by varying the stabilizing NHCs, which are in good agreement with the *i*Pr stabilized diborene **29** in terms of structural and spectroscopic properties (Figure 1, left). Due to the difficult synthesis of the diborenes **123** and **124** compared to that of the diboraferrocenophane **29**, only the latter was considered for further reactivity studies.

Characteristic spectroscopic data was obtained for a ruthenocenophane analogue, suggesting the formation of a B=B-double bond (Figure 1, right). However, it should be noted that there was no satisfactory synthetic method for the preparation of the precursors of **128**, which negatively affects the yield of **128**.

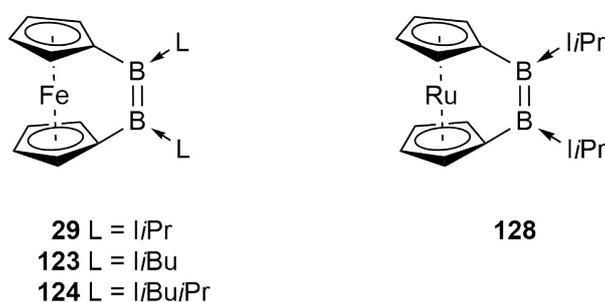
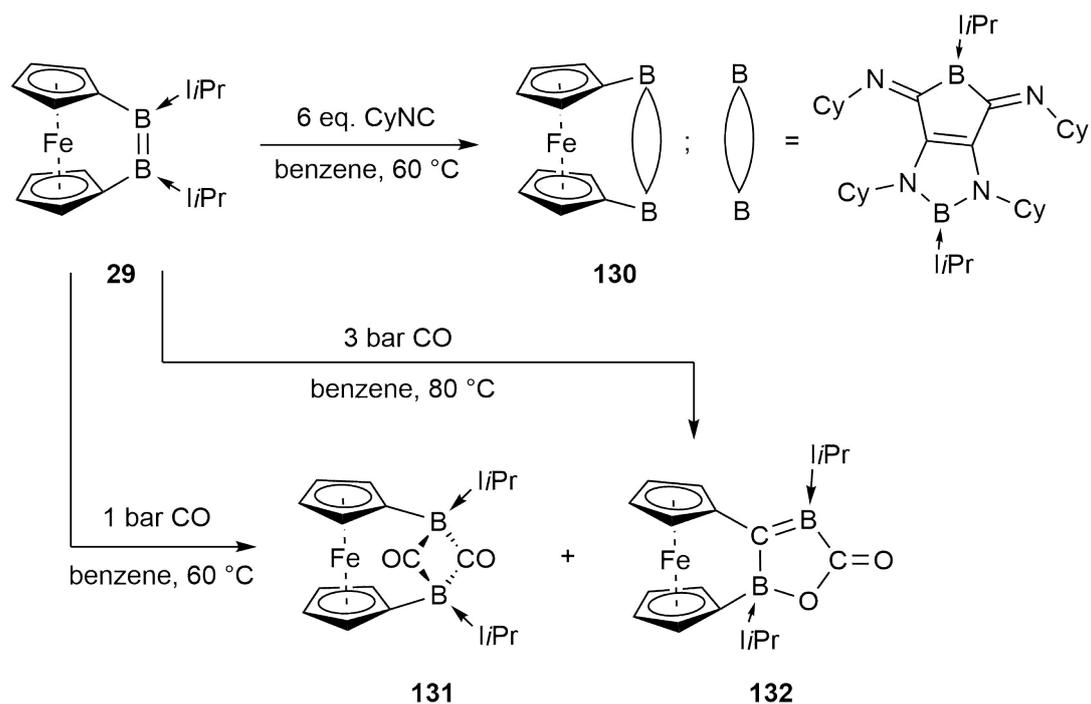


Figure 1: Synthesized diborametallophenes.

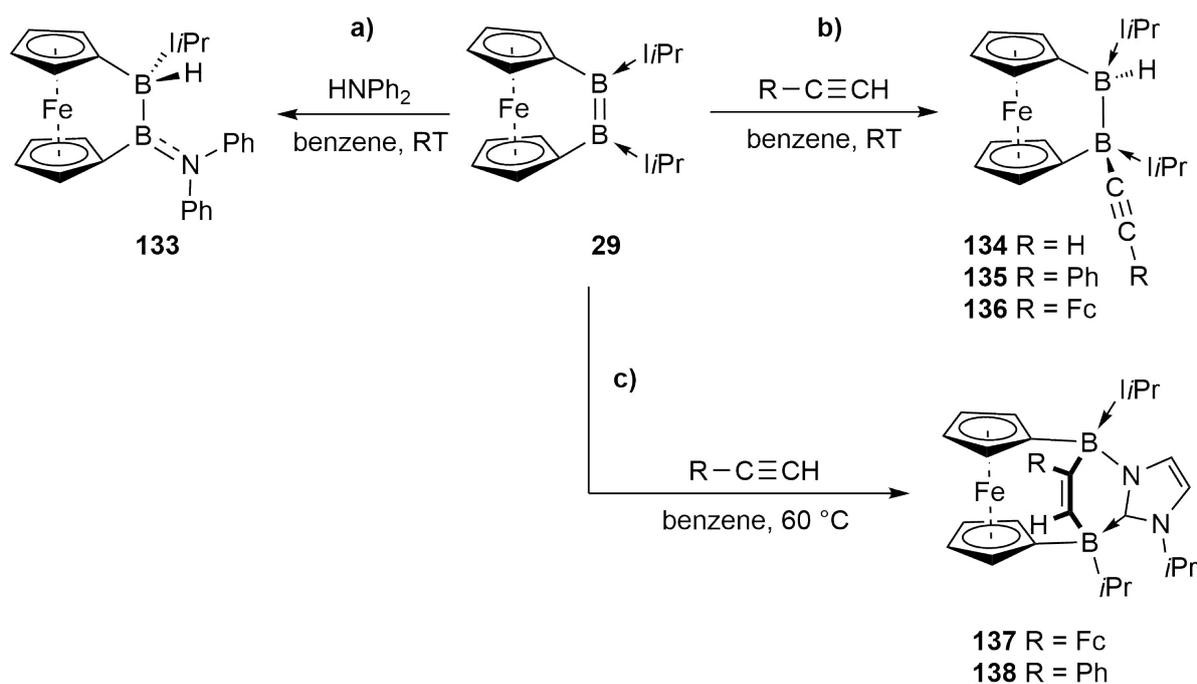
In addition to the synthesis of new diborene systems, reactivity studies on the diboraferrocenophane **29** constituted another major component of the present work. It was shown that **29** reacts with small Lewis-bases such as cyclohexyl isocyanide or carbon monoxide to form cyclic, bridged ferrocenophanes accompanied by a complete cleavage of the B=B-double bond (Scheme 3). While the reaction of **29** with cyclohexyl isocyanide selectively forms the product **130**, the reaction of **29** with carbon monoxide yields a mixture of **131** and **132**. However, by changing the reaction conditions, it was possible to generate **132** as the sole product of the reaction.



Scheme 3: Investigation of the reactivity of the diboraferrocenophane **29** towards cyclohexyl isocyanide and carbon monoxide.

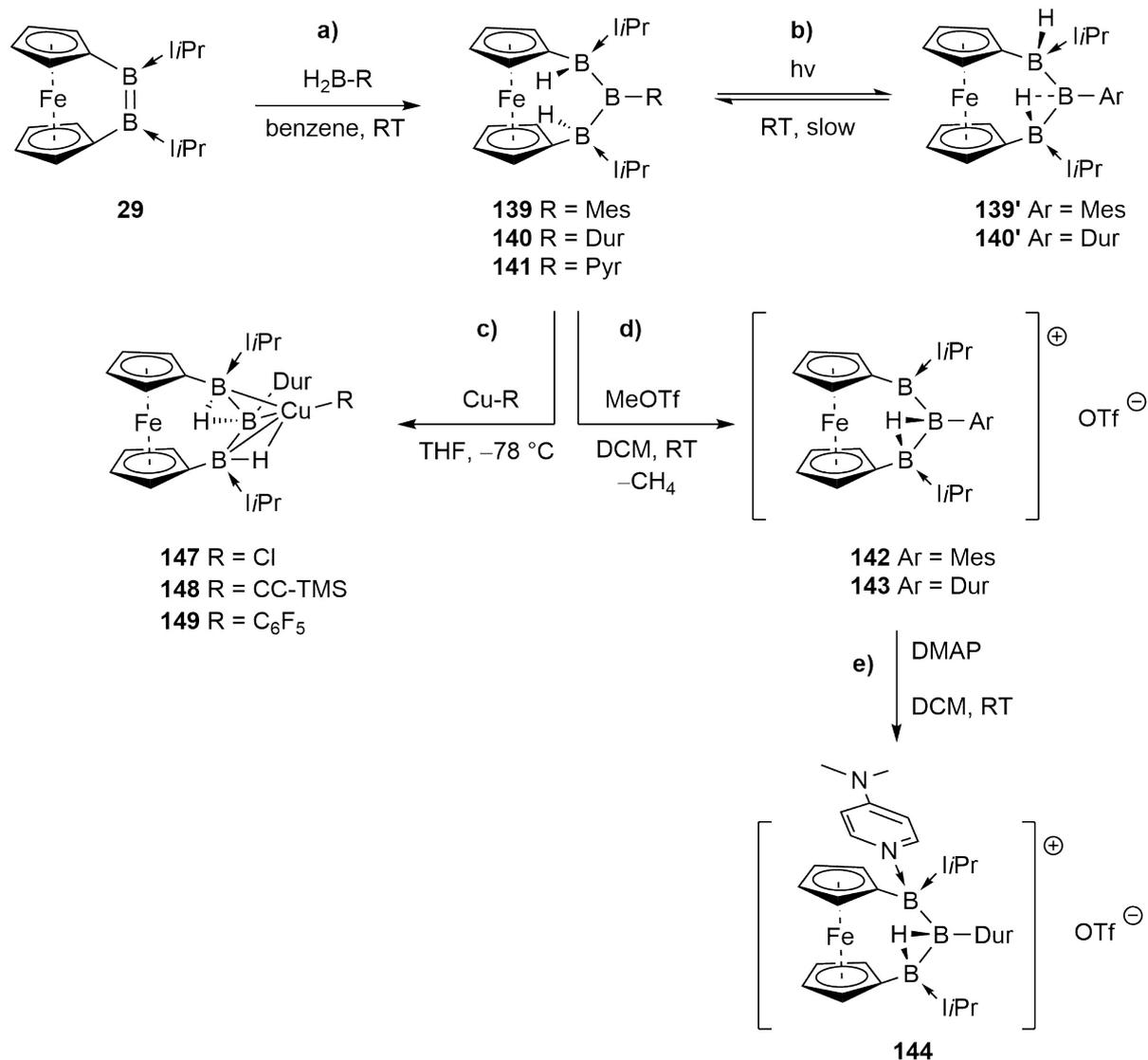
Treating **29** with diphenylamine led to hydroamination of the B=B-double bond in the absence of a catalyst. The addition of the N–H-bond across the unsaturated B₂-unit leads to the release of one of the stabilizing NHCs, providing the sp²–sp³-diborane **133** (Scheme 4a).

Element–hydrogen bond activations were also observed for the reactions of **29** with terminal alkynes at ambient temperature (Scheme 4b). Performing the same reactions at 60 °C causes a diboration of the C≡C-triple bond of the alkynes, yielding the cyclic bridged ferrocenophanes **137** and **138** (Scheme 4c).



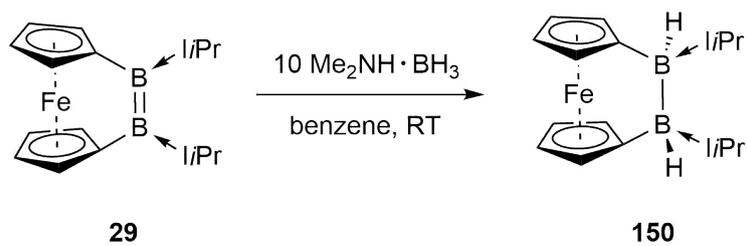
Scheme 4: a) Uncatalyzed N–H-bond activation of diphenylamine by **29**; b) Uncatalyzed C–H-bond activation of terminal alkynes by **29**; c) Diboration of terminal alkynes by **29** at 60 °C.

Through the double hydroboration of the diboraferrocenophane **29** with dihydroboranes, a further route for the preparation of linear, electron-precise triboranes (**139–141**) was established (Scheme 5a). The aryl-substituted derivatives **139** and **140** undergo isomerization upon irradiation to the corresponding tautomers **139'** and **140'**, which convert back to the starting compounds under standard conditions (Scheme 5b). Furthermore, it could be shown that different Cu(I)-complexes coordinate to the duryl-substituted triborane **140** (Scheme 5c). The isolation of these triborane copper complexes was difficult due to their thermal lability. Nevertheless, it was possible to determine a solid-state structure of **148**. Moreover, the triboranes **139** and **140** were converted to the triborane cations **142** and **143** by hydride abstraction with methyl triflate (Scheme 5d). The cationization leads to a distinct interaction between the iron center and the tricoordinate cationic boron atom. These triborane cations represent the first analogs of doubly base-stabilized $B_3H_4^+$ cations. By treating **143** with 4-dimethylaminopyridine the cationic boron atom was quaternized, generating a boronium ion (Scheme 5e).



Scheme 5: a) Dihydroboration of **29** by dihydroboranes; b) Reversible photoisomerization of the triboranes **139** and **140**; c) Coordination of copper(I)-complexes to **140**; d) Cationization of the aryl-substituted triboranes **139** and **140**; e) Treatment of **143** with 4-dimethylaminopyridine.

While the direct hydrogenation of unsaturated B₂-systems with dihydrogen is currently limited to only a few examples^[55, 62] the transferhydrogenation of the diboraferrocenophane **29** yielding the corresponding dihydrodiborane **150** was achieved in the present work (Scheme 6). The *trans* selectivity across the B–B-bond was supported by a calculated reaction mechanism. The mechanism predicts protonation of the B=B-double bond in the first step, which is followed by a hydride transfer.



Scheme 6: Transfer hydrogenation of the diboraferrocenophane **29** using dimethylamine borane.

6 Experimentaltteil

6.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit dargestellten Verbindungen wurden bedingt durch die Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit, sofern nicht anders erwähnt, unter einer trockenen Argonatmosphäre (Argon 5.0) und unter der Verwendung von trockenen Lösungsmitteln synthetisiert. Hierfür wurde entweder mit der geläufigen Schlenk- und Kanülentechnik oder an Gloveboxen der Firmen *MBraun* und *Inert* gearbeitet. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet, destilliert sowie entgast. Benzol und Toluol wurden hierfür über Natrium getrocknet, Hexan über einer NaK_{2,8}-Legierung, Dichlormethan über Phosphorpentoxid sowie Tetrahydrofuran über Kalium/Benzophenon. Alle getrockneten Lösungsmittel wurden über Molekularsieb gelagert. Deuterierte Lösungsmittel wurden durch drei „Freeze-Pump-Thaw-Cyclen“ entgast und unter einer Argonatmosphäre über Molekularsieb gelagert.

6.2 Analytische Methoden

Die **NMR-spektroskopischen Untersuchungen** erfolgten an den Geräten *Avance 400* (¹H: 400.1 MHz, ¹¹B: 128.4 MHz, ¹³C: 100.6 MHz, ¹⁹F: 367.5 MHz) und *Avance 500* (¹H: 500.1 MHz, ¹¹B: 160.5 MHz, ¹³C: 125.8 MHz, ¹⁹F: 470.6 MHz) der Firma *Bruker*. Die Angaben der chemischen Verschiebung δ für die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren beziehen sich auf Tetramethylsilan als externen Standard und wurden durch das Restprotonensignal des Lösungsmittels (¹H) sowie das Lösungsmittel selbst (¹³C) kalibriert. Die ¹¹B- und ¹⁹F-NMR-Spektren wurden durch die externen Standards BF₃·OEt₂ bzw. Cl₃CF kalibriert. Neben den eindimensionalen NMR-Spektren erfolgte die Zuordnung der Signale für ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren zusätzlich über ¹H¹³C-HSQC-, ¹H¹³C-HMBC, ¹H¹H-COSY-Experimente.

Die **cyclovoltammertischen Messungen** erfolgten unter Argonatmosphäre in einer Glovebox an einem *Gamry Instruments Reference 600* Potentiometer. Für die Zelle wurde eine standard Dreielektroden-Anordnung verwendet. Der Aufbau der Zelle besteht aus einer Platin-Arbeits Elektrode, einem Platindraht als Gegenelektrode sowie einem Silberdraht, welcher durch eine Vycor-Membran getrennt wird als Referenzelektrode. Die Messungen erfolgten in THF mit Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat ($[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, 0.1 M) als Leitsalz. Die gemessenen Potentiale wurde auf das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar referenziert.

Die **Elementaranalysen** (C, H, N, S) wurden an einem *Vario Micro Cube (Elementar Analysensysteme GmbH)* oder für fluorhaltige Verbindungen an einem *EuroEA3000 Elementanalysator (EuroVector)* durchgeführt.

Die **IR-Spektren** wurden unter Argonatmosphäre in einer Glovebox an einem *Bruker-Alpha-Spektrometer* mit Diamant-ATR-Probenkopf aufgenommen.

Die Bestimmungen der **hochauflösenden Massen** erfolgten an einem HRMS-Gerät *Exactive Plus* mit Orbitrap-Detektor (*Thermo-Scientific*). Als Ionenquelle wurde eine LIFDI 700 Einheit (*Linden CMS*) eingesetzt.

Die **UV/Vis-spektroskopischen Messungen** wurden unter Argonatmosphäre in einer Glovebox an einem *JASCO-V660* Spektrometer durchgeführt.

Die **Kristallstrukturdaten** wurden entweder durch ein *Bruker Apex II* Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und einem Mehrfachspiegelmonochromator, durch ein *Bruker D8-QUEST* Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor oder CMOS-Flächendetektor (Photon II) und Mehrfachspiegelmonochromator unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$) oder durch ein *XtaLAB Synergy* Diffraktometer mit Hybrid Pixel Array Detektor und Mehrfachspiegelmonochromator unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ - ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$) oder $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 153.184 \text{ pm}$) gesammelt. Die Molekülstrukturen im Festkörper wurden mittels intrinsischer Phasenmethoden (ShelXT) gelöst, mit dem *ShelX-Software*-Paket verfeinert und mit Fourier-Techniken erweitert.^[186-187] Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden, sofern nicht anders erwähnt, anisotrop verfeinert. Den Wasserstoffatomen wurden idealisierte Positionen zugeordnet oder konnten anhand von Restelektronendichte lokalisiert werden.

Die in den Publikationen verwendeten kristallographischen Daten wurden bei dem *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/> aufrufbar. Die Abbildungen der Festkörperstrukturen wurden mit der *Pov-Ray-Software* erstellt. Daten und Parameter, sowie CCDC-Nummern der veröffentlichten Verbindungen können den Tabellen in Kapitel 7 entnommen werden. Die Messung und Auswertung der erhaltenen Datensätze wurden von *Dr. Alexander Hermann, Dr. Alexander Hofmann, Dr. Jonas Müssig, Dr. Dominic Prieschl, Dr. Krzysztof Radacki* und *Anna Rempel* durchgeführt.

6.3 Ausgangsverbindungen

Bortribromid wurde kommerziell erworben und zur Aufreinigung über elementarem Quecksilber gerührt, sowie anschließend im statischen Vakuum umkondensiert.

Zur Darstellung von Kaliumgraphit (KC₈) wurde Graphit (20 g, 1.667 mol) für 72 h bei 110 °C getrocknet. Zum getrockneten Graphit wurde frisch geschnittenes Kalium (8.15 g, 208 mmol) portionsweise zugegeben und solange gerührt bis keine Kaliumstücke mehr vorhanden waren. Im Anschluss daran wurde das braune Pulver durch ein Teesieb gefiltert.

Die folgenden Verbindungen wurden nach oder in Anlehnung an literaturbekannte Vorschriften dargestellt:

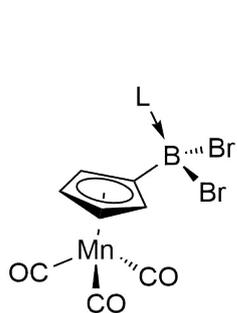
$[(\text{CO})_3\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{BBr}_2)]^{[188]}$, $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{BBr}_2)]^{[189]}$, $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{BBr}_2)_2]^{[141]}$, *i*Bu und *i*Pr^[190], $[(\text{Cp}^*)_2\text{Zr}(\text{BTMSA})]^{[132]}$, Mg(I)^[191], H₂B-Dur^[192].

Folgende Verbindungen wurden aus Beständen des Arbeitskreises verwendet:

IMe, CAAC^{Me}, *i*Bu/*i*Pr, H₂B-Mes, H₂B-Pyr, CuCl, Cu-C≡C-TMS, Cu-C₆F₅, Me₂NH·BH₃.

Alle anderen Chemikalien wurden käuflich erworben und wurden, sofern nicht anders erwähnt, ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

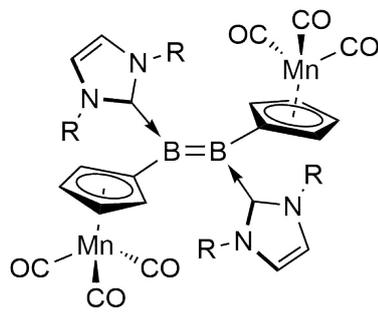
6.4 Übersicht der synthetisierten Verbindungen



100 L = *i*Me

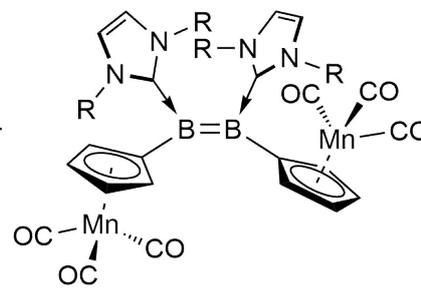
101 L = *i*Pr

102 L = CAAC^{Me}



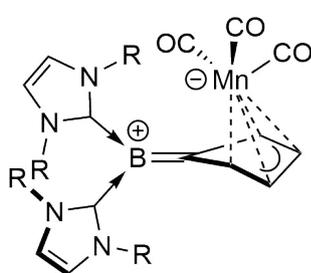
103_{trans} R = Me

104_{trans} R = *i*Pr

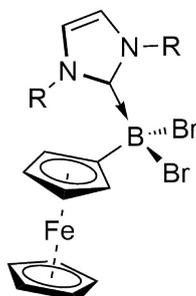


103_{cis} R = Me

104_{cis} R = *i*Pr



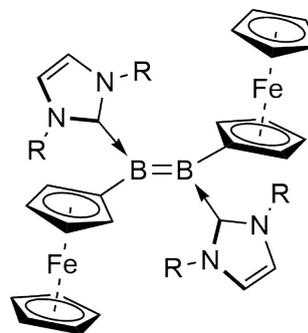
106 R = *i*Pr



110 R = Me

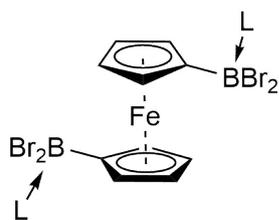
111 R = *i*Pr

112 R = *i*Bu



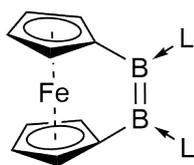
114 R = *i*Pr

115 R = *i*Bu



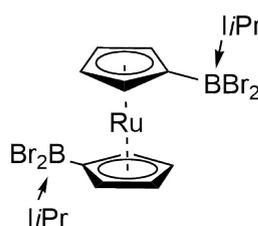
121 L = *i*Bu

122 L = *i*Bu/*i*Pr

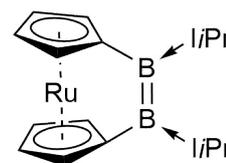


123 L = *i*Bu

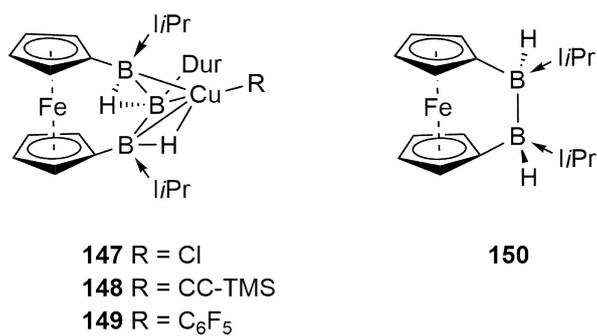
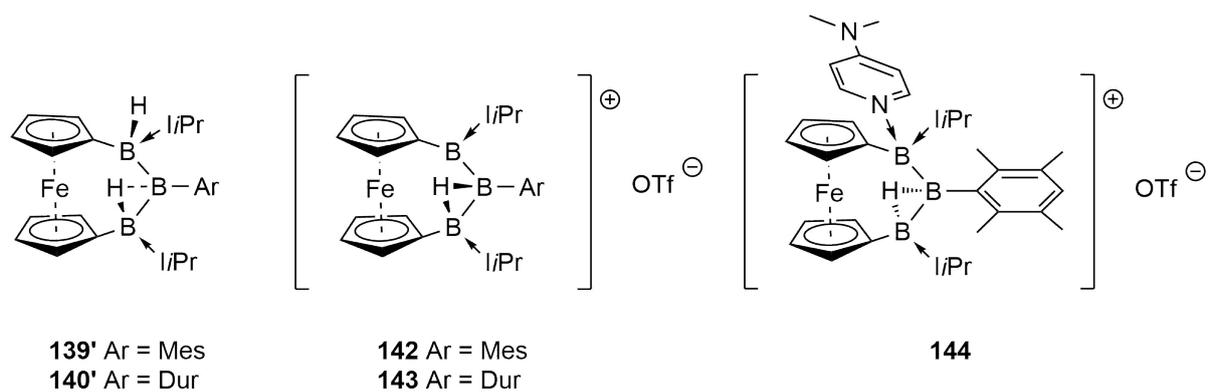
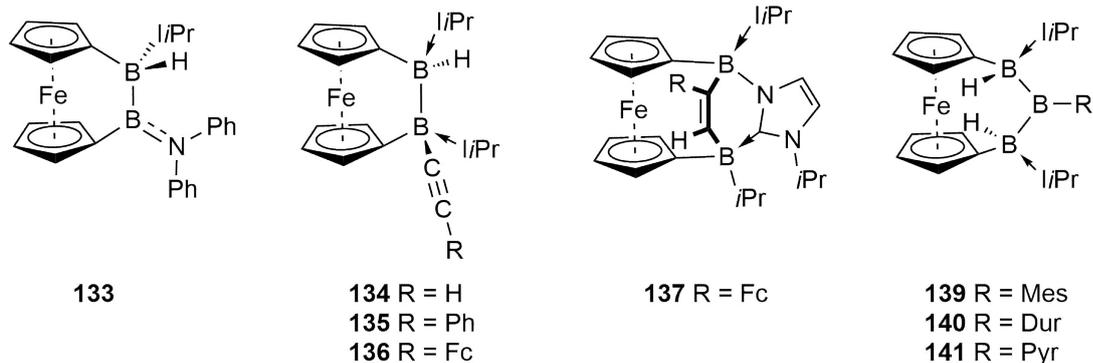
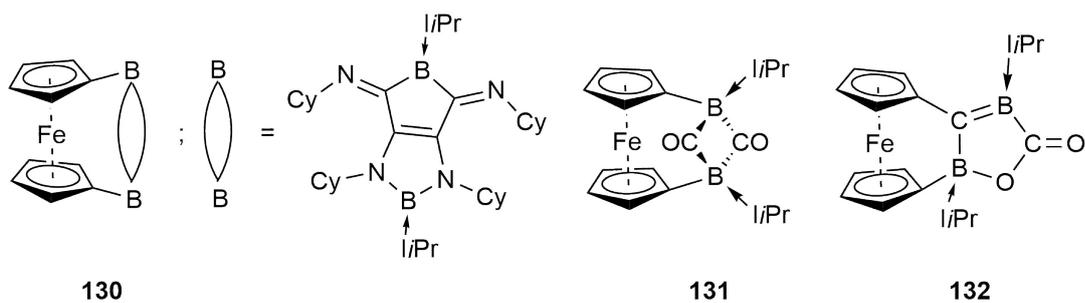
124 L = *i*Bu/*i*Pr



127



128



6.5 Synthesen und Charakterisierungen

Synthese von **100**:

Eine Lösung aus IMe (200 mg, 2.08 mmol) in Hexan/Toluol (15 mL:1 mL) wurde zu einer Lösung aus **99** (777 mg, 2.08 mmol) in Hexan (30 mL) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugetropft. Der ausgefallene Niederschlag wurde mittels Filtration isoliert, mit Hexan gewaschen (3 x 15 mL) und unter vermindertem Druck getrocknet. **100** kann als farbloser Feststoff isoliert werden (750 mg, 1.60 mmol, 77%).

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 5.19$ (s, 2H, CH_{IMe}), 5.09 (m, 2H, CH_{Cp}), 4.23 (m, 2H, CH_{Cp}), 2.95 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-IMe}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 226.2$ (CO), 121.5 (CH_{IMe}), 93.4, 82.7 (CH_{Cp}), 38.5 ($\text{CH}_3\text{-IMe}$) ppm. *Anmerkung: die Resonanzen für C9 und C1 konnten bedingt durch die Quadrupolverbreiterung durch das benachbarte Boratom nicht detektiert werden.*

$^{11}\text{B NMR}$ (160 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = -8.1$ ppm.

Festkörper IR: $\nu(\text{CO}) = 2007, 1925\text{ cm}^{-1}$.

HRMS-LIFDI berechnet für $[\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{BBr}_2\text{MnN}_2\text{O}_3]$: 469.8662; gefunden: 469.8658.

Synthese von **101**:

Eine Lösung aus *i*Pr (815 mg, 5.35 mmol) in Hexan (15 mL) wurde zu einer Lösung aus **99** (2.00 g, 5.35 mmol) in Hexan (60 mL) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugetropft. Der ausgefallene Niederschlag wurde mittels Filtration isoliert, mit Hexan gewaschen (3 x 15 mL) und unter vermindertem Druck getrocknet. **101** kann als farbloser Feststoff isoliert werden (2.67 g, 5.08 mmol, 95%).

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 6.04$ (br, 2H, CH_{iPr}), 5.22 (m, 2H, CH_{iPr}), 5.18 (m, 2H, CH_{Cp}), 4.27 (m, 2H, CH_{Cp}), 0.83 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5\text{ Hz}$, 12H, $\text{CH}_3\text{-iPr}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 226.2$ (CO), 155.5 (br., BC_{iPr}), 117.37 (CH_{iPr}), 108.4 (br, BC_{Cp}), 92.9, 82.8 (CH_{Cp}), 50.5 (CH_{iPr}), 22.7 ($\text{CH}_3\text{-iPr}$) ppm. *Anmerkung: die Resonanzen für C9 und C1 konnten bedingt durch die Quadrupolverbreiterung durch das benachbarte Boratom nicht detektiert werden.*

$^{11}\text{B NMR}$ (160 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = -7.7$ ppm.

Festkörper IR: $\nu(\text{CO}) = 2010, 1906\text{ cm}^{-1}$.

HRMS-LIFDI berechnet für $[\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{BBr}_2\text{MnN}_2\text{O}_3]$: 525.9288; gefunden: 525.9287.

Synthese von **102**:

Eine Lösung aus CAAC (200 mg, 0.70 mmol) in Hexan (5 mL) wurde zu einer Lösung aus **99** (262 mg, 0.70 mmol) in Hexan (10 mL) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugetropft. Der ausgefallene Niederschlag wurde mittels Filtration isoliert, mit Hexan gewaschen (3 x 5 mL). und unter vermindertem Druck getrocknet. **102** kann als farbloser Feststoff isoliert werden (390 mg, 0.59 mmol, 84%). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 297 K) $\delta = 7.11(\text{m}, 1\text{H}, \text{Dip-CH}_{\text{para}})$ $6.97(\text{m}, 2\text{H}, \text{Dip-CH}_{\text{meta}})$ $5.15(\text{s}, 2\text{H}, \text{CH}_{\text{Cp}})$, $4.26(\text{s}, 2\text{H}, \text{CH}_{\text{Cp}})$, $2.70(\text{s}, 2\text{H}, \text{CH}_{i\text{Pr}})$ $1.48(\text{d}, ^3J_{\text{H-H}} = 6.3\text{ Hz}, 6\text{H}, \text{CH}_{3-i\text{Pr}})$, $1.28(\text{s}, 2\text{H}, \text{CH}_2)$, $1.23(\text{s}, 6\text{H}, \text{C}(\text{CH}_3)_2)$ $1.05(\text{d}, ^3J_{\text{H-H}} = 6.5\text{ Hz}, 6\text{H}, \text{CH}_{3-i\text{Pr}})$, $0.85(\text{s}, 6\text{H}, \text{C}(\text{CH}_3)_2)$ ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 226.2(\text{CO})$, $144.9(o\text{-CDip})$, $135.3(i\text{-CDip})$, $130.2(p\text{-CDip})$, $125.6(m\text{-CDip})$, $93.9(\text{CH}_{\text{Cp}})$, $81.6(\text{CH}_{\text{Cp}})$, $(\text{C}_{q\text{-Cp}})$, $79.0(\text{NCMe}_2)$, $54.4(\text{CMe}_2)$, $52.7(\text{CH}_2)$, $31.9(\text{C}(\text{CH}_3)_2)$, $29.4(\text{CH}_{i\text{Pr}})$, $27.5(\text{NC}(\text{CH}_3)_2)$, $26.0(\text{CH}_{3-i\text{Pr}})$, $25.2(\text{CH}_{3-i\text{Pr}})$ ppm.

Anmerkung: die Resonanzen für C9 und C1 konnten bedingt durch die Quadrupolverbreiterung durch das benachbarte Boratom nicht detektiert werden.

$^{11}\text{B NMR}$ (160 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = -6.0$ ppm.

Festkörper IR: $\nu(\text{CO}) = 2013, 1932, 1913\text{ cm}^{-1}$.

HRMS-LIFDI berechnet für $[\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{BBr}_2\text{MnNO}_3]$: 659.0431; gefunden: 659.0422.

 Synthese von **103**:

Eine Suspension aus **100** (140 mg, 298 μmol) und KC_8 (150 mg, 1.11 mmol,) in 5 mL Benzol, wurde bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 16 h gerührt. Die Suspension wurde filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Durch Umkristallisieren des Rohprodukts aus einer gesättigten Benzollösung kann **103** als violetter Feststoff isoliert werden (35 mg, 56 μmol , 38%). *Anmerkung: Das $^1\text{H NMR}$ Spektrum des Rohprodukts zeigt ein Verhältnis von 1:1 zwischen cis- und trans-**103**.*

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 297 K) für *trans*-**103**: $\delta = 6.04(\text{s}, 4\text{H}, \text{CH}_{\text{IMe}})$, $4.31(\text{m}, 4\text{H}, \text{CH}_{\text{Cp}})$, $3.49(\text{m}, 4\text{H}, \text{CH}_{\text{Cp}})$, $3.42(\text{s}, 12\text{H}, \text{CH}_{3-\text{IMe}})$ ppm; für *cis*-**103**: $\delta = 5.74(\text{s}, 4\text{H}, \text{CH}_{\text{IMe}})$, $4.83(\text{m}, 4\text{H}, \text{CH}_{\text{Cp}})$, $4.31(\text{m}, 4, \text{CH}_{\text{Cp}})$, $2.84(\text{s}, 12\text{H}, \text{CH}_{3-\text{IMe}})$ ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6 , 297 K) für *trans*-**103**: $\delta = 229.3$ (CO), 173.4 (C_{Carben} , HMBC), 119.7 (CH_{IME}), 83.8, 81.7 (CH_{Cp}) 35.7 ($\text{CH}_3\text{-IME}$) ppm; für *cis*-**103**: $\delta = 229.3$ (CO), 118.9 (CH_{IME}), 87.4, 82.5 (CH_{Cp}) 32.0 ($\text{CH}_3\text{-IME}$) ppm. *Anmerkung: die Resonanz für C1 konnte bedingt durch die Quadrupolverbreiterung durch das benachbarte Boratom nicht detektiert werden.*

^{11}B NMR (160 MHz, C_6D_6 , 297 K) für *cis/trans*-**103**: $\delta = 18.5$ ppm.

Festkörper IR: $\nu(\text{CO}) = 2002, 1976, 1891 \text{ cm}^{-1}$.

UV/Vis (Benzol): $\lambda = 337, 581_{(\text{max})} \text{ nm}$.

HRMS-LIFDI berechnet für $[\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{Mn}_2\text{N}_4\text{O}_6 + \text{H}^+]$: 621.0716; gefunden: 621.0710.

Synthese von **104**:

Eine Suspension aus **101** (150 mg, 285 μmol) und KC_8 (125 mg, 925 μmol), in 5 mL Benzol wurde bei 60 °C für 6 h gerührt. Die Suspension wurde filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Durch Umkristallisieren des Rohprodukts aus einer gesättigten Benzollösung kann **104** als violetter Feststoff isoliert werden (53 mg, 72 μmol , 51%). *Anmerkung: Das ^1H NMR Spektrum des Rohprodukts zeigt ein Verhältnis von 1:2 zwischen cis- und trans-**104**.*

^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 297 K) für *cis*-**104**: $\delta = 6.39$ (s, 4H, CH_{iPr}), 5.23 (m, 4H, CH_{iPr}), 4.28 (m, 4H, CH_{Cp}), 3.31 (m, 4H, CH_{Cp}), 1.26 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7 \text{ Hz}$, 12H, $\text{CH}_3\text{-iPr}$), 1.23 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7 \text{ Hz}$, 12H, $\text{CH}_3\text{-iPr}$) ppm; für *trans*-**104**: $\delta = 6.07$ (s, 4H, CH_{iPr}), 4.88 (m, 4H, CH_{iPr}), 4.78 (m, 4H, CH_{Cp}), 4.56 (m, 4H, CH_{Cp}), 0.96 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8 \text{ Hz}$, 12H, $\text{CH}_3\text{-iPr}$), 0.61 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8 \text{ Hz}$, 12H, $\text{CH}_3\text{-iPr}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6 , 297 K) für *cis*-**104**: $\delta = 228.2$ (CO), 170.7 (C_{Carben} , HMBC), 115.7 (CH_{iPr}), 82.7, 79.9 (CH_{Cp}), 49.9 (CH_{iPr}), 24.3 ($\text{CH}_3\text{-iPr}$), 23.3 ($\text{CH}_3\text{-iPr}$) ppm; für *trans*-**104**: 228.2 (CO), 114.9 (CH_{iPr}), 84.0, 83.5 (CH_{Cp}), 49.5 (CH_{iPr}), 23.7 ($\text{CH}_3\text{-iPr}$), 21.8 ($\text{CH}_3\text{-iPr}$) ppm. *Anmerkung: Die Resonanzen für C1 in cis-**104** und für C1 und C9 in trans-**104** konnten bedingt durch die Quadrupolverbreiterung durch das benachbarte Boratom nicht detektiert werden.*

^{11}B NMR (160 MHz, C_6D_6 , 297 K) für *cis/trans*-**104**: $\delta = 19.2$ ppm.

Festkörper IR: $\nu(\text{CO}) = 1990, 1980, 1900, 1878 \text{ cm}^{-1}$.

UV/Vis (Benzol): $\lambda = 366, 581_{(\text{max})} \text{ nm}$.

HRMS-LIFDI berechnet für $[\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{Mn}_2\text{N}_4\text{O}_6]$: 732.1889; gefunden: 732.1876.

Synthese von **106**:

Eine Suspension aus **101** (200 mg, 380 μmol) und KC_8 (460 mg, 3.40 mmol) in 5 mL THF wurde für 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Anschluss unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in 10 ml Benzol aufgenommen und filtriert. Das Lösungsmittel wurde erneut unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde aus seiner Benzollösung umkristallisiert. **106** kann als tiefblauer Feststoff isoliert werden (22 mg, 42 μmol , 22%).

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 6.16$ (s, 4H, CH_{IPr}), 5.00 (m, 2H, CH_{Cp}), 4.60 (m, 4H, CH_{IPr}), 4.19 (m, 2H, CH_{Cp}), 1.00 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 12H, $\text{CH}_3\text{-IPr}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 229.3$ (CO), 165.8 (BC_{IPr} , HMBC), 143.6 (BC_{Cp} , HMBC), 115.27 (CH_{IPr}), 81.6, 75.3 (CH_{Cp}), 50.3 (CH_{IPr}), 22.5 ($\text{CH}_3\text{-IPr}$) ppm.

$^{11}\text{B NMR}$ (160 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = -12.6$ ppm.

Festkörper IR: $\nu(\text{CO}) = 2012, 1922, 1815$ cm^{-1} .

UV/Vis (Benzol): $\lambda = 587_{(\text{max})}$ nm.

HRMS-LIFDI berechnet für $[\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{BMnN}_4\text{O}_3 + \text{H}^+]$: 519.2334; gefunden: 519.2330.

Synthese von **110**:

Zu einer Lösung aus **109** (1.00 g, 2.81 mmol) in Hexan (30 mL) wurde eine Lösung aus IMe (270 mg, 2.81 mmol) in Hexan (15 mL) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde durch Filtration der aus Reaktionslösung isoliert und dreimal mit je 5 mL Hexan gewaschen. Nach trocknen unter vermindertem Druck kann **110** als beiger Feststoff isoliert werden (1.092 g, 2.42 mmol, 86 %).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 5.15$ (s, 2H, CH_{IMe}), 4.74 (m, 2H, CH_{Cp}), 4.63 (s, 5H, CH_{Cp}), 4.33 (m, 2H, CH_{Cp}), 3.04 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-IMe}$) ppm.

$^{11}\text{B NMR}$ (128 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = -4.4$ ppm.

Synthese von **111**:

Zu einer Lösung aus **109** (1.00 g, 2.81 mmol) in Hexan (50 mL) wurde eine Lösung aus *LiPr* (428 mg, 2.81 mmol) in Hexan (15 mL) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde durch Filtration aus der Reaktionslösung isoliert und dreimal mit je 5 mL Hexan gewaschen. Nach trocknen unter vermindertem Druck kann **111** als beiger Feststoff isoliert werden (1.368 g, 2.69 mmol, 96 %).

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 5.99$ (s, 2H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 5.39 (m, 2H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 4.81 (m, 2H, CH_{Cp}) 4.62 (s, 5H, CH_{Cp}), 4.33 (m, 2H, CH_{Cp}), 0.87 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 12H, $\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 116.9$ ($\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 76.0, 70.6, 70.1 (CH_{Cp}), 50.2 ($\text{CH}_{i\text{Pr}}$) 22.8 ($\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$) ppm.

$^{11}\text{B NMR}$ (160 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = -4.2$ ppm.

Elementaranalyse (%) $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{BBr}_2\text{Fe}$: ber.: C 44.93, H 4.96, N 5.52, gef.: C 46.07, H 5.21, N 5.82.

Synthese von **112**:

Zu einer Lösung aus **109** (1.05 g, 2.94 mmol) in Hexan (50 mL) wurde eine Lösung aus *LiBu* (537 mg, 2.98 mmol) in Hexan (15 mL) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde durch Filtration aus der Reaktionslösung isoliert und dreimal mit je 5 mL Hexan gewaschen. Nach trocknen unter vermindertem Druck kann **112** als beiger Feststoff isoliert werden (1.370 g, 2.56 mmol, 87 %).

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 5.79$ (s, 2H, $\text{CH}_{i\text{Bu}}$), 4.78 (m, 2H, CH_{Cp}), 4.60 (s, 5H, CH_{Cp}), 4.33 (m, CH_{Cp}), 3.76 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, 4H, $\text{CH}_{2-i\text{Bu}}$), 1.72 (m, 2H, $\text{CH}_{-i\text{Bu}}$), 0.61 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 12H, $\text{CH}_{3-i\text{Bu}}$) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 120.3$ ($\text{CH}_{i\text{Bu}}$), 76.6, 70.6, 70.0 (CH_{Cp}), 56.4 ($\text{CH}_{2-i\text{Bu}}$), 29.5 ($\text{CH}_{-i\text{Bu}}$), 19.5 ($\text{CH}_{3-i\text{Bu}}$) ppm.

$^{11}\text{B NMR}$ (160 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = -4.3$ ppm.

Elementaranalyse (%) $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{BBr}_2\text{Fe}$: ber.: C 47.06, H 5.45, N 5.23, gef.: C 47.61, H 5.52, N 4.77.

Synthese von **114**:

Eine Mischung aus **111** (60.0 mg, 118 μmol) und Mg(I) (85.0 mg, 119 μmol) wurden vorgelegt und mit Toluol (1 mL) versetzt. Dabei ist ein sofortiger Umschlag der Reaktionsmischung nach blau zu beobachten. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wurden die unlöslichen Bestandteile der blauen Suspension durch Filtration entfernt. Die Reaktionslösung wurde mit Hexan (2 mL) versetzt. Durch Kühlen der Reaktionslösung auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ über Nacht konnten wenige Einkristalle von **114** erhalten werden

^{11}B NMR (128 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 20.4$ ppm.

Synthese von **115**:

Eine Mischung aus **112** (60.0 mg, 112 μmol) und Mg(I) (80.0 mg, 112 μmol) wurden vorgelegt und mit Toluol (1 mL) versetzt. Dabei ist ein sofortiger Umschlag der Reaktionslösung von gelb nach blau zu beobachten. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wurden die unlöslichen Bestandteile der blauen Suspension durch Filtration entfernt. Die Reaktionslösung wurde mit Hexan (2 mL) versetzt. Durch Kühlen der Reaktionslösung auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ über Nacht konnten Einkristalle von **115** erhalten werden. Nach entfernen der Lösung wurde der kristalline Feststoff mit Hexan (2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. **115** kann als dunkelblauer, kristalliner Feststoff isoliert werden (10 mg, 13.3 μmol , 24 %).

^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 6.46$ (s, 4H, $\text{CH}_{i\text{Bu}}$), 4.32-4.29 (m, 4H, $\text{CH}_{2-i\text{Bu}}$), 4.16 (m, 4H, CH_{Cp}), 4.10 (s, 10H, CH_{Cp}), 3.99-3.95 (m, 4H, $\text{CH}_{2-i\text{Bu}}$), 3.12 (m, 4H, CH_{Cp}), 2.22 (m, 4H, $\text{CH}_{-i\text{Bu}}$), 0.91 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 12H, $\text{CH}_{3-i\text{Bu}}$) 0.87 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 12H, $\text{CH}_{3-i\text{Bu}}$) ppm.

^{13}C NMR (126 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 118.5$ ($\text{CH}_{i\text{Bu}}$), 68.3, 68.1, 66.5 (CH_{Cp}), 56.7 ($\text{CH}_{2-i\text{Bu}}$), 28.6 ($\text{CH}_{-i\text{Bu}}$), 20.8, 20.6 ($\text{CH}_{3-i\text{Bu}}$) ppm.

^{11}B NMR (160 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 19.2$ ppm.

UV/Vis (Benzol): $\lambda = 353, 629_{(\text{max})}$ nm.

Elementaranalyse (%) $\text{C}_{42}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{B}_2\text{Fe}_2$: ber.: C 67.06, H 7.77, N 7.45, gef.: C 66.31, H 7.71, N 7.09.

Synthese von **120**:

Eine Lösung aus *LiPr* (580 mg, 3.81 mmol) in 10 mL Hexan wurde zu einer Lösung aus 1,1'-Bis(dibromoboryl)ferrocen (1.00 g, 1.90 mmol) in 30 mL Hexan bei Raumtemperatur zugetropft und für 30 min gerührt. Der braune Niederschlag wurde mittels Filtration isoliert und mit Hexan gewaschen (3 x 5 mL). Nach trocknen unter vermindertem Druck kann **120** als brauner Feststoff erhalten werden (1.49 g, 1.80 mmol, 93%).

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 5.98 (s, 4H, *CH_{LiPr}*), 5.48 (m, 4H, *CH_{iPr}*), 5.36 (s, 4H, *CH_{Cp}*), 5.16 (s, 4H, *CH_{Cp}*), 0.87 (d, ³*J_{H-H}* = 6.6 Hz, 24H, *CH_{3-iPr}*) ppm.

¹³C NMR (126 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 116.9 (*CH_{LiPr}*), 76.8, 75.5 (*CH_{Cp}*), 50.2, (*CH_{iPr}*), 22.9 (*CH_{3-iPr}*) ppm.

¹¹B NMR (128 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = -4.6 ppm

Elementaranalyse (%) berechnet für C₂₈H₄₀B₂Br₄FeN₄: C 40.53, H 4.86, N 6.75, gefunden: C 41.14, H 5.17, N 6.73.

Synthese von **121**:

Eine Lösung aus *LiBu* (687 mg, 3.81 mmol) in 10 mL Hexan wurde zu einer Lösung aus 1,1'-Bis(dibromoboryl)ferrocene (1.00 g, 1.90 mmol) in 30 mL Hexan bei Raumtemperatur zugetropft und für 30 min gerührt. Der braune Niederschlag wurde mittels Filtration isoliert und mit Hexan gewaschen (3 x 5 mL). Nach trocknen unter vermindertem Druck kann **121** als brauner Feststoff erhalten werden (1.60 g, 1.81 mmol, 95%).

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 5.78 (s, 4H, *CH_{LiBu}*), 5.32 (m, 4H, *CH_{Cp}*), 5.11 (m, 4H, *CH_{Cp}*), 3.78 (d, ³*J_{H-H}* = 7.8 Hz, 8H, *CH₂*) 2.11 (m, 4H, *CH_{iBu}*) 0.77 (d, ³*J_{H-H}* = 6.7 Hz, 24H, *CH_{3-iBu}*) ppm.

¹¹B NMR (128 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = -3.7 ppm.

Synthese von **122**:

Eine Lösung aus *LiBuiPr* (760 mg, 4.57 mmol) in 10 mL Hexan wurde zu einer Lösung aus 1,1'-Bis(dibromoboryl)ferrocene (1.20 g, 2.28 mmol) in 30 mL Hexan bei Raumtemperatur zugetropft und für 30 min gerührt. Der braune Niederschlag wurde mittels Filtration isoliert und mit Hexan gewaschen (3 x 5 mL). Nach trocknen unter vermindertem Druck kann **122** als brauner Feststoff erhalten werden (1.82 g, 2.12 mmol, 93%).

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 6.38 (m, 2H, CH_{iPr}), 5.98 (d, ³J_{H-H} = 2.0 Hz, 2H, CH_{iBuPr}), 5.59 (d, ³J_{H-H} = 2.0 Hz, 2H, CH_{iBuPr}), 5.35 (m, 4H, CH_{Cp}), 5.13 (m, 4H, CH_{Cp}), 3.06 (d, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, 4H, CH₂), 1.49 (m, 2H, CH_{iPr}), 1.14 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 12H, CH₃), 0.38 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 12H, CH₃) ppm.

¹¹B NMR (128 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = -3.4 ppm

Synthese von **123**:

Eine Suspension aus **121** (1.05 g, 1.19 mmol) und KC₈ (1.60 g, 11.9) in 30 mL Benzol wurde für 4 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Farbumschlag von gelb nach blau zu beobachten war. Das Überschüssige KC₈ sowie unlösliche Bestandteile der Reaktionslösung wurden mittels Filtration entfernt. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde unter vermindertem Druck entfernt, wodurch **123** als dunkelblauer Feststoff erhalten werden kann (243 mg, 0.45 mmol, 38%).

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 6.04 (s, 4H, CH_{iBu}), 4.74 (m, 4H, CH_{Cp}), 4.38 (m, 4H, CH_{Cp}), 3.81 (d, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 8H, CH₂), 1.73 (m, 4H, CH_{iBu}), 0.59 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 24H, CH_{3-iBu}) ppm.

¹¹B NMR (128 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 30.0 ppm.

Synthese von **124**:

Eine Suspension aus **122** (900 mg, 1.05 mmol) und KC₈ (1.42 g, 10.5 mmol) in 35 mL Benzol wurde für 22 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Farbumschlag von farblos nach blau zu beobachten war. Das Überschüssige KC₈ sowie unlösliche Bestandteile der Reaktionslösung wurden mittels Filtration entfernt. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde unter vermindertem Druck entfernt, wodurch **124** als dunkelblauer Feststoff erhalten werden kann (248 mg, 0.46 mmol, 44%).

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 6.15 (d, ³J_{H-H} = 2.1 Hz, 2H, CH_{iBuPr}), 6.01 (d, ³J_{H-H} = 2.1 Hz, 2H, CH_{iBuPr}), 5.84 (m, 2H, CH_{iPr}), 4.85 (m, 4H, CH_{Cp}), 4.41 (m, 4H, CH_{Cp}), 3.85 (d, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, 4H, CH₂), 2.20 (m, 2H, CH_{iBu}), 0.94 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 12H, CH_{3-iPr}), 0.77 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 12H, CH_{3-iPr}) ppm.

¹¹B NMR (128 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 29.1 ppm.

Synthese von **127**:

Eine Lösung aus *i*Pr (267 mg, 1.75 mmol) in 8 mL Hexan wurde zu einer Lösung aus **125/126** (500 mg) in 30 mL Hexan bei Raumtemperatur zugetropft und für 30 min gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wurde mittels Filtration isoliert und mit Hexan gewaschen (3 x 5 mL). Nach trocknen unter vermindertem Druck kann **127** als rosafarbenes Rohprodukt isoliert werden (550 mg). *Anmerkung: Eine selektive Darstellung von 127, bzw. die Abtrennung und Identifizierung der Nebenprodukte gelang nicht.*

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 5.50 (m, 4H, CH_{*i*Pr}), 5.43 (s, 4H, CH_{*i*Pr}) 4.90 (m, 4H, CH_{Cp}), 4.86 (m, 4H, CH_{Cp}), 1.44 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 24H, CH_{3-*i*Pr}) ppm.

¹¹B NMR (128 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = -4.7 ppm.

Synthese von **128**:

Eine Suspension aus **127** (542 mg) und KC₈ (842 mg, 623 μmol) wurden in 20 ml Benzol für 22 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Farbumschlag von farblos zu violett zu beobachten war. Das Überschüssige KC₈ sowie unlösliche Bestandteile der Reaktionslösung wurden mittels Filtration entfernt. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde unter vermindertem Druck entfernt, wodurch **128** als violetter Feststoff erhalten werden kann (40 mg, 72 μmol, 12%). *Anmerkung: Beim hier eingesetzt Addukt handelt es sich um das Rohprodukt von 127, welches zusätzlich mit nicht definierbaren Nebenprodukten verunreinigt war. Daher wird hier keine Stoffmenge angegeben. Die berechnete Ausbeute bezieht sich auf (127, 542 mg, 619 μmol).*

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 6.15 (s, 4H, CH_{*i*Pr}), 5.90 (m, 4H, CH_{*i*Pr}), 5.31 (m, 4H, CH_{Cp}), 5.14 (m, 4H, CH_{Cp}), 0.89 (d, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 24H, CH_{3-*i*Pr}) ppm.

¹¹B NMR (128 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 27.8 ppm.

Synthese von **130**:

Eine Lösung aus **29** (15 mg, 29 μmol) und Cyclohexylisocyanid (19 mg, 174 μmol) in 1 mL Benzol wurden für 16 h bei 60 °C gerührt, wobei ein Farbumschlag von violett nach orange zu beobachten war. Unlösliche Bestandteile der Reaktionslösung wurden mittels Filtration entfernt. Durch Lagerung der Reaktionslösung bei Raumtemperatur konnte **130** als kristalliner Feststoff isoliert werden. *Anmerkung: trotz mehrfachem Umkristallisieren konnte **130** nicht als analysenreiner Feststoff isoliert werden.*

^{11}B NMR (128 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 3.1, -14.8$ ppm.

Synthese von **131**:

Eine Lösung aus **29** (100 mg, 196 μmol) in 8 mL Benzol wurde für 16 h bei 60 °C unter einer Kohlenstoffmonoxidatmosphäre (1 bar) gerührt, wobei ein Farbumschlag von violett zu orange zu beobachten war. Unlösliche Bestandteile wurden mittels Filtration entfernt, das Filtrat eingengt und mit 30 mL Hexan versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde erneut durch Filtration entfernt. Das Filtrat wurde eingengt und durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur konnten wenige orangefarbene Einkristalle von **131** erhalten werden.

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 6.51$ (m, 4H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 6.19 (s, 4H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 4.61 (m, 4H, CH_{Cp}), 4.27 (m, 4H, CH_{Cp}), 1.16 (d, 24H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 3H, CH_3-iPr) ppm.

^{11}B NMR (128 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = -6.8$ ppm.

Synthese von **132**:

Eine Lösung aus **29** (96 mg, 188 μmol) in 8 mL Benzol wurde für 5 d bei 60 °C unter einer Kohlenstoffmonoxidatmosphäre (3 bar) gerührt, wobei ein Farbumschlag von violett zu orange zu beobachten war. Unlösliche Bestandteile wurden mittels Filtration entfernt, das Filtrat über Nacht bei Raumtemperatur gelagert. Dabei kristallisiert **132** als orangefarbener kristalliner Feststoff aus. Der kristalline Feststoff wurde mit 1 mL Benzol gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. (50 mg, 88 μmol , 48%)

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 7.19 (m, 2H, CH_{iPr}), 7.11 (m, 2H, CH_{iPr}), 6.45 (m, 1H, CH_{iPr}), 5.42 (m, 1H, CH_{iPr}), 5.24 (m, 2H, CH_{iPr}), 4.84 (m, 1H, CH_{Cp}), 4.62 (m, 1H, CH_{Cp}), 4.09 (m, 1H, CH_{Cp}), 4.03 (m, 1H, CH_{Cp}), 3.92 (m, 1H, CH_{Cp}), 3.85 (m, 1H, CH_{Cp}), 3.59 (m, 1H, CH_{Cp}), 3.50 (m, 1H, CH_{Cp}), 1.69 (d, 3H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 3H, CH_{3-iPr}), 1.44-1.38 (m, 18H, CH_{3-iPr}), 1.23 (d, 3H, ³J_{H-H} = 6.5 Hz, 3H, CH_{3-iPr}) ppm.

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 117.4 (CH_{iPr}), 116.9 (CH_{iPr}), 116.4 (CH_{iPr}), 96.9 (CC_{Cp}), 93.4 (CB_{Cp}), 76.1 (CH_{Cp}), 74.7 (CH_{Cp}), 73.9 (CH_{Cp}), 71.1 (CH_{Cp}), 69.9 (CH_{Cp}), 68.1 (CH_{Cp}), 67.1 (CH_{Cp}), 65.3 (CH_{Cp}), 50.6 (CH_{iPr}), 50.4 (CH_{iPr}), 49.4 (CH_{iPr}), 25.8 (CH_{3-iPr}), 24.5 (CH_{3-iPr}), 23.9 (CH_{3-iPr}), 22.8 (CH_{3-iPr}), 22.3 (CH_{3-iPr}), 22.2 (CH_{3-iPr}) ppm.

¹¹B NMR (160 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 14.0, 0.8 ppm.

Festkörper-IR: $\nu(\text{CO}) = 1599 \text{ cm}^{-1}$.

Elementaranalyse (%) berechnet für C₃₀H₄₀B₂FeN₄O₂ · 2 C₆H₆: ber. C 69.83, H 7.26, N 7.76; gef: C 69.94, H 7.22, N 7.69.

Synthese von **133**:

Eine Lösung aus **29** (50 mg, 98 μmol) und Diphenylamin (17 mg, 100 μmol) in 3 mL Benzol wurden für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Unlösliche Bestandteile der Reaktionslösung wurden durch Filtration entfernt. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 4 mL Hexan gewaschen. Nach trocknen *in vacuo* kann **133** als gelbfarbendes Rohprodukt erhalten werden. (25 mg, 47 μmol , 48%). *Anmerkung: trotz mehrfachem Umkristallisieren konnte 133 nicht als analysenreiner Feststoff isoliert werden.*

¹H{¹¹B} NMR (400 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 7.29 (d, ³J_{H-H} 7.6 Hz, 2H, CH_{Aryl}), 7.22 (d, ³J_{H-H} 7.7 Hz, 2H, CH_{Aryl}), 7.29 (t, ³J_{H-H} 7.6 Hz, 2H, CH_{Aryl}), 6.88-6.78 (m, 3H, CH_{Aryl}), 6.70 (t, ³J_{H-H} 7.1 Hz, 2H, CH_{Aryl}), 5.95 (s, 2H, CH_{iPr}), 5.03 (s, 1H, CH_{Cp}), 4.67 (s, 1H, CH_{Cp}), 4.56 (s, 1H, CH_{Cp}), 4.46 (s, 1H, CH_{Cp}), 4.40 (s, 1H, CH_{Cp}), 4.39 (s, 1H, CH_{Cp}), 4.17 (s, 2H, CH_{Cp}), 3.35 (s, 1H, BH), 0.99 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 6H, CH_{3-iPr}), 0.8 (s (br), 6H, CH_{3-iPr}) ppm. *Anmerkung: die Resonanzen der beiden CH_{iPr} Protonen konnten nicht detektiert werden.*

¹¹B NMR (128 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 58.8, -23.3 ppm.

Synthese von **134**:

Eine Lösung aus **29** (115 mg, 225 μmol) in 5 ml Benzol wurde eingefroren und im Anschluss die Argonatmosphäre gegen Acetylen ausgetauscht. Unter der Acetylenatmosphäre wurde die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur aufgetaut. Unlösliche Bestandteile wurde mittels Filtration, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan gewaschen (3 x 5mL) und im Vakuum getrocknet. **134** kann als Rohprodukt als oranger Feststoff isoliert werden (65 mg, 146 μmol , 54%).

$^1\text{H NMR}\{^{11}\text{B}\}$ (400 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 6.18$ (s, 4H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 6.05 (m, 4H, $\text{CH}_{-i\text{Pr}}$), 5.82 (s, 1H, CH_{Cp}), 5.63 (s, 1H, CH_{Cp}), 5.24 (s, 1H, CH_{Cp}), 4.71 (s, 2H, CH_{Cp}), 4.60 (s, 1H, CH_{Cp}), 4.45 (s, 1H, CH_{Cp}), 4.33 (s, 1H, CH_{Cp}), 3.15 (s, 1H, BH), 2.70 (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 1.23 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.47$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$), 1.16 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.67$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$), 0.93 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.76$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$), 0.61 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.73$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$) ppm.

$^{11}\text{B NMR}$ (128 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = -18.6$ ppm.

HRMS-LIFDI berechnet für $[\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{N}_4\text{Fe}]$: 536.2940; gefunden: 536.2937.

Synthese von **135**:

Eine Lösung aus **29** (100 mg, 196 μmol) in 5 ml Benzol wurde mit Phenylacetylen (50 mg, 490 μmol) versetzt und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Unlösliche Bestandteile der Reaktionslösung wurden durch Filtration entfernt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Hexan gewaschen (3 x 5mL). Nach trocknen unter vermindertem Druck kann **135** als Rohprodukt als oranger Feststoff isoliert werden (45 mg, 74 μmol , 38%).

$^1\text{H NMR}\{^{11}\text{B}\}$ (400 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 7.75$ (m, 2H, $\text{CH}_{-\text{Ph}}$), 7.19 (m, 2H, $\text{CH}_{-\text{Ph}}$), 7.04 (m, 1H, $\text{CH}_{-\text{Ph}}$), 6.19 (s, 2H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 6.15 (s, 2H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 6.12 (m, 2H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 6.02 (m, 2H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 5.90 (s, 1H, CH_{Cp}), 5.61 (s, 1H, CH_{Cp}), 4.78 (s, 1H, CH_{Cp}), 4.77 (s, 1H, CH_{Cp}), 4.73 (s, 1H, CH_{Cp}), 4.63 (s, 1H, CH_{Cp}), 4.46 (s, 1H, CH_{Cp}), 4.35 (s, 1H, CH_{Cp}), 3.23 (s, 1H, BH), 1.29 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.63$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$), 1.13 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.68$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$), 0.90 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.81$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$), 0.60 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.77$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$) ppm.

$^{11}\text{B NMR}$ (128 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = -17.9$ ppm.

HRMS-LIFDI berechnet für $[\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{B}_2\text{N}_4\text{Fe}]$: 612.3253; gefunden: 612.3233.

Synthese von **136**:

Eine Mischung aus **29** (15 mg, 29.4 μmol) und Ferrocenylacetylen (7 mg, 33.3 μmol) in 0.6 ml Benzol wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Unlösliche Bestandteile der Reaktionslösung wurden durch Filtration entfernt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Hexan gewaschen (3 x 1mL). Nach trocknen unter vermindertem Druck kann **136** als Rohprodukt als oranger Feststoff isoliert werden (9 mg, 12.9 μmol , 44%).

$^1\text{H NMR}\{^{11}\text{B}\}$ (400 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 6.19 (s, 2H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 6.15 (s, 2H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 6.12 (m, 2H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 6.02 (m, 2H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 5.90 (s, 1H, CH_{Cp}), 5.61 (s, 1H, CH_{Cp}), 4.78 (s, 1H, CH_{Cp}), 4.77 (s, 1H, CH_{Cp}), 4.73 (s, 1H, CH_{Cp}), 4.63 (s, 1H, CH_{Cp}), 4.46 (s, 1H, CH_{Cp}), 4.35 (s, 1H, CH_{Cp}), 3.23 (s, 1H, BH), 1.29 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.63$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$), 1.13 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.68$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$), 0.90 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.81$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$), 0.60 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.77$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$) ppm.

$^{11}\text{B NMR}$ (128 MHz, C_6D_6 , 297 K): -18.1 ppm.

HRMS-LIFDI berechnet für $[\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{B}_2\text{N}_4\text{Fe}_2]$: 720.2915; gefunden: 720.2894.

Synthese von **137**:

Eine Mischung aus **29** (30 mg, 59 μmol) und Ferrocenylacetylen (26 mg, 196 μmol), in 0.6 mL Benzol wurde für 3 h 60 °C erwärmt, wobei ein Farbumschlag von violett nach orange zu beobachten war. Unlösliche Bestandteile der Reaktionslösung wurden durch Filtration entfernt. Durch Lagerung der Reaktionslösung für mehrere Tage bei Raumtemperatur kann **137** als oranger, kristalliner Feststoff isoliert werden (24 mg, 34 μmol , 57%).

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 8.02 (s, 1H, C=CH), 6.40 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 1.7$ Hz, 1H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 6.06 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 2.0$ Hz, 1H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 6.01 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 2.0$ Hz, 1H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 5.86 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 1.7$ Hz, 1H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 5.38 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 2H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 5.12 (m, 1H, CH_{Cp}), 5.05 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 1H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 4.68 (m, 1H, CH_{Cp}), 4.53 (m, 1H, CH_{Cp}), 4.49 (s, 5H, CH_{Cp}), 4.49 (m, 1H, CH_{Cp}), 4.40 (m, 1H, CH_{Cp}), 4.25 (m, 1H, CH_{Cp}), 4.20 (m, 1H, CH_{Cp}), 3.99 (m, 1H, CH_{Cp}), 3.93 (m, 1H, CH_{Cp}), 3.85 (m, 1H, CH_{Cp}), 3.50 (m, 1H, CH_{Cp}), 3.42 (m, 1H, CH_{Cp}), 1.85 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$), 1.74 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 1H, $\text{BCH}_{i\text{Pr}}$), 1.49 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$), 1.26 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$), 1.19 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$), 0.85 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$), 0.64 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$), 0.49 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 173.1$ (C_{Carben} , HMBC), 163.5 (C_{Carben} , HMBC), 153.6 (HC=C, HSQC), 146.9 (HC=C, HMBC), 122.4 ($\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 116.8 ($\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 116.1 ($\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 113.1 ($\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 98.3 (Fc C_{Cp} -C=CH), 77.5 (CH_{Cp}), 76.0 (CH_{Cp}), 72.4 (CH_{Cp}), 70.8 (CH_{Cp}), 70.4 (CH_{Cp}), 70.0 (5C, CH_{Cp}), 68.5 (CH_{Cp}), 68.1 (CH_{Cp}), 67.5 (CH_{Cp}), 67.0 (CH_{Cp}), 66.3 (CH_{Cp}), 66.3 (CH_{Cp}), 65.4 (CH_{Cp}), 49.2 ($\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 48.5 ($\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 48.2 ($\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 24.7 ($\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$), 24.4 ($\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$), 24.1 ($\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$), 24.0 ($\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$), 23.8 ($\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$), 22.2 ($\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$), 21.8 ($\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$), 21.8 ($\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$), 20.2 (BCH- $i\text{Pr}$, HSQC) ppm.

^{11}B NMR (160 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = -8.1, -14.8$ ppm.

Elementaranalyse (%) berechnet für $[\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{B}_2\text{Fe}_2\text{N}_4]$: ber. C 66.71, H 7.00, N 7.78; gef: C 66.83, H 6.71, N 7.30.

Synthese von **139**:

Eine Lösung aus **29** (100 mg, 196 μmol) und H_2B -Mes (26 mg, 196 μmol) wurde in 10 mL Benzol für 3h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Farbumschlag von violett nach gelb zu beobachten war. Unlösliche Bestandteile wurden durch Filtration, flüchtige Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Das gelbe Rohprodukt wurde mit Hexan gewaschen (3 x 5 mL) und *in vacuo* getrocknet. **139** kann als gelber Feststoff isoliert werden.

(89 mg, 139 μmol , 71%).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (500 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 6.63$ (s, 2H, CH_{Mes}), 6.09 (br, 4H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 5.71 (br, s, 2H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 4.75 (br, s, 2H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 4.78 (m, 2H, CH_{Cp}), 4.61 (m, 2H, CH_{Cp}), 4.55 (m, 2H, CH_{Cp}), 4.35 (m, 2H, CH_{Cp}), 2.88 (s, 2H, BH), 2.29 (s, 6H, *o*- $\text{CH}_3\text{-Mes}$), 2.19 (s, 3H, *p*- $\text{CH}_3\text{-Mes}$), 1.04 (br, s, 12H, $\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$), 0.77 (br, s, 6H, $\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$), 0.50 (br, s, 6H, $\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 174.2$ (br, C_{Carben}), 156.5 ($C_{q\text{-Mes}}$), 133.6 ($C_{q\text{-Mes}}$), 131.3 ($C_{q\text{-Mes}}$), 127.1 (CH-Mes), 114.1 ($\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 114.0 ($\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 90.25 (br, $C_{q\text{-Cp}}$), 78.5, 77.7, 69.2, 68.8 (CH_{Cp}) 49.0, 48.5 ($\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 24.9, 23.6 ($\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$), 22.3 (*o*- $\text{CH}_3\text{-Mes}$), 21.8, 21.3 ($\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$) 21.2 (*p*- $\text{CH}_3\text{-Mes}$) ppm.

^{11}B NMR (160 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 100.6$ ($\text{sp}^2\text{-B}$), -13.6 ($\text{sp}^3\text{-B}$) ppm.

Festkörper IR: $\nu(\text{BH}) = 2204 \text{ cm}^{-1}$.

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{37}\text{H}_{53}\text{B}_3\text{FeN}_4$ ($M_w = 642.2$): ber.: C 69.21, H 8.32, N 8.73; gef.: C 69.16, H 8.28, N 8.41.

Synthese von **140**:

Eine Lösung aus **29** (126 mg, 247 μmol) und H₂B-Dur (36 mg, 247 μmol) wurde in 10 mL Benzol für 3h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Farbumschlag von violett nach gelb zu beobachten war. Unlösliche Bestandteile wurden durch Filtration, flüchtige Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Das gelbe Rohprodukt wurde mit Hexan gewaschen (3 x 5 mL) und *in vacuo* getrocknet. **140** kann als gelber Feststoff isoliert werden. (125 mg, 190 μmol , 77%).

¹H{¹¹B} NMR (500 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 6.60 (s, 1H, CH_{Dur}), 6.10 (br s, 2H, CH_{iPr}), 6.03 (br s, 2H, CH_{iPr}), 5.72 (br, 2H, CH_{iPr}), 4.80 (m, 2H, CH_{Cp}), 4.73 (br, 2H, CH_{iPr}), 4.62 (m, 2H, CH_{Cp}), 4.56 (m, 2H, CH_{Cp}), 4.38 (m, 2H, CH_{Cp}), 3.04 (s, 2H, BH), 2.17 (s, 6H, CH_{3-Dur}), 2.12 (s, 6H, CH_{3-Dur}), 1.07 (br, s, 6H, CH_{3-iPr}), 1.02 (br, s, 6H, CH_{3-iPr}), 0.76 (br, s, 6H, CH_{3-iPr}), 0.42 (br, s, 6H, CH_{3-iPr}) ppm.

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 174.4 (br, C_{Carben}), 160.4 (C_{q-Dur}), 131.8 (C_{q-Dur}), 128.8 (C_{q-Dur}), 126.5 (CH_{Dur}), 114.0 (CH_{iPr}), 113.8 (CH_{iPr}), 90.6 (br, C_{q-Cp}), 78.6, 78.0, 69.2, 68.8 (CH_{Cp}) 49.0, 48.6 (CH_{iPr}), 25.0, 23.6, 21.7, 20.8 (CH_{3-iPr}), 20.2, 19.2 (CH_{3-Dur}) ppm.

¹¹B NMR (160 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 107.6 (sp²-B), -14.7 (sp³-B) ppm.

Festkörper IR: $\nu(\text{BH}) = 2188, 2163 \text{ cm}^{-1}$

Elementaranalyse (%) für C₃₈H₅₅B₃FeN₄ ($M_w = 656.2$): ber.: C 69.59, H 8.45, N 8.54; gef.: C 70.65, H 8.45, N 8.56.

Synthese von **141**:

Eine Lösung aus **29** (96 mg, 188 μmol) und H₂B-Pyr (15.6 mg, 188 μmol) wurde in 10 mL Benzol für 16h bei 60°C gerührt, wobei ein Farbumschlag von violett nach orange zu beobachten war. Unlösliche Bestandteile wurden durch Filtration, flüchtige Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Das gelbe Rohprodukt wurde mit Hexan gewaschen (3 x 5 mL) und aus einer THF Lösung bei -30 °C umkristallisiert. **141** kann als kristalliner, gelber Feststoff isoliert werden. (47 mg, 88 μmol , 47%).

¹H{¹¹B} NMR (500 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 6.29 (d, ³J_{H-H} = 1.8 Hz, 2H, CH_{iPr}), 6.26 (d, ³J_{H-H} = 1.8 Hz, 2H, CH_{iPr}), 5.72 (sept, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 2H, CH_{iPr}), 5.33 (sept, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 2H, CH_{iPr}), 4.43 (m, 2H, CH_{Cp}), 4.40 (m, 2H, CH_{Cp}), 4.17 (m, 2H, CH_{Cp}), 3.71 (m, 2H, NCH_{2-Pyr}), 3.59 (m, 2H, CH_{Cp}), 2.42 (m, 2H, NCH_{2-Pyr}), 2.23 (s, 2H, BH), 1.61 (m, 4H, NCH₂CH_{2-Pyr}), 1.43 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 6H, CH_{3-iPr}), 1.35 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 6H, CH_{3-iPr}), 1.04 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 6H, CH_{3-iPr}), 0.87 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 6H, CH_{3-iPr}), ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 177.0$ (br, C_{Carben}), 115.0 ($\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 114.1 ($\text{NCH}_{i\text{Pr}}$), 101.2 (br, $C_{q\text{-Cp}}$), 73.8, 72.8, 66.3, 65.9 (CH_{Cp}) 51.7 ($\text{NCH}_2\text{-Pyr}$), 50.1, 48.9 ($\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 27.7 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{-Pyr}$), 24.2, 23.7, 22.8, 22.0 ($\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$) ppm.

^{11}B NMR (160 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 87.7$ ($\text{sp}^2\text{-B}$), -28.8 ($\text{sp}^3\text{-B}$) ppm.

Festkörper IR: $\nu(\text{BH}) = 2202 \text{ cm}^{-1}$.

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{B}_3\text{FeN}_4$ ($M_w = 593.1$): ber.: C 64.81, H 8.50, N 11.81; gef.: C 64.97, H 8.59, N 11.17.

Synthese von **139'**:

10 mg **139** wurden in C_6D_6 gelöst und in einem Young NMR Rohr für 18 h mit einer Wellenlänge von 480 nm bestrahlt. Durch Abdampfen der Lösung in einer Glovebox konnten einige Kristalle von **139'** erhalten werden.

NMR Daten wurden einer Mischung aus **139** und **139'** nach 18 h Bestrahlung entnommen.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (400 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 6.78$ (s, 1H, CH_{Mes}), 6.59 (s, 1H, CH_{Mes}), 6.08 (s, 4H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 5.37 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7 \text{ Hz}$, 4H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 4.67 (s, 2H, CH_{Cp}), 4.50 (s, 4H, CH_{Cp}), 4.27 (s, 2H, CH_{Cp}), 2.58 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Mes}$), 2.58 (s, 2H, BH), 2.22 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Mes}$), 2.16 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Mes}$), 0.91 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7 \text{ Hz}$, 12H, $\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$), 0.87 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7 \text{ Hz}$, 12H, $\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$) ppm.

^{11}B NMR (128 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 78.9$, -11.3 ppm.

Synthese von **140'**:

10 mg **140** wurden in C_6D_6 gelöst und in einem Young NMR Rohr für 24 h mit einer Wellenlänge von 480 nm bestrahlt. Durch Abdampfen der Lösung in einer Glovebox konnten einige Kristalle von **140'** erhalten werden.

NMR Daten wurden einer Mischung aus **140** und **140'** nach 24 h Bestrahlung entnommen.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (400 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 6.61$ (s, 2H, CH_{Dur}), 6.06 (s, 4H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 5.36 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8 \text{ Hz}$, 4H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 4.66 (s, 2H, CH_{Cp}), 4.51 (s, 4H, CH_{Cp}), 4.33 (s, 2H, CH_{Cp}), 2.65 (s, 2H, BH), 2.49 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Dur}$), 2.21 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Dur}$), 2.11 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Dur}$), 2.10 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Dur}$), 0.90 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7 \text{ Hz}$, 12H, $\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$), 0.86 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7 \text{ Hz}$, 12H, $\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$) ppm.

^{11}B NMR (128 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 88.8$, -12.5 ppm.

Synthese von **142**:

Eine Lösung aus **139** (63 mg, 98 μmol) in 1 mL Dichlormethan wurde mit einer Lösung aus MeOTf (20 mg, 122 μmol) in 1 mL in Dichlormethan versetzt. Die Reaktionslösung wurde tief rot und für 1h bei Raumtemperatur gerührt. Flüchtige Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das rote Rohprodukt wurde aus einer Dichlormethan/Benzol Lösung (9:1) durch langsames Abdampfen umkristallisiert. **142** kann als roter, kristalliner Feststoff isoliert werden (63 mg, 76 μmol , 81%).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 233 K): $\delta = 7.37$ (d, $^3J_{\text{H-H}} = 1.7$ Hz, 1H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 7.24 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 1.7$ Hz, 1H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 6.98 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 1.7$ Hz, 1H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 6.85 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 1.7$ Hz, 1H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 6.70 (s, 1H, CH_{Mes}), 6.55 (s, 1H, CH_{Mes}), 5.48 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 1H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 5.05 (s, 1H, CH_{Cp}), 4.92 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{Cp}} + \text{CH}_{i\text{Pr}}$), 4.45 (m, 1H, CH_{Cp}), 4.42 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{Cp}} + \text{CH}_{i\text{Pr}}$), 4.27 (s, 1H, CH_{Cp}), 4.19 (m, 1H, CH_{Cp}), 4.17 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{Cp}} + \text{CH}_{i\text{Pr}}$), 3.43 (s, 1H, CH_{Cp}), 2.31 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Mes}$), 2.07 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Mes}$), 1.78 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Mes}$), 1.70 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$), 1.58 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$), 1.40 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$), 1.25 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$), 1.15 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$), 0.88 (m, 6H, $\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$), 0.63 (s, 1H, BHB), 0.44 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , 233 K): $\delta = 157.2$ (br, C_{Carben}), 155.9 (br, C_{Carben}), 141.8, 139.4, 137.9, 135.1 ($\text{C}_{\text{q-Mes}}$), 127.2 (CH-Mes), 127.0 (CH-Mes), 120.6 (q, $^1J_{\text{C-F}} = 320$ Hz, CF_3), 119.3 ($\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 118.7 ($\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 116.0 ($\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 115.9 ($\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 85.0 (br, $\text{C}_{\text{q-Cp}}$), 83.3, 82.5, 81.0 (CH_{Cp}), 80.7 (br, $\text{C}_{\text{q-Cp}}$), 76.4, 74.5, 73.5, 70.3, 69.2 (CH_{Cp}), 51.24, 51.21, 50.5, 50.4 ($\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 25.9 ($\text{CH}_3\text{-Mes}$), 25.1, 24.4, 23.9, 22.9 ($\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$), 22.8 ($\text{CH}_3\text{-Mes}$), 22.7, 22.5, 21.5 ($\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$), 20.6 ($\text{CH}_3\text{-Mes}$), 20.5 ($\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$) ppm.

^{11}B NMR (160 MHz, CD_2Cl_2 , 233 K): $\delta = 80.8$ ($\text{sp}^2\text{-B3}$), 46.6 (MesB2), 22.2 (HBI) ppm.

^{19}F NMR (470 MHz, CD_2Cl_2 , 233K) $\delta = -79.19$ (s, CF_3) ppm.

Festkörper IR: $\nu(\text{BH}) = 1566$ cm^{-1} .

UV/Vis (DCM): $\lambda = 393_{(\text{max})}$, 484 nm.

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{B}_3\text{FeN}_4\text{O}_3\text{SF}_3$ ($M_w = 790.2$): ber.: C 57.76, H 6.63, N 7.09, S 4.06; gef.: C 58.80.46, H 6.75, N 6.74 S 3.96.

Synthese von **143**:

Eine Lösung aus **140** (45 mg, 69 μmol) in 1 mL Dichlormethan wurde mit einer Lösung aus MeOTf (17 mg, 103 μmol) in 1 mL in Dichlormethan versetzt. Die Reaktionslösung wurde tief rot und für 1h bei Raumtemperatur gerührt. Flüchtige Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das rote Rohprodukt wurde aus einer Dichlormethan/Benzol Lösung (9:1) durch langsames Abdampfen umkristallisiert. **143** kann als roter, kristalliner Feststoff isoliert werden (47 mg, 58 μmol , 85%).

$^1\text{H}\{^1\text{B}\}$ NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 233 K): $\delta = 7.38$ (m, $^3J_{\text{H-H}} = 1.4$ Hz, 1H, CH_{IPr}), 7.19 (m, $^3J = 1.4$ Hz, 1H, CH_{IPr}), 6.96 (m, $^3J_{\text{H-H}} = 1.5$ Hz, 1H, CH_{IPr}), 6.80 (m, $^3J_{\text{H-H}} = 1.5$ Hz, 1H, CH_{IPr}), 6.62 (s, 1H, CH_{Dur}), 5.45 (m, sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 1H, CH_{IPr}), 5.18 (s, 1H, CH_{Cp}), 4.94 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{Cp}} + \text{CH}_{\text{IPr}}$), 4.46 (m, 2H, CH_{Cp}), 4.30 (s, 1H, CH_{Cp}), 4.16-4.23 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{Cp}} + \text{CH}_{\text{IPr}}$), 3.47 (s, 1H, CH_{Cp}), 2.32 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Dur}$), 2.09 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Dur}$), 1.91 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Dur}$), 1.76 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Dur}$), 1.73 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-iPr}$), 1.63 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-iPr}$), 1.42 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-iPr}$), 1.24 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-iPr}$), 1.09 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-iPr}$), 0.89 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-iPr}$), 0.81 (s, br, 1H, BHB), 0.71 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-iPr}$), 0.36 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-iPr}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , 233 K): $\delta = 157.0$ (br, C_{Carben}), 156.1 (br, C_{Carben}), 145.3, 134.3, 133.8, 132.7 ($\text{C}_{\text{q-Dur}}$), 129.0 (CH_{Dur}), 120.5 (q, $^1J_{\text{C-F}} = 321$ Hz, CF_3), 118.9, 118.4, 115.9, 115.8 (CH_{IPr}), 84.7 (br, $\text{C}_{\text{q-Cp}}$), 83.3, 82.2, 81.3 (CH_{Cp}), 79.6 (br, $\text{C}_{\text{q-Cp}}$), 76.1, 74.6, 73.5, 70.3, 68.9 (CH_{Cp}), 51.4, 51.2, 50.4, 50.3 (CH_{IPr}), 25.0, 24.4, 24.0, 22.7, 22.0, 21.5 ($\text{CH}_3\text{-iPr}$), 21.2, 20.5 ($\text{CH}_3\text{-Dur}$), 20.4 ($\text{CH}_3\text{-iPr}$), 20.27, 20.25 ($\text{CH}_3\text{-Dur}$) ppm.

^{11}B NMR (160 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 78.2$ ($\text{sp}^2\text{-B3}$), 45.9 (DurB2), 19.6 (HB1) ppm.

^{19}F NMR (470 MHz, CD_2Cl_2 , 233K) $\delta = -79.18$ (s, CF_3) ppm.

Festkörper IR: $\nu(\text{BH}) = 1562$ cm^{-1} .

UV/Vis (DCM): $\lambda = 394_{(\text{max})}$, 483 nm.

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{39}\text{H}_{54}\text{B}_3\text{FeN}_4\text{O}_3\text{SF}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ ($M_w = 882.3$): ber.: C 61.26, H 6.85, N 6.35, S 3.63; gef.: C 61.46, H 6.73, N 6.59, S 3.53.

Synthese von **144**:

Eine Lösung aus **143** (17 mg, 21 μ mol) in 0.6 mL Benzol wurden mit DMAP (2.6 mg, 21 μ mol) versetzt. Die Reaktionslösung verfärbt sich dabei von rot nach gelb. Flüchtige Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das gelbe Rohprodukt wurde mit Benzol (1 mL) und Hexan (1 mL) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. **144** kann als gelber Feststoff isoliert werden (18 mg, 19 μ mol, 91%).

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): 9.89 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, 1H, CH_{DMAP}), 7.38 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, 1H, CH_{DMAP}), 7.04 (s, 1H, CH_{iPr}), 6.90 (s, 1H, CH_{iPr}), 6.82 (m, 1H, CH_{DMAP}), 6.78 (s, 1H, CH_{iPr}), 6.73 (s, 1H, CH_{iPr}), 6.65 (m, 1H, CH_{DMAP}), 6.54 (s, 1H, CH_{Dur}), 5.38 (m, 1H, CH_{iPr}), 4.94 (m, 1H, CH_{iPr}), 4.37 (s, 1H, CH_{Cp}), 4.12 (s, 1H, CH_{Cp}), 4.10 (s, 1H, CH_{Cp}), 4.06 (m, 1H, CH_{iPr}), 4.04 (s, 1H, CH_{Cp}), 3.82 (s, 1H, CH_{Cp}), 3.78 (s, 1H, CH_{Cp}), 3.63 (m, 1H, CH_{iPr}), 3.55 (s, 1H, CH_{Cp}), 3.29 (s, 1H, CH_{Cp}), 3.20 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-DMAP}$), 2.13 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Dur}$), 1.99 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Dur}$), 1.98 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Dur}$), 1.93 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Dur}$), 1.60 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-iPr}$), 1.26 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-iPr}$), 1.23 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-iPr}$), 1.08 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-iPr}$), 0.83 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-iPr}$), 0.43 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-iPr}$), 0.23 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-iPr}$), -0.12 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-iPr}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 165.6$ (br, C_{Carben}), 165.3 (br, C_{Carben}), 156.1 ($(\text{CH}_3)_2\text{NC}$), 153.5 (br, BC_{Dur}), 149.0 (C_{DMAP}), 148.5 (C_{DMAP}), 135.2 ($\text{C}_{\text{q-Dur}}$), 134.9 ($\text{C}_{\text{q-Dur}}$), 133.6 ($\text{C}_{\text{q-Dur}}$), 133.0 ($\text{C}_{\text{q-Dur}}$), 128.7 ($\text{CH}_{\text{-Dur}}$), 121.5 (q, $^1J_{\text{C-F}} = 322$ Hz, CF_3), 117.7 (CH_{iPr}), 117.6 (CH_{iPr}), 115.8 (CH_{iPr}), 115.5 (CH_{iPr}), 107.2 (C_{DMAP}), 105.9 (C_{DMAP}), 93.2 (br, $\text{C}_{\text{q-Cp}}$), 83.0 (br, $\text{C}_{\text{q-Cp}}$), 77.5 (CH_{Cp}), 76.3 (CH_{Cp}), 75.8 (CH_{Cp}), 72.9 (CH_{Cp}), 70.9 (CH_{Cp}), 70.1 (CH_{Cp}), 69.1 (CH_{Cp}), 68.8 (CH_{Cp}), 51.8 (CH_{iPr}), 50.5 (CH_{iPr}), 50.4 (CH_{iPr}), 49.1 (CH_{iPr}), 40.0 ($\text{CH}_3\text{-DMAP}$), 25.1 ($\text{CH}_3\text{-iPr}$), 25.0 ($\text{CH}_3\text{-iPr}$), 24.6 ($\text{CH}_3\text{-iPr}$), 21.5 ($\text{CH}_3\text{-iPr}$), 23.0 ($\text{CH}_3\text{-iPr}$), 22.3 ($\text{CH}_3\text{-iPr}$), 22.1 ($\text{CH}_3\text{-iPr}$), 21.9 ($\text{CH}_3\text{-iPr}$), 20.7 ($\text{CH}_3\text{-Dur}$), 20.6 ($\text{CH}_3\text{-iPr}$), 20.6 ($\text{CH}_3\text{-Dur}$), 20.4 ($\text{CH}_3\text{-Dur}$), 20.3 ($\text{CH}_3\text{-Dur}$), ppm.

^{11}B NMR (160 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): 47.2, 17.6, -2.9 ppm.

^{19}F NMR (470 MHz, CD_2Cl_2 , 297K): -78.88 ppm.

Festkörper IR: $\nu(\text{BH}) = 1631, 1549 \text{ cm}^{-1}$.

HRMS-LIFDI berechnet für $[\text{C}_{45}\text{H}_6\text{B}_3\text{N}_6\text{Fe}]$: 777.4816; gefunden: 777.4795.

Synthese von **147**:

Eine Lösung aus **140** (15 mg, 22.9 μmol) in 1 ml THF wurde bei -78°C mit einer Lösung aus CuCl (3.5 mg, 35.4 μmol) in 1 ml THF versetzt und für 90 min gerührt. Die Reaktionskontrolle zeigte dabei den vollständigen Umsatz von **140** an. Aufgrund der Labilität des gebildeten Komplexes gelang es nicht diesen zu isolieren.

^{11}B NMR (128 MHz, THF, 297 K): 36.1, 17.0, -26.1 ppm.

Synthese von **148**:

Eine Lösung aus **140** (40 mg, 60.9 μmol) in 2 ml THF wurde bei -78°C mit einer Lösung aus Cu-C \equiv C-TMS (9.8 mg, 60.9 μmol) in 1 ml THF versetzt und für 30 min gerührt. Die Lösung wurde eingengt und bei -78°C mit 5 mL Hexan versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde durch Filtration isoliert und unter vermindertem Druck getrocknet. Aus dem gelben Rohprodukt wurde eine gesättigte THF Lösung hergestellt, welche für mehrere Tage bei -30°C gelagert wurde. Hieraus konnten einige Einkristalle von **148** für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

^{11}B NMR (128 MHz, THF, 297 K): 35.7, 18.7, -25.8 ppm.

Synthese von **149**:

Eine Lösung aus **140** (30 mg, 45.7 μmol) in 2 ml THF wurde bei -78°C mit einer Lösung aus Cu-C $_6\text{F}_5$ (12.8 mg, 45.7 μmol) in 1 ml THF versetzt und für 90 min gerührt. Die Reaktionskontrolle zeigte den vollständigen Umsatz von **140** an. Aufgrund der Labilität des gebildeten Komplexes gelang es nicht diesen zu isolieren.

^{11}B NMR (128 MHz, THF, 297 K): 38.0, 19.1, -25.4 ppm.

Synthese von **150**:

Eine Mischung aus **29** (62 mg, 121 μ mol) und $\text{BH}_3 \cdot \text{HNMe}_2$ (72 mg, 1.21 mmol) wurde in 4 mL Benzol für 1h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei konnte ein Farbumschlag von violett nach orange beobachtet werden. Flüchtige Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt. Der Überschuss an $\text{BH}_3 \cdot \text{HNMe}_2$ wurde mittels Sublimation entfernt. Der orange Rückstand wurde aus einer Benzol Lösung bei Raumtemperatur umkristallisiert. **150** kann als orangefarbener, kristalliner Feststoff isoliert werden (38 mg, 74 μ mol, 61%).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (500 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 6.11$ (s, 4H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 5.67 (m, 4H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 5.37 (m, 2H, CH_{Cp}), 4.94 (m, 2H, CH_{Cp}), 4.71 (m, 2H, CH_{Cp}), 4.35 (m, 2H, CH_{Cp}), 3.40 (s, 2H, BH), 1.18 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 12H, $\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$), 0.73 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 12H, $\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 174.0$ (br, C_{Carben}), 113.4 ($\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 91.3 (br, $\text{C}_{\text{q-Cp}}$), 80.4, 77.2, 70.9, 66.6 (CH_{Cp}), 47.8, ($\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 22.9 ($\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$) ppm.

^{11}B NMR (160 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = -18.0$ (d, $^1J_{\text{B-H}} = 74.0$ Hz) ppm.

Festkörper IR: $\nu(\text{BH}) = 2310, 2236, 2178 \text{ cm}^{-1}$.

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{FeN}_4$ ($M_w = 512.1$): ber.: C 65.67, H 8.27, N 10.94; gef.: C 65.46, H 8.36, N 10.83.

7 Anhang zur Kristallstrukturanalyse

| Verbindung | 101 | 102 | 103 |
|---|--|--|--|
| CCDC-Nummer | 2033096 | - | 2033095 |
| Empirische Formel | C ₁₇ H ₂₀ BBr ₂ MnN ₂ O ₃ | C ₂₈ H ₃₅ BBr ₂ MnNO ₃ | C ₂₆ H ₂₄ B ₂ Mn ₂ N ₄ O ₆ |
| Molare Masse [g·mol ⁻¹] | 525.92 | 659.14 | 619.99 |
| Temperatur [K] | 100(5) | 100(2) | 100(2) |
| Strahlung, λ (Å) | MoK _α 0.71073 | MoK _α 0.71073 | MoK _α 0.71073 |
| Kristallsystem | orthorombisch | monoklin | triklin |
| Raumgruppe | <i>Pna</i> 2 ₁ | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> | <i>P</i> $\bar{1}$ |
| Abmessung der Einheitszelle | | | |
| <i>a</i> [Å] | 21.3022(7) | 9.5074(19) | 7.40010(10) |
| <i>b</i> [Å] | 6.6071(2) | 15.5628(16) | 9.77170(10) |
| <i>c</i> [Å] | 14.2946(5) | 21.128(10) | 10.0587(2) |
| α [°] | 90 | 90 | 90.5381(5) |
| β [°] | 90 | 93.92(3) | 107.5042(6) |
| γ [°] | 90 | 90 | 100.9048(5) |
| Volumen [Å ³] | 2011.90(11) | 3118.9(16) | 679.445(18) |
| <i>Z</i> | 4 | 4 | 1 |
| Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³] | 1.736 | 1.404 | 1.515 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 4.647 | 3.012 | 0.977 |
| <i>F</i> (000) | 1040 | 1336 | 316 |
| Beugungsbereich | 2.385 bis 26.015 | 2.334 bis 26.022° | 2.902 bis 26.016° |
| Gesammelte Reflexe | 23081 | 62954 | 17374 |
| Unabhängige Reflexe | 3923 | 6136 | 2662 |
| Minimale/maximale Transmission | 0.246/1.000 | 0.6115/0.7454 | 0.6733/0.7454 |
| 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 | 3923 / 239 / 1 | 6136 / 372 / 144 | 2662 / 183 / 0 |
| GOF von <i>F</i> ² | 1.065 | 1.048 | 1.079 |
| Finale R-Werte [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0195, wR ² = 0.0433 | R ₁ = 0.0231, wR ² = 0.0519 | R ₁ = 0.0232, wR ² = 0.0580 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.0209, wR ² = 0.0437 | R ₁ = 0.0259, wR ² = 0.0532 | R ₁ = 0.0254, wR ² = 0.0594 |
| Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.297 / -0.255 | 0.645 / -0.553 | 0.302 / -0.213 |

| Verbindung | 104 | 106 | 111 |
|---|--|--|---|
| CCDC-Nummer | 2033098 | 2033097 | - |
| Empirische Formel | C ₄₀ H ₄₆ B ₂ Mn ₂ N ₄ O ₆ | C ₂₆ H ₃₆ BMnN ₄ O ₃ | C ₃₃ H ₄₁ BBr ₂ FeN ₂ |
| Molare Masse [g·mol ⁻¹] | 810.31 | 518.34 | 692.16 |
| Temperatur [K] | 100(2) | 108(2) | 100(2) |
| Strahlung, λ (Å) | MoK _α 0.71073 | MoK _α 0.71073 | MoK _α 0.71073 |
| Kristallsystem | hexagonal | triklin | monoklin |
| Raumgruppe | <i>R</i> $\bar{1}c:H$ | <i>P</i> $\bar{1}$ | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> |
| Abmessung der Einheitszelle | | | |
| <i>a</i> [Å] | 21.397(7) | 12.207(7) | 11.529(3) |
| <i>b</i> [Å] | 21.397 | 12.655(7) | 13.915(5) |
| <i>c</i> [Å] | 47.458(19) | 18.576(9) | 20.221(7) |
| α [°] | 90 | 88.111(8) | 90 |
| β [°] | 90 | 71.902(8) | 104.274(10) |
| γ [°] | 120 | 78.154(7) | 90 |
| Volumen [Å ³] | 18817(14) | 2668(2) | 3144.0(18) |
| <i>Z</i> | 18 | 4 | 4 |
| Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³] | 1.287 | 1.290 | 1.462 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.652 | 0.528 | 3.046 |
| <i>F</i> (000) | 7596 | 1096 | 1416 |
| Beugungsbereich | 1.903 bis 26.021° | 1.978 bis 26.022° | 2.310 bis 26.020° |
| Gesammelte Reflexe | 61546 | 64968 | 44824 |
| Unabhängige Reflexe | 4135 | 10498 | 6191 |
| Minimale/maximale Transmission | 0.6933/0.7454 | 0.5143/0.7454 | 0.6105/0.7454 |
| 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 | 4135 / 234 / 6 | 10498 / 647 / 0 | 6191 / 411 / 300 |
| GOF von <i>F</i> ² | 0.709 | 1.058 | 1.071 |
| Finale R-Werte [I>2σ(I)] | R ₁ = 0.0585, wR ² = 0.1526 | R ₁ = 0.0638, wR ² = 0.1568 | R ₁ = 0.0293, wR ² = 0.0542 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.0797, wR ² = 0.1788 | R ₁ = 0.0876, wR ² = 0.1705 | R ₁ = 0.0436, wR ² = 0.0589 |
| Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 1.180 / -0.847 | 0.706 / -0.749 | 0.400 / -0.392 |

| Verbindung | 114 | 115 | 121 |
|---|---|---|---|
| CCDC-Nummer | - | - | - |
| Empirische Formel | C ₃₈ H ₅₀ B ₂ Fe ₂ N ₄ | C ₄₂ H ₅₈ B ₂ Fe ₂ N ₄ | C ₃₅ H ₅₁ B ₂ Br ₄ FeN ₄ |
| Molare Masse [g·mol ⁻¹] | 696.14 | 752.24 | 924.90 |
| Temperatur [K] | 100(2) | 100(2) | 100(2) |
| Strahlung, λ (Å) | MoK _α 0.71073 | MoK _α 0.71073 | MoK _α 0.71073 |
| Kristallsystem | mnklin | monoklin | triklin |
| Raumgruppe | <i>C2/c</i> | <i>P2₁/c</i> | <i>P</i> $\bar{1}$ |
| Abmessung der Einheitszelle | | | |
| <i>a</i> [Å] | 20.3340(12) | 10.170(3) | 12.064(2) |
| <i>b</i> [Å] | 10.6025(6) | 21.369(3) | 12.557(2) |
| <i>c</i> [Å] | 19.0733(11) | 10.286(3) | 14.6276(17) |
| α [°] | 90 | 90 | 106.894(14) |
| β [°] | 121.503(2) | 118.276(18) | 106.137(10) |
| γ [°] | 90 | 90 | 95.651(16) |
| Volumen [Å ³] | 3506.0(4) | 1968.6(9) | 1997.7(6) |
| <i>Z</i> | 4 | 2 | 2 |
| Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³] | 1.319 | 1.269 | 1.538 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.860 | 0.771 | 4.407 |
| <i>F</i> (000) | 1472 | 800 | 930 |
| Beugungsbereich | 2.252 bis 26.016° | 2.442 bis 26.021° | 2.496 bis 26.022° |
| Gesammelte Reflexe | 16803 | 46792 | 68035 |
| Unabhängige Reflexe | 3443 | 3870 | 7800 |
| Minimale/maximale Transmission | 0.6352/0.7456 | 0.7091/0.7454 | 0.6213/0.7457 |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² | Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² | Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² |
| Daten / Parameter / Einschränkungen | 3443 / 212 / 0 | 3870 / 230 / 0 | 7800 / 439 / 123 |
| GOF von <i>F</i> ² | 1.119 | 1.099 | 0.753 |
| Finale R-Werte [I>2σ(I)] | R ₁ = 0.0474, wR ² = 0.1066 | R ₁ = 0.0288, wR ² = 0.0731 | R ₁ = 0.0292, wR ² = 0.0734 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.0561, wR ² = 0.1107 | R ₁ = 0.0328, wR ² = 0.0753 | R ₁ = 0.0330, wR ² = 0.0784 |
| Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.733 / -0.420 | 0.254 / -0.219 | 2.942 / -1.828 |

| Verbindung | 130 | 131 | 132 |
|---|--|--|---|
| CCDC-Nummer | - | - | - |
| Empirische Formel | C ₈₆ H ₁₁₄ B ₂ FeN ₈ | C ₃₀ H ₄₀ B ₂ FeN ₄ O ₂ | C ₃₀ H ₄₀ B ₂ FeN ₄ O ₂ , 2(CH ₂ Cl ₂) |
| Molare Masse [g·mol ⁻¹] | 1337.32 | 566.13 | 735.98 |
| Temperatur [K] | 100(2) | 99.97(12) | 100.00(10) |
| Strahlung, λ (Å) | MoK _α 0.71073 | MoK _α 0.71073 | CuK _α 1.54184 |
| Kristallsystem | triklin | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> $\bar{1}$ | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> |
| Abmessung der Einheitszelle | | | |
| <i>a</i> [Å] | 14.518(5) | 9.6100(2) | 10.11431(10) |
| <i>b</i> [Å] | 15.280(8) | 27.0969 | 17.89217(17) |
| <i>c</i> [Å] | 18.554(7) | 11.1274 | 20.0329(2) |
| α [°] | 79.61(2) | 90 | 90 |
| β [°] | 70.808(15) | 91.260(2) | 102.8887(10) |
| γ [°] | 77.99(2) | 90 | 90 |
| Volumen [Å ³] | 3774(3) | 2896.89(12) | 3533.95(6) |
| <i>Z</i> | 2 | 4 | 4 |
| Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³] | 1.177 | 1.298 | 1.383 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.250 | 0.555 | 6.480 |
| <i>F</i> (000) | 1444 | 1200 | 1536 |
| Beugungsbereich | 2.193 bis 26.022° | 1.979 bis 26.022° | 3.350 bis 77.720° |
| Gesammelte Reflexe | 93134 | 24348 | 83554 |
| Unabhängige Reflexe | 14840 | 5696 | 7428 |
| Minimale/maximale Transmission | 0.6372/0.7454 | 0.87326/1.00000 | 0.489/1.000 |
| 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 | 14840 / 882 / 0 | 5696 / 360 / 0 | 7428 / 406 / 0 |
| GOF von <i>F</i> ² | 1.022 | 1.107 | 1.073 |
| Finale R-Werte [I>2σ(I)] | R ₁ = 0.0447, wR ² = 0.0829 | R ₁ = 0.0344, wR ² = 0.0987 | R ₁ = 0.0705, wR ² = 0.2000 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.0847, wR ² = 0.0959 | R ₁ = 0.0391, wR ² = 0.1015 | R ₁ = 0.0743, wR ² = 0.2057 |
| Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.355 / -0.412 | 0.526 / -0.246 | 1.624 / -1.203 |

| Verbindung | 133 | 134 | 137 |
|---|---|---|--|
| CCDC-Nummer | - | - | - |
| Empirische Formel | C ₂₈ H ₄₂ B ₂ FeN ₄ | C ₄₃ H ₅₆ B ₂ FeN ₄ | C _{53.16} H ₅₀ B ₂ Fe ₂ N ₄ |
| Molare Masse [g·mol ⁻¹] | 512.12 | 706.38 | 878.17 |
| Temperatur [K] | 100(2) | 100(2) | -173 |
| Strahlung, λ (Å) | MoK _α 0.71073 | MoK _α 0.71073 | MoK _α 0.71073 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin | triklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> | <i>P</i> $\bar{1}$ |
| Abmessung der Einheitszelle | | | |
| <i>a</i> [Å] | 15.626(2) | 11.1288(18) | 10.7631(17) |
| <i>b</i> [Å] | 11.194(2) | 24.205(4) | 14.107(3) |
| <i>c</i> [Å] | 16.523(4) | 13.651(2) | 17.311(4) |
| α [°] | 90 | 90 | 66.988(9) |
| β [°] | 108.43 | 95.012(12) | 73.379(11) |
| γ [°] | 90 | 90 | 72.819(18) |
| Volumen [Å ³] | 2742.0(10) | 3663.1(11) | 2267.4(9) |
| <i>Z</i> | 4 | 4 | 2 |
| Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³] | 1.241 | 1.281 | 1.286 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.573 | 0.449 | 0.680 |
| <i>F</i> (000) | 1096 | 1512 | 918 |
| Beugungsbereich | 2.399 bis 26.020° | 2.253 bis 26.733° | 2.302 bis 26.017° |
| Gesammelte Reflexe | 42014 | 81464 | 46893 |
| Unabhängige Reflexe | 5350 | 7775 | 8938 |
| Minimale/maximale Transmission | 0.7142/0.7454 | 0.6506/0.7454 | 0.7032/0.7454 |
| 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 | 5350 / 330 / 0 | 7775 / 435 / 18 | 8938 / 495 / 75 |
| GOF von <i>F</i> ² | 1.037 | 1.099 | 1.041 |
| Finale R-Werte [I>2σ(I)] | R ₁ = 0.0276, wR ² = 0.0699 | R ₁ = 0.0545, wR ² = 0.1385 | R ₁ = 0.0526, wR ² = 0.1300 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.0292, wR ² = 0.0713 | R ₁ = 0.0701, wR ² = 0.1484 | R ₁ = 0.0727, wR ² = 0.1469 |
| Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.315 / -0.368 | 1.612 / -1.161 | 0.726 / -1.029 |

| Verbindung | 138 | 139 | 139' |
|---|---|---|---|
| CCDC-Nummer | - | 1947889 | 1947890 |
| Empirische Formel | C ₃₆ H ₄₆ B ₂ FeN ₄ | C ₃₇ H ₅₃ B ₃ FeN ₄ | C ₄₆ H ₆₂ B ₃ FeN ₄ |
| Molare Masse [g·mol ⁻¹] | 612.24 | 642.11 | 759.27 |
| Temperatur [K] | 100.00(10) | 100(2) | 100(2) |
| Strahlung, λ (Å) | CuK _α 1.54184 | MoK _α 0.71073 | MoK _α 0.71073 |
| Kristallsystem | monoklin | monklin | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> ₂ / <i>n</i> | <i>P</i> ₂ / <i>n</i> | <i>P</i> ₂ / <i>n</i> |
| Abmessung der Einheitszelle | | | |
| <i>a</i> [Å] | 11.39750(6) | 11.647(7) | 13.0229(8) |
| <i>b</i> [Å] | 19.09180(12) | 15.707(10) | 18.2219(11) |
| <i>c</i> [Å] | 29.38682(19) | 19.858(15) | 18.0696(11) |
| α [°] | 90.0 | 90 | 90 |
| β [°] | 90.9480(5) | 93.26(2) | 101.9820(19) |
| γ [°] | 90.0 | 90 | 90 |
| Volumen [Å ³] | 6390.31(7) | 3627(4) | 4194.5(4) |
| Z | 8 | 4 | 4 |
| Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³] | 1.273 | 1.176 | 1.202 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 4.011 | 0.446 | 0.396 |
| <i>F</i> (000) | 2608 | 1376 | 1628 |
| Beugungsbereich | 2.3154 bis 77.4808 ° | 1.654 bis 26.019° | 1.605 bis 26.020° |
| Gesammelte Reflexe | 69280 | 61593 | 44102 |
| Unabhängige Reflexe | 14840 | 7147 | 8270 |
| Minimale/maximale Transmission | 0.311/1.000 | 0.5409/0.7455 | 0.6558/0.7454 |
| 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 | 13410 / 791 / 0 | 7147 / 425 / 93 | 8270 / 561 / 252 |
| GOF von <i>F</i> ² | 0.955 | 1.071 | 0.728 |
| Finale R-Werte [I>2σ(I)] | R ₁ = 0.0399, wR ² = 0.1018 | R ₁ = 0.0395, wR ² = 0.0886 | R ₁ = 0.0392, wR ² = 0.0925 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.0472, wR ² = 0.1068 | R ₁ = 0.0557, wR ² = 0.0975 | R ₁ = 0.0612, wR ² = 0.1110 |
| Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.569 / -0.408 | 0.630 / -0.550 | 0.336 / -0.310 |

| Verbindung | 140 ^c | 141 | 142 |
|---|--|--|---|
| CCDC-Nummer | 1947884 | 1947884 | 1947888 |
| Empirische Formel | C ₃₈ H ₅₅ B ₃ FeN ₄ , C ₆ H ₆ | C ₄₀ H ₆₆ B ₃ FeN ₅ O ₂ | C ₃₈ H ₅₂ B ₃ F ₃ FeN ₄ O ₃ S |
| Molare Masse [g·mol ⁻¹] | 734.27 | 737.25 | 790.17 |
| Temperatur [K] | 100(2) | 100(2) | 100(2) |
| Strahlung, λ (Å) | MoK _α 0.71073 | MoK _α 0.71073 | MoK _α 0.71073 |
| Kristallsystem | triklin | monoklin | orthorhombisch |
| Raumgruppe | <i>P</i> $\bar{1}$ | <i>C</i> 2/ <i>c</i> | <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ |
| Abmessung der Einheitszelle | | | |
| <i>a</i> [Å] | 10.450(4) | 16.163(4) | 10.854(3) |
| <i>b</i> [Å] | 11.632(4) | 11.923(3) | 16.233(2) |
| <i>c</i> [Å] | 17.599(8) | 20.722(5) | 22.903(7) |
| α [°] | 77.32(2) | 90 | 90 |
| β [°] | 80.753(14) | 93.281(16) | 90 |
| γ [°] | 87.466(14) | 90 | 90 |
| Volumen [Å ³] | 3986.8(17) | 3986.8(17) | 4035.4(18) |
| <i>Z</i> | 2 | 4 | 4 |
| Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³] | 1.184 | 1.228 | 1.301 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.401 | 0.419 | 0.480 |
| <i>F</i> (000) | 788 | 1592 | 1664 |
| Beugungsbereich | 2.365 bis 24.713 ° | 2.124 bis 26.022° | 2.076 bis 26.019° |
| Gesammelte Reflexe | 18080 | 22742 | 52683 |
| Unabhängige Reflexe | 6949 | 3922 | 7937 |
| Minimale/maximale Transmission | 0.5399/0.7454 | 0.6586/0.7454 | 0.6976/0.7454 |
| 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 | 6949 / 489 / 102 | 3922 / 286 / 282 | 7937 / 492 / 0 |
| GOF von <i>F</i> ² | 0.981 | 0.712 | 1.052 |
| Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)] | R ₁ = 0.0661, wR ² = 0.1174 | R ₁ = 0.0704, wR ² = 0.2001 | R ₁ = 0.0263, wR ² = 0.0609 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.1466, wR ² = 0.1443 | R ₁ = 0.0722, wR ² = 0.2021 | R ₁ = 0.0315, wR ² = 0.0621 |
| Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.388 / -0.725 | 0.780 / -0.628 | 0.231 / -0.262 |

| Verbindung | 143 | 144 | 148 |
|---|---|--|--|
| CCDC-Nummer | 1947887 | - | - |
| Empirische Formel | C ₄₅ H ₆₀ B ₃ F ₃ FeN ₄ O ₃ S | C ₇₁ H ₈₉ B ₃ FeN ₆ O ₃ S | C ₄₉ H ₇₀ B ₃ CuFeN ₄ Si |
| Molare Masse [g·mol ⁻¹] | 882.31 | 1251.82 | 895.00 |
| Temperatur [K] | 100(2) | 100.00(10) | 100(2) |
| Strahlung, λ (Å) | MoK _α 0.71073 | MoK _α 0.71073 | MoK _α 0.71073 |
| Kristallsystem | monoklin | trigonal | triklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> | <i>P</i> $\bar{3}$ | <i>P</i> $\bar{1}$ |
| Abmessung der Einheitszelle | | | |
| <i>a</i> [Å] | 15.4678(13) | 27.1110(6) | 10.079(3) |
| <i>b</i> [Å] | 15.4962(14) | 27.1110(6) | 14.428(3) |
| <i>c</i> [Å] | 19.4903(18) | 16.3639(4) | 16.834(2) |
| α [°] | 90 | 90 | 84.528(17) |
| β [°] | 100.706(3) | 90 | 85.27(2) |
| γ [°] | 90 | 120 | 89.28(3) |
| Volumen [Å ³] | 4590.4(7) | 10416.2(4) | 2428.5(10) |
| <i>Z</i> | 4 | 6 | 2 |
| Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³] | 1.227 | 1.196 | 1.224 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.429 | 0.304 | 0.798 |
| <i>F</i> (000) | 1964 | 3984 | 952 |
| Beugungsbereich | 1.877 bis 26.019° | 1.9508 bis 33.865° | 1.219 bis 26.021° |
| Gesammelte Reflexe | 68557 | 66901 | 44662 |
| Unabhängige Reflexe | 9032 | 23918 | 9581 |
| Minimale/maximale Transmission | 0.6772/0.7456 | 0.267/1.000 | 0.6589/0.7454 |
| 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 | 9032 / 557 / 0 | 23918 / 821 / 144 | 9581 / 524 / 31 |
| GOF von <i>F</i> ² | 1.034 | 1.047 | 1.036 |
| Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)] | R ₁ = 0.0310, wR ² = 0.0772 | R ₁ = 0.1025 wR ² = 0.2546 | R ₁ = 0.0350, wR ² = 0.0899 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.0357, wR ² = 0.0808 | R ₁ = 0.1281, wR ² = 0.2671 | R ₁ = 0.0396, wR ² = 0.0930 |
| Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.894 / -0.415 | 2.516 / -2.241 | 1.422 / -0.582 |

| Verbindung | 150 |
|---|---|
| CCDC-Nummer | 1892208 |
| Empirische Formel | C ₂₈ H ₄₂ B ₂ FeN ₄ |
| Molare Masse [g·mol ⁻¹] | 512.12 |
| Temperatur [K] | 100(2) |
| Strahlung, λ (Å) | MoK _α 0.71073 |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> |
| Abmessung der Einheitszelle | |
| <i>a</i> [Å] | 15.626(2) |
| <i>b</i> [Å] | 11.194(2) |
| <i>c</i> [Å] | 16.523(4) |
| α [°] | 90 |
| β [°] | 108.43(2) |
| γ [°] | 90 |
| Volumen [Å ³] | 2742.0(10) |
| <i>Z</i> | 4 |
| Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³] | 1.241 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.573 |
| <i>F</i> (000) | 1096 |
| Beugungsbereich | 2.399 bis 26.020° |
| Gesammelte Reflexe | 42011 |
| Unabhängige Reflexe | 5348 |
| Minimale/maximale Transmission | 0.7142/0.7454 |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² |
| Daten / Parameter / Einschränkungen | 5348 / 330 / 0 |
| GOF von <i>F</i> ² | 1.035 |
| Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)] | R ₁ = 0.0274, wR ² = 0.0691 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.0290, wR ² = 0.0706 |
| Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.316 / -0.365 |

8 Literaturverzeichnis

- [1] M. Kitano, Y. Inoue, Y. Yamazaki, F. Hayashi, S. Kanbara, S. Matsuishi, T. Yokoyama, S.-W. Kim, M. Hara, H. Hosono, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 934–940.
- [2] R. Erwin, J. Christoph, *Anorganische Chemie, 8. Auflage*, De Gruyter, Berlin, Boston, **2011**.
- [3] P. D. Hustad, *Science* **2009**, *325*, 704–707.
- [4] D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 261–262.
- [5] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343–1344.
- [6] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. J. Miles, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 480–482.
- [7] J. T. Snow, S. Murakami, S. Masamune, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4191–4194.
- [8] K. W. Klinkhammer, T. F. Fässler, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 124–126.
- [9] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587–4589.
- [10] A. H. Cowley, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5506–5507.
- [11] N. Tokitoh, Y. Arai, R. Okazaki, S. Nagase, *Science* **1997**, *277*, 78–80.
- [12] N. Tokitoh, Y. Arai, T. Sasamori, R. Okazaki, S. Nagase, H. Uekusa, Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 433–434.
- [13] R. J. Wright, A. D. Phillips, N. J. Hardman, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8538–8539.
- [14] N. J. Hardman, R. J. Wright, A. D. Phillips, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2842–2844.
- [15] R. J. Wright, A. D. Phillips, S. Hino, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4794–4799.
- [16] R. J. Wright, A. D. Phillips, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10784–10785.
- [17] W. J. Grigsby, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7981–7988.

- [18] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3574–3583.
- [19] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, *20*, 870–871.
- [20] A. Berndt, H. Klusik, K. Schlüter, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *222*, c25–c27.
- [21] W. J. Grigsby, P. P. Power, *Chem. Commun.* **1996**, 2235–2236.
- [22] W. J. Grigsby, P. Power, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 368–375.
- [23] E. Kaufmann, P. v. R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3987–3992.
- [24] A. Moezzi, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1082–1083.
- [25] A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2715–2717.
- [26] H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikvar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999*, 1931–1937.
- [27] A. Hübner, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10408–10411.
- [28] J. D. Dill, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3402–3409.
- [29] C. Jouany, J. C. Barthelat, J. P. Daudey, *Chem. Phys. Lett* **1987**, *136*, 52–56.
- [30] G. Treboux, J. C. Barthelat, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4870–4878.
- [31] T. J. Tague, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4970–4976.
- [32] L. B. Knight, K. Kerr, P. K. Miller, C. A. Arrington, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16842–16848.
- [33] D. Schleier, A. Humeniuk, E. Reusch, F. Holzmeier, D. Nunez-Reyes, C. Alcaraz, G. A. Garcia, J.-C. Loison, I. Fischer, R. Mitric, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 5921–5925.
- [34] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412–12413.
- [35] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, Y. Xie, C. S. Wannere, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3298–3299.
- [36] Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12326–12337.
- [37] D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13626–13637.
- [38] V. Nesterov, D. Reiter, P. Bag, P. Frisch, R. Holzner, A. Porzelt, S. Inoue, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9678–9842.
- [39] J. F. Garst, *Acc. Chem. Res* **1971**, *4*, 400–406.
- [40] T. C. Cheng, L. Headley, A. F. Halasa, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1502–1503.
- [41] Z.-X. Wang, Z. Chen, H. Jiao, P. Von RaguÉ Schleyer, *J. Theor. Comput. Chem* **2005**, *04*, 669–688.

- [42] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9931–9934.
- [43] A. Hermann, M. Arrowsmith, D. E. Trujillo-Gonzalez, J. O. C. Jiménez-Halla, A. Vargas, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5562–5567.
- [44] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, A. K. Phukan, F. Pinzner, S. Ullrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3241–3244.
- [45] D. Auerhammer, M. Arrowsmith, P. Bissinger, H. Braunschweig, T. Dellermann, T. Kupfer, C. Lenczyk, D. K. Roy, M. Schäfer, C. Schneider, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 266–273.
- [46] T. E. Stennett, P. Bissinger, S. Griesbeck, S. Ullrich, I. Krummenacher, M. Auth, A. Sperlich, M. Stolte, K. Radacki, C.-J. Yao, F. Würthner, A. Steffen, T. B. Marder, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 6449–6454.
- [47] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, C. Hörl, I. Krummenacher, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 359–362.
- [48] H. Braunschweig, I. Krummenacher, C. Lichtenberg, J. D. Mattock, M. Schäfer, U. Schmidt, C. Schneider, T. Steffenhagen, S. Ullrich, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 889–892.
- [49] A. Hermann, J. Cid, J. D. Mattock, R. D. Dewhurst, I. Krummenacher, A. Vargas, M. J. Ingleson, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10091–10095.
- [50] A. Hermann, F. Fantuzzi, M. Arrowsmith, T. Zorn, I. Krummenacher, B. Ritschel, K. Radacki, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 15717–15725.
- [51] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422.
- [52] M. Zhou, N. Tsumori, Z. Li, K. Fan, L. Andrews, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12936–12937.
- [53] J. Böhnke, H. Braunschweig, W. C. Ewing, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9082–9085.
- [54] J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, J. Mies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13801–13805.
- [55] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, T. Dellermann, K. Hammond, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17169–17172.
- [56] J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4469–4473.

- [57] M. Arrowsmith, J. D. Mattock, J. Böhnke, I. Krummenacher, A. Vargas, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 4669–4672.
- [58] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5689–5693.
- [59] P. Bissinger, H. Braunschweig, M. A. Celik, C. Claes, R. D. Dewhurst, S. Endres, H. Kelch, T. Kramer, I. Krummenacher, C. Schneider, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15917–15920.
- [60] S. R. Wang, M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, H. Kelch, I. Krummenacher, J. D. Mattock, J. H. Müssig, T. Thiess, A. Vargas, J. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8009–8013.
- [61] T. E. Stennett, J. D. Mattock, L. Pentecost, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15276–15281.
- [62] J. H. Muessig, M. Thaler, R. D. Dewhurst, V. Paprocki, J. Seufert, J. D. Mattock, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 4405–4409.
- [63] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 115–121.
- [64] N. Arnold, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 76–79.
- [65] C. Pranckevicius, C. Herok, F. Fantuzzi, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 12893–12897.
- [66] B. Mondal, R. Bag, S. Ghorai, K. Bakthavachalam, E. D. Jemmis, S. Ghosh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8079–8083.
- [67] W. Lu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5047–5050.
- [68] W. Lu, K. Xu, Y. Li, H. Hirao, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15691–15695.
- [69] W. Lu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1255–1258.
- [70] T. E. Stennett, J. D. Mattock, I. Vollert, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4098–4102.
- [71] B. F. Straub, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7622–7622.
- [72] P. Bissinger, A. Steffen, A. Vargas, R. D. Dewhurst, A. Damme, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4362–4366.
- [73] M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, *18*, C71–C79.

- [74] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939–2947.
- [75] S. R. Wang, M. Arrowsmith, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, M. Dömling, J. D. Mattock, C. Pranckevicius, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 10661–10664.
- [76] C. Lichtenberg, J. Engel, T. P. Spaniol, U. Englert, G. Raabe, J. Okuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9805–9811.
- [77] A. Guerrero, E. Martin, D. L. Hughes, N. Kaltsoyannis, M. Bochmann, *Organometallics* **2006**, *25*, 3311–3313.
- [78] E. Bukhaltsev, I. Goldberg, R. Cohen, A. Vigalok, *Organometallics* **2007**, *26*, 4015–4020.
- [79] W. Lu, R. Kinjo, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 15656–15662.
- [80] W. Lu, R. Kinjo, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 8842–8844.
- [81] H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, W. C. Ewing, I. Fischer, M. Hess, F. R. Knight, A. Rempel, C. Schneider, S. Ullrich, A. Vargas, J. D. Woollins, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5606–5609.
- [82] H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, C. Schneider, S. Ullrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10271–10275.
- [83] H. C. Brown, *Nobel Lecture* **1979**.
- [84] R. Wilczynski, L. G. Sneddon, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3955–3962.
- [85] K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1179–1191.
- [86] H. Braunschweig, C. Hörl, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10983–10985.
- [87] D. J. D. Young, R. West, *Chem. Lett.* **1986**, *15*, 883–884.
- [88] S. A. Batcheller, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 3383–3384.
- [89] V. Y. Lee, T. Fukawa, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, B. L. Tumanskii, M. Karni, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11643–11651.
- [90] J. Schneider, J. Henning, J. Edrich, H. Schubert, L. Wesemann, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 6020–6027.
- [91] R. Kinjo, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, N. Takagi, M. Sumimoto, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7766–7767.
- [92] C. Cui, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5062–5063.
- [93] T. Agou, K. Nagata, N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10818–10821.
- [94] Z. Zhu, X. Wang, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2027–2030.

- [95] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, C. Claes, W. C. Ewing, I. Krummenacher, K. Lubitz, C. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11271–11275.
- [96] O. Diels, K. Alder, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1928**, *460*, 98–122.
- [97] D. N. Roark, G. J. D. Peddle, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5837–5841.
- [98] T. Iwamoto, H. Sakurai, M. Kira, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 2741–2747.
- [99] T. Sasamori, N. Tokitoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2013**, *86*, 1005–1021.
- [100] P. Mazerolles, M. Joanny, G. Tourrou, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *60*, C3–C5.
- [101] H. Braunschweig, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. K. Phukan, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 1025–1028.
- [102] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, M. Nutz, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, Q. Ye, *Nature* **2015**, *522*, 327–330.
- [103] A. Stoy, J. Böhnke, J. O. C. Jiménez-Halla, R. D. Dewhurst, T. Thiess, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5947–5951.
- [104] T. E. Stennett, R. Bertermann, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15896–15901.
- [105] R. Kinjo, B. Donnadiou, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610–613.
- [106] U. Schmidt, F. Fantuzzi, M. Arrowsmith, A. Hermann, D. Prieschl, A. Rempel, B. Engels, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 14809–14812.
- [107] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, I. Krummenacher, A. K. Phukan, K. Radacki, S. Sugawara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7360–7363.
- [108] R. Picciochi, J. N. Canongia Lopes, H. P. Diogo, M. E. Minas da Piedade, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 10429–10434.
- [109] M. Arrowsmith, H. Braunschweig, T. E. Stennett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 96–115.
- [110] M. A. Celik, R. Sure, S. Klein, R. Kinjo, G. Bertrand, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5676–5692.
- [111] T. J. Hadlington, T. Szilvási, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7470–7474.
- [112] T. J. Hadlington, T. Szilvási, M. Driess, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 2595–2600.
- [113] R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, R. Ziembinski, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1057–1060.

-
- [114] M. Kamitani, Y. Nishiguchi, R. Tada, M. Itazaki, H. Nakazawa, *Organometallics* **2014**, *33*, 1532–1535.
- [115] K. Mauthner, C. Slugovc, K. Mereiter, R. Schmid, K. Kirchner, *Organometallics* **1996**, *15*, 181–188.
- [116] R. L. Beddoes, E. S. Cook, M. J. Morris, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1810–1813.
- [117] K. Kirchner, K. Mereiter, A. Umfahrer, R. Schmid, *Organometallics* **1994**, *13*, 1886–1892.
- [118] D. Rais, R. G. Bergman, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3970–3978.
- [119] R. Teuber, R. Köppe, G. Linti, M. Tacke, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545-546*, 105–110.
- [120] D. W. Hoard, P. R. Sharp, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 612–620.
- [121] C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3988–3989.
- [122] C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1086–1094.
- [123] D. O. Cowan, C. LeVanda, J. Park, F. Kaufman, *Acc. Chem. Res* **1973**, *6*, 1–7.
- [124] T. Y. Dong, T. J. Ke, S. M. Peng, S. K. Yeh, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2103–2106.
- [125] T. Sasamori, A. Yuasa, Y. Hosoi, Y. Furukawa, N. Tokitoh, *Organometallics* **2008**, *27*, 3325–3327.
- [126] T. Sasamori, H. Miyamoto, H. Sakai, Y. Furukawa, N. Tokitoh, *Organometallics* **2012**, *31*, 3904–3910.
- [127] H.-C. Hua, M.-D. Su, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 44724–44734.
- [128] M. Kurihara, H. Nishihara, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *226*, 125–135.
- [129] T. Sasamori, M. Sakagami, M. Niwa, H. Sakai, Y. Furukawa, N. Tokitoh, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8562–8564.
- [130] M. Sakagami, T. Sasamori, H. Sakai, Y. Furukawa, N. Tokitoh, *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 690–693.
- [131] H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *28*, 4423–4426.
- [132] J. Hiller, U. Thewalt, M. Polášek, L. Petrusová, V. Varga, P. Sedmera, K. Mach, *Organometallics* **1996**, *15*, 3752–3759.
- [133] M. Ma, A. Stasch, C. Jones, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10669–10676.
- [134] W. Kaminsky, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1413–1418.
- [135] R. L. N. Hailes, A. M. Oliver, J. Gwyther, G. R. Whittell, I. Manners, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5358–5407.
-

- [136] H. Braunschweig, R. Dirk, M. Müller, P. Nguyen, R. Resendes, D. P. Gates, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2338–2340.
- [137] A. Berenbaum, H. Braunschweig, R. Dirk, U. Englert, J. C. Green, F. Jäkle, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5765–5774.
- [138] M. Herberhold, U. Dörfler, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *530*, 117–120.
- [139] A. Appel, H. Nöth, *Z. anorg. allg. Chem.* **2010**, *636*, 2329–2342.
- [140] H. Braunschweig, F. Seeler, R. Sigritz, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2354–2356.
- [141] A. Appel, H. Nöth, M. Schmidt, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 621–626.
- [142] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14287–14292.
- [143] L. Zhang, J. Cheng, B. Carry, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14314–14317.
- [144] B. R. Barnett, C. E. Moore, A. L. Rheingold, J. S. Figueroa, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 541–544.
- [145] W. Dai, T. R. McFadden, D. P. Curran, H. A. Früchtl, J. C. Walton, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 15868–15875.
- [146] W. Dai, S. J. Geib, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3623–3629.
- [147] P. Ceron, A. Finch, J. Frey, J. Kerrigan, T. Parsons, G. Urry, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6368–6371.
- [148] C. Kojima, K.-H. Lee, Z. Lin, M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6662–6669.
- [149] M.-A. Légaré, M. Rang, G. Bélanger-Chabot, J. I. Schweizer, I. Krummenacher, R. Bertermann, M. Arrowsmith, M. C. Holthausen, H. Braunschweig, *Science* **2019**, *363*, 1329–1332.
- [150] T. Brückner, T. E. Stennett, M. Heß, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 14898–14903.
- [151] S. Ullrich, *Universität Würzburg* **2016**, "Synthese und Reaktivität NHC-stabilisierter Diborene".
- [152] 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*, 325–329.
- [153] K. H. Hermannsdörfer, E. M. Und, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 516–527.
- [154] Y. Sahin, C. Präsang, P. Amseis, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 669–671.

-
- [155] Y. Nie, J. Miao, H. Wadepohl, H. Pritzkow, T. Oeser, W. Siebert, *Z. anorg. allg. Chem.* **2013**, *639*, 1188–1193.
- [156] G. Linti, D. Loderer, H. Nöth, K. Polborn, W. Rattay, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1909–1922.
- [157] Y. Sahin, C. Präsang, M. Hofmann, G. Subramanian, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 671–674.
- [158] A. Meller, D. Bromm, W. Maringgele, A. Heine, D. Stalke, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 293–294.
- [159] D. Bromm, U. Seebold, M. Noltemeyer, A. Meller, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2645–2649.
- [160] H. Wang, J. Zhang, H. K. Lee, Z. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 3888–3891.
- [161] A.-F. Pécharman, A. L. Colebatch, M. S. Hill, C. L. McMullin, M. F. Mahon, C. Weetman, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15022.
- [162] A.-F. Pécharman, M. S. Hill, M. F. Mahon, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 7300–7305.
- [163] K. L. Rinehart, A. K. Frerichs, P. A. Kittle, L. F. Westman, D. H. Gustafson, R. L. Pruett, J. E. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4111–4112.
- [164] A. Widera, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 1209–1216.
- [165] N. Schulenberg, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10444–10447.
- [166] A. Appel, F. Jäkle, T. Priermeier, R. Schmid, M. Wagner, *Organometallics* **1996**, *15*, 1188–1194.
- [167] M. Scheibitz, M. Bolte, J. W. Bats, H. W. Lerner, I. Nowik, R. H. Herber, A. Krapp, M. Lein, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 584–603.
- [168] K. Venkatasubbaiah, I. Nowik, R. H. Herber, F. Jäkle, *Chem. Commun.* **2007**, 2154–2156.
- [169] H. Braunschweig, I. Fernández, G. Frenking, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1951–1954.
- [170] A. A. Korkin, P. v. R. Schleyer, M. L. McKee, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 961–977.
- [171] J. K. Olson, A. I. Boldyrev, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10060–10067.
- [172] S. A. Snow, M. Shimoï, C. D. Ostler, B. K. Thompson, G. Kodama, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 511–512.
- [173] M. Shimoï, K. Katoh, H. Tobita, H. Ogino, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 814–817.
- [174] A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7395–7409.
-

- [175] S. R. Wang, D. Prieschl, J. D. Mattock, M. Arrowsmith, C. Prankevicius, T. E. Stennett, R. D. Dewhurst, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6347–6351.
- [176] P. G. Jessop, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *121*, 155–284.
- [177] D. M. Heinekey, W. J. Oldham, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 913–926.
- [178] G. H. Spikes, J. C. Fettinger, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12232–12233.
- [179] D. Wendel, T. Szilvási, C. Jandl, S. Inoue, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9156–9159.
- [180] T. J. Hadlington, M. Hermann, J. Li, G. Frenking, C. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10199–10203.
- [181] Y. Peng, M. Brynda, B. D. Ellis, J. C. Fettinger, E. Rivard, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2008**, 6042–6044.
- [182] C. Weetman, A. Porzelt, P. Bag, F. Hanusch, S. Inoue, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 4817–4827.
- [183] M. Dömling, M. Arrowsmith, U. Schmidt, L. Werner, A. C. Castro, J. O. C. Jiménez-Halla, R. Bertermann, J. Müssig, D. Prieschl, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9782–9786.
- [184] X. Yang, L. Zhao, T. Fox, Z.-X. Wang, H. Berke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2058–2062.
- [185] L. Winner, W. C. Ewing, K. Geetharani, T. Dellermann, B. Jouppi, T. Kupfer, M. Schäfer, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12275–12279.
- [186] G. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A* **2008**, *64*, 112–122.
- [187] G. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A* **2015**, *71*, 3–8.
- [188] H. Braunschweig, H. Bera, S. Stellwag, S. Schwarz, Y. Hemberger, K. Radacki, *Z. anorg. allg. Chem.* **2007**, *633*, 2314–2320.
- [189] B. Wrackmeyer, U. Dörfler, M. Herberhold, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1993**, *48*, 121–123.
- [190] T. Schaub, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5024–5030.
- [191] S. J. Bonyhady, C. Jones, S. Nembenna, A. Stasch, A. J. Edwards, G. J. McIntyre, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 938–955.
- [192] N. Arnold, S. Mozo, U. Paul, U. Radius, H. Braunschweig, *Organometallics* **2015**, *34*, 5709–5715.

Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Holger Braunschweig bedanken. Danke, dass du es mir ermöglicht hast, meine Doktorarbeit unter herausragenden Bedingungen in deinem Arbeitskreis anzufertigen. Ebenso möchte ich mich bei dir für die wissenschaftliche Freiheit, welche ich während meiner Promotion genießen durfte, sowie für dein fortwährendes Interesse an meiner Arbeit bedanken. Bedanken möchte ich mich auch dafür, dass ich die Möglichkeit hatte, an verschiedenen nationalen und internationalen Tagungen teilzunehmen. Holger, vielen Dank für alles!

Ein Dankeschön auch an Birgit Zepke und Cornelia Walter für die stets offene Tür und die Hilfestellung bezüglich bürokratischer Angelegenheiten.

Dr. Merle Arrowsmith danke ich vielmals für die Zeit und Hingabe, welche in die gemeinsamen Publikationen geflossen ist. Hierzu bedanke ich mich ebenso bei Dr. Felipe Fantuzzi, Prof. Dr. Bernd Engels, Prof. Dr. J. Oscar C. Jiménez-Halla, Dr. Abril C. Castro, Dr. Alfredo Vargas und Dr. James D. Mattock, welche quantenchemische Rechnungen zu den entsprechenden Arbeiten angefertigt haben.

Mein Dank richtet sich ebenfalls an Dr. Rüdiger Bertermann, Marie-Luise Schäfer und Laura Wolz für das Durchführen unterschiedlicher NMR-spektroskopischer Experimente. Bei Liselotte Michels und Sabine Timmroth bedanke ich mich für die Elementaranalysen sowie bei Christoph Mahler für die HRMS-Messungen. Ebenso möchte ich mich für die unverzichtbaren Arbeiten von Herrn Schertzer und Frau Wunderling bedanken.

Ich möchte mich recht herzlich bei Dr. Alexander Hermann, Dr. Alexander Hofmann, Dr. Jonas Müssig, Dr. Dominic Prieschl, Dr. Krzysztof Radacki und Anna Rempel für das Messen sowie Lösen der dazugehörigen Kristallstrukturen bedanken. Krzysz, vielen Dank auch dafür, dass du mich des Öfteren unsanft auf meine fehlerhafte Sitzhaltung aufmerksam gemacht hast. In baldiger Zukunft werde ich dir vermutlich auch dafür dankbar sein.

Bei Dr. Ivo Krummenacher, Andreas Stoy und Anna Hanft bedanke ich mich für die Durchführung der cyclovoltammetrischen Messungen.

Ich bedanke mich recht herzlich bei allen, die zur Fertigstellung dieser Arbeit beigetragen haben. Vielen Dank an Alex, Domi, Laura und Rian für das Korrigieren dieser Arbeit. Ebenso möchte ich mich bei Viola und Patrick für die Korrekturen und Anmerkungen außerhalb der eigenen Fachgebiete bedanken.

Ein großer Dank gilt auch Christoph Kerpen und Jonas Müssig, die mir während meiner Bachelorarbeit bzw. des Forschungspraktikums im Rahmen des Masterstudiums essentielle Handgriffe vermittelt haben und einen großen Teil zum Verbleib in der AC beigetragen haben. Bedanken möchte ich mich bei meinen Studenten Luis Werner und Anel Halkic für die tüchtige Mitarbeit. Ich hoffe, ich konnte euch ein paar nützliche Dinge vermitteln.

Ein großes Dankeschön gilt all meinen Laborkolleginnen und Laborkollegen aus dem alten Labor 205 und dem neuen Labor 02.001. Danke Michael, Merlin, Fabi, Anna-Lena, Domi, Brüggi und Tom für die wunderbare Zeit, die wir zusammen im Labor verbracht haben. Danke für die hervorragende Arbeitsatmosphäre, auch wenn die musikalische Untermalung manchmal zu wünschen übriggelassen hat. Vor allem freitags. Besonders bedanken möchte ich mich bei dir Michael. Danke für die gemeinsame Zeit im Labor 205 („ich mach hier garnix!“) und darüber hinaus am neuen Institut. Auch wenn es hier und da mal ein paar kleine Unstimmigkeiten gegeben hat („was bist n jetzt so?“), würde ich die Zeit nur ungerne missen müssen! Auch bei dir Merlin bedanke ich mich für deine stets fröhliche Art und die vielen schönen und lustigen Momente, die wir auf ca. 1.5 m² an unseren Schreibtischen erlebt haben. Auch bei den restlichen Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter des Arbeitskreises Braunschweig möchte ich mich für die gemeinsame Zeit am Institut bedanken. Besonders die Sommerfeste, Weihnachtsfeiern und nicht zuletzt der ChemCup wären ohne euch nur halb so schön gewesen.

Danke Michael, Merlin, Brüggi, Anna R., Valerie, Felix, Jacky, Max R., Saale, Mätti, Kai, Matze, Laura, Domi und Alex auch für die schöne Zeit und gemeinsamen Aktivitäten nach Feierabend oder auch abseits der Uni.

Kai, bei dir bedanke ich mich für die unzähligen unterhaltsamen Kaffee-/Mittagspausen, in denen stets über die wichtigen Dinge des Lebens sinniert wurde (neben der Chemie natürlich). Auch dein Unterhaltungsprogramm in Form von Audio oder Video sucht seinesgleichen. Vielen Dank für die schöne Zeit!

Danke auch an Valerie und Felix für die unvergesslichen Aufenthalte auf den Ferrocen-Kolloquien in Mainz, Berlin und Rostock („Wie viele Kugelschreiber hast du schon?“). Ebenso bedanke ich mich bei Domi, Anna, Merlin und Lukas für die schönen und äußerst schweißtreibenden Tage in Montpellier.

Ein riesengroßes Dankeschön an Alex, Domi, Laura, Matze, Johanna, Mosi, Moritz und Patrick. Ich hatte das Privileg mit euch studieren zu dürfen und bin dafür mehr als dankbar. Ohne euer Zutun wäre das alles nur schwer möglich gewesen. Ich bedanke mich vielmals! Danke Alex und Domi für die gemeinsame Zeit während der Masterarbeit und der Promotion. Über die Diskussion von wissenschaftlichen Problemen hinaus, bedanke ich mich herzlich für jegliche Unterstützung von euch beiden!

Zu guter Letzt möchte ich bei meiner Familie bedanken. Allen voran meinen Eltern. Mama und Papa ich bin euch unglaublich dankbar für den stetigen Rückhalt, den ich durch euch erfahre. Mein Studium und auch die Promotion wären ohne eure Hilfe für mich nicht zu bewerkstelligen gewesen. Danke für eure Unterstützung.