

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

**Synthese und Reaktivität
Phosphan-stabilisierter Diborene**



Dissertation

Lukas Englert

Würzburg 2021

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

Fakultät für Chemie und Pharmazie

**Synthese und Reaktivität
Phosphan-stabilisierter Diborene**

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

vorgelegt von

Lukas Englert

aus Würzburg

Würzburg 2021

Eingereicht an der Fakultät für Chemie und Pharmazie am:

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig
2. Gutachter: Prof. Dr. Maik Finze

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig
2. Prüfer: Prof. Dr. Maik Finze
3. Prüfer: Jun.-Prof. Dr. Ann-Christin Pöppler

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 02.07.2021

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Die Experimente der vorliegenden Arbeit wurden im Zeitraum vom 01.01.2017 bis zum 30.09.2020 unter der Leitung von Prof. Dr. Holger Braunschweig am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Julius-Maximilians-Universität Würzburg angefertigt.

Auszüge der vorliegenden Arbeit wurden veröffentlicht unter:

„Gas- und Cycloreaktionen mit $\text{trans-[B}_2\text{Mes}_2(\text{PMe}_3)_2]$ und Synthese von $\text{trans-[B}_2\text{Mes}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ “

A. Phillipps, *Bachelorarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2018**.

„Stable Lewis Base Adducts of Tetrahalodiboranes: Synthetic Methods and Structural Diversity“

L. Englert, A. Stoy, M. Arrowsmith, J. H. Müssig, M. Thaler, A. Deissenberger, A. Häfner, J. Böhnke, F. Hupp, J. Seufert, J. Mies, A. Damme, T. Dellermann, K. Hammond, T. Kupfer, K. Radacki, T. Thiess, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 8612-8622.

DOI: 10.3762/bjoc.11.98; Lizenznummer 5057500004049.

„Reaktivitätsstudien von $\text{trans-B}_2\text{Mes}_2(\text{PMe}_3)_2$ gegenüber Element-H-Substraten und Darstellung neuer Phosphan-stabilisierter Tetrabromdiboran(6)-Addukte“

F. Rohm, *Bachelorarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2020**.

„2,2'-Bipyridyl as a Redox-Active Borylene Abstraction Agent“

S. Liu, M.-A. Légaré, J. Seufert, D. Prieschl, A. Rempel, L. Englert, T. Dellermann, V. Paprocki, A. Stoy, H. Braunschweig, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 10866-10873.

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c01383

„Reactions of diborenes with terminal alkynes: mechanisms of ligand-controlled anti-selective hydroalkynylation, cycloaddition and $\text{C}\equiv\text{C}$ triple bond scission“

L. Englert, U. Schmidt, M. Dömling, M. Passargus, T. E. Stennett, A. Hermann, M. Arrowsmith, M. Härterich, J. Müssig, A. Phillipps, D. Prieschl, A. Rempel, F. Rohm, K. Radacki, F. Schorr, T. Thiess, J. O. C. Jiménez-Halla, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2021**, DOI: 10.1039/D1SC02081A.

Der Nachdruck von Texten, Tabellen und Abbildungen erfolgte mit Genehmigung des jeweiligen Verlags. Das Copyright liegt weiterhin bei dem entsprechenden Verlag.

Danksagung

An erster Stelle bedanke ich mich bei Dir, Holger, für die Möglichkeit diese Arbeit in deinem Arbeitskreis durchführen zu dürfen. Für das interessante Thema und die Ideen, die Du bei Besprechungen immer für mich hattest und einfach dafür, dass ich stets bei Fragen und Problemen bei Dir vorbeikommen konnte. Außerdem danke, dass ich auf Tagungen im In- und Ausland dabei sein durfte und natürlich für die hervorragenden Arbeitsbedingungen; sei es die Laborausstattung oder die Freiheiten bezüglich der Forschungsarbeit. Vielen Dank!

Ein großer Dank gilt Dr. Thomas Kupfer, Dr. Krzysztof Radacki, Dr. Torsten Thiess, Andreas Stoy, Marcel Härterich, Maximilian Rang und Anna Rempel für die zahlreichen Kristallmessungen und die Auswertung der Daten. Ohne eure Hilfe wäre viel weniger Farbe in dieser Arbeit und vor allem würde in vielen Fällen niemand wissen was überhaupt passiert ist!

Für einen detaillierten Einblick in das Reaktionsgeschehen und die Produkte, danke ich: Dr. Krzysztof Radacki, Andreas Stoy, Marcel Härterich, Dr. Arumugam Jayaraman und Prof. Dr. Oscar Jimenez-Halla aus Mexiko für die Ausführung der DFT-Rechnungen, die Ideen für Reaktionsmechanismen und die gute Zusammenarbeit in theoretischen Fragestellungen.

Danke an Andreas Stoy und Dr. Anna Haft für die Messungen und Interpretationen der CVs!

Dr. Krzysztof Radacki, Andreas Stoy, Dr. Torsten Thiess, Kai Oberdorfer und Dr. Rian Dewhurst danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit und Ihre Verbesserungsvorschläge!

Dr. Merle Arrowsmith, Dr. Marc-André Légaré und Dr. Rian Dewhurst danke ich für ihre Arbeit an den Manuskripten.

Ohne die Unterstützung von fleißigen Studierenden, wäre diese Arbeit um ein paar Ergebnisse ärmer gewesen. Deswegen danke ich Alexandra Phillipps, Hannah Kraft, Maximilian Rudolf, Felix Rohm und den Gruppen aus dem AC2 für ihre Arbeiten im Labor! Ich hatte eine schöne Zeit mit euch und hoffe ihr habt ein bisschen was bei mir gelernt :)!

Kai Hammond, Marcel Müller und Sascha Stellwag-Konertz für Bestellungen und Versorgung mit Verbrauchsmaterialien/Chemikalien (auch wenn Ihr keinen Bock aufs Phosphane kochen hattet :P). Ein riesiger Dank geht an die Belegschaft des Instituts für Anorganische Chemie: Dr. Rüdiger Bertermann, Marie-Luise Schäfer, Laura Wolz, Christoph Mahler, Sabine Timmroth, Lieselotte Michels und Dr. Ivo Krummenacher für Ihre Servicemessungen (NMR, Masse, CHNS, ESR); Alfred Scherzer, Berthold Fertig, Bernhard Werner, Manfred Reinhart und

Wolfgang Obert für Ihre Arbeiten und Reparaturen (Glas, Anfertigung von Apparaturen, usw.); Cornelia Walter, Birgit Zepke und Sabine Timmroth für das Sekretariat und die Verwaltung und natürlich Gertrud Wunderling dafür, dass die AC nicht auseinanderfällt.

Weiterhin danke ich meinen alten und neuen Laborkollegen aus dem Labor 419 und dem 4. Stock in der alten AC: Thomas, Annika, Marc-André, Andreas, Torsten, Merle, Dominic, Max und Caro; und natürlich auch den Laborpartnern in der neuen AC 2.019&2.020: Dominic, Lisa, Connor, Marcel, Andreas, Torsten, Silvia, Max, Tobi, Marc-André, Merle, Dhara, Alex H., Corinna, Marcel M., Kai, Nicola, Saale, Alex M., Benny und Peter für die tolle Zeit im Labor und in der AC, für gute musikalische Untermalung des Arbeitsalltags, für kurioses aus dem Internet, aber natürlich auch für Ratschläge, Diskussionen und Ideen!

Ein besonderer Dank geht auch an Dr. Justin Wolf, dafür dass Du mich in die Phosphorchemie eingelernt hast, dass Du immer daran interessiert warst und für das Vertrauen, dass du mir im AC2 entgegengebracht hast. Genieß deinen Ruhestand, der Thomas wird das AC2 schon an die Wand fahren!

Dem gesamten AK Braunschweig und dem AK Lichtenberg mit all seinen gegenwärtigen und ehemaligen Mitgliedern danke ich für die gute Zusammenarbeit, die Hilfsbereitschaft bei Fragen und Problemen und für die großartige, freundliche und kollegiale (Arbeits-) Atmosphäre. Für Ausflüge zum Fußball, Handball, Eishockey, Teilnahme an sportlichen Wettkämpfen (ChemCup!), Bouldern, Tagungen, AK-Ausflügen, Kocheinlagen (Weihnachtsfeiern!!) und für die zahlreichen Feiern mit und ohne Anlass! Das gilt natürlich auch für alle Mitglieder und Ehemaligen der AC und meinen Kommilitonen, die teilweise seit der ersten Stunde an meiner Seite waren!

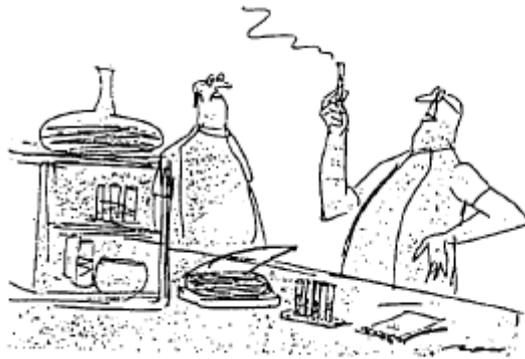
Bei diesen und bei vielen weiteren Aktivitäten waren und sind super Menschen dabei gewesen, vielen Dank für die schöne Zeit! Dirty, Toto, Marcel, Kai&Anne, Felix, Anna H., Caro, Raphael, Marco, Anna R., Saale, Silvi, Samy, Jacky&Eike, Kuntze und alle die ich grade vergessen habe!

Einen riesengroßen Anteil am erfolgreichen Gelingen dieser Arbeit hast Du, (Dr.) Andreas „Dirty“ Stoy, geliefert. Sei es X-Ray-, CV-, Computer- oder dein Gloveboxservice, dein technisches Wissen ist unschätzbar wertvoll! Deine Ideen, Verbesserungsvorschläge, Kritik, die Zeit und der Spaß im und außerhalb des Labors mit Dir waren mir stets wichtig und werde

ich nie vergessen! Ich kann dir gar nicht oft genug dafür und für deine Freundschaft danken. Ich hoffe, dass wir uns nie aus den Augen verlieren werden!

Ein riesiges Dankeschön gilt meiner Familie! Nils und Leonie, Ihr seid die besten Geschwister, vielen Dank für eure Unterstützung und euer Interesse an der Arbeit! Von ganzem Herzen danke ich meinen Eltern, die mir das gesamte Studium überhaupt erst ermöglicht haben, mir stets den Rücken freihielten und mich unermüdlich in jeder bisherigen Lebenslage unterstützten. Allen meinen Freunden danke ich für eure Unterstützung, für das Interesse, was ich da im Labor so treibe (neben Drogen und Sprengstoff basteln :P) und einfach die tolle Zeit mit euch! Außerdem möchte ich Gisi und Bernd einfach für alles danken! Abschließend möchte ich mich bei meiner Freundin und Partnerin Laura bedanken, die immer für mich da ist, mich stets aufmuntert und ermutigt hat, mir den nötigen Halt gibt und einfach der wunderbarste Mensch ist, den ich kenne. Ich liebe Dich!

*Für Meine Familie
und
für Alle, die an mich geglaubt haben*



*"It may be a very
insignificant breakthrough
but it is a hell of a lot better
than no breakthrough"*

Springer Nature; Lizenznummer 5057500655994

"Sometimes science is more art than science, Morty.

Lot of people don't get that."

Rick Sanchez in Rick and Morty, Staffel 1 Episode 6

Allgemeine Anmerkungen zur vorliegenden Arbeit

Alle Einkristallröntgenstrukturanalysen wurden von Mitarbeitern des *AK Braunschweig* durchgeführt und zur Verfügung gestellt. Hierbei repräsentieren die Ellipsoide der Strukturen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Lösungsmittelmoleküle und ein Teil der Ellipsoide der Wasserstoff- und Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Falls vorhanden werden symmetrieäquivalente Positionen mit ' gekennzeichnet.

Alle quantenchemischen Berechnungen wurden freundlicherweise in Kooperation mit anderen Personen durchgeführt. Sofern nicht anders angegeben beruhen die Ergebnisse der DFT-Berechnungen auf Arbeiten von *(Dr.) M.Sc. Andreas Stoy*.

Sofern nicht anders angegeben, entspricht der Farbcode der Atome in den Abbildungen zu den DFT-Berechnungen den Ellipsoiden der kristallographisch ermittelten Molekülstruktur der beschriebenen Verbindung.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abkürzungsverzeichnis	III
Verzeichnis nummerierter Verbindungen	VI
1 Einleitung	1
1.1 Vom elementaren Bor zum Diboran(4).....	1
1.2 Homodinukleare Mehrfachbindungen von Hauptgruppenelementen	4
1.3 Diboran(4)-Verbindungen mit Mehrfachbindungscharakter.....	7
1.4 Neutrale Moleküle mit Bor–Bor-Mehrfachbindungen	12
1.4.1 Basenfreie Diborene	14
1.4.2 Carben-stabilisierte Bor–Bor-Mehrfachbindungen	15
1.4.3 Phosphan-stabilisierte Bor–Bor-Mehrfachbindungen	21
1.5 Reaktivitätsstudien von neutralen Bor–Bor-Mehrfachbindungen	27
2 Zielsetzungen der Arbeit	34
3 Ergebnisse und Diskussion	35
3.1 Phosphan-stabilisierte Tetrabromdiboran(4)-Addukte	35
3.1.1 Darstellung von verbrückten Phosphan-stabilisierten Tetrabromdiboran(4)-Addukten ..	35
3.1.2 Darstellung von Bisphosphan-stabilisierten Tetrabromdiboran(4)-Addukten	42
3.1.3 Reduktionsstudien von Phosphan-stabilisierten Tetrabromdiboran(4)-Addukten	50
3.2 Darstellung Phosphan-stabilerter Diborene.....	63
3.3 Reaktivitätsstudien von $B_2Mes_2(PMe_3)_2$	71
3.3.1 Darstellung von Radikalkationen	71
3.3.2 Reaktionen mit Chalkogenen und Diphenyldiselenid	74
3.3.3 Reaktionen mit <i>N</i> -Heteroaromaten	78
3.3.4 Element–H-Aktivierungen.....	86
3.3.5 Reaktionen mit kleinen Molekülen.....	92
3.3.6 Cycloreaktionen	102
4 Zusammenfassung	125
5 Summary	134
6 Experimenteller Teil	143
6.1 Allgemeines und Arbeitstechnik	143
6.2 Analytikmethoden	143
6.3 Ausgangsverbindungen.....	145

6.4	Synthesen und Charakterisierung.....	146
6.4.1	Synthese Phosphan-stabilerter Tetrabromdiboran(4)-Bisaddukte.....	146
6.4.2	Synthese neuer Phosphan-stabilerter Diborene.....	160
6.4.3	Reaktivitätsstudien von $B_2MeS_2(PMe_3)_2$ (48a).....	165
7	Anhang zu den quantenmechanischen Rechnungen.....	190
8	Anhang zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen.....	195
9	Literaturverzeichnis.....	208

Abkürzungsverzeichnis

°	Grad	DDC	<i>N,N'</i> -Bis(2,6-diisopropylphenyl)-carbodiimid
°C	Grad Celsius	Dep	2,6-Diethylphenyl
Å	Ångström	DIC	<i>N,N'</i> -Diisopropylcarbodiimid
An	9-Anthryl	dipf	1,1'-Bis(diisopropylphosphino)-ferrocen
Äq.	Äquivalent	Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
Ar	Aryl	DME	1,2-Dimethoxyethan
Ar ^F	3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl	dmpe	1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan
bar	Bar	dmpm	1,2-Bis(dimethylphosphino)-methan
9-BBN	9-Borabicyclo[3.3.1]nonan	DMSO	Dimethylsulfoxid
ber	berechnet	DPC	<i>N,N'</i> -Diphenylcarbodiimid
bipy	2,2'-Bipyridin	dppbe	1,2-Bis(diphenylphosphanyl)-benzol
br	breit	dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)-ferrocen
btmsa	Bis(trimethylsilyl)acetylen	dppm	1,2-Bis(diphenylphosphino)-methan
Bu	<i>n</i> -Butyl	Dur	2,3,5,6-Tetramethylphenyl, Duryl
Bz	Benzyl	E	(Hauptgruppen-) Element
bzw.	beziehungsweise	<i>E</i>	Energie
ca.	circa	<i>E</i> _{ac}	elektronisches Anodenpotential
CAAC	cyclisches (Alkyl)(amino)carben	EBTHI	<i>rac</i> -1,2-Ethylen-1,1'-bis(η ² -tetrahydroindenyl)
CAAC ^{BOMe}	1-(2,6-Diisopropylphenyl)-2-methoxy-3,3-bis(trimethylsilyl)azaborolidin	EN	Elektronegativität
CAAC ^{Me}	1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden	<i>E</i> _{pk}	elektronisches Kathodenpotential
Cat	Catechol; Benzol-1,2-bis(olat)	ESR	Elektronenspinresonanz
COD	1,5-Cyclooctadien	Et	Ethyl
Cp	Cyclopentadienyl	etc.	<i>et cetera</i>
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl	eV	Elektronenvolt
CV	Cyclovoltammogramm	exp	experimentell
Cy	Cyclohexyl	Fc	Ferrocenyl
d	Tag/Duplett	FWHM	full width at half maximum (Halbwertsbreite)
D ₀	Bindungsenthalpie	g	Gramm
δ	chemische Verschiebung	h	Stunde
d. h.	das heißt	HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
DABD	Diaryldiazabutadien		
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid		
DCD	<i>Dewar-Chatt-Duncanson</i> -Modell		
DCM	Dichlormethan		
dcpf	1,1'-Bis(dicyclohexylphosphino)-ferrocen		

HRMS	High Resolution Mass Spectrometry	nbe	Norbornen, Bicyclo[2.2.1]hept-2-en
Hz	Hertz	Neop	Neopentyl glyoxolat; 2,2-Dimethyl-propan-1,3-bis(olat)
I	Stromstärke	NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
<i>i</i> Bu	<i>iso</i> Butyl	NICS	Nucleus-Independent Chemical Shifts
IDep	1,3-Bis(2,6-diethylphenyl)imidazol-2-yliden	NMR	Kernresonanzspektroskopie
IDip	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden	NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
IDippiPr	1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3-isopropylimidazol-2-yliden	NP	Nebenprodukt
I-Effekt	induktiver Effekt	NRT	Natural Resonance Theory
<i>l</i> Pr	1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden	∅	Durchschnitt
IMe	1,3-Dimethylimidazol-2-yliden	OTf	Triflat, SO ₃ (CF ₃)
IMe ^{Me}	1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden	Ph	Phenyl
IMesDipp	1-(2,4,6-Trimethylphenyl)-3-(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden	Pin	Pinakolat; 2,3-Dimethylbutan-2,3-bis(olat)
Int	Intermediat	Pip	Piperidin
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> Propyl	pm	Pikometer
<i>J</i>	Kopplungskonstante	PNP	Bis(diphosphino)amin
K	Kelvin	ppm	parts per million
LB	Lewis-Base	R	(chemischer) Rest
Lit.	Literatur	Redmi	Reduktionsmittel
LM	Lösungsmittel	RT	Raumtemperatur
LUMO	Lowest Occupied Molecular Orbital	s	Singulett
m	Multiplett	∑ _α	Winkelsumme
MBO	Mayer Bond Order	Scat	Thiocatechol, Benzol-1,2-bis(thiolat)
Me	Methyl	Sek.	Sekunde
M-Effekt	mesomerer Effekt	SET	single electron transfer
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl, Mesityl	sex	Sextett
mg	Milligramm	SIDep	1,3-Bis(2,6-diethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden
MHz	Megahertz	SIMesDipp	1-(2,4,6-Trimethylphenyl)-3-(2,6-diisopropylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden
mL	Milliliter	SOMO	Single Occupied Molecular Orbital
mmol	Millimol	<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
MO	Molekülorbital	TEP	Tolman Electronic Parameter
mol	Mol	Terph	2,6-Bis(2,6-diisopropylphenyl)phenyl
<i>N</i>	virtuelle Kopplungskonstante	thf/THF	Tetrahydrofuran
n. b.	nicht bestimmt		
Naph	Naphthalid		

TMS	Trimethylsilyl
Tol	4-Methylphenyl, TolyI
TS	Transition state; Übergangszustand
ÜM	Übergangsmetall
UV/Vis	Ultraviolettes/sichtbares Licht
V	Volt
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
vgl.	vergleiche
VT	Variable Temperature
vs.	versus
Xyl	1,6-Dimethylphenyl, Xylyl
z. B.	zum Beispiel

Verzeichnis nummerierter Verbindungen

- 1 $B_2(NMe_2)_4$
- 2 $B_2(NMe_2)_2X_2$; X = F (**a**), Cl (**b**), Br (**c**), I (**d**)
- 3 $B_2(NMe_2)_2R_2$; R = *t*Bu (**a**), Mes (**b**), Dur (**c**), An (**d**), Ph (**e**)
- 4 $B_2(OMe)_2R_2$; R = *t*Bu (**a**), Mes (**b**), Dur (**c**), An (**d**)
- 5 $B_2X_2R_2$; R = *t*Bu, X = Cl (**aCl**), R = *t*Bu, X = Br (**aBr**); R = Mes, X = Cl (**bCl**), R = Mes, X = Br (**bBr**), R = Mes, X = I (**bl**); R = Dur, X = Cl (**cCl**), R = Dur, X = Br (**cBr**); R = An, X = Cl (**dCl**), R = An, X = Br (**dBr**)
- 6 $B_2(OMe)_4$
- 7 $[B_2(Neopentyl)_4]^-$
- 8 $[B_4tBu_4]^-$
- 9 B_4tBu_4
- 10 $[Et_2O \cdot Li]_2[B_2Mes_3Ph]$
- 11 $[thf \cdot Li]_2[B_2(o-Tol)_4]$
- 12 $[(thf)_3 \cdot Mg][B_2(o-Tol)_4]$
- 13 $[Et_2O \cdot Li]_2[B_2(NMe_2)_2Ph_2]$
- 14 $[(Et_2O)_2 \cdot Li][B_2(OMe)_2Mes_2]$
- 15 $B_2(NMe_2)_2(NR)_2$; NR = Pyrrolyl (**a**), Indolyl (**b**), Carbazolyl (**c**)
- 16 $[Et_2O \cdot Li]_2[B_2(NMe_2)_2(NR)_2]$; NR = Pyrrolyl (**a**), Indolyl (**b**), Carbazolyl (**c**)
- 17 $B_2(NMe_2)_2Cyclodithiophen$
- 18 $[K([2.2.2]Kryptand)]_2[B_2(NMe_2)_2Cyclodithiophen]$
- 19 $[thf \cdot Li]_2[B_2H_2Eind_2]$
- 20 $B_2Eind_2(\mu H)_2$
- 21 $B_2Br_2Dur_2 \cdot [Pt(PEt_3)_2]$
- 22 $B_2Dur_2 \cdot [Pt(PEt_3)_2]$
- 23 $B_2Dur_2 \cdot [Pt_3(PCy_3)_3]$
- 24 $B_2H_2(IDip)_2$
- 25 $B_2Br_4(IDip)_2$
- 26 $B_2Br_2(IDip)_2$
- 27 $B_2(IDip)_2$
- 28 $B_2(NHC)_2$; NHC = SIDep (**a**), SIMesDipp (**b**)
- 29 $B_2Ar_2(IME)_2$; Ar = Mes (**a**), Dur (**b**)
- 30 $B_2Ar_2(IME)_2$; Ar = 2-Thienyl (**a**), 4-TMS-2-thienyl (**b**), 4-Me-2-furyl (**c**)
- 31 $B_2(iPr)_2(IPr)_2$
- 32 $B_2Ar^F_2(IPr)_2$; Ar^F = 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl
- 33 $B_2R_2(IPr)_2$; R = Z-4,4-Dimethylpent-2-enyl
- 34 $B_2Fc(IPr)_2$
- 35 $B_2Br_4(CAAC^{Me})_2$
- 36 $B_2(CAAC^{Me})_2$
- 37 $B_2R_2(CAAC^{Me})_2$; R = CN (**a**), H (**b**)
- 38 $B_2Br_4(CAAC^{BOMe})$
- 39 $B_2Br_4(CAAC^{BOMe})(IDip)$
- 40 $B_2Br_2(CAAC^{BOMe})(IDip)$
- 41 $B_2Br_2Cat(NHC)$; NHC = IMe^{Me} (**a**), Ime (**b**), IPr (**c**), IMes (**d**)
- 42 $B_4Cat_2(NHC)_2$; NHC = IMe^{Me} (**a**), IMe (**b**), IPr (**c**), SIDep (**d**), SIMesDipp (**e**)
- 43 $B_2Br_4(PR_3)_2$; R = Me (**a**), *i*Pr (**b**), Cy (**c**), Ph (**d**)
- 44 $B_2Br_2(PR_3)_2$; R = Me (**a**), *i*Pr (**b**), Cy (**c**), Ph (**d**)
- 45 $B_2I_4(PR_3)_2$; R = Me (**a**), Cy (**b**), CH₂Cy (**c**)
- 46 $B_2I_2(PR_3)_2$; R = Me (**a**), Cy (**b**), CH₂Cy (**c**)
- 47 $B_2Br_2Mes_2(PR_2R')$; R, R' = Me (**a,d**); R, R' = Et (**b,e**); R = Cy, R' = Me (**c,f**)
- 48 $B_2Mes_2(PR_3)_2$; R = Me (**a**), Et (**b**)
- 49 $B_2An_2(PMe_3)_2$
- 50 $B_2Mes_2(R_2P-PR_2)$; R₂P-PR₂ = dpmm (**a**), dmpm (**b**), dmpe (**c**)
- 51 $B_2Br_2(PCy_2Ph)_2$
- 52 $B_2(PCy_2Ph)_2$; geminal (**a**), *cis* (**b**)
- 53 $B_2Br_3(PCy_2Ph)$
- 54 $B_2Br_3(PCy_2Ph)LB$; LB = PMe₃ (**a**), IPr (**b**)
- 55 $B_2Br(PCy_2Ph)LB$; LB = PMe₃ (**a**), IPr (**b**), PMe₃ (**c**)
- 56 $B_2Br_4(CAAC^{BOMe})(PMe_3)$
- 57 $B_2Br_2(CAAC^{BOMe})(PMe_3)$
- 58 $B_2Br_2(CAAC^{BOMe})(PMe_3)_2$
- 59 $B_2(CAAC^{BOMe})(PMe_3)_2$; allenisch (**a**), vinylich (**b**)
- 60 $B_2Dur_2(IME)_2 \cdot (MX_n)$; MX_n = AgCl (**a**), CuCl (**b**)
- 61 $B_2(2-Thienyl)_2(IME)_2 \cdot (ZnCl_2)$
- 62 $B_2R_2(IPr)_2 \cdot (MX_n)$; MX_n = CuCl, R = Z-4,4-Dimethylpent-2-enyl
- 63 $B_2Mes_2(PMe_3)_2 \cdot (MX_n)$; MX_n = CuCl (**a**), ZnCl₂ (**b**)
- 64 $B_2An_2(PMe_3)_2 \cdot (MX_n)$; MX_n = CuCl (**a**), ZnCl₂ (**b**), ZnBr₂ (**c**), CdCl₂ (**d**)
- 65 $B_2R_2(IME)_2S_3$; R = 4-TMS-2-thienyl
- 66 $B_2R_2(IME)_2E$; R = 4-TMS-2-thienyl; E = Se (**a**), Te (**b**)

- 67** $B_2R_2Se(PMe_3)_2$; R = Mes (**a**), An (**b**)
68 $B_2An_2(PMe_3)Se$
69 $B_2Fc(IPr)_2(SePh)_4$
70 $B_2R_2(IMe)_2HBCat$; R = 4-TMS-2-thienyl (**a**), 4-Me-2-furyl (**b**)
71 $B_2R(IMe)_2H_2BC_8H_{14}$; R = 2-Thienyl (**a**), 4-TMS-2-thienyl (**b**)
72 $B_2(HBCat)_n(SIMesDipp)_2$; n = 1 (**a**), 2 (**b**)
73 $B_2(BCat)_2(PCy_2Ph)_2$
74 $B_2Br(BCat)_2(PCy_2Ph)(PMe_3)$
75 $B_2Br_2(IDip)_2(CO)O$
76 $B_2(CAAC^{Me})_2H_2(CO)_n$; n = 2 (**a**), 1 (**b**), 1 (**c**)
77 $BIH_2(PCy_3)$
78 $B_2Mes_2(PMe_3)CCMe_2$
79 $B_2(PCy_2Ph)_2C_4H_5R$; R = H (**a**), OTMS (**b**), Me (**c**)
80 $B_2Br_2(CAAC^{BOMe})(IDip)DippNC$
81 $B_2(CAAC^{BOMe})(DippNC)_4$
82 $B_4(CAAC^{BOMe})_2(PMe_3)_4$
83 $B_2Br_4(SMe_2)_2$
84 $B_2Br_4(R_2P-PR_2)$; $R_2P-PR_2 = dmpm$ (**a**), $dmpe$ (**b**), $dppbe$ (**c**)
85 $PNP-R$; R = *i*Pr (**a**), Mes (**b**), *p*- FC_6H_4 (**c**)
86 $B_2Br_4(PNP-R)$; R = *i*Pr (**a**), Mes (**b**), *p*- C_6H_4F (**c**)
87 $B_2Br_4(R_2P-PR_2)$; $R_2P-PR_2 = dppf$ (**a**), $dipf$ (**b**), $dcpf$ (**c**)
88 $B_2Br_4(PR_2R')$; R = Et (**a**), Bu (**b**), CH_2Cy (**c**), Bz (**d**)
89 $B_2Br_4(PR_2R')$; R = Me, R' = Ph (**a**); R = Ph, R' = Me (**b**)
90 $B_2Br_4(IDep)_2$
91 $B_2X_4(IDipPr)_2$; X = Cl (**a**), Br (**b**)
92 B_2Br_2dppf
93 $B_2Br_2(PR_2R')$; R, R' = Et (**a**); R = Me, R' = Ph (**b**); R, R' = CH_2Cy (**c**); R, R' = Bz (**d**)
94 $B_2Br_2(P(CH_2Cy)_3)_2 \cdot ZnBr_2$
95 $B_2Br_2Mes_2(PR_2R')$; R = Me, R' = Ph (**a**); R, R' = Bu (**b**)
96 $B_2Br_2Dur_2(PR_2R')$; R, R' = Me (**a**); R = Me, R' = Ph (**b**)
97 $B_2Mes_2(PR_2R')$; R = Me, R' = Ph (**a**); R, R' = Bu (**b**)
98 $B_2Dur_2(PR_2R')$; R, R' = Me (**a**); R = Me, R' = Ph (**b**)
99 $[Bi_2NC_6H_4Ph]_2(thf)_3(OTf)_2$
100 $[B_2Mes_2(PMe_3)_2]^+$
101 $[B_2Mes_2(PEt_3)_2]^+$
102 $B_2Mes_2S_2(PMe_3)$
103 $B_2Mes_2Se(PMe_3)$
104 $B_2Mes_2(SePh)_2$
105 $B_2Mes_2Pyr_2$
106 $B_2Mes_2(bipy)$
107 $BR(bipy)$; R = Cl (**a**), Ph (**b**), Dur (**c**), Mes (**d**)
108 $B_2Mes_2(PMe_3)H(SiMe_2Ph)$
109 $(BMesH(PMe_3)SiH_2)_2(C_6H_4)$
110 $BCatMes$
111 $BHMes(PMe_3)BBCat$
112 $B_2Mes_2(PMe_3)HSPH$
113 $B_2Mes_2(PMe_3)H_2NR$; R = Ph (**a**), *p*- FC_5H_4 (**b**)
114 $B_3Mes_3O_3$
115 $B_4Mes_4O_2C_2(PMe_3)_2$
116 $(R'_3P)CR''BR_2$; R' = Ph, R'' = Me, R = Et (**a**), R' = Me, R'' = H, R = *i*Bu (**b**)
117 $(Me_3P)CHCOB_2iBu_4CH(PMe_3)$
118 $B_2Mes_2(PR_2R')_2E_2$; R, R' = Me, E = H (**a**), R = Me, R' = Ph, E = H (**b**); R, R' = Me, E = D (**c**)
119 $BMesE_2(PMe_3)$; E = H (**a**), D (**b**)
120 $B_2R_2(LB)$; R = Mes, LB = SIMes (**a**); R = Mes, LB = $CAAC^{Me}$ (**b**); R = An, LB = SIMes (**c**)
121 $B_2Mes_2(SIMes)H_2$
122 *p*- $CF_3C_6H_4-N=PMe_3$
123 $B_2Mes_2(PMe_3)CN_2R_2$; R = *i*Pr (**a**), Cy (**b**), Dipp (**c**)
124 $B_2Mes_2(NR)_2C$; R = *i*Pr (**a**), Cy (**b**), Dipp (**c**), Ph (**d**)
125 $(B_2(NMe_2)_2N(Dipp)CHCHNDipp)$
126 $B_2Mes_2(PMe_3)HCCR$; R = Fc (**a**), TMS (**b**), *p*-Tol (**c**), C_4H_9 (**d**)
127 $B_2Mes_2(PMe_3)CCHR$ -Isomer; R = Fc (**a**), TMS (**b**), *p*-Tol (**c**), C_4H_9 (**d**)
128 $(B_2Mes_2(PMe_3)HCC)(C_6H_4CCH)$
129 $(B_2Mes_2(PMe_3)HCC)_2(C_6H_4)$
130 $(B_2Mes_2(PMe_3)HCC)_n(C_6H_3)(CCH)_{3-n}$; n = 1–3
131 $B_2Mes_2(PMe_3)HCC(p-Tol)$ -Zwischenprodukt
132 $B_2Mes_2C_2R'_2N_2R_2$; R' = H, R = *p*-Tol (**a**); R' = H, R = Xyl (**b**); R' = H, R = Mes (**c**); R' = H, R = Dipp (**d**); R' = Me, R = Mes (**e**)

133 $B_2Mes_2(PMe_3)$

134 $B_2R_2X_2(LB)$; R = Mes, X = Cl, LB = SIMes

(a); R = Mes, X = Br, LB = CAAC^{Me} (b);

R = An, X = Br, LB = SIMes (c)

Zwischenstufen:

Int1 $B_2An_2(PMe_3)Se$

Int2 $B_2Mes_2(PMe_3)Se$

Int3 $B_2Mes_2(PMe_3)$

Int4 $B_2Mes(C_6H_2(2,4-CH_3)CH_2)H(PMe_3)$

Int5 $B_2Mes(C_6H_2(2,4-CH_3)CH_2)H_3(PMe_3)$

Int6 $B_2Mes_2H_2(PMe_3)$

Int7 $B_2Mes_2H_2$

Int8 $(BH_2)(\mu H, \mu Mes)(BHMes)$

Int9 $(BHMes)_2(\mu H)_2$ (a); BH_2Mes (b)

Int10 $B_2Mes_2H_2(PMe_3)_2$

Int11 $B_2Mes_2(PMe_3)_n-p-Tol-CCH$; n = 2 (a);
n = 1 (b)

Int12 $B_2R_2(LB)$; R = Mes, LB = SIMes (a);

R = Mes, LB = CAAC^{Me} (b); R = An,

LB = SIMes (c)

Int13 $B_2-1,1-Mes_2(PMe_3)$; Isomer 1 (a),

Isomer 2 (b)

1 Einleitung

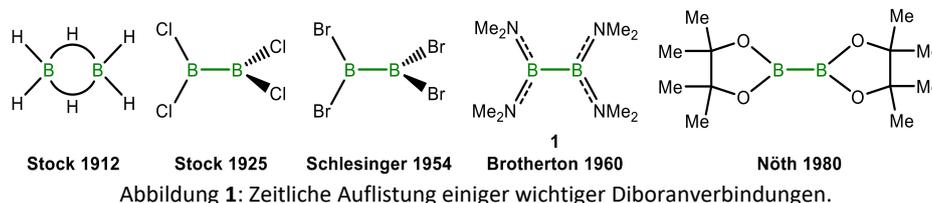
1.1 Vom elementaren Bor zum Diboran(4)

Die Entdeckung des Elements Bor ist auf die beiden Naturwissenschaftler *Gay-Lussac* und *Sir Davy* im Jahr 1808 zurückzuführen.^[1-2] Während ein Großteil der heutigen bekannten Elemente bereits beschrieben werden konnte, zeigt dieser späte Zeitpunkt der erstmaligen wissenschaftlichen Beschreibung von Bor zugleich eine Besonderheit dieses Elements: Es ist äußerst reaktiv und kommt in der Natur nicht als Reinstoff, sondern nur in Form sauerstoffgebundener Mineralien in der höchsten Oxidationsstufe +III vor.^[3] Die wichtigsten mineralischen Vorkommen des Elements sind Kernit ($\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) und Borax ($\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) aus diesen sich Borsäure ($\text{B}(\text{OH})_3$) oder Boroxid (B_2O_3) gewinnen lassen. Nach der Entdeckung des Bors dauerte es jedoch bis zum Jahr 1895, ehe *Moissan* in einer Reduktion von B_2O_3 mit Magnesium nennenswerte Mengen amorphen Bors (86% Reinheit) darstellen konnte.^[4] Dieser Prozess stellt bis heute die Basis für die industrielle Erzeugung amorphen Bors dar.^[1] *Weintraub* steigerte mit der Reduktion von BCl_3 im Lichtbogen den Reinheitsgehalt von elementarem Bor auf 99%,^[5] wodurch der Grundstein für eine reichhaltige Folgechemie und die großtechnische Verwendung von Bor gelegt wurde. Borhaltige Materialien haben einen großen industriellen Wert und werden in der Glasherstellung (Borosilikatgläser), als Bleichreagenz in Reinigungs- und Waschmitteln, in der Medizin als Antiseptikum, in der Kerntechnik (^{10}B als Neutronenfänger), als Flussmittel bei Schweiß- und Lötarbeiten, als Dotierungsmaterial in der Halbleitertechnik und in zahlreichen weiteren Anwendungen eingesetzt.^[1-3,6]

Wichtige Erfolge in der Borchemie und für die heutige Anorganische Chemie erzielte *Stock*, der „[...] und sein kongenialer Studiengenosse *Otto Ruff*, die mit ihren modernen Arbeitsmethoden und ihrem erfolgreichen Lebenswerk die Anorganische Chemie [...] aus der Rolle der dienenden Magd erlösten und in den Rang einer gleichberechtigten Schwester erhoben.“^[7]

Das erste von *Stock* beschriebene Diboran war 1912 das Diboran(6) (B_2H_6 , Abbildung 1), die einfachste stabile Wasserstoffverbindung des Bors.^[8] Die besondere Bindungssituation (2-Elektronen-3-Zentrenbindung) des B_2H_6 wurde letztendlich von *Longuet-Higgins* und *Bell* korrekt beschrieben und weist keine diskrete B–B-Bindung auf, was mittels Elektronenbeugungsexperimenten bestätigt wurde.^[9-10] Das erste Diboran(4) mit einer diskreten B–B-Bindung konnte von *Stock* und Mitarbeiter bereits 1925 in Form von B_2Cl_4 (Abbildung 1) mit der Reduktion von BCl_3 im Lichtbogen zwischen einer Zinkanode und einer Aluminiumkathode

darstellen, wobei B_2Cl_4 aufgrund der hohen Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit nur in geringen Mengen erhalten werden konnte.^[11]

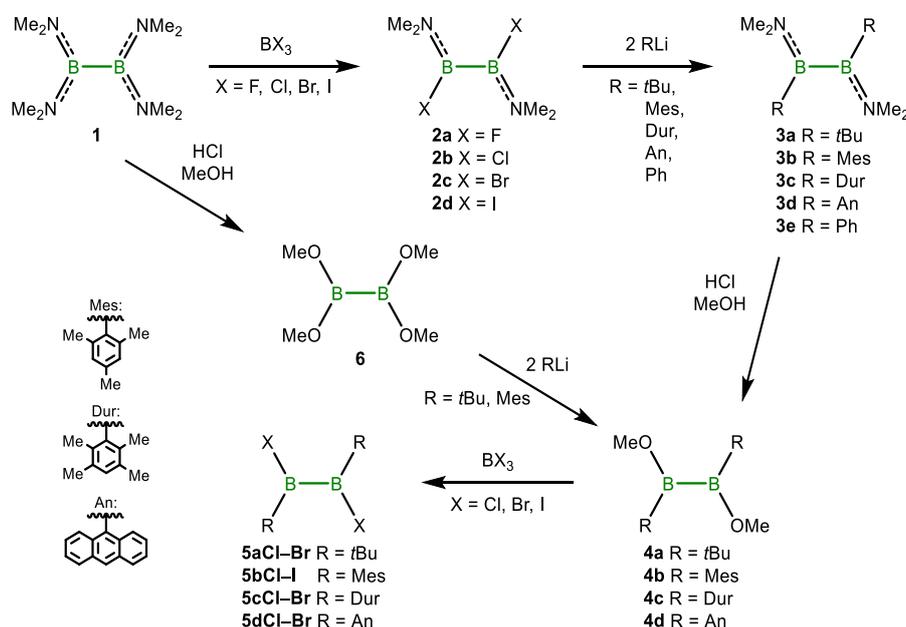


In weiterführenden Arbeiten von *Schlesinger* wurde die Ausbeute an B_2Cl_4 zwar verbessert,^[12-13] die erste nasschemische Darstellung eines Diboran(4)-Derivates konnte erst 1960 von *Brotherton* verwirklicht werden. Dabei handelte es sich um Tetrakis(dimethylamino)diboran(4) ($B_2(NMe_2)_4$, **1**; Abbildung 1), eine farblose, thermisch stabile und gegenüber reinem Sauerstoff inerte Flüssigkeit.^[14] Die große Stabilität von $B_2(NMe_2)_4$ lässt sich mit dem Zusammenspiel von zwei generellen Konzepten in der Diboranchemie erklären: Neben der Ausbildung einer π -Bindung zwischen den vakanten p_z -Atomorbitalen der Boratome und den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome (thermodynamische), sorgt auch die sterische Abschirmung der Borzentren durch die Methylgruppen für eine kinetische Stabilisierung.^[14-16] Bei der nasschemischen Darstellung von Diboranen(4) spielt die reduktive Kupplung von π -stabilisierten Halogenboranen (z. B. $B(NMe_2)_2X$; $X = Cl, Br$) eine zentrale Rolle. Bis heute ist der genaue Reaktionsmechanismus nicht eindeutig geklärt. Neben dem nukleophilen Angriff eines intermediär gebildeten Borylanions/Borylens, ist auch die Kupplung zweier transienter Borylradikale zu einer B–B-Bindung denkbar.^[17-19]

Die Darstellung von **1** im großen Maßstab eröffnete eine reichhaltige Folgechemie. Zum einen beschrieben *Nöth* und Mitarbeiter 1981 die Synthese von Tetrabromdiboran(4),^[20] zum anderen konnten ausgehend von $B_2(NMe_2)_4$ in einer Alkohololyse Tetraalkoxydiborane(4), wie Tetramethoxydiboran(4) ($B_2(OMe)_4$; **6**),^[21] B_2Cat_2 (Cat = Catechol),^[22-23] B_2Pin_2 (Pin = Pinalolat; Abbildung 1)^[24-25] oder B_2Neop_2 (Neop = Neopentylglyoxolat),^[23] dargestellt werden. Diese sind wiederum wichtige Borylierungsreagenzien, um Substrate für die *Suzuki-Miyaura*-Kupplung darzustellen. Diese Übergangsmetall-vermittelte C–C-Kupplungsreaktion zwischen einer/einem aromatischen Borsäure/ester und einer organischen Halogenverbindung wurde 2010 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.^[26]

Weitere Funktionalisierungen von $B_2(NMe_2)_4$ ermöglichen die Darstellung von 1,2-Dihalogen-1,2-diorganyldiboranen(4) ($B_2X_2R_2$; **5a–d**; Schema 1). Die Umsetzung von **1** mit BX_3

(X = F, Cl, Br, I) führt zu den entsprechenden 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dihalogendiboranen(4) ($B_2(NMe_2)_2X_2$; X = F, Cl, Br, I; **2a–d**).^[27–29] Weiterführend können **2b–d** in Salzeliminierungsreaktionen mit Lithiumorganyle umgesetzt werden, wodurch sich 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-diorganyl-diborane(4) ($B_2(NMe_2)_2R_2$; **3a–e**) in guten Ausbeuten darstellen lassen. Diese Diorganyldiborane(4) sind bei Verwendung sterisch anspruchsvoller Reste wie *tert*-Butyl, 2,4,6-Trimethylphenyl (Mes), 2,3,5,6-Tetramethylphenyl (Dur) und 9-Anthryl (An) sehr stabil und können teilweise unter Luft gehandhabt und gelagert werden.^[16,30–32] Mittels saurer Alkoholyse können die Aminogruppen von **3a–e** gegen Methoxygruppen substituiert werden ($B_2(OMe)_2R_2$; **4a–d**),^[16,30,32–35] die sich anschließend in einer Umsetzung mit BX_3 (X = Cl, Br, I) gegen zwei Halogenatome ersetzen lassen und die Produkte **5a–d** liefern. Eine weitere Möglichkeit, 1,2-Dimethoxy-1,2-diorganyl-diborane(4) darzustellen, ist die Reaktion von $B_2(OMe)_4$ (**6**) mit Lithiumorganyle, wodurch 1,2-Dimethoxy-1,2-diorganyldiborane(4) erhalten werden (Abbildung 1, Mitte). Über diese Route wurden vor allem *t*Bu- und Mesitylgruppen eingeführt.^[16,33,36–37] Bis heute sind einige Beispiele an 1,2-Dihalogen-1,2-diorganyldiboranen(4) bekannt.^[16,32,34–35,38–41]



Schema 1: Verschiedene Synthesestrategien zur Darstellung von 1,2-Diorganyl-1,2-dihalogenodiboranen(4) (**5a–d**) ausgehend von Tetrakisdimethylaminodiboran(4) (**1**).

1.2 Homodinukleare Mehrfachbindungen von Hauptgruppenelementen

Obwohl die Elemente Bor und Kohlenstoff im Periodensystem direkt aufeinander folgen, unterscheidet sich deren Chemie und Reaktionsverhalten wesentlich voneinander. Während Kohlenstoff nahezu unbegrenzt lange, homonukleare Ketten (2-Elektronen-2-Zentren- σ -Bindungen) ausbilden kann und so den Grundstein für die heutige Polymerchemie legt, konnten bisher nur Ketten mit maximal acht verknüpften Boratomen isoliert werden.^[42] Weiterhin sind wenige, cyclische Borane mit bis zu sechs Boratomen bekannt.^[43] Beim Vergleich der homodinuklearen Bindungsenthalpie D_0 (entspricht der Summe der ersten bis n -ten Dissoziationsenergie eines Moleküls) zeigt sich nur ein geringer Unterschied zwischen Bor und Kohlenstoff (D_{OB} : $332 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; D_{OC} : $345 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), wobei beide Energien größer als die des Siliciums sind (D_{OSi} : $222 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).^[44] Somit ist die B–B-Einfachbindung im Vergleich zu C–C- und Si–Si-Bindungen thermodynamisch relativ stabil, allerdings wird ein Bindungsbruch zur Ausbildung stabilerer Bor–Element-Bindungen begünstigt (z. B. B–O: $D_{OO} = 536 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; B–N: $D_{ON} = 446 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; B–C: $D_{OO} = 372 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).^[17] Kinetisch betrachtet bietet das vakante p_z -Orbital am Boratom einen guten Angriffspunkt für Nucleophile. Dieses Elektronendefizit kann, wie bereits in Abschnitt 1.1 beschrieben, von Substituenten mit freien Elektronenpaaren teilweise ausgeglichen werden. Auch theoretische Arbeiten haben gezeigt, wie wichtig die Besetzung der vakanten Atomorbitale der Boratome ist, um die Ausbildung nicht-klassischer Mehrzentrenbindungen (siehe B_2H_6)^[9] zu vermeiden.^[45]

Neben den E–E-Einfachbindungen sind in der Natur auch zahlreiche homodinukleare Mehrfachbindungen bekannt. Die zweiatomigen Gase N_2 und O_2 bilden Dreifach- bzw. eine formale Doppelbindung aus. Die wohl meisten Verbindungen mit Mehrfachbindungen zwischen gleichen Atomen bildet Kohlenstoff aus. Während für C=C-Doppelbindungen unzählige natürliche Beispiele existieren, sind ca. 1000 verschiedene Naturstoffe mit einer C≡C-Dreifachbindung bekannt.^[46] Die einfachsten Mehrfachbindungsderivate des Kohlenstoffs sind Ethen (Ethylen, $H_2C=CH_2$) und Ethin (Acetylen, $HC\equiv CH$, Abbildung 2). Als Pflanzenpheromon^[47] ist das Gas Ethen natürlichen Ursprungs. Ethin kommt hingegen hauptsächlich im interstellaren Raum und nur in kleinsten Spuren auf der Erde vor.^[48] Weitere Beispiele für natürlich vorkommende CC-Mehrfachbindungen sind Linolsäure (C=C), eine zweifach ungesättigte Fettsäure^[49] und Ichthyothereol (C≡C), ein Gift der im Amazonasgebiet beheimateten Pflanze *Ichthyothere terminalis* (Abbildung 2).^[50] Vor kurzem konnte ein neues Allotrop des Kohlenstoffs, das

Cyclo[18]carbon, erhalten werden, welches nur aus *sp*-hybridisierten Kohlenstoffatomen besteht (Abbildung 2).^[51]

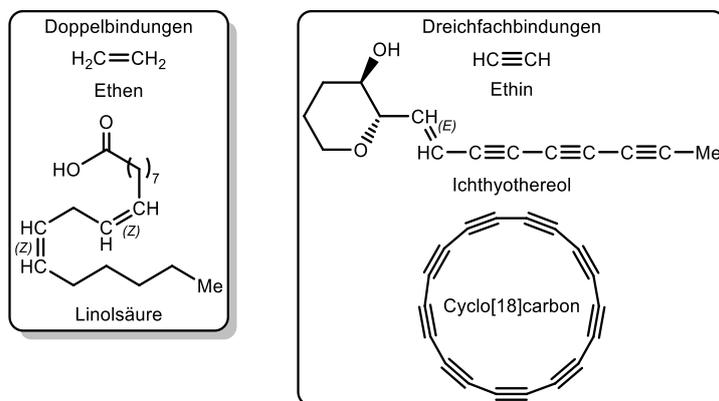


Abbildung 2: Beispiele für homodinukleare C–C-Mehrfachbindungen: Doppel- (links) und Dreifachbindungen (rechts).

Weitere Element–Element-Mehrfachbindungen treten zwischen den Stickstoffatomen in synthetischen Azofarbstoffen ($-\text{N}=\text{N}-$ als chromophores Strukturelement)^[52] oder im Azidanion (N_3^-) und als Grenzstruktur in organischen Aziden auf.^[53] Von Bor oder den höheren Homologen der Gruppe 13 und 14 sind keine natürlichen Vertreter mit homodinuklearer Mehrfachbindung bekannt.

Die Suche nach diesen Mehrfachbindungssystemen der höheren Homologen der Gruppe 14 (Tetrele) begann in den 1970er Jahren. *Lappert* und *Thomas* konnten eine $\text{Sn}=\text{Sn}$ -Doppelbindung in der Molekülstruktur von $[(\text{TMS})_2\text{CH}]_2\text{Sn}=\text{Sn}[\text{CH}(\text{TMS})_2]_2$ (TMS = Trimethylsilyl) mit einer bemerkenswerten *trans*-bent Struktur im Festkörper nachweisen.^[54-55] Wenig später realisierte die Gruppe um *West* eine Darstellungsmethode für die erste $\text{Si}=\text{Si}$ -Mehrfachbindung. Nach photolytischer Generierung eines intermediären Silylens ($\text{Mes}_2\text{Si}:$) konnte bei tiefen Temperaturen ($-170\text{ }^\circ\text{C}$) das erste Disilen ($\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$) isoliert und kurz darauf auch strukturell beschrieben werden.^[56-57] Im Jahr 1984 wurde von zwei Forschungsgruppen unabhängig voneinander jeweils eine Syntheseroute zur Darstellung einer Germanium-Doppelbindung vorgestellt. Während *Lappert* auf die gleiche Route wie bei der Distannen-Synthese zurückgriff und sterisch anspruchsvolle TMS-Gruppen einsetzte,^[58] gelang es der Gruppe um *Masamune* Hexakis(2,6-diethylphenyl)cyclotrigerman photolytisch zu einem Molekül mit einer $\text{Ge}=\text{Ge}$ -Doppelbindung zu spalten.^[59] Mit der Entdeckung der ersten homodinuklearen $\text{Pb}=\text{Pb}$ -Doppelbindung konnte auch vom schwersten, stabilen Homolog der Tetrele ein Beispiel beschrieben werden. In einer Dismutationsreaktion wurde das gemischt substituierte Diplumben $\text{RR}'\text{Pb}=\text{PbRR}'$ ($\text{R} = \text{CH}(\text{TMS})_2$; $\text{R}' = 2,4,6\text{-Tris(trifluormethyl)phenyl}$) isoliert.^[60] Trotz

aller Bemühungen zersetzen sich alle E=E-Vertreter der Tetrele bis auf die siliciumhaltige Verbindung in Lösung in die Monomere und zeigen nur im Festkörper eine stabile Doppelbindung.^[55] Abbildung 3 zeigt eine zeitliche Abfolge der Entdeckungen einiger neutraler homodinuklearer Mehrfachbindungssysteme der Gruppe 13 und 14.

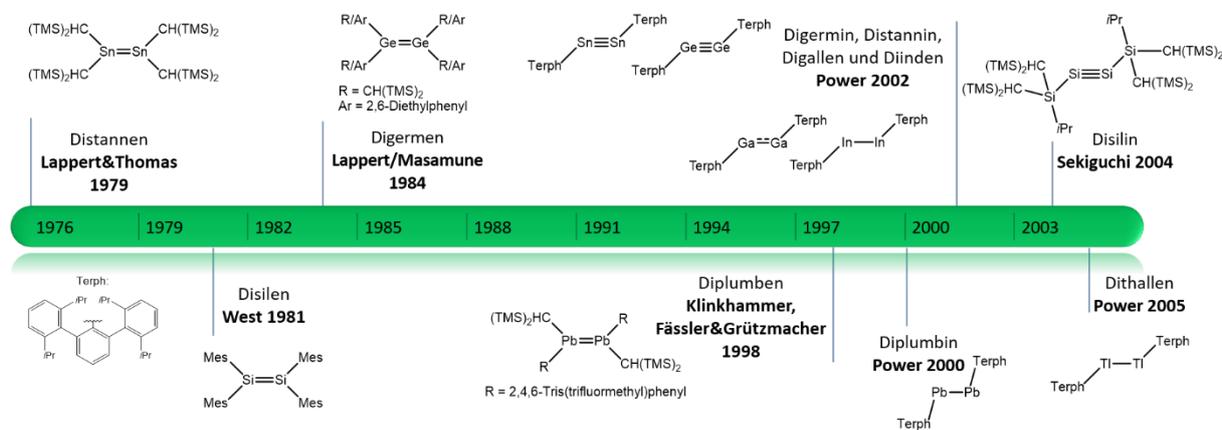


Abbildung 3: Zeitlicher Ablauf der Erfolge auf dem Gebiet der Synthese neutraler Vertreter mit homodinuklearer Zweifach- oder Dreifachbindung der 13. und 14. Hauptgruppe.

Einige Arbeiten der Gruppe um *Power* brachten um die Jahrtausendwende mit dem Einsatz von sterisch anspruchsvollen Terphenylliganden (Terph = 2,6-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-phenyl) den Durchbruch zur Darstellung von Verbindungen mit E–E-Doppel- und Dreifachbindungen der 13. und 14. Hauptgruppe (Abbildung 3). Im Jahr 2000 wurde in einer erfolgreichen Dehydrokupplung zweier Bleimonomere das erste Diplumbin $\text{TerphPb}\equiv\text{PbTerph}$ mit einer sehr langen Pb–Pb-Bindung isoliert. Der Bindungsabstand und die *trans*-bent Struktur im Festkörper sind Indikatoren für eine besondere Orbitalsituation in diesem Molekül.^[61] Weitere Erfolge konnten mit der reduktiven Kupplung zweier Terph-substituierter Elementchloride (TerphECl ; E = Sn, Ge) zum Distannin $\text{TerphSn}\equiv\text{SnTerph}$ und zum Digermin $\text{TerphGe}\equiv\text{GeTerph}$ erzielt werden.^[62–63] Abgeschlossen wird die Reihe der Gruppe 14 mit der Synthese der ersten stabilen $\text{Si}\equiv\text{Si}$ -Dreifachbindung von *Sekiguchi* aus dem Jahr 2004. Mit dem Einsatz räumlich anspruchsvoller Silylsubstituenten gelang es *via* reduktiver Bromidabstraktion an einer bestehenden Si–Si-Einfachbindung die Dreifachbindung in guten Ausbeuten zu bilden. Das Disilin $[\text{CH}(\text{TMS})_2]_2(\text{iPr})\text{SiSi}\equiv\text{SiSi}(\text{iPr})[\text{CH}(\text{TMS})_2]_2$ besitzt ebenfalls eine *trans*-bent Geometrie und weist den erwarteten Si≡Si-Abstand auf.^[64]

Abbildung 3 gibt auch einen Einblick auf die zeitliche Entdeckung der Mehrfachbindungen zwischen den höheren Homologen der Triele (Gallium, Indium und Thallium) der Form E_2R_2 . Fast zeitgleich wurden die ersten Moleküle mit Mehrfachbindungscharakter des Galliums und

Indiums nachgewiesen. In einer Salzmetathese wurde aus Gallium(I)iodid und dem Lithiumorganyl des Terph-Liganden LiTerph das neutrale Galliumdimer TerphGa–GaTerph gewonnen. Diese Verbindung weist einen langen Ga–Ga-Atomabstand und eine *trans*-bent Konformation im Festkörper auf. Die Länge der Ga–Ga-Bindung übersteigt die bis dahin bekannter Digallane, womit zwar eine Spezies der Form Ga₂R₂ gebildet wurde, aber die Bindungslänge und -ordnung auf eine Einfachbindung schließen lassen. Die Autoren sprechen deshalb von der Entdeckung eines „Digallens“. Eine deutliche Bindungsverkürzung trat erst nach weiterer Reduktion mit Natrium auf.^[65] Auf analoge Weise wurden das „Diinden“ TerphIn–InTerph^[66] und 2005 das „Dithallen“ TerphTl–TlTerph^[67] erhalten, die den strukturellen Parametern der Galliumverbindung folgen.

1.3 Diboran(4)-Verbindungen mit Mehrfachbindungscharakter

Bei Betrachtung der Molekülorbitale (MO) einer E₂R₄ Spezies mit D_{2h}-Symmetrie (E = B, C), ergibt sich der in Abbildung 4 dargestellte Auszug eines MO-Schemas.^[68-69] Hierbei muss jedoch berücksichtigt werden, dass Diborane(4) in Abhängigkeit der Substituenten R auch in einer D_{2d}-Symmetrie vorliegen können.^[69] Dies wurde am Beispiel des berechneten B₂H₄ Moleküls^[70] und an B₂X₄ (X = F, Cl, Br, I)^[71] theoretisch und experimentell untersucht. Diese Geometrie soll im Folgenden vernachlässigt und nur die D_{2h}-Symmetrie betrachtet werden.

In einem Diboran(4)-Molekül sind die MOs mit zehn Elektronen (schwarz) gefüllt und das HOMO (highest occupied molecular Orbital) stellt ein antibindendes π*-Orbital (1b_{1g}) dar. Das LUMO (lowest occupied molecular Orbital) von B₂R₄ wird aus den vakanten p-Atomorbitalen der Boratome gebildet und entspricht einem π-Orbital mit bindendem Charakter (1b_{1u}, rot). Ebendieses MO ist in Kohlenstoffanaloga des Typs C₂R₄ mit zwei weiteren Elektronen (blau) besetzt und bildet das HOMO der stabilen C=C-Doppelbindung. Wird das LUMO von B₂R₄ mit zwei Elektronen besetzt, steigt die Bindungsordnung zwischen den Boratomen, der Bindungsabstand der Boratome verkürzt sich und das dianionische System [B₂R₄]²⁻ wird gebildet, welches isolobal zum neutralen, thermodynamisch stabilen C₂R₄ ist.^[17,68,72]

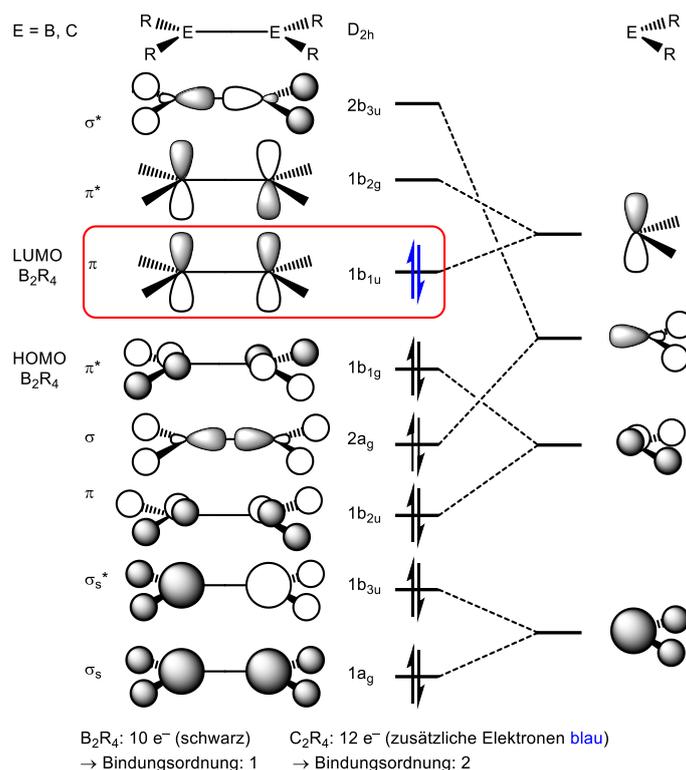
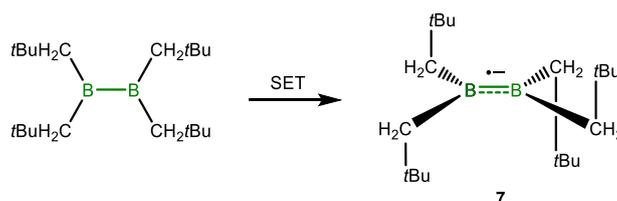


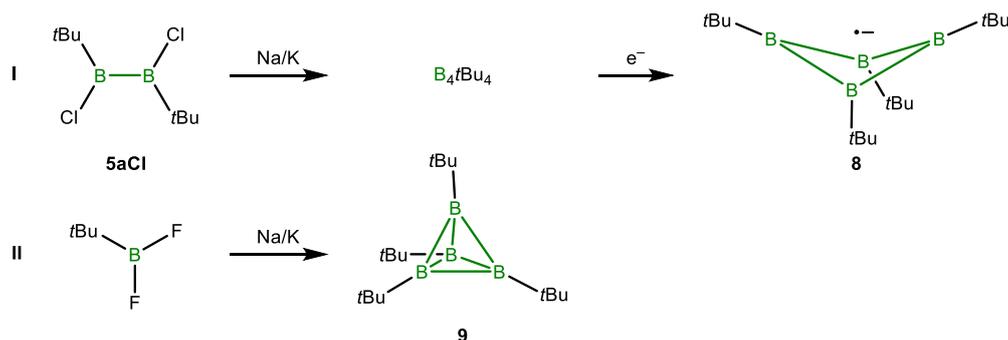
Abbildung 4: Ausschnitt eines MO-Schemas einer E_2R_4 -Spezies ($E = B, C$) mit D_{2h} -Symmetrie. Zur Vereinfachung ist nur die Bildung der MOs ausgehend von einem ER_2 -Fragment dargestellt. Die Lage der Orbitale ist qualitativ zu betrachten.^[68-69]

Diesem theoretischen Konzept folgend, gelang es *Berndt* und Mitarbeitern 1981 in einem SET (single electron transfer), Tetraneopentylidiboran(4) zum Diboranylradikalanion **7** zu reduzieren (Schema 2). Das Radikalanion **7** konnte mittels ESR-Spektroskopie korrekt beschrieben werden und zeigt eine erstaunliche thermische Robustheit, was auf die stabilisierende Wirkung des ungepaarten Elektrons im bindenden π -MO der Diboran(4)-Einheit zurückzuführen ist.^[73]



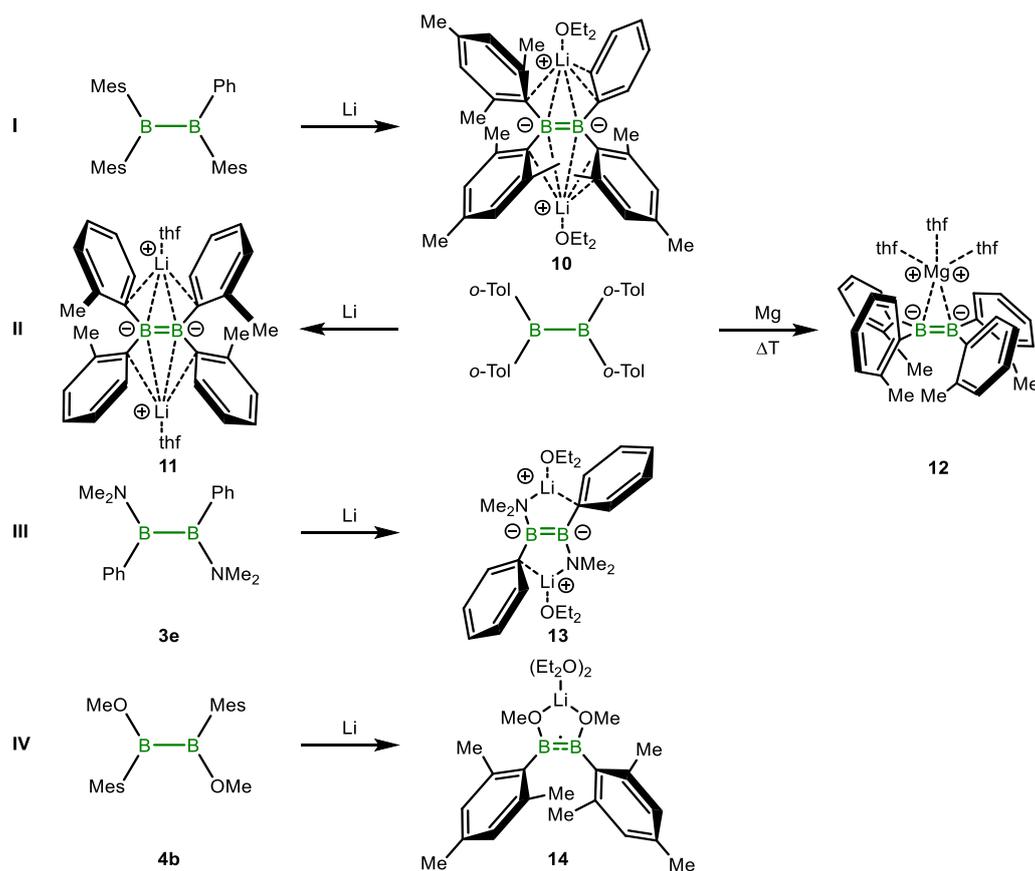
Schema 2: Einelektronenreduktion von Tetraneopentylidiboran(4) zum Diboranylradikalanion **7**.

In weiteren Reduktionsstudien gelang es erste Hinweise auf cyclische Tetraborane der Form B_4tBu_4 und deren korrespondierendes Radikalanion $[B_4tBu_4]^{1-}$ (**8**) zu erhalten (Schema 3, I). Aus den Daten der ESR-Spektroskopie wurde auch der Strukturvorschlag einer Bicyclobutan-Struktur der B_4 -Einheit des Radikalanions formuliert.^[74] Die Gruppe um *Paetzold* und *Boese* konnte das Monoboran $tBuBF_2$ reaktiv zum Tetrahedran B_4tBu_4 (**9**) kuppeln und im Festkörper beschrieben (Schema 3, II). Als reaktives Intermediat postulierten sie eine Diboren(2)-Spezies $tBuB=BtBu$.^[75]



Schema 3: Darstellung der B₄tBu₄-Verbindungen **8** und **9** über Reduktion von **5aCl** (I) und Reduktion von tBuBF₂ (II).

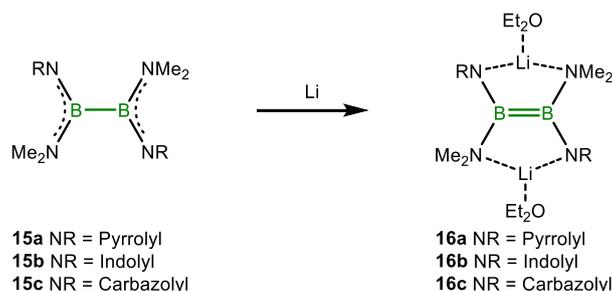
Die erste dianionische B=B-Doppelbindung wurde 1992 von der Arbeitsgruppe um Power über Reduktion von B₂Mes₃Ph zu [Et₂O·Li]₂[B₂Mes₃Ph] (**10**) dargestellt (Schema 4, I). Verbindung **10** zeigt im ¹¹B-NMR-Spektrum ein Signal bei δ = 24.7 ppm und bildet im Festkörper ein dreifaches Kontaktionenpaar mit zwei Et₂O-solvatisierten Lithiumkationen. Die deutliche Verkürzung der B–B-Bindungslänge von 1.706(6) Å (B₂Mes₃Ph) auf 1.636(11) Å (**10**) und die planare Anordnung der Boratome mit den *ipso*-Kohlenstoffatomen der Aromaten demonstriert eindrucksvoll das isolobale Verhältnis zwischen Dianion **10** und C₂R₄. Die Autoren erwarteten für eine Doppelbindung einen Bor–Bor-Abstand von 1.50–1.53 Å. Allerdings steht die gefundene Bindungslänge im Einklang mit abstoßenden Coulomb-Kräfte der negativen Ladungen an den Borzentren, welche eine Aufweitung der Bindung verursachen.^[76-77] Diese Hypothese wird von theoretischen Untersuchungen an Li₂B₂H₄-Verbindungen unterstützt.^[72] Die Darstellung weiterer Tetraaryldiboran(4)-Dianionen gelang mit der Reduktion von B₂(*o*-Tol)₄ mit unterschiedlichen Reduktionsmitteln zu den Diboranen [thf·Li]₂[B₂(*o*-Tol)₄] (**11**) und [(thf)₃·Mg][B₂(*o*-Tol)₄] (**12**; Schema 4, II).^[78] Beide Verbindungen bilden im Festkörper Kontaktionenpaare zwischen Lösungsmittelmolekülen, den Boratomen und im Fall von **12** mit den *ipso*-Kohlenstoffatomen der Arylgruppen aus. Die B–B-Bindungsabstände von **11** und **12** sind mit der von **10** vergleichbar.^[76,78]



Schema 4: Reduktionen von $\text{B}_2\text{Mes}_3\text{Ph}$ (I), $\text{B}_2(o\text{-Tol})_4$ (II), **3e** (III) oder **4b** (III) zu den dianionischen Diboranen(4) **10–13** und des Monoradikalanions **14** aus.

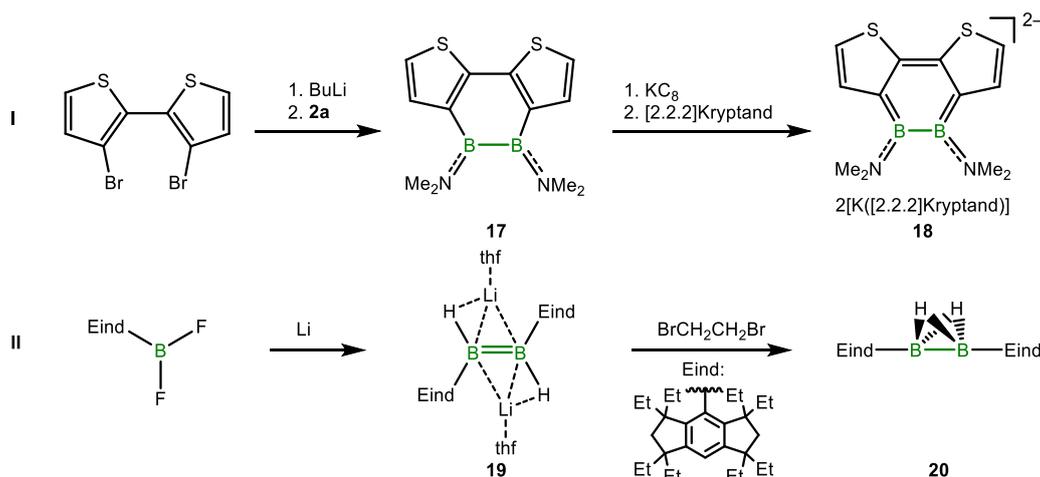
Der Gruppe um Power gelang, neben der Darstellung eines weiteren dianionischen Diborans(4) $[\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{Li}]_2[\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Ph}_2]$ (**13**; Schema 4, III),^[77,79] auch die Isolierung des Monoradikalanions $[(\text{Et}_2\text{O})_2\cdot\text{Li}][\text{B}_2(\text{OMe})_2\text{Mes}_2]$ (**14**; Schema 4, IV). Der radikalische Charakter von **14** wurde mittels ESR-Spektroskopie untersucht und die *cis*-Konformation des Diborans im Festkörper bestimmt.^[80] Mit dem Einsatz von stabilisierenden Kronenethern konnten weitere Radikalanionen mit einer zentralen B_2 -Einheit erhalten werden.^[81]

Weiterhin war es möglich eine Reihe an Tetraaminodiboranen(4) **15a–c** unter reduktiven Bedingungen zu Lithium-stabilisierten Diboran(4)-Dianionen **16a–c** umzusetzen (Schema 5).^[82] In allen drei Fällen liegen die B–B-Abstände im Bereich von B=B-Doppelbindungen und sind damit im Vergleich zu den Startmaterialien deutlich verkürzt.^[82]



Schema 5: Reduktive Darstellung der dianionischen Tetraamindiborene **16a–c** aus **15a–c** mit Lithiumsand.

Wakamiya und Yamaguchi beschrieben die erfolgreiche Reduktion des Bisthiophen-verbrückten, cyclischen Diborans(4) **17** zu einem dianionischen Diboran(4), welches mit dem [2.2.2]Kryptand (4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo-[8.8.8]hexacosan) den kristallinen Komplex $[K([2.2.2]\text{Kryptand})]_2[B_2(\text{NMe}_2)_2\text{Cyclodithiophen}]$ (**18**) bildete (Schema 6, I).^[83] Die ermittelte B–B-Bindungslänge ist nur geringfügig kürzer im Vergleich zum Startmaterial und die Autoren weisen darauf hin, dass weder eine B=B-Doppelbindung, noch ein aromatisches 6- π -, sondern ein konjugiertes 14- π -Elektronensystem erhalten wurde.^[83]



Schema 6: Reduktive Darstellung des cyclischen Diboran(4)-Dianions **18** ausgehend von **17** und anschließender Komplexierung mit [2.2.2]Kryptand (I). Sowie die reduktive Kupplung von EindBF_2 zum Wasserstoff-substituierten, dianionischen Dihydrodiboran(4) **19**, das zum Diboran(4) **20** umgesetzt werden kann (II).

Ein BH-substituiertes System konnte 2010 von Matsuo und Tamao beschrieben werden. Hierbei wurde unter reduktiven Bedingungen aus EindBF_2 (Eind: 1,1,3,3,5,5,7,7-Octaethyl-s-hydrindacen-4-yl) das dianionische Dihydrodiboran(4) $[\text{thf}\cdot\text{Li}]_2[B_2\text{H}_2\text{Eind}_2]$ (**19**) generiert, wobei die Wasserstoffatome in radikalischen Prozessen von den Eind-Gruppen auf **19** übergingen (Schema 6, II).^[84] Verbindung **19** zeigt einen zu **10** vergleichbaren B–B-Abstand und die Umsetzung mit 1,2-Dibrommethan führte zum Wasserstoff-verbrückten, *sp*-hybridisierten Diboran(4) $\text{EindB}(\mu\text{H})_2\text{BEind}$ (**20**). Dieses weist eine extrem kurze B–B-Bindung (1.4879(7) Å) auf, welche im Bereich von B≡B-Dreifachbindungen liegt (1.453–1.504 Å^[85–90]).^[84]

1.4 Neutrale Moleküle mit Bor–Bor-Mehrfachbindungen

Das einfachste, neutrale Diboren ist $\text{HB}=\text{BH}$, das dem Borisoster von Acetylen entspricht.^[91] Dieses Molekül konnte allerdings zunächst aufgrund seiner hohen elektrophilen Natur nicht isoliert, sondern nur in theoretischen Arbeiten untersucht werden.^[70,72,91-92] 1995 gelang es *Knight* und Mitarbeitern erstmals B_2H_2 in einer Neon- oder Argon-Matrix bei 4 K nachzuweisen und mittels ESR-Spektroskopie zu analysieren.^[93] Das Diboren besitzt eine lineare $D_{\infty h}$ Symmetrie mit einer berechneten Bindungslänge von 1.43–1.516 Å und weist damit eine um 10–12% kürzere Bor–Bor-Bindungslänge als das berechnete Diboran(4) B_2H_4 (1.64–1.684 Å) auf, was auf einen Doppelbindungscharakter in $\text{HB}=\text{BH}$ hindeutet.^[70,91-93] Das MO-Schema einer linearen E_2H_2 Spezies (E = B, C, N) ist in Abbildung 5 (Mitte) gezeigt.^[69] Entspricht E dem Kohlenstoff, handelt es sich um Acetylen mit einer $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung (10 Elektronen, isoelektronisch zu N_2), wobei die entarteten π_u -Orbitale vollständig gefüllt sind und zusammen mit dem $2\sigma_g$ -Orbital die Dreifachbindung bilden.^[69]

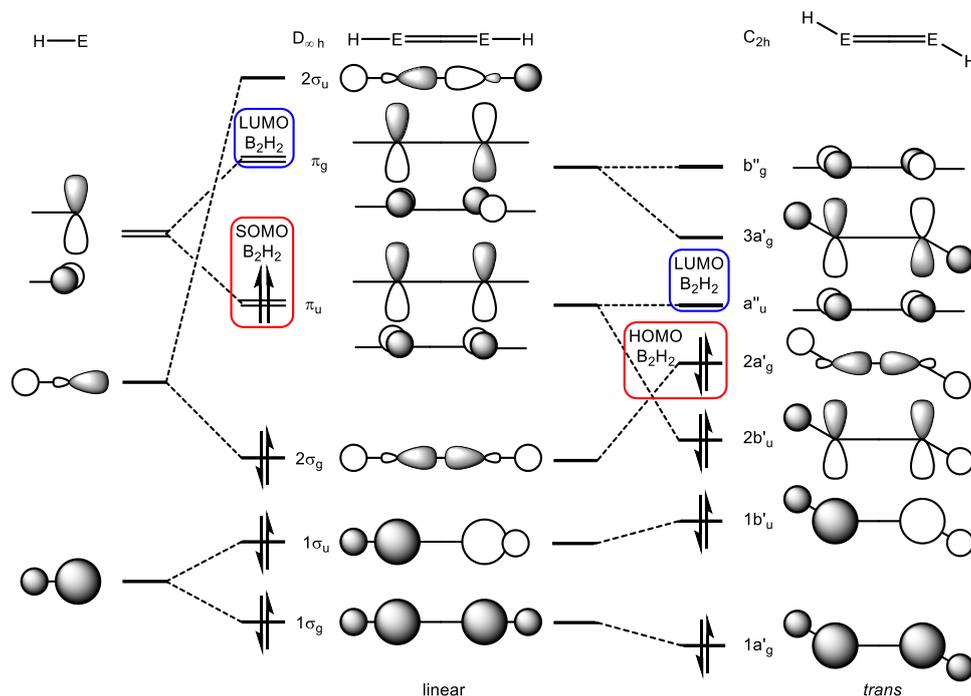


Abbildung 5: Korrelationsdiagramm der Molekülorbitale einer E_2H_2 -Spezies mit $D_{\infty h}$ - (Mitte) und mit C_{2h} -Symmetrie (rechts). Zur Vereinfachung ist nur die Bildung der MOs ausgehend von einem EH -Fragment dargestellt. Es sind nur die 8 (von 10) energieärmsten Orbitale abgebildet. Die Lage der Orbitale ist qualitativ zu betrachten.^[69,94]

Im Fall von B_2H_2 sind die MOs nur mit 8 Valenzelektronen (schwarze Pfeile in Abbildung 5, Mitte) gefüllt. Dadurch bilden die zwei entarteten, bindenden π -Orbitale (π_u , rot, links) SOMOs (single occupied molecular orbital) aus. Das LUMO ist auf den entsprechenden antibindenden

π_g -Orbitalen lokalisiert (**blau**). Die Entartung der π_u -Orbitale und der inhärente Elektronenmangel von Bor führen zu einem reaktiven Triplett Grundzustand ($^3\Sigma_g^-$), welcher vergleichbar mit dem von O_2 ist.^[70,95] Allerdings stehen den MOs von B_2H_2 keine 12 (O_2), sondern nur 8 Valenzelektronen zur Verfügung, was in einer Valenzelektronenkonfiguration von $2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^2$ resultiert.^[92] Besitzt E_2H_2 mehr als 10 Valenzelektronen ($E = N (12), O (14)$) ist eine Verzerrung der MOs mit einhergehender Symmetrierniedrigung und Reduzierung der Bindungsordnung energetisch bevorzugt.

Abbildung 5 (rechts) zeigt schematisch die Veränderung der Lage der MOs nach Symmetrierniedrigung zu einer *trans*- E_2H_2 -Spezies mit C_{2h} -Symmetrie.^[69,94] Aufgrund dieser Verzerrung kommt es im Fall von B_2H_2 zu einem wesentlich stabileren Singulett-Grundzustand, wobei die beiden gepaarten Elektronen das bindende $2a'_g$ -Orbital populieren (**rot**) und das LUMO dem a''_u -Orbital (**blau**) entspricht.

Die in Abbildung 5 gezeigte Verzerrung zu einer *trans*-Konformation könnte mit dem Einführen sterisch anspruchsvoller Liganden induziert werden, da aufgrund der Abstoßungen ein linearer Aufbau ungünstig wäre. Eine elektronische Absättigung der elektronendeffizienten Borzentren gelingt mit dem Einsatz von Lewis-basischen Liganden. Die Verwendung von *N*-heterocyclischen Carbenen (NHC) oder Phosphanen als Lewis-Basen bietet eine Möglichkeit die Diboreneinheit sowohl sterisch als auch elektronisch zu stabilisieren. Das Molekülorbitalschema einer $B_2H_2L_2$ -Spezies ist in Abbildung 6 abgebildet. Das Einführen von Lewis-Basen lässt derartige Verbindungen einen stabilen Oktettzustand erreichen (12 Valenzelektronen, isoelektronisch zu Ethen,^[96] **rot**) und die Linearkombinationen der Ligandenfeldorbitale führen zu Wechselwirkungen zwischen den a_g - und b_u -MOs des Liganden mit unterschiedlichen Orbitalen von *trans*- B_2H_2 und setzen diese dadurch energetisch herab.^[69,95,97]

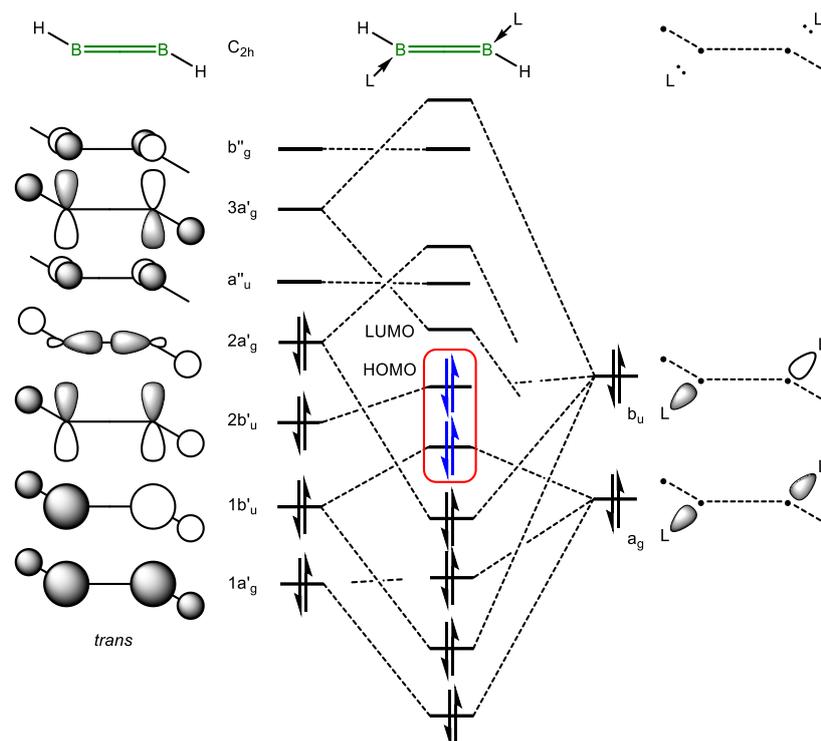
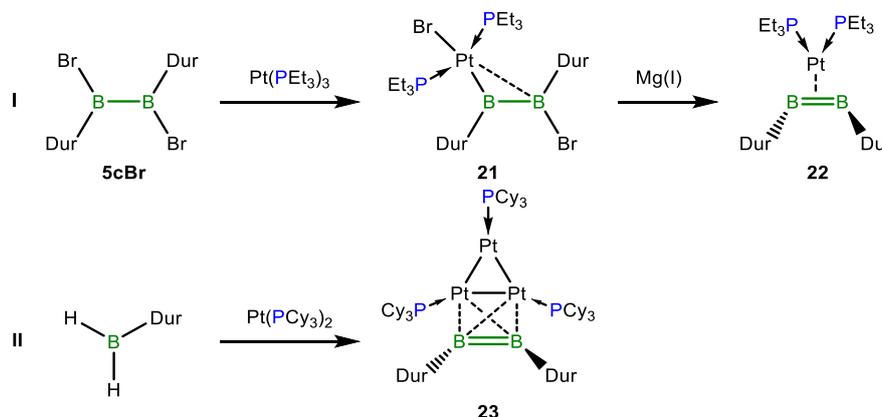


Abbildung 6: Molekülorbitalschema einer *trans*-B₂H₂L₂-Spezies aus der Linearkombination der MOs einer *trans*-B₂H₂-Spezies (links) und den beiden Ligandenfeldorbitalen der Lewis-Basen (LB; rechts). Zur Vereinfachung sind nur die beiden Orbitale a_g und b_u der Liganden dargestellt. Die Lage der Orbitale ist qualitativ zu betrachten.^[69,95,97]

1.4.1 Basenfreie Diborene

Das erste Beispiel einer basenfreien Bor–Bor-Mehrfachbindung wurde 2013 von *Braunschweig* und Mitarbeitern experimentell realisiert.^[35] Hierfür wurde B₂Br₂Dur₂ (**5cBr**) in einer oxidativen Addition mit Pt(PEt₃)₃ zum Addukt **21** umgesetzt, welches anschließend mit einer Magnesium(I)-Spezies zum Übergangsmetall- π -Diboren-Komplex **22** reduziert werden konnte (Schema 7, I). Der dunkelviolette Komplex **22** ist in Lösung bei Raumtemperatur nur wenig stabil, was die niedrigen Ausbeuten erklärt. Im Festkörper zeigt der Komplex **22** eine orthogonale η^2 -Koordination eines linearen Diborenylliganden an einen Übergangsmetallkomplex (B=B-Bindungslänge: 1.510(14) Å). Die vorliegende Bindungssituation lässt sich mit der Wechselwirkung eines Olefins mit einem Übergangsmetall vergleichen, wie es vom *Dewar-Chatt-Duncanson* (DCD) Modell beschrieben wird.^[98] Allerdings findet in diesem System keine π -Rückbindung zwischen dem elektronenreichen Platinkomplex und einem antibindenden π^* -Orbital von B₂Dur₂ statt, sondern die Wechselwirkung besteht zwischen einem besetzten d-Orbital des Übergangsmetalls und einem unbesetzten, bindenden π_1 -Orbital des Diborenylfragments.^[35] Dadurch wird eine Bindungsstärkung der zentralen B₂-Einheit beobachtet. Später wurde von einem weiteren Diborenyl-Übergangsmetallkomplex **23**

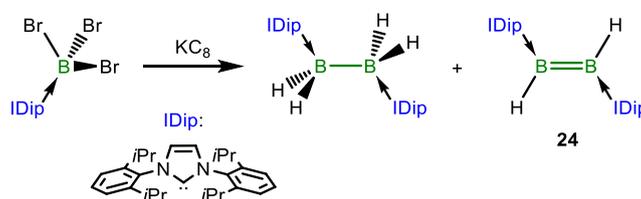
berichtet, welcher nur im Festkörper und über eine Elementaranalyse charakterisiert werden konnte (Schema 7, II).^[99]



Schema 7: Darstellung des basenfreien Diborenylfragments B_2Dur_2 als Übergangsmetall- π -Diboren-Komplex **22** (oben I) und **23** (unten II).

1.4.2 Carben-stabilisierte Bor–Bor-Mehrfachbindungen

Der theoretischen Betrachtung aus Abbildung 6 folgend, gelang es der Arbeitsgruppe um *Robinson* 2007 das erste Lewis-Basen-stabilisierte, neutrale Diboren zu isolieren. In einem radikalischen Prozess führte die reduktive Kupplung von NHC-stabilisierten Tribromboranen zur Bildung des zweifach Basen-stabilisierten 1,2-Dihalogendiborens **24** ($\text{B}_2\text{H}_2(\text{IDip})_2$; IDip: 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden) und dem korrespondierenden zweifach Basen-stabilisierten Diboran(4) $\text{B}_2\text{H}_4(\text{IDip})_2$ (Schema 8). Das Diboren **24** zeigt eine typische ^{11}B -NMR-Resonanz bei $\delta = 25.3$ ppm und eine charakteristische $\text{B}=\text{B}$ -Bindungslänge von 1.561(18) Å. Die kurze $\text{B}-\text{B}$ -Bindungslänge resultiert aus einer starken $\text{B}-\text{B}-\pi$ -Wechselwirkung und einer fehlenden elektrostatischen Abstoßung der Liganden. Die planare Anordnung beider dreifach koordinierten Borzentren zeigt deutlich das isolobale Verhältnis zwischen einem Basen-stabilisierten Diboren und dem Ethenmolekül.^[96]



Schema 8: Reduktive Kupplung von $\text{BBr}_3(\text{IDip})$ zum Diboran(6) und zum ersten neutralen, Basen-stabilisierten Diboren $\text{B}_2\text{H}_2(\text{IDip})_2$ (**24**).

Die verwendete Stoffklasse der NHCs ist heute in vielen Fachbereichen der Chemie unabdingbar und besticht mit ihren hervorragenden Eigenschaften als gute σ -Donoren und π -Akzeptoren. Dank der einfachen Synthese ist mittlerweile eine große Bandbreite an unterschiedlichen

NHCs bekannt.^[100-102] Bereits 1968 wurde von *Öfele* erste NHC-Übergangsmetallkomplexe beschrieben (Abbildung 7, links).^[103] Der große Durchbruch in der NHC-Chemie gelang *Arduengo III* und Mitarbeitern mit der Isolierung des ersten freien Carbens, welches mithilfe räumlich anspruchsvoller Adamantylreste stabilisiert wurde (Abbildung 7, Mitte).^[104] Ein prominentes Beispiel für die Einsatzmöglichkeiten von NHCs ist der NHC-Rutheniumkomplex von *Grubbs* (*Grubbs-II* Katalysator), bei dem ein Phosphanligand (*Grubbs-I*) gegen ein NHC ausgetauscht wurde, was zu einem luft- und feuchtigkeitsstabilen Metallkomplex mit einer erhöhten Aktivität in der Olefinmetathese führte (Abbildung 7, rechts).^[105]

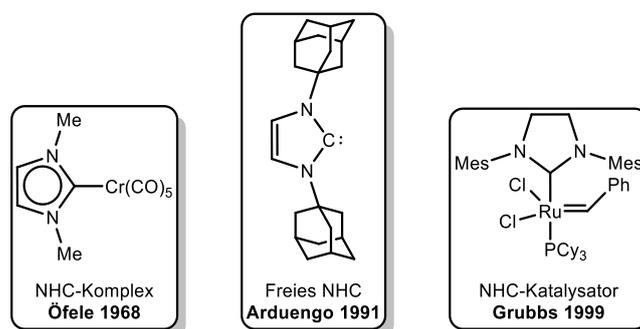


Abbildung 7: Meilensteine in der NHC-Chemie: Übergangsmetall-Carben-Komplex nach *Öfele* (links), erstes freies, isolierbares NHC nach *Arduengo III* (Mitte) und der *Grubbs-II* Katalysator für die Olefinmetathese (rechts).

Der elektronische Grundzustand der NHCs entspricht einem Singulett-Carben mit zwei gepaarten Elektronen im σ -Orbital des Carbenkohlenstoffatoms (*Fischer-Carben*). Die elektronegativen Stickstoffatome setzen mit ihrem $-I$ -Effekt ebendieses Orbital energetisch herab. Gleichzeitig wird das Carbenkohlenstoffatom über die π -Wechselwirkung mit den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome stabilisiert ($+M$ -Effekt) und erfüllt somit formal die Oktettregel. Diese beiden Effekte sind der Grund für die hohe kinetische Stabilität von NHCs (Abbildung 8, I). Diese π -Wechselwirkung beeinflusst stark die HOMO-LUMO-Aufspaltung des Carbens und zusammen mit dem Aufbau des Carbens, d. h. die Art des Rückgrats und der Stickstoff-gebundenen Substituenten, wird die Reaktivität des NHCs gesteuert.

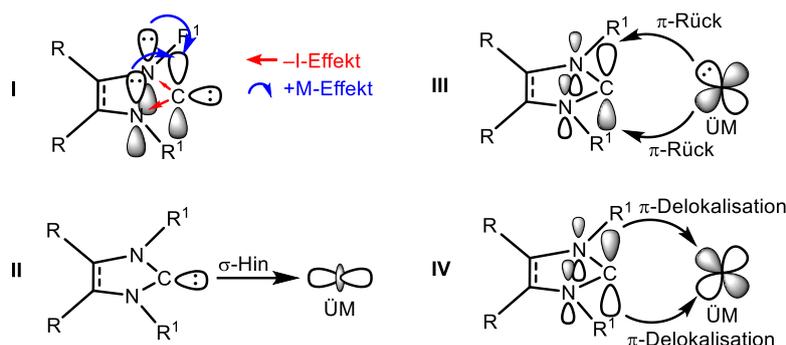
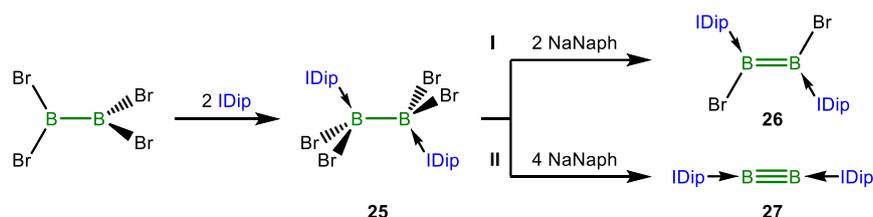


Abbildung 8: Wechselwirkungen innerhalb des NHCs und zu einem Übergangsmetall (ÜM). I: Mesomere (+M) und Induktive (-I)-Effekte innerhalb des NHCs. II: σ -Hinbindung vom NHC zum ÜM. III: π -Rückbindung vom ÜM zum Carben. IV: Schwache π -Delokalisierung von Elektronendichte zwischen NHC und ÜM.

Das freie Elektronenpaar am Carbenkohlenstoffatom kann in einer Wechselwirkung mit einem Elektronenakzeptoratom (Übergangsmetall (ÜM) oder Hauptgruppenelement) eine σ -Bindung ausbilden, die im DCD-Modell als σ -Hinbindung beschrieben wird (Abbildung 8, II). Neben der σ -Hinbindung kann das NHC auch Elektronendichte vom Bindungspartner in das vakante p_z -Orbital des Carbenkohlenstoffatoms aufnehmen, wobei eine π -Rückbindung gebildet wird (Abbildung 8, III). Diese synergistische Donor-/Akzeptor-Wechselwirkung kann mit denen des DCD-Modells verglichen werden.^[98] Zusätzlich zur σ -Hin- und π -Rückbindung besteht noch eine sehr schwache Wechselwirkung zwischen NHC und Zentralatom. In der so genannten π -Delokalisierung wird Elektronendichte aus dem π -System des NHCs mit einem freien d_{π} -Orbital des Zentralatoms geteilt (Abbildung 8, IV).^[106-107]

Basierend auf den Vorarbeiten von *Robinson* konnte bis heute eine stetig anwachsende Anzahl verschiedener Bis(carben)-stabilisierter Diborene und sogar Diborine mit einer $B\equiv B$ -Dreifachbindung realisiert werden. Vor allem die Gruppe um *Braunschweig* ist an dieser Entwicklung maßgeblich beteiligt. Im Jahr 2012 konnte ausgehend von einem Bis(IDip)-stabilisierten Tetra-bromdiboran(4)-Addukt ($B_2Br_4(IDip)_2$, **25**) neben dem Diboren $B_2Br_2(IDip)_2$ (**26**) auch das erste bei Normalbedingungen stabile Diborin $B_2(IDip)_2$ (**27**) isoliert und charakterisiert werden (Schema 9).^[108]

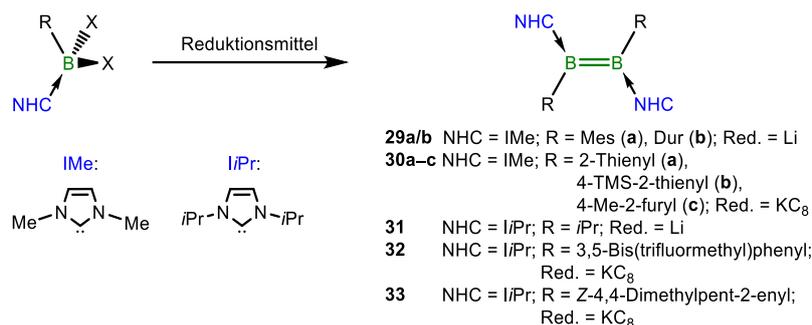


Schema 9: Reduktive Darstellung des ersten Bis(NHC)-stabilisierten 1,2-Dibromdiborens **26** (I) und des Diborins **27** (II).

Ausschlaggebend für den Erfolg der Synthese und die guten Ausbeuten war die Reduktion und Bromidabstraktion ausgehend von einer bereits bestehenden B–B-Einfachbindung im

Bisaddukt **25**. Das ^{11}B -NMR-Signal von **26** liegt im erwarteten Bereich für ein Diboren ($\delta = 20.0$ ppm), wohingegen das Diborin **27** bei tieferem Feld ($\delta = 39.0$ ppm) beobachtet wird. Auch die ermittelten Festkörperstrukturen beider Moleküle geben Hinweise auf das Vorhandensein von homodinuklearen B–B-Mehrfachbindungen, wobei die B–B-Bindungslänge von **27** deutlich kürzer als die von Diborenen und dianionischen Diboranen(4) ausfällt (B≡B-Dreifachbindung: 1.449(3) Å).^[108] Mittlerweile sind weitere Beispiele für NHC-stabilisierte Diborene mit IDep^[109] und vor allem mit den ungesättigten NHCs SIDip,^[110] SIDep (**28a**)^[111] sowie mit dem unsymmetrisch substituierten SIMesDipp (**28b**)^[112] in der Literatur beschrieben.

Der Gruppe um *Braunschweig* gelang es, die Diborensynthese weiter zu optimieren. Die reduktive Kupplung von Basen-stabilisierten Organyldihalogenboranen steigerte die Ausbeute erheblich und eröffnete einen Syntheseweg zu einer ganzen Reihe neuer Diborene (Schema **10**). Bei Verwendung der Aromaten Mesityl oder Duryl als abschirmende Reste sind die entsprechenden 1,2-Bis(IMe)-1,2-diaryldiborene **29a/b** als rote Feststoffe isolierbar.^[113]



Schema **10**: Darstellung der 1,2-Bis(NHC)-1,2-diorganyldiborene **29a–33**.

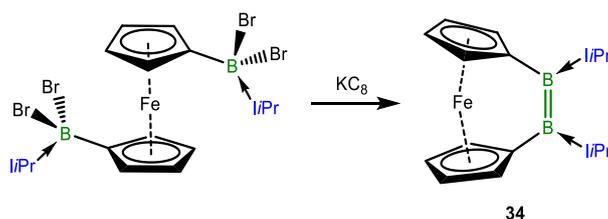
Neben den reinen Kohlenstoffaromaten konnten auch Diborene mit Heteroaromaten wie Furan- oder Thiophenderivaten realisiert werden. Die entsprechenden Dichlorheteroarylborane konnten mit Kaliumgraphit reduktiv zu den Diborenen **30a–c** gekuppelt und als violette bzw. rote Feststoffe in hohen Ausbeuten isoliert und charakterisiert werden. Bemerkenswert bei der Festkörperstruktur von **30c** ist die Coplanarität der B=B-Einheit mit den Furylringen, was eine bisher nicht beobachtete π -Konjugation ermöglicht.^[114] In weiterführenden Studien wurde die Synthese weiterer Thiophen-substituierter Diborene mit unterschiedlichen NHCs vorgestellt.^[115] Außerdem konnten mit weiterer Funktionalisierung der Aromaten mit Push/Pull-Systemen interessante optoelektronische Eigenschaften erzielt werden.^[116]

Über dieselbe Route gelang es auch, das alkylsubstituierte Diboren $B_2(iPr)_2(iPr)_2$ (**31**) zu synthetisieren (Schema **10**). Theoretische Untersuchungen sagen für **31** eine hohe energetische Lage des HOMO von -2.60 eV voraus (vgl. **29b**: -3.15 eV; Methode: B3LYP/6-311G*), was auf die elektronreichen Alkylgruppen und das eingesetzte NHC (*iPr*) zurückzuführen ist.^[117]

Der Gruppe um *Braunschweig* war es weiterhin möglich, ein Diborensystem mit rein *meta*-substituierten Arylgruppen darzustellen (Schema **10**).^[19] Hierbei konnte das *iPr*-stabilisierte 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyldibromboran mit einem Überschuss Kaliumgraphit zum tiefvioletten $B_2Ar^F_2(iPr)_2$ (**32**) (Ar^F : 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl) zu kuppeln. Die Reaktionsführung in verdünnter Lösung ermöglichte, eine Boriran-Boran Zwischenstufe zu isolieren und charakterisieren. Dieses Intermediat stellt nicht nur einen Ausgangspunkt zur weiteren Reduktion zum Diboren dar, sondern liefert auch einen Hinweis auf einen weiteren Reaktionspfad für die reduktive Kupplung von Boranen zu Bor–Bor-Mehrfachbindungen. Die fehlenden Substituenten in *ortho*-Position der Arylgruppen ermöglichen eine coplanare Anordnung mit der zentralen B=B-Achse, was bisher nur bei Heteroaryl-substituierten Diborenen beobachtet wurde.^[19]

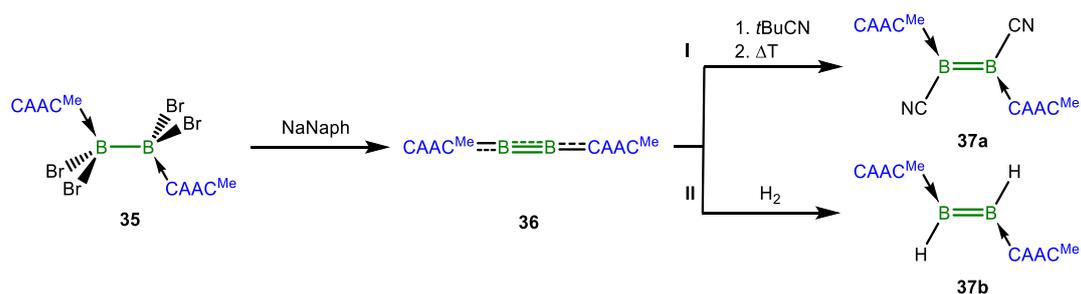
Abschließend ermöglichte die reduktive Kupplung von NHC-stabilisierten Dibromvinylboran den Zugang zum Boranalogon des 1,3,5-Hexatriens **33** (Schema **10**). Hierbei erwies sich nur eine endständige *tert*-Butylgruppe im Vinylrückgrat als zielführend. Sind die Monoborane mit einer Methyl- oder Phenylgruppe substituiert, führt die Reduktion zu einer C–C-Kupplung der Vinyleinheiten und zur Bildung eines Diborinins.^[118]

Außerdem konnte das *cis*-konfigurierte, gespannte Dibora[2]ferrocenophan **34** dargestellt werden, das einem NHC-substituierten, Ferrocen-verbrückten Diboren entspricht (Schema **11**). Die beiden Cp-Ringe zeigen wegen der bestehenden B=B-Doppelbindung ($1.602(2)$ Å) in einem steileren Kippwinkel ($\alpha = 16.1^\circ$) zueinander als in vergleichbaren Dibora[2]ferrocenophanen (B_2Me_2 : $\alpha = 10.5^\circ$;^[119] $B_2(NMe_2)_2$: $\alpha = 12.8^\circ$).^[120]^[121]



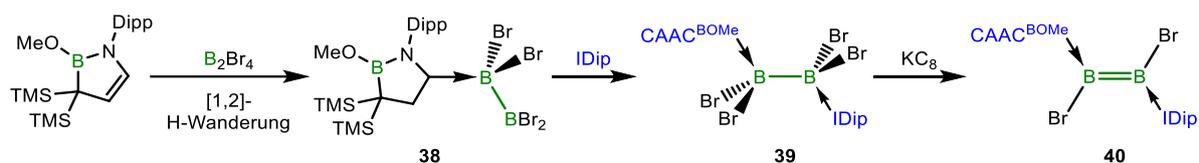
Schema **11**: Darstellung des *cis*-konfigurierten, gespannten Dibora[2]ferrocenophans **34**.

Ein bemerkenswertes Bor–Bor-Mehrfachbindungssystem stellt das Diboracumulen **36** dar, welches ähnlich zu **26/27** in einer reduktiven Bromidabstraktion des Bis(CAAC^{Me})-stabilisierten Tetrabromdiboran(4)-Addukts (**35**) dargestellt werden konnte (Schema **12**).^[122] Die höhere σ -Donor- und die stärkere π -Akzeptorfähigkeit der cyclischen (Alkyl)(amino)carbene (CAACs)^[123] verursacht im Vergleich zu den NHCs eine Delokalisierung der Elektronendichte über die zentrale CBBC-Einheit. Dies führt zu einer Tieffeldverschiebung des ¹¹B-NMR-Signals ($\delta = 80.0$ ppm) und einer kurzen B–B-Bindungslänge (1.489(2) Å) im Festkörper. Das Zusammenspiel der B–B-Bindung mit den kurzen B–C-Abständen (1.459(2) Å) führt zu einer cumulenartigen Bindungssituation.^[122] Diese Besonderheit eröffnet dem Diboracumulen **36** ein breites Reaktionsspektrum gegenüber verschiedensten Substraten, was von *Dr. Julian Böhnke* in seiner *Dissertation* ausgiebig beschrieben wurde.^[124] Dabei konnten in einer Umsetzung von **36** mit *tert*-Butylisocyanid und anschließender Thermolyse^[125] oder in einer Reaktion mit elementarem Wasserstoff^[111] die CAAC^{Me}-stabilisierten Diborene **37a/b** erhalten werden (Schema **12**).



Schema **12**: Darstellung des Diboracumulens **36** und anschließende Umsetzung mit *tert*-Butylisocyanid (I) oder elementarem Wasserstoff (II) zu den CAAC^{Me}-stabilisierten Diborenen **37a** und **37b**.

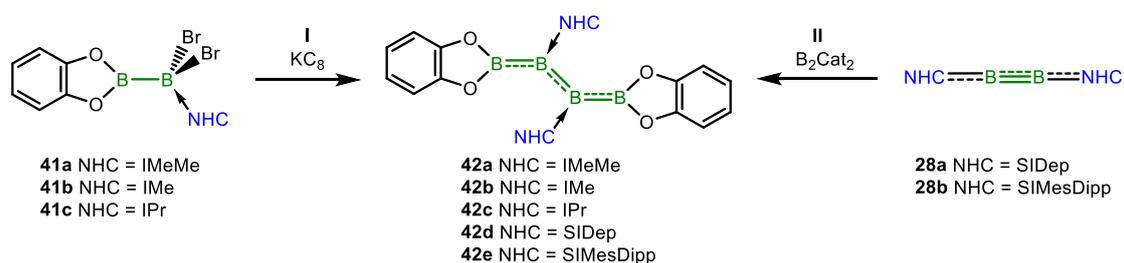
Das erste asymmetrische, NHC/CAAC-stabilisierte Diboren B₂Br₂(CAAC^{BOMe})(IDip) (**40**) wurde 2017 von der Gruppe um *Kinjo* isoliert und charakterisiert.^[126] Als Lewis-Base fungiert ein 1,2-Azaborolderivat (CAAC^{BOMe}), welches bei der Umsetzung mit B₂Br₄ zunächst eine boraninduzierte, intramolekulare [1,2]-H-Wanderung durchläuft und das Addukt **38** bildet (Schema **13**). Das Molekül **38** konnte mit IDip zum Bis(carben)-stabilisierten Tetrabromdiboran(4)-Addukt **39** umgesetzt werden und unter reduktiven Bedingungen entstand das neutrale Diboren **40**. Aufgrund der Asymmetrie von **40** besteht eine polarisierte B=B-Doppelbindung, was sich in den spektroskopischen Daten und der Molekülstruktur im Festkörper wiederfindet.^[126]



Schema 13: Darstellung des ersten asymmetrisch-substituierten, neutralen Bis(carben)-stabilisierten Diborens **40**.

Neben den zweikernigen, neutralen Diborenen gelang der Gruppe um *Braunschweig* auch die Darstellung von π -konjugierten Diborenen, die sich mit einer B_4 -Kette als zentrale Einheit auszeichnen (Schema 14).^[112,127] Diese Diboryl-Diborene **42a–c** wurden über die reduktive Kupplung der NHC-stabilisierten sp^2 - sp^3 -Dibromdiborane(5) **41a–c** realisiert (Schema 14, links I).

Einen weiteren Zugang zu derartigen Diborenen **42d/e** bietet die Umsetzung der NHC-stabilisierten Diborine **28a/b** mit B_2Cat_2 oder B_2SCat_2 (Bis(dithiocatechol)boran(4)) (Schema 14, rechts II). Die gesamte B_4 -Einheit bildet ein delokalisiertes 2π -Elektronensystem, was zu verkürzten Bindungslängen zwischen den Boratomen in den Molekülstrukturen führt. Die zentralen B=B-Doppelbindungen von **42d/e** sind dabei im Vergleich zu denen von **42a–c** leicht aufgeweitet, was auf eine ausgeprägtere π -Konjugation zu den äußeren Boratomen hindeutet.



Schema 14: Reduktive Darstellung der Diboryl-Diborene **42a–c** aus den NHC-stabilisierten sp^2 - sp^3 -Dibromdiboranen(5) **41a–d** (links I) und Umsetzung der Diborine **28a/b** mit B_2Cat_2 zu den Diboryl-Diborenen **42d/e** (rechts II).

1.4.3 Phosphan-stabilisierte Bor–Bor-Mehrfachbindungen

Phosphane (PR_3) stellen eine lange bekannte Ligandklasse dar und existieren als ein- oder mehrzählige Liganden. Der Variation der organischen Reste am Phosphor sind kaum Grenzen gesetzt und ermöglichen den Zugang zu einem breiten Spektrum an verschiedenen Phosphanbasen.^[128] Sie besitzen vor allem in der Übergangsmetall-vermittelten Katalyse eine Schlüsselrolle, wie z. B. bei der *Suzuki-Miyaura*-Reaktion^[26] oder in der Olefinmethatase im *Grubbs*-I Katalysator^[129-130].

Neben den NHCs eignen sich auch Phosphane, um Basen-stabilisierte Diborene zu generieren. Dabei resultiert die Bindungsbildung zwischen Phosphan und Zentralatom auf ähnlichen Wechselwirkungen wie bei NHCs (vgl. Abbildung 8). In Abbildung 9 sind die beiden wichtigsten

Interaktionen zwischen dem Phosphanliganden und einem Übergangsmetallatom dargestellt. Über das freie Elektronenpaar des Phosphoratoms bilden Phosphane eine σ -Hinbindung aus (I). Gleichzeitig kann der Ligand Elektronendichte aus den d -Orbitalen des Metalls in das σ^* -Orbital aufnehmen, welches zwischen dem Phosphoratom und den Resten (R) des Phosphans lokalisiert ist, was zu einer π -Rückbindung führt (Abbildung 9, II).

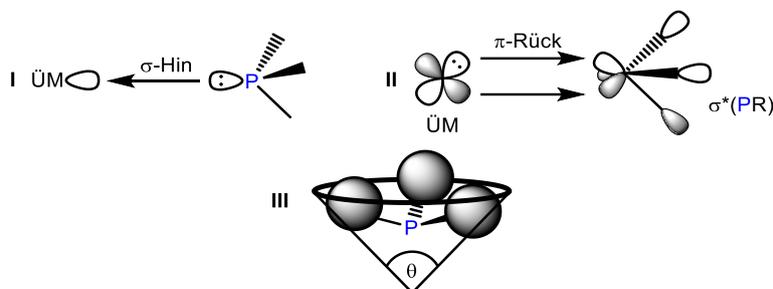


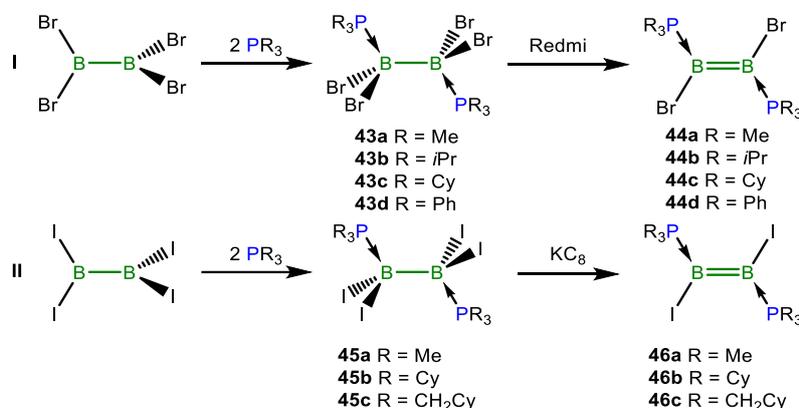
Abbildung 9: Wichtigste Wechselwirkungen zwischen Phosphan und Metallatom: σ -Hinbindung (I) und π -Rückbindung (II). Schematische Darstellung des räumlichen Anspruchs eines Phosphans über den Tolman'schen Kegelwinkel θ (III).

Die Elektronegativität (EN) der Phosphor-gebundenen Reste übt einen ganz entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität des Phosphans aus und bestimmt die energetische Lage dessen Orbitale. Je elektronegativer R ist, desto niedriger liegt das σ^* -Orbital und die π -Akzeptorfähigkeit des Phosphans nimmt zu. Allerdings sind auch weitere induktive Effekte der Reste entscheidend, da diese die σ -Donorfähigkeit des Phosphans beeinflussen. Diese elektronischen Eigenschaften werden unter dem Begriff „*Tolman Electronic Parameter*“ (TEP) zusammengefasst. Eine weitere wichtige Größe zur Beschreibung von Phosphanen ist der „*Tolman'sche Kegelwinkel*“ (θ), welcher den Raumbedarf des gesamten Liganden beschreibt und wesentlich das Reaktionsvermögen des Phosphans beeinflusst (Abbildung 9, III). Aufgrund schwächerer π -Wechselwirkung sind Phosphane labiler an das Zentralatom gebunden als z. B. NHCs und können aus dem Molekül freigesetzt werden. Das Reaktivitätsvermögen eines Phosphans kann mithilfe tabellarischer und grafischer Darstellungen abgeschätzt werden.^[106,131-132]

Der Versuch, die Synthesestrategie NHC-stabilisierter Dibromdiborene auf Phosphane zu übertragen, gelingt nur bedingt. Zwar können die Bisaddukte **43a–d** nach Umsetzung von B_2Br_4 mit zwei Äquivalenten eines Triorganylphosphans erhalten werden, die reduktive Bromidabstraktion zu den entsprechenden Phosphan-stabilisierten Dibromdiborenen **44a–d** war jedoch mäßig erfolgreich (Schema 15, I).^[97,133-134] Die Reduktion mit einem Titankomplex lieferte zwar das semistabile Diboren **44b**, aber dessen geringe Stabilität ist auf die mangelhafte sterische Abschirmung der reaktiven B=B-Einheit durch die Phosphane und die schwächeren

elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Phosphanen und den Borzentren zurückzuführen. Deshalb konnten nur wenige gelbe Kristalle des Diborens **44b** erhalten werden (^{11}B -NMR: $\delta = 18.0$ ppm), welche zumindest einen Strukturbeweis im Festkörper ermöglichten.^[97] Eine gerichtete Reduktion der Bisaddukte **43a/c/d** und einiger weiterer Phosphanaddukte mit unterschiedlichen Reduktionsmitteln (Redmi) zu den hypothetischen Diborenen **44a/c/d** gelang nicht.^[97,133]

Erfolgreicher verläuft die Dihalogendiborensynthese bei Verwendung von B_2I_4 als Ausgangsverbindung (Schema **15**, II).^[134] In analoger Weise zu **43a–d** konnten die Bisphosphan-stabilisierten Tetraioddiborane(4) **45a–c** isoliert und anschließend mit Kaliumgraphit zu den Bisphosphan-stabilisierten Diioddiborenen **46a–b** reduziert werden. Die gelben Diborene zeigen im ^{11}B -NMR-Spektrum untypische chemische Verschiebungen für Diborene bei $\delta = 5–6$ ppm. Die starke Verschiebung zu höherem Feld resultiert zu einem kleinen Teil aus einer hohen Elektronendichte an den Borzentren, welche von der geringen EN der gebundenen Reste (Phosphor und Iod), gepaart mit der guten σ -Donor- und schlechten π -Akzeptorfähigkeit des Phosphanliganden bedingt ist.^[134] Den größten Einfluss auf die NMR-spektroskopische Resonanz übt der relativistische Effekt des Iodatoms aus.^[135–137]

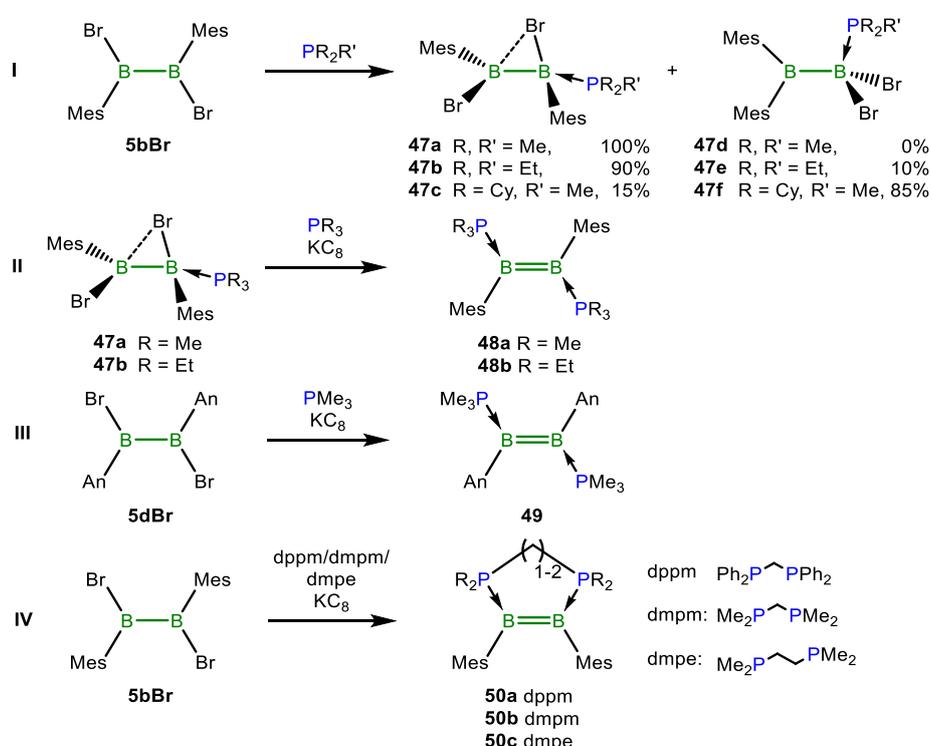


Schema **15**: Darstellung von Bisphosphan-stabilisierten Tetrahalogenodiboranen(4) **43a–d** (Brom; oben I) bzw. **45a–c** (Iod; unten II) und deren Reduktion zu den entsprechenden Dihalogendiborenen **44a–d** bzw. **46a–c**.

In der Arbeitsgruppe um *Braunschweig* wurde die Adduktbildung zwischen Phosphanen und 1,2-Dihalogen-1,2-dimesityldiboranen(4) (**5bCl–I**) näher untersucht.^[138–139] Bei der Umsetzung von $\text{B}_2\text{Br}_2\text{Mes}_2$ (**5bBr**) bilden sich in Abhängigkeit des sterischen Anspruchs des Triorganylphosphans zwei Konstitutionsisomere: Die Brom-verbrückten Monoaddukte **47a–c** oder über Umlagerungsreaktionen („anorganische Wagner-Meerwein-Umlagerung“) die Phosphanaddukte **47d–f** (Schema **16**; I). Mit steigendem räumlichem Anspruch der Lewis-Base

verschiebt sich die prozentuale Produktzusammensetzung immer deutlicher auf Seite der Umlagerungsprodukte **47d–f** (PMe_3 0% < PEt_3 10% < PCy_2Me 85%).^[138-139]

Die Reduktion zu Phosphan-stabilisierten *trans*-Diborenen **48a/b** gelang über die Umsetzung der Brom-verbrückten Addukte **47a/b** mit einem Überschuss an Kaliumgraphit in Gegenwart eines weiteren Äquivalents Phosphan (Schema **16, II**).^[140-141] Es war hingegen nicht möglich, diese Reaktion auf die Umlagerungsprodukte **47d–f** zu übertragen. Theoretische Untersuchungen sagen für beide Diborene eine ähnliche energetische Lage der Grenzorbitale voraus. Dabei ist das HOMO vergleichsweise energiearm (ca. -3.08 eV) und der HOMO-LUMO-Abstand liegt bei $\Delta = 2.26$ eV (Methode: OLYP/TZ2P). Die HOMOs von vergleichbaren NHC-stabilisierten Diaryldiborenen liegen bei leicht höheren Werten um -2.65 eV.^[140,142]



Schema **16**: Umsetzung von **5bBr** mit Trialkylphosphanen zu den Brom-verbrückten Phosphanaddukten **47a–c** bzw. den Umlagerungsprodukten **47d–f** (I). Reduktion von **47a/b** zu den Phosphan-stabilisierten Diborenen **48a/b** (II) und Eintopfsynthesen zur Darstellung des Anthryl-substituierten Diborens **49** und der ersten *cis*-konfigurierten Diborene **50a–d**.

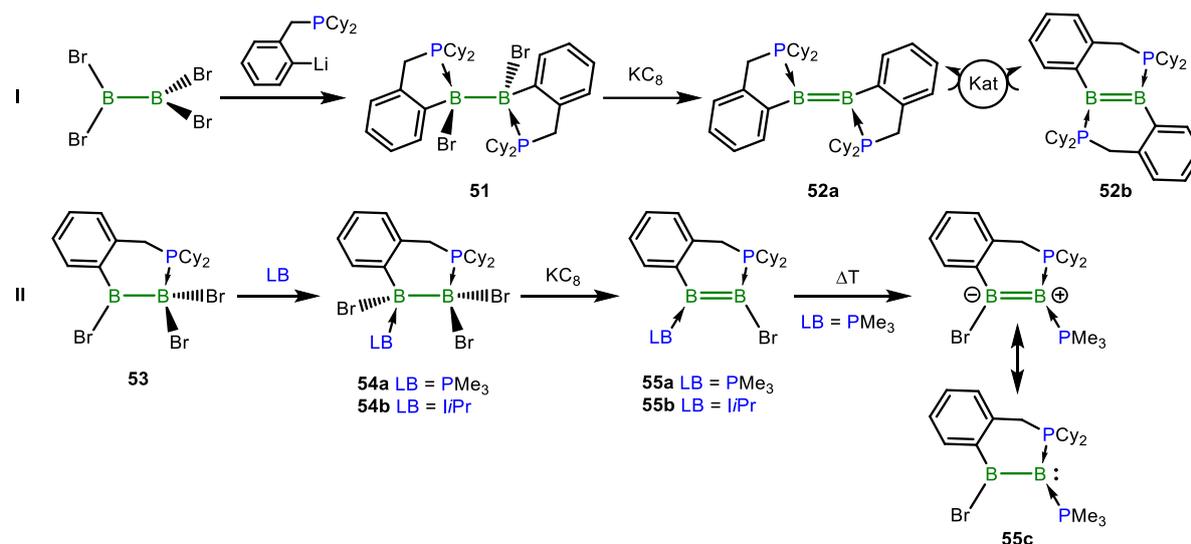
Die Darstellung eines weiteren *trans*-ständigen Diborens $\text{B}_2\text{An}_2(\text{PMe}_3)_2$ (**49**) gelang in einer Eintopfsynthese ausgehend von $\text{B}_2\text{Br}_2\text{An}_2$ (**5dBr**) in einer Reduktion mit Kaliumgraphit und Anwesenheit eines Überschusses PMe_3 (Schema **16, III**).^[32] Das resultierende dunkelgrüne Diborenen **49** besitzt einen besonders kleinen HOMO-LUMO-Abstand ($\Delta = 1.07$ eV),^[140,142] was auf die Interaktion der Anthrylorbitale mit den Orbitalen der B=B-Doppelbindung schließen lässt.^[32]

Weiterhin konnten ebenfalls in einer Eintopfsynthese ausgehend von **5bBr** mit zweizähligen Phosphanen und Kaliumgraphit die ersten *cis*-konfigurierten, Phosphan-verbrückten Diborene **50a–c** erhalten werden (Schema **16, IV**).^[141,143] Alle Phosphan-stabilisierten Diborene zeigen ¹¹B-NMR-Verschiebungen im Bereich neutraler B=B-Doppelbindungen ($\delta = 16.3\text{--}29.3$ ppm). Die ³¹P-NMR-Signale der Verbindungen sind, je nach eingesetztem Liganden, in einem Bereich von $\delta = 2.4$ bis -24.4 ppm detektierbar. Im Festkörper zeigen die Diborene **48a–50c** B–B-Abstände von 1.524(6)–1.593(2) Å, wobei B₂An₂(PMe₃)₂ (**49**) eine auffällig kurze Bindungslänge besitzt.^[32] Die spektroskopischen und kristallografischen Daten der Phosphan-stabilisierten Diborene **48a–50c** sind in Tabelle **1** zusammengefasst.

Tabelle 1: Zusammenstellung NMR-spektroskopischer Daten, des B=B-Bindungsabstands, der Farbe und der isolierten Ausbeute der Phosphan-stabilisierten Diborene **48a–50c**.

Verbindung	¹¹ B-NMR-Verschiebung [ppm]	³¹ P-NMR-Verschiebung [ppm]	B–B-Bindungslänge [Å]	Farbe	Ausbeute [%]
B ₂ Mes ₂ (PMe ₃) ₂ (48a)	16.7	–24.4	1.573(6)	gelb	54
B ₂ Mes ₂ (PEt ₃) ₂ (48b)	16.3	–2.4	1.579(3)	gelb	72
B ₂ An ₂ (PMe ₃) ₂ (49)	22.0	–21.3	1.524(6)	grün	53
B ₂ Mes ₂ (dppm) (50a)	29.3	2.4	1.593(2)	rot	40
B ₂ Mes ₂ (dmpm) (50b)	24.4	–8.1	1.550(2)	farblos	23
B ₂ Mes ₂ (dmpe) (50c)	18.6	–21.4	1.593(2)	gelb	54

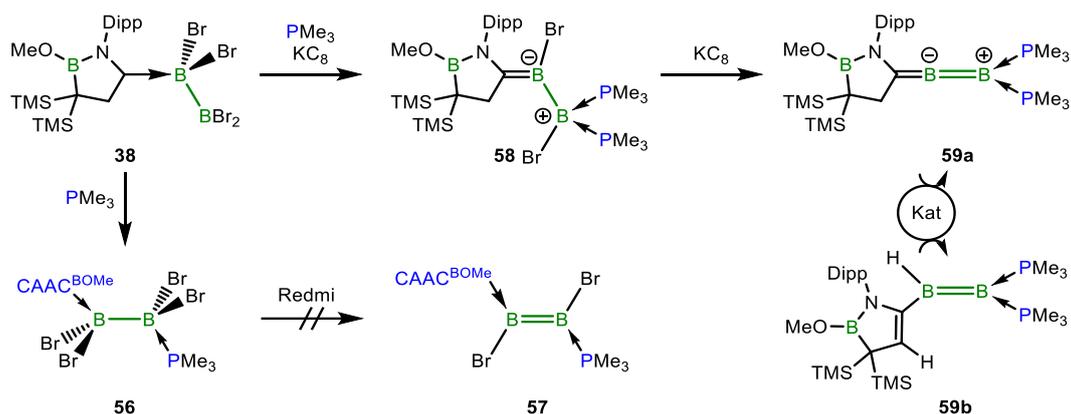
Schema **17** zeigt die Syntheseroute der beiden Phosphan-stabilisierten Diborensysteme **52a/b** und **54a/b**. Ausgehend von B₂Br₄ wurde mittels einer doppelten Salzeliminierungsreaktion das Diboran(6) **51** erhalten, welches als *meso*-Diastereomer vorliegt.^[144] Die anschließende Reduktion lieferte das rote Diboren **52a** (Schema **17, I**) und die Röntgenstrukturanalyse bestätigt die geminale Konstitution der Benzylphosphate an die Borzentren. Es wurde auch das *cis*-Isomer **52b** isoliert. In Diboren **52b** binden die Benzylphosphate über eine Seite an beide Boratome und bilden über der B=B-Einheit stabile Sechsringe (Schema **17, I**). Es ist weiterhin möglich, dass **52a/b** in einem Metallhalogenid-vermittelten, katalytischen Zyklus ineinander überführt werden können.^[144]



Schema 17: Darstellung des geminal-substituierten Diborens **52a** und dessen katalytische Isomerisierung zum *cis*-Diboren **52b** (I) sowie die Synthese der asymmetrischen, cyclischen Phosphan-stabilisierten Diborene **55a/b**. Für **55b** ist eine thermisch induzierte Isomerisierung zum zweifach Basen-stabilisierten, Boryl-substituierten Borylen **55c** möglich.

Ein zu **52a/b** verwandtes Diboren konnte ausgehend vom Diboran(5) **53** synthetisiert werden. In einer Reaktion mit kleinen Lewis-Basen (z. B. PMe_3 oder $i\text{Pr}$) konnte **53** doppelt stabilisiert werden, was zur Bildung der Diborane(6) **54a/b** führte. Diese wurden mit KC_8 zu den entsprechenden unsymmetrischen, cyclischen Diborenen **55a/b** reduziert (Schema 17, II).^[145] Verbindung **55b** stellt das erste nicht-allenische Diboren dar, welches von zwei unterschiedlichen Arten von Lewis-Basen (NHC und Phosphan) stabilisiert wird. Vergleichbar zum Diboren $\text{B}_2\text{Br}_2(\text{CAAC}^{\text{BOMe}})(\text{IDip})$ (**40**)^[126] liegt erneut eine stark polarisierte $\text{B}=\text{B}$ -Bindung vor. Die thermische Belastung des Diborens **55a** führte in einer intramolekularen Umlagerung zum Diboren **55c**, welches als zweifach Basen-stabilisiertes, Boryl-substituiertes Borylen verstanden werden kann (mesomere Grenzstruktur Schema 17, II).^[145]

Der Gruppe um *Kinjo* gelang es, ausgehend von **38** das neutrale Phosphan-stabilisierte, allenische Diboren **59a** darzustellen (Schema 18).^[146] Wird **38** mit PMe_3 umgesetzt, wird das Addukt **56** erhalten, welches jedoch nicht zum $\text{CAAC}^{\text{BOMe}}/\text{PMe}_3$ -Dibromdiboren **57** reduziert werden kann (Schema 18, unten links). Stattdessen gelang die Reduktion von **38** mit einem Überschuss an Phosphan und Reduktionsmittel zur zwitterionischen Zwischenstufe **58**, welche wiederum mit einem großen Überschuss KC_8 zum neutralen, allenischen Diboren **59a** umgesetzt wurde.^[146] In weiterführenden Studien konnte die Hauptgruppenmetall-vermittelte, katalytische Reaktion von **59a** zum Phosphan-stabilisierten Boranalogon eines Vinylidendikations **59b** gezeigt werden (Schema 18, rechts).^[147]

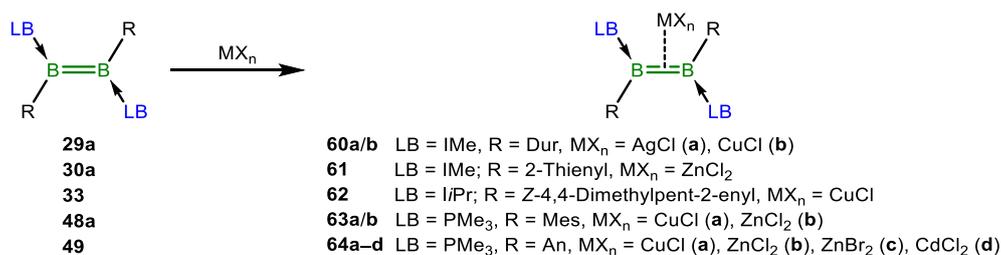


Schema 18: Darstellung eines neutralen, allenischen Diborens **59a** ausgehend von **38**. Diboren **59a** lässt sich in einem katalytischen Zyklus in **59b** überführen (rechts).

1.5 Reaktivitätsstudien von neutralen Bor–Bor-Mehrfachbindungen

Wie gezeigt, besitzen Bor–Bor-Mehrfachbindungssysteme eine enge elektronische Verwandtschaft zu Alkenen und Alkinen, weshalb im Folgenden auf das Reaktivitätsvermögen unterschiedlicher Diborene näher eingegangen wird.

Eine der ersten untersuchten Reaktivitäten der Diborene **29a/b**, **30a**, **33**, **48a** und **49** war die Umsetzung mit Übergangsmetallhalogeniden, was zur Bildung der Diboren-Übergangsmetall- η^2 -side-on Komplexe **60a–64d** führte (Schema 19).^[113,118,143,148-150] Dieser Koordinationsmodus ist vergleichbar mit der Wechselwirkung zwischen Übergangsmetallen und C–C-Mehrfachbindungen und kann mit dem DCD-Modell beschrieben werden. Dabei zeigen die Komplexe teilweise große Instabilitäten gegenüber Licht (**60a**) oder zersetzen sich in Lösung (**61**), wohingegen **60b** interessante photophysikalische Eigenschaften aufweist.^[148] Allen Festkörperstrukturen der Verbindungen kann eine geringe Verlängerung des B–B-Atomabstandes von 2–7% gemessen werden, was auf eine reine σ -Donor-Wechselwirkung zwischen Metall und Diboren schließen lässt.^[113] Diese Vermutung wird mit der verdrehten Konformation der Komplexe **64a–c** bestätigt, welche keine π -Interaktionen zulassen.^[149] Die Komplexbildung hat auch Einfluss auf die chemische Verschiebung der NMR-Signale, sodass die NHC-stabilisierten Diborene aufgrund des starken σ -Donoreffekts des NHCs eine Verschiebung zu höherem Feld erfahren (**60a–62**; ^{11}B -NMR: von $\delta = 25$ auf 18–19 ppm).^[113,118,148] Demgegenüber sind die Signale der Phosphan-stabilisierten Diborene zu tieferem Feld verschoben (**63b**; ^{11}B -NMR: von $\delta = 17$ auf 25 ppm; **64a–d**; ^{11}B -NMR: von $\delta = 22$ auf 26–28 ppm), da die Elektronendichte im System gesenkt wird und Phosphane schwächere Donoren darstellen.



Schema 19: Umsetzung unterschiedlicher neutraler Diborene mit Metallhalogeniden zu den η^2 -side-on Komplexen **60a–64d**.

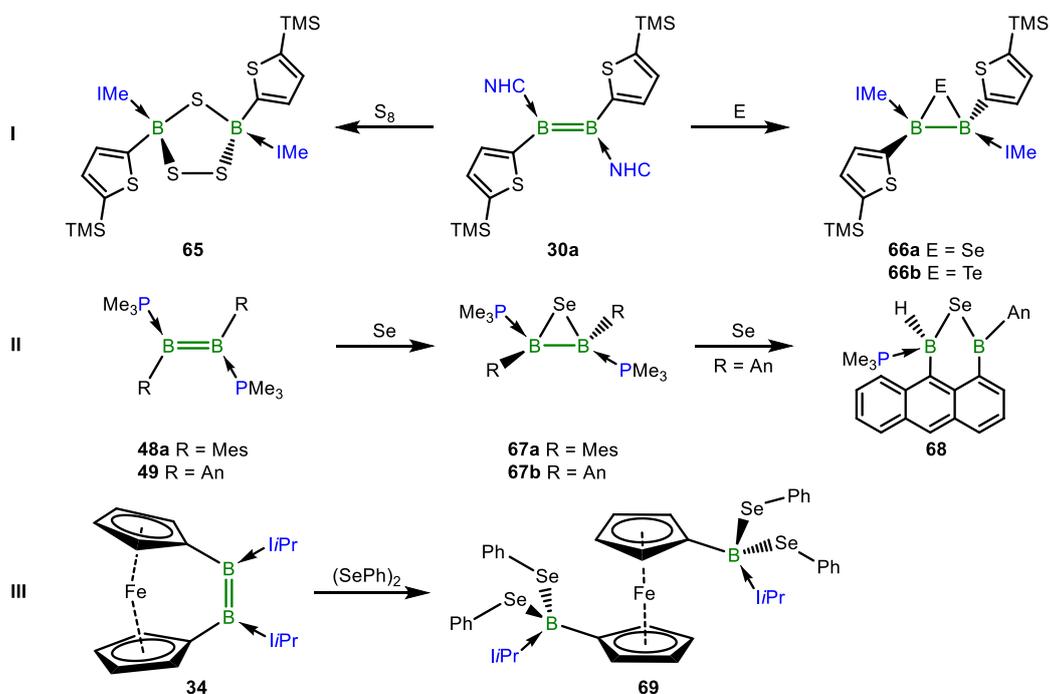
Das Vinyl-substituierte Diboren **33** ging keine Reaktion mit CuCl ein, bildete mit Pt(nbe)₃ (nbe: Norbornen) aber einen *cis*- η^4 -Komplex. In diesem ist Pt(nbe) nicht nur an die B=B-, sondern auch an eine C=C-Doppelbindung koordiniert. Dieser Komplex stellt das erste zweifach Basen-stabilisierte Diboren mit einem Übergangsmetall außerhalb der Gruppen 11 und 12 dar.^[118] Die Umsetzung von **33** mit Ni(COD)₂ (COD = 1,5-Cyclooctadien) resultierte unter Freisetzung der COD-Liganden und Umlagerung der NHCs in einem 1-Vinyl-1,3-diboret-Nickel-Komplex.^[118] Der Arbeitsgruppe von *Kinjo* gelang mit der Reaktion zwischen dem vinylichen Diboren **59b** und ZnBr₂ die Synthese eines metallverbrückten Dimers.^[147]

In einfachen Oxidationsversuchen wurden der Elektronenreichtum der Diborene **29b**, **31**, **33** und **48b** nachgewiesen und nach Reaktion mit [C₇H₇][BAR^F₄] Diboraradikalkationen isoliert und charakterisiert.^[117-118,140] Im Falle der Diborene **31** und **33** gelang auch die Oxidation zu Radikalkationen-Radikalanionen-Paaren mit 1-Mesityltetraphenylborol.^[117-118] Alle Radikalkationen wurden mittels ESR-Spektroskopie untersucht, wobei die zusätzliche Spindichte zwischen den Boratomen auf der B=B-Achse lokalisiert ist. Anhand der Molekülstrukturen im Festkörper konnte zudem die erwartete Bindungsverlängerung belegt werden.^[117-118,140]

In einer weiteren Oxidationsreaktion verläuft die Umsetzung von Diborenen mit den Chalkogenen Schwefel, Selen und Tellur.^[32,151-152] Das Thienyl-substituierte Diboren **30a** konnte mit elementarem Schwefel zum 1,2,4-Trithia-3,5-diborolan **65** umgesetzt werden, was formal einem reduktiven Transfer von vier Elektronen auf drei Schwefelatome entspricht (Schema 20, links I).^[151] Das Diborolan **65** ähnelt stark einem fünfgliedrigen, cyclischen Sekundärozonid.^[153] Weiterhin konnte **30a** mit den höheren Homologen Selen und Tellur unter Ausbildung des Diboraselenirans **66a** bzw. Diboratellurirans **66b** umgesetzt werden (Schema 20, rechts I).^[152] Das Strukturmotiv eines Diboraselenirans wird auch bei der Umsetzung der Phosphan-stabilisierten Diborene **48a** und **49** mit Selen beobachtet (Schema 20, II).^[32,154] Das Diboraseleniran **67b** reagierte mit einem Überschuss Selen zum C–H-borylierten 1,9-Diborylanthracen-Derivat

68 weiter.^[32] Eine ausgeprägte Reaktivität gegenüber Chalkogenen zeigt auch das Dicyanodiboren **37a**. In dieser Studie wurde nicht nur ein ähnliches Reaktionsverhalten eines Borylens und dessen „Dimer“ beschrieben, sondern es gelang auch, Diborchalcogenirane, 1,3-Dichalcogen-2,4-diboretane und 1,2,4-Trichalcogen-3,5-diborolane zu isolieren und ineinander zu überführen.^[155]

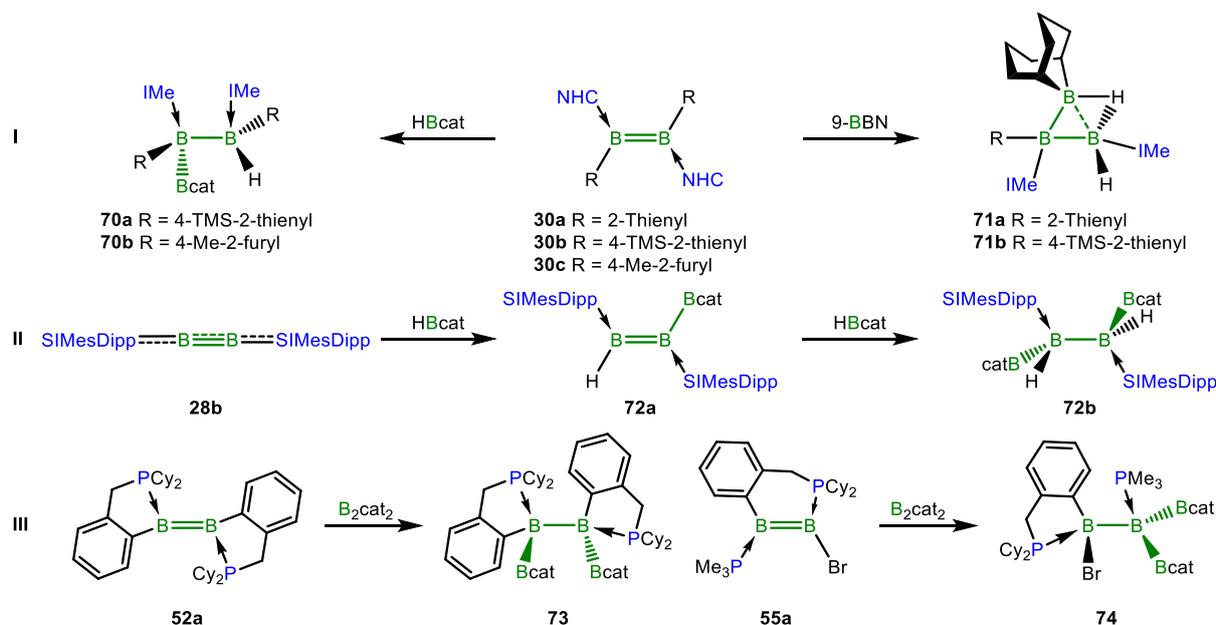
Eine andere Reaktivität konnte bei der Umsetzung des Dibora[2]ferrocenophans **34** mit 1,2-Diphenyldiselenid (Ph_2Se_2) beobachtet werden. Dieses reagiert unter vollständiger B=B-Bindungsspaltung zum *i*Pr-stabilisierten 1,1'-Bis(boryl)ferrocen **69** (Schema **20**, III), dessen *anti*-Konformation im Festkörper bestätigt werden konnte.^[121] Auch **37a** besitzt gegenüber Diphenyldichalkogeniden eine ausgeprägte Reaktivität und bildet unter B=B-Bindungsspaltung die entsprechenden CAAC-stabilisierten Cyanobordichalkogenide.^[155]



Schema 20: Oxidationsreaktionen von neutralen Diborenen mit elementaren Chalkogenen und Diphenyldiselenid.

Ausführliche Reaktivitätsstudien befassten sich mit der Borylierung von B–B-Mehrfachbindungssystemen. Die Hydroborierung von ungesättigten, organischen Substraten ist eine von *Brown* etablierte Reaktion und stellt ein vielfältig einsetzbares Synthesewerkzeug dar.^[156] Erste Arbeiten zeigten, dass sich Heteroaryl-substituierte Diborene **30b/c** mit HBCat in einer 1,2-Additionsreaktion hydroborieren lassen, was zur Bildung von Se NHC-stabilisierten Triborane führte (Schema **21**, links I).^[114] Die Umsetzung der Thienyl-substituierten Diborene **30a/b** mit 9-BBN (9-Borabicyclo[3.3.1]nonan) führte hingegen zur Bildung der Cluster **71a/b**,

in denen das Boratom vom 9-BBN verbrückend über der ehemaligen B=B-Doppelbindung sitzt und einen dreigliedrigen Heterocyclus bildet (Schema **21**, rechts I).^[157] Die B≡B-Dreifachbindung des Diborins **28b** reagierte mit einem Äquivalent HBCat in einer 1,2-Addition zum Diborin **72a** bzw. mit zwei Äquivalenten HBCat zum doppelten Hydroborierungsprodukt **72b**, welches eine B₄-Kette aufweist (Schema **21**, II).^[158]



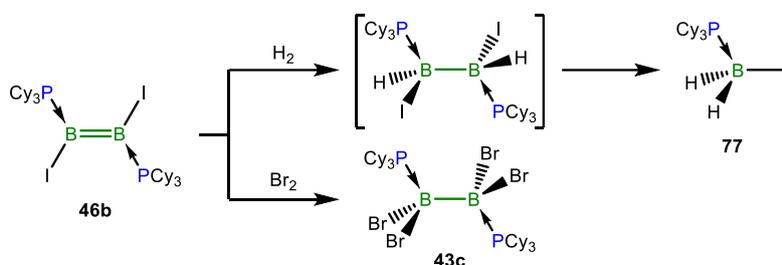
Schema **21**: Beispiele für Hydroborierungs- und Diborylierungsreaktionen von neutralen Diborenen und einem Diborin.

Ein weiterer Zugang zu B₄-Ketten ist mit der Umsetzung der Diborene **52a/b** und **55a/c** mit B₂Cat₂ gegeben. In Abhängigkeit des Startmaterials werden die 1,2- bzw. 1,1,-Tetraborane **73** bzw. **74** gebildet (Schema **21**, III).^[159] Im Falle des Borylens **55c** stellt das 1,2-Produkt zwar das Hauptprodukt dar, es konnten aber auch Spuren eines 1,2-Additionsprodukts beobachtet werden.^[159] In ähnlicher Weise lassen sich die Diborene **52a** und **55a–c** in 1,2- bzw. 1,1-Position hydrophosphinieren.^[160] Bei Umsetzung des unsymmetrischen, allenischen Diborens **59a** mit B₂Cat₂ wurde selektiv in einer 1,2-Addition ein lineares Tetraboran gebildet, welches zu **73** ähnliche NMR-spektroskopische und strukturelle Daten aufweist.^[161]

Das *cis*-konfigurierte Dibora[2]ferrocenophan **34** lässt sich ebenfalls hydroborieren und reagiert unter milden Bedingungen mit unterschiedlichen Monoarylboranen (H₂BR, R = Pyridinyl, Mesityl, Duryl) zu 1,3-*trans*-Dihydro-2-*R*-tribora[3]-ferrocenophanen. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Addition ausschließlich diastereoselektiv verläuft.^[162]

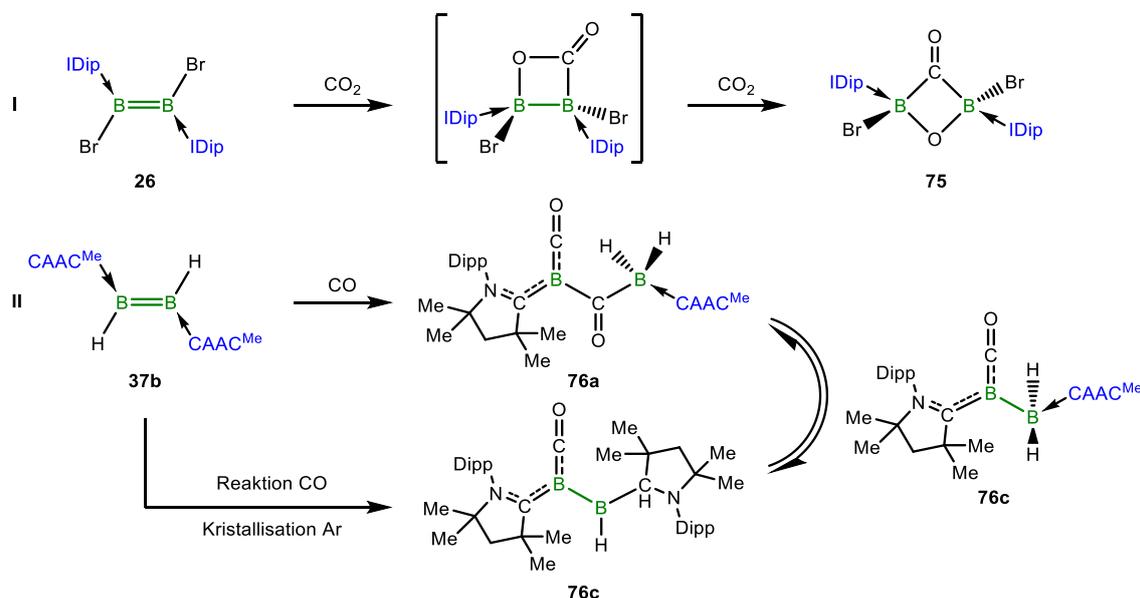
Niedervalente B–B-Mehrfachbindungssysteme sind auch in der Lage mit kleinen Molekülen Reaktionen einzugehen. Im Gegensatz zu C–C-Mehrfachbindungen, die nur Übergangsmetall-

katalysiert Wasserstoff aktivieren, reagiert das Diboracumulen **36** bei Raumtemperatur mit elementarem Wasserstoff zum Dihydrodiboren **37b** (siehe Schema 12).^[111] Das Phosphan-stabilisierte Diioddiboren **46b** reagiert bei erhöhter Temperatur mit Wasserstoff zu einem Dihydrodiboran(6), welches nur in Lösung NMR-spektroskopisch und mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden konnte. Nach der Aufarbeitung der Reaktion wurde das PCy₃-stabilisierte Iodboran **77** isoliert (Schema 22). Weiterhin reagiert **46b** mit elementarem Brom zum Bisphosphan-stabilisierten Tetrabromdiboran(4) **43c**.^[134] Eine andere Hydrierungsmethode stellt die Umsetzung der Diborene **30a–c** und **34** mit MesNH·BH₃ dar, wobei alle eingesetzten B=B-Doppelbindungen eine *trans*-selektive Transferhydrierung erfuhren. Hierbei wurde die zentrale B=B-Einheit doppelt hydriert und die Bindungsordnung verringerte sich zu einer B–B-Einfachbindung.^[163]



Schema 22: Umsetzungen des Phosphan-stabilisierte Diioddiborene **46b** mit Wasserstoff und Brom.

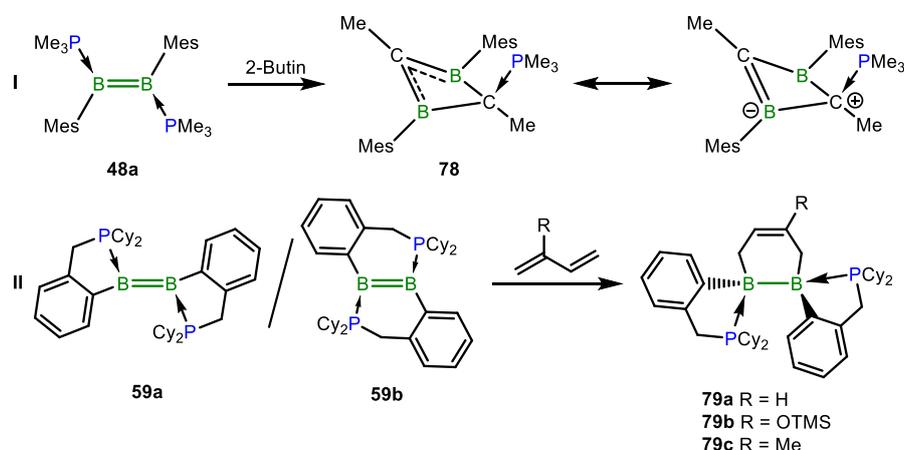
Das Dibromdiborene **26** bildete mit Kohlendioxid nach kurzer Reaktionsdauer *in situ* ein Diboranyl-lacton aus, welches nur mittels NMR-Spektroskopie und im Festkörper untersucht werden konnte. Als Endprodukt wurde ein 2,4-Diboraoxetan-3-on **75** isoliert und charakterisiert (Schema 23, I).^[164]



Schema 23: Unterschiedliche Reaktionen von Diborenen gegenüber CO₂ (I), CO (II) und H₂ bzw. Br₂ (III).

Die Umsetzung des Diborins **27** mit Kohlenstoffmonoxid führte ohne Zusatz eines Metallkatalysators zur Bindung mehrerer Moleküle CO.^[165] Die Abhängigkeit der Reaktivität einer B=B-Mehrfachbindung von der verwendeten Lewis-Base zeigt sich bei der Umsetzung des CAAC^{Me}-stabilisierten Dihydrodiborens **37b** mit CO. Je nach Art der überstehenden Gasatmosphäre bei der Kristallisation konnten unterschiedliche Produkte isoliert werden.^[166] Unter CO-Atmosphäre bildet sich ein 1-Boraketenyl-1-dihydroborylmethanon **76a**, in dem eine CO-Gruppe an ein Boratom bindet, während gleichzeitig ein CO-Molekül in die B=B-Bindung inseriert ist (Schema **23**, II). Erfolgte die Kristallisation unter einer Argonatmosphäre, wurde das Boraketen **76b** erhalten, in dem das zweite Bor- und das Carbenkohlenstoffatom des CAAC^{Me}-Liganden Protonen tragen. Darüber hinaus ließen sich beiden Produkte **76a** und **76b** über die Zwischenstufe **76c** ineinander überführen.^[166]

Einen eleganten und wichtigen Reaktionstyp in der organischen Synthese stellen Cycloadditionen dar. Die wohl bekannteste Reaktion ist hierbei die [4+2]-Cycloaddition, die als *Diels-Alder*-Reaktion bezeichnet wird.^[167-168] Eine ebenfalls vielfältig einsetzbare Reaktion ist die *Huisgen*- oder „Click“-Reaktion.^[169-170] Diese Art der Reaktivität konnte von der Arbeitsgruppe um *Braunschweig* auf Diborene übertragen werden. Das PMe₃-stabilisierte Diboren **48a** unterläuft eine quantitative Umsetzung mit 2-Butin unter UV-Bestrahlung, wobei als Produkt das einfach Phosphan-stabilisierte 1,3-Dihydro-1,3-diboret **78** isoliert und charakterisiert werden konnte (Schema **24**, I).^[171] Der gebildete Vierring zeigt im Festkörper eine Bicyclobutan-artige Struktur eines delokalisierten 2π-homoaromatischen Systems, welches in zwei mesomeren Grenzstrukturen vorliegen kann (Schema **24**, I).^[171]

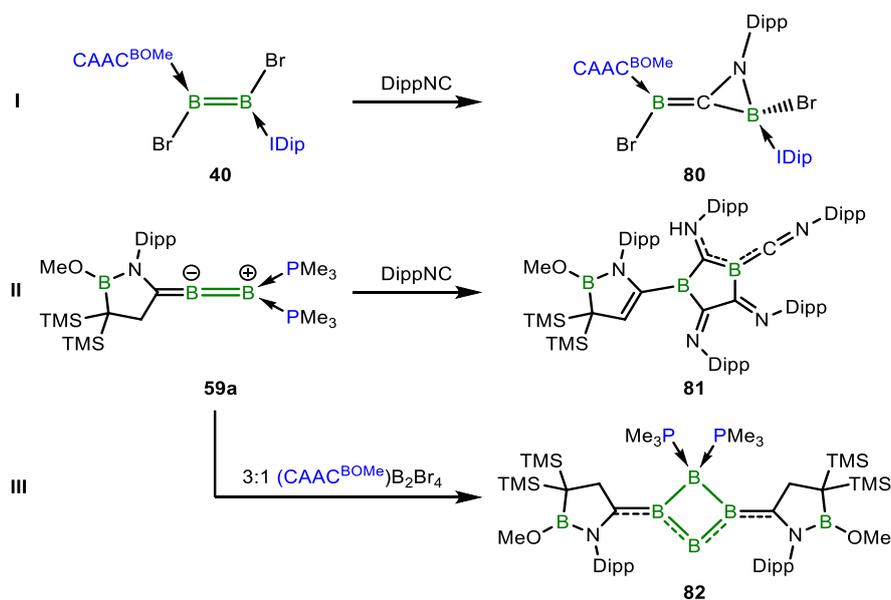


Schema **24**: Cycloadditionen von Phosphan-stabilisierten Diborenen mit 2-Butin (I) und Isopren-Derivaten (II).

Auch die Chelatdiborene **59a/b** gehen mit unterschiedlichen 1,3-Butadienen Cycloreaktionen zu den Additionsprodukten 4,5-Dibora-1-cyclohexenen **79a–c** ein (Schema **24**, II).^[144]

Aufgrund der sehr elektronenreichen B=B-Doppelbindung kann hierbei von einer *inversen Diels-Alder*-Reaktion gesprochen werden. Die Festkörperstrukturen demonstrieren neben B–B-Einfachbindungsabständen eine Abhängigkeit vom Butadiensubstituenten R, der das Diboran(6) in eine gestaffelte oder verdeckte Konformation zwingt. Sowohl in Lösung, als auch im Festkörper konnte ein zweites Isomer beobachtet werden, bei dem die Chelatliganden über die B–B-Bindung mit beiden Boratomen verknüpft sind.^[144]

Der Gruppe um *Kinjo* gelang es die asymmetrischen Diborene **40** und **59a** mit Dipp-Isonitril umzusetzen.^[126,146] Hierbei inserierte das Kohlenstoffatom des Isocyanats in die B=B-Doppelbindung von **40** und formte eine zum Methylencyclopropan ähnliche Struktur **80** (Schema 25, I).^[126] Mit vier Äquivalenten DippNC reagierte das allenische Diboren **59a** unter Freisetzung beider Phosphane zum 1,3-Diboracyclopentan **81** mit vier Isocyanateinheiten (Schema 25, II).^[146] Weiterhin konnte eine tetraatomare Bor(0)-Spezies generiert werden, indem **59a** mit dem einfachen Addukt $B_2Br_4(CAAC^{BOMe})$ (**38**) in einem Verhältnis von 3:1 umgesetzt wurde (Schema 25, III). Verbindung **82** ist das erste Molekül mit vier Lewis-Basen stabilisierten Boratomen in der durchschnittlichen Oxidationsstufe 0.^[172] Eine weitere Studie derselben Arbeitsgruppe demonstrierte die Aktivierung von weißem Phosphor (P_4) mit dem Diboren **59a**. Je nach gewählter Stöchiometrie entstand eine B_2P_4 - oder B_4P_4 -käfigartige Struktur.^[161]



Schema 25: Reaktionen der asymmetrischen Diborene **40** und **59a** mit DippNC zu **80** (I) und dem 1,3-Diboracyclopentans **81** (II). In einer 3:1-Reaktion wurde **59a** mit dem Monoaddukt **38** zur tetraatomaren Bor(0)-Spezies **82** umgesetzt (III).

2 Zielsetzungen der Arbeit

Die Anzahl bekannter Lewis-Basen-stabilisierter Diborene ist in den letzten Jahren stetig gewachsen, wobei Vertreter mit unterschiedlichen Basen, Substituenten, mit symmetrischer bzw. asymmetrischer Natur oder in *trans*- bzw. *cis*-Konfiguration realisiert werden konnten. Auch die Reaktivität dieser niedervalenten Borverbindungen wurde immer genauer untersucht und ist *bis dato* ein aktuelles Forschungsgebiet. Hierbei stellen die Phosphan-stabilisierten Diborene, und aus dieser Substanzklasse vor allem das $B_2Me_2(PMe_3)_2$ (**48a**), eine in den Reaktivitätsstudien noch wenig untersuchte Vertreter dar. Wie in der Einleitung gezeigt, weist **48a** gegenüber von Übergangsmetallhalogeniden, Chalkogenen und 2-Butin interessante Reaktionsmuster auf, die sich teilweise von denen der NHC-stabilisierten Diborenen unterscheiden.

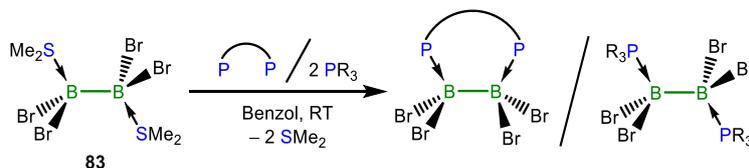
Erste Anhaltspunkte über das besondere Reaktivitätsverhalten von **48a** konnten in meiner vorangegangenen *Masterarbeit* gesammelt werden. Ergebnisse hieraus werden in dieser Arbeit erneut aufgegriffen und um weitere Erkenntnisse ergänzt. Weiterhin soll die Reaktivität von **48a** gegenüber einer Vielzahl an Substraten getestet werden, um das Reaktivitätsverhalten des Diborens besser einzuordnen und mit dem von Molekülen mit C–C- und anderen B–B-Mehrfachbindungen zu vergleichen. Weitere Versuche beschäftigen sich mit der Optimierung der synthetischen Rahmenbedingungen zur Darstellung von Phosphan-stabilisierten Diborenen sowie geeignete Phosphane zur Synthese weiterer Vertreter zu finden.

Nach den jüngsten Erfolgen bei der Darstellung von Phosphan-stabilisierten Diioddiborenen wird an frühere Experimente angeknüpft und versucht, ein bromhaltiges Analogon zu erhalten. Mit einer neuen Synthesestrategie zur Darstellung der Tetrabromdiboran(4)-Addukte soll die Reduktion zu den korrespondierenden Diborenen sowohl theoretisch als auch experimentell untersucht werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Phosphan-stabilisierte Tetrabromdiboran(4)-Addukte

Zunächst wird die Synthese und Charakterisierung von neuen Phosphan-stabilisierten Tetrabromdiboran(4)-Addukten vorgestellt, wobei die Darstellungen einer neuen Syntheseroute ausgehend von Bisdimethylsulfid-stabilisierten Tetrabromdiboran(4) ($B_2Br_4(SMe_2)_2$; **83**) folgen (Schema 26).^[173] Der Vorteil von **83** gegenüber B_2Br_4 liegt in dessen deutlich einfacheren Synthese, höheren Stabilität und der daraus resultierenden problemlosen Handhabung.^[173] Die schwach gebundenen Dimethylsulfidsubstituenten in **83** lassen sich leicht gegen stärker Lewis-basische Phosphane ersetzen, wobei die Umsetzung immer nach demselben Syntheseprotokoll durchgeführt wird. Das Diboran(6) **83** wird entweder mit äquimolaren Mengen eines zweizähligen Phosphans oder mit 2.0 Äquivalenten eines Triorganylphosphans umgesetzt (Schema 26).^[174] Die so erhaltenen Bisphosphanaddukte sollen anschließend auf ihr Redoxverhalten hin untersucht und nach Möglichkeit zu Phosphan-stabilisierten Dibromdiborenen reduziert werden.

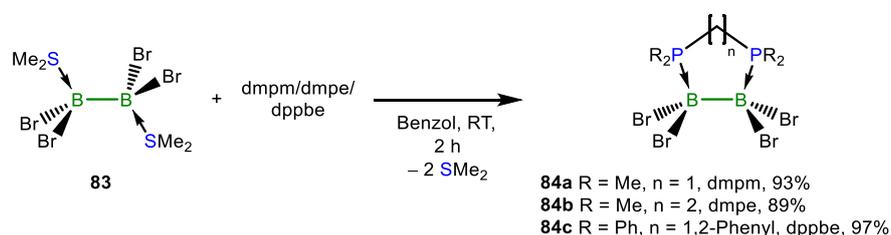


Schema 26: Modellreaktion zur Darstellung neuer Phosphan-stabilsierter Tetrabromdiboran(4)-Addukte.

3.1.1 Darstellung von verbrückten Phosphan-stabilisierten Tetrabromdiboran(4)-Addukten

Als erstes wurde die Umsetzung von $B_2Br_4(SMe_2)_2$ (**83**) mit zweizähligen, verbrückenden Phosphanen untersucht. Neben einzähligen (monodentaten) Liganden der Form PR_3 ($R = Me, Et, iPr, Cy, Ph, etc.$), gewannen im Laufe der Zeit auch zweizählige (bidentate) Chelatliganden in der Übergangmetallchemie einen immer größeren Einfluss. Beispiele für bidentate Phosphanliganden sind 1,2-Bis(dimethylphosphino)methan (dmpm), 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan (dmpe) oder 1,2-Bis(diphenylphosphino)methan (dppm). So konnten zum Beispiel „A-Frame“-Komplexe dargestellt werden, in denen die Chelatliganden zwei oder mehr Metallzentren komplexieren.^[175] Aber auch in der elementorganischen Chemie wurden bidentate Liganden erfolgreich eingesetzt. *Braunschweig* und Mitarbeitern gelang es, die ersten cyclischen, *cis*-konfigurierten Diborene **50a–c** mithilfe von Chelatliganden als stabilisierende Lewis-Basen darzustellen (siehe Kapitel 1.4.3)^[141] und die Arbeitsgruppe um *Himmel* isolierte eine dikationische Diboran(6)-Verbindung der Art $[(dmpm)_2(BH_2)_2]^{2+}$.^[176]

Die Umsetzungen von **83** mit den Phosphanliganden dmpm, dmpe und 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)benzol (dppbe) lieferten die Addukte **84a–c** als farblose, amorphe Feststoffe in Ausbeuten von 89–97% (Schema 27).



Schema 27: Darstellung der verbrückten Phosphan-stabilisierten Tetrabromdiboran(4)-Addukte **84a–c**.

Die Addukte **84a–c** zeigen breite ^{11}B -NMR-Signale der vierfach koordinierten Boratome ($\delta = -7.4$ (**84a**), -9.6 (**84b**), -8.3 ppm (**84c**)) im erwarteten Bereich für Phosphor-Bor-Lewis-Basen-Addukte. Vergleichbare ^{11}B -NMR-Resonanzen finden sich in den Monoaddukten $\text{B}_2\text{Br}_2\text{Mes}_2(\text{PET}_3)$ ($\delta = -7.9$ ppm (**47b**)) und $\text{B}_2\text{Br}_2\text{Mes}_2(\text{PMeCy}_2)$ ($\delta = -6.7$ ppm (**47c**)).^[138] Die Bildung von Lewis-Säure-Base-Addukten resultiert in einer teilweise starken Verschiebung der ^{31}P -NMR-Signale zu tieferem Feld ($\delta = 3.9$ (**84a**), -8.9 (**84b**) und -0.8 ppm (**84c**); vgl. freie Liganden: $\delta = -55.7$ (dmpm),^[177] -48.9 (dmpe)^[178] und -13.8 ppm (dppbe)^[179]). Diese Verschiebung zu höheren ppm-Zahlen im ^{31}P -NMR-Spektrum ist auf die reduzierte Elektronendichte und der daraus folgenden Entschirmung der Phosphoratome zurückzuführen. Im ^1H -NMR-Spektrum werden die Resonanzen von **84a–c** im erwarteten Bereich detektiert. Bisher ist es nicht gelungen, die Molekülstrukturen von **84a–c** im Festkörper aufzuklären.

Vielversprechende Vertreter der bidentaten Phosphanliganden sind Bis(diphosphino)amine (kurz: PNP), da diese für die Katalyse ein sehr interessantes Ligandensystem darstellen.^[180] Die Variation des Stickstoff-gebundenen Substituenten im Rückgrat beeinflusst die elektronischen Eigenschaften des Phosphans und somit dessen Donorstärke.^[181–184] Zusätzlich zu den literaturbekannten Liganden PNP-*i*Pr (**85a**)^[180,185] und PNP-*p*-FC₆H₄ (**85c**),^[186] wurde in Anlehnung an die Literatur ein weiterer Vertreter mit einer Mesitylgruppe am Stickstoffatom (PNP-Mes, **85b**) dargestellt und vollständig charakterisiert.^[187] Verbindung **85b** zeigt eine ^{31}P -NMR-Resonanz bei $\delta = 56.2$ ppm, welche zwischen den ^{31}P -NMR-Verschiebungen von PNP-*p*-FC₆H₄ ($\delta = 70.3$ ppm) und PNP-*i*Pr ($\delta = 48.7$ ppm) liegt.^[186] Außerdem konnten die Molekülstrukturen von **85b** und PNP-*p*-FC₆H₄ (**85c**) im Festkörper mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden (Abbildung 10).

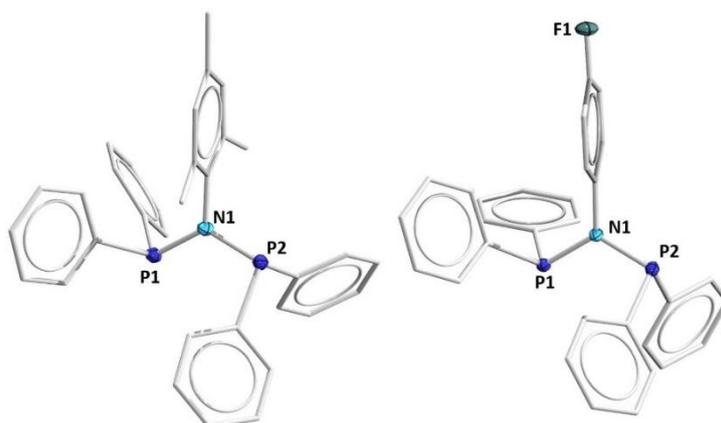
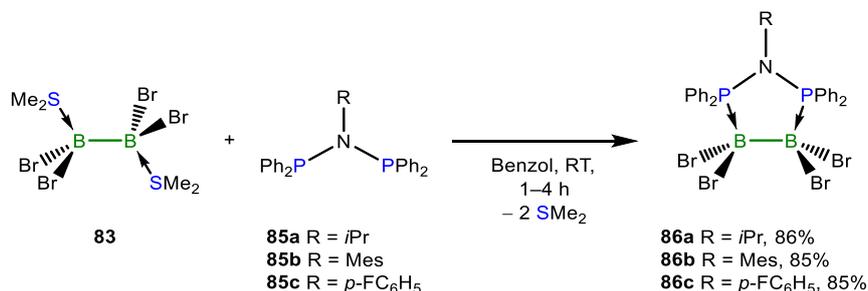


Abbildung 10: Molekülstrukturen von **85b** (links) und **85c** (rechts) im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **85b**: P1–N1 1.735(1), P2–N1 1.725(2); P1–N1–P2 124.01(7). **85c**: P1–N1 1.727(1), P2–N1 1.730(1); P1–N1–P2 120.74(7).

Beide Festkörperstrukturen besitzen eine ähnliche Symmetrie in der die Phenylreste an den Phosphoratomen in entgegengesetzte Richtungen zeigen, was sich mit **85a** deckt.^[188] Die P–N-Bindungslängen liegen in einem vergleichbaren Bereich (1.735(1) Å/1.725(2) Å (**85b**); 1.727(1) Å/1.730(1) Å (**85c**)) und sind nur unwesentlich länger als in **85a** (1.707(4) Å/1.711(4) Å).^[188] Die Umsetzung von **83** mit den PNP-Liganden **85a–c** lieferte die Addukte **86a–c** in Ausbeuten von ca. 86% als farblose, amorphe Feststoffe (Schema 28).



Schema 28: Darstellung der PNP-verbrückten Addukte **86a–c**.

Die Addukte **86a–c** weisen alle ähnlich breite ¹¹B-NMR-Resonanzen bei $\delta = -6.6$ (**86a**), -7.0 (**86b**) und -7.2 ppm (**86c**) auf, welche vierfach koordinierten Borspezies entsprechen.^[138] Weiterhin ist im ³¹P-NMR-Spektrum je ein breites Singulett mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 50.6$ (**86a**), 48.3 (**86b**) und 51.9 ppm (**86c**) zu beobachten. Die Koordination an die Boratome führte im Falle der Addukte **86b/c** zu einer stärkeren Abschirmung, was in einer Verschiebung zu höherem Feld resultiert. Die ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren aller Addukte **86a–c** zeigen die erwarteten Signale beruhend auf einer geänderten chemischen Umgebung. Wenige Signale zeigen ein komplexeres Aufspaltungsmuster, was später an einem Beispiel ausführlich diskutiert wird (siehe Kapitel 3.1.2).

Langsames Abdampfen des Lösungsmittels gesättigter *ortho*-Difluorbenzollösungen der Addukte **86a–c** lieferte bei -30 °C Kristalle geeignet für die Einkristallröntgenstrukturanalyse

(Abbildung 11). Erwartungsgemäß koordinieren die zweizähligen Phosphanliganden über dative Bindungen in einer *cis*-Konfiguration an die B–B-Einheit, wodurch ein fünfgliedriger Heterocyclus ausgebildet wird. Die Borzentren sind vierfach koordiniert und verursachen dadurch die ermittelten ^{11}B -NMR-Verschiebungen.

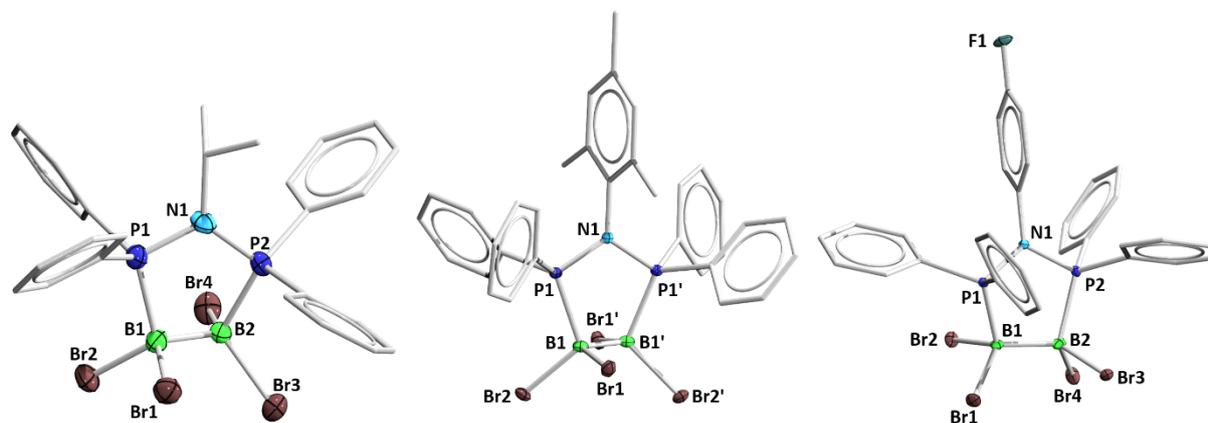


Abbildung 11: Molekülstrukturen von **86a** (links), **86b** (Mitte) und **86c** (rechts) im Festkörper. Die Festkörperstruktur von **86b** wurde durch eine zweifache Drehachse ($1-x, y, 1/2-z$), welche durch N1 verläuft, symmetriegeneriert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **86a**: B1–B2 1.713(6), B1–P1 1.980(5), B2–P2 1.996(5), B1–Br1 2.043(5), B1–Br2 2.037(5), B2–Br3 2.031(5), B2–Br4 2.027(5), P1–N1 1.697(3), P2–N1 1.706(4); P1–B1–B2 105.3(3), B1–B2–P2 103.1(3), B2–P2–N1 102.0(2), P2–N1–P1 116.7(3), N1–P1–B1 102.0(2). **86b**: B1–B1' 1.724(5), B1–P1 1.996(3), B1–Br1 2.046(4), B1–Br2 2.013(3), P1–N1 1.718(2); P1–B1–B1' 105.1(2), N1–P1–B1 100.6(2), P1–N1–P1' 118.7(2). **86c**: B1–B2 1.739(3), B1–P1 1.969(2), B2–P2 2.020(2), B1–Br1 2.020(2), B1–Br2 2.045(2), B2–Br3 2.029(2), B2–Br4 2.032(2), P1–N1 1.703(2), P2–N1 1.714(2); P1–B1–B2 107.5(1), B1–B2–P2 103.6(1), B2–P2–N1 102.9(8), P2–N1–P1 116.7(9), N1–P1–B1 100.2(8).

Die B–B-Bindungslängen der Addukte (1.713(6) Å (**86a**), 1.724(5) Å (**86b**), 1.739(3) Å (**86c**)) unterscheiden sich zu der des Startmaterials **83** (B1–B1': 1.715(4) Å)^[173] kaum und befinden sich im Bereich von B–B-Einfachbindungen, welche bei neutralen Diboranen(4) ca. 1.70 ± 0.02 Å^[77,79-80] betragen. Die B–P-Bindungslängen von **86a–c** liegen mit 1.980(5) Å/1.996(5) Å (**86a**), 1.996(3) Å (**86b**) und 1.969(2) Å/2.020(2) Å (**86c**) im erwarteten Bereich von B–P-Addukten an tetraedrisch koordinierten Boratomen, wie sie in der Literatur bereits beschrieben wurden (1.976(2) Å (**47a**); 1.988(2) Å (**47f**); 1.997(2) Å (**47b**)).^[138] Das Stickstoffatom liegt in allen Addukten trigonal planar koordiniert vor (Winkelsumme $\sum_N = 360^\circ$), was auf eine sp^2 -Hybridisierung schließen lässt. Die P–B–B-Winkel der Addukte **86a–c** sind in einem einheitlichen Intervall von 103.1(3)° bis 107.5(5)° und weichen nur wenig vom idealen Tetraederwinkel (109.5°) ab.^[189] Der fünfgliedrige Heterocyclus liegt in einer Umschlagskonformation vor, bei der eine BBr₂-Einheit die hochgeklappte Spitze darstellt (Abbildung 12, oben). Werden die Moleküle entlang der B–B-Achse betrachtet (vgl. *Newman*-Projektion),^[190] wird der P1–B1–B2–P2-Torsionswinkel (α) des Liganden sichtbar. Im Bestreben eine möglichst energiearme *gauche*-Konformation anzunehmen, verdreht sich der Ligand um den Winkel α (Abbildung 12, unten). Dabei wird der Torsionswinkel mit sinkendem sterischem Anspruch des

Substituenten am Stickstoffatom zunehmend kleiner und nimmt von $\alpha = 32.6^\circ$ (**86a**) über $\alpha = 31.4^\circ$ (**86b**) nach $\alpha = 22.6^\circ$ (**86c**) ab.^[174]

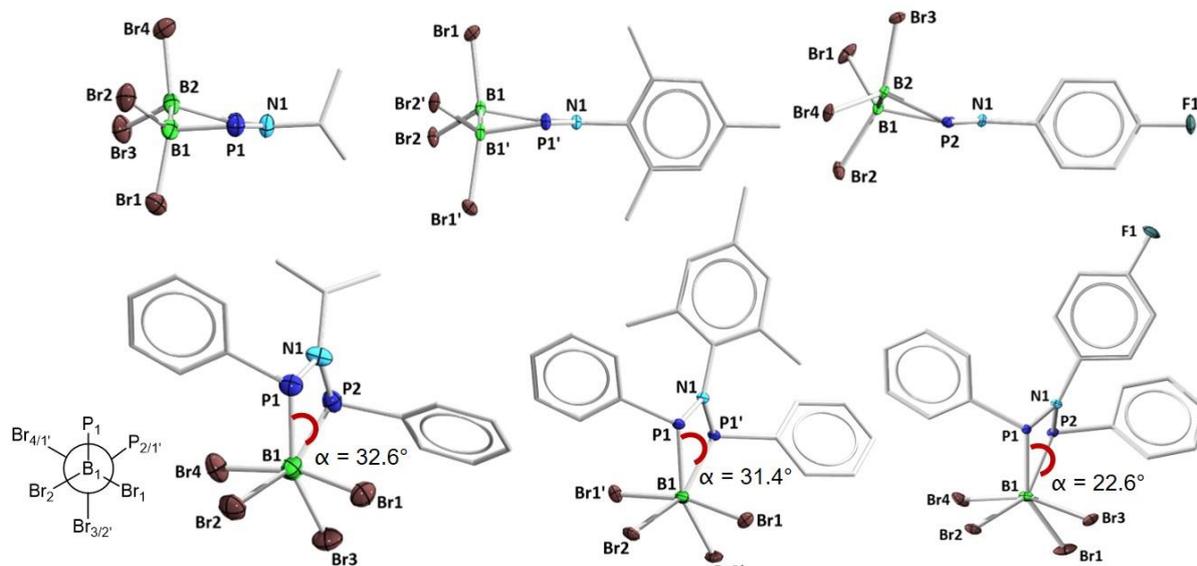
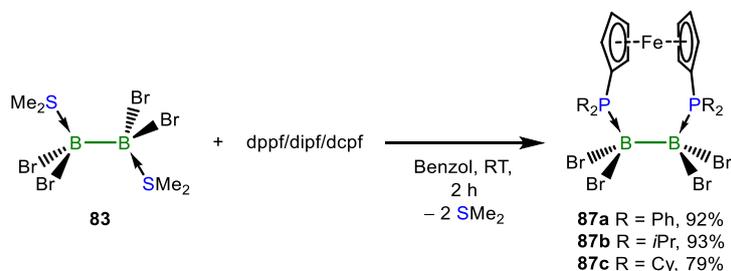


Abbildung 12: Seitliche Darstellung der fünfgliedrigen Heterocyklen im Festkörper der Addukte **86a–c** (oben) und Blick entlang der B–B-Bindungsachse zur Visualisierung des Torsionswinkels α (32.6° (**86a**), 31.4° (**86b**), 22.6° (**86c**); unten) mit schematischer *Newman*-Projektion (unten links). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ein Teil der Phenylgruppen in den Strukturen nicht dargestellt.

Der Sandwichkomplex *Ferrocen* (Bis(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)); Fc ist schon lange in der metallorganischen Chemie für seine außerordentlichen Eigenschaften bekannt.^[191-195] Das erste vollständige Syntheseprotokoll zur Darstellung von 1,1'-Bis(diorganylphosphino)ferrocenen wurde bereits 1971 veröffentlicht.^[196] Die prominenteste Verbindung dieser Veröffentlichung ist 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen (dppf), welche eine breite Anwendung in der Katalyse findet und ganze Buchkapitel füllt.^[197]

Zur Darstellung weiterer Diboran(6)-Bisphosphanaddukte wurde **83** äquimolar mit dppf, 1,1'-Bis(diisopropylphosphino)ferrocen (dipf) und 1,1'-Bis(dicyclohexylphosphino)ferrocen (dcpf) umgesetzt und die Addukte **87a–c** in Ausbeuten von 79–93% isoliert (Schema 29).^[174,198]



Schema 29: Darstellung der 1,1'-Bis(diorganylphosphino)ferrocenyl-stabilisierten Tetrabromdiboran(4)-Addukte **87a–c**.

Erwartungsgemäß zeigen die Addukte **87a–c** typisch verbreiterte ^{11}B -NMR-Signale bei $\delta = -5.0$ (**87a**), -4.1 (**87b**) und -4.3 ppm (**87c**) tetraedrisch koordinierter Phosphor-Bor-

Addukte.^[138] Die Resonanzen in den ³¹P-NMR-Spektren zeigen eine starke Abhängigkeit von den Phosphor-gebundenen Substituenten. So werden die Signale von **87a–c**, im Vergleich zu den freien Liganden ($\delta = -17.4$ (dppf), -0.2 (dipf), -8.6 ppm (dcpf)), bei $\delta = 3.3$ (**87a**), 5.3 (**87b**) und -0.9 ppm (**87c**) zu tieferem Feld detektiert.

Für B_2Br_4 (dppf) (**87a**) werden im ¹H-NMR-Spektrum vier separate Resonanzen im Verhältnis von 1:1:1:1 (vgl. dppf: zwei Signale mit Integral 4H) für die Cp-Protonen beobachtet ($\delta = 5.58, 4.49, 4.31, 4.15$ ppm). Dies deutet auf eine gestaffelte Konformation der Fc-Einheit in Lösung hin. Verbindung **87b** ist nur sehr schlecht in gängigen, zur NMR-Spektroskopie gebräuchlichen, Solventien (C_6D_6 , THF- d_8 , $CDCl_3$, CD_2Cl_2) löslich oder reagiert mit diesen ($DMSO-d_6$, Aceton- d_6 , Acetonitril- d_3). Dennoch können Aussagen über die erhaltenen NMR-Spektren getätigt werden. Das ¹H-NMR-Spektrum von B_2Br_4 (dipf) (**87b**) unterscheidet sich vom freien dipf-Liganden. So sind die Cp-Protonen im freien Liganden in zwei Singulets ($\delta = 4.26, 4.16$ ppm; Integral je 4H) aufgespalten, während im ¹H-NMR-Spektrum des Produkts nur ein Singulett für alle 8 Protonen bei $\delta = 4.60$ ppm zu finden ist. Dies weist auf eine verdeckte Konformation der Cp-Ringe in Lösung hin.

B_2Br_4 (dcpf) (**87c**) zeigt im ¹H-NMR-Spektrum drei Singulets für die Cp-Rückgratprotonen im Integralverhältnis von 2:4:2 bei $\delta = 5.43, 4.57$ und 4.46 ppm (dcpf $\delta = 4.23$ und 4.11 ppm, 4:4), wobei die Protonen an Position 3 und 4 des Cp-Rings das mittlere Signal liefern. Dies könnte für eine verdeckte Konformation der Cp-Ringe sprechen. Weiterhin ist mit einer chemischen Verschiebung bei $\delta = 3.30$ ppm (Integral 2H) ein virtuelles Quartett für zwei der vier PCH-Einheiten der Cyclohexylringe detektierbar. Das Signal wird von zwei Kopplungskonstanten $^3J_{HH} = 12.0$ Hz und $^2N = 36.0$ Hz erzeugt, wobei letztere einer zusammengesetzten P–H-Kopplung entspricht, die zu einem späteren Zeitpunkt ausführlicher diskutiert wird (siehe Kapitel 3.1.2). Die beiden weiteren Methineinheiten werden in Form eines gemischten Multipletts ($\delta = 2.73–2.64$ ppm, 4H) beobachtet, können aber mithilfe von 2D-NMR-Experimenten eindeutig zugeordnet werden. Alle verbleibenden Resonanzen fallen vollständig in teils großen Multipletts (30H) zusammen. Die ¹³C{¹H}-NMR-Spektren der Bisaddukte **87a/c** weisen chemische Verschiebungen im erwarteten Bereich für derartige Fc-basierende Verbindungen auf. Von **87b** konnte aufgrund der schlechten Löslichkeit kein aussagekräftiges ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum aufgenommen werden.

Aus einer gesättigten DCM-Lösung konnten Kristalle geeignet für die Einkristallröntgenstrukturanalyse von **87a** erhalten werden (Abbildung 13, links). Es gelang im Rahmen dieser Arbeit

nicht, Einkristalle der Verbindungen **87b/c** zu erhalten, alle Kristallisationsversuche brachten nur die freien Fc-Liganden dppf oder dcpf hervor. Die Molekülstruktur von **87a** im Festkörper zeigt ein *cis*-konfiguriertes Addukt, wobei der Fc-Ligand und die zentrale B–B-Einheit einen siebengliedrigen Heterocyclus bilden. In der Struktur liegen die Boratome in einer tetraedrischen Umgebung vor und bilden mit den Phosphoratomen ein Lewis-Basen-Säure-Addukt aus (Abbildung 13, links).

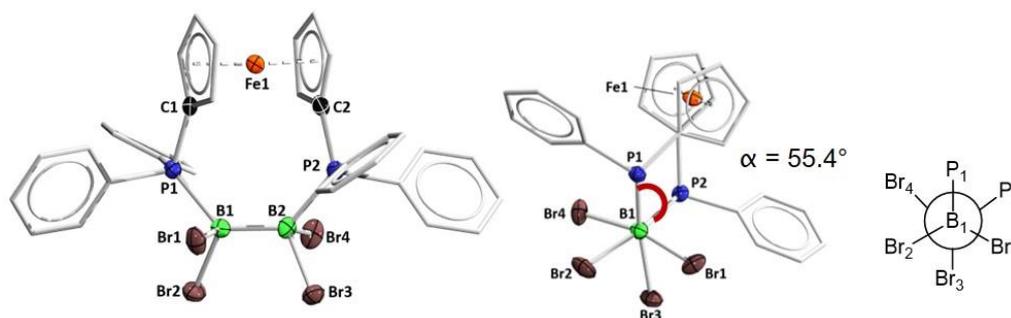


Abbildung 13: Molekülstruktur von **87a** im Festkörper (links) und Blick entlang der B–B-Bindungsachse von **87a** zur Visualisierung des Torsionswinkels α (55.4° ; Mitte) und der schematischen Darstellung der *Newman*-Projektion. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind zwei Phenylgruppen in der mittleren Struktur nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.752(5), B1–P1 2.018(4), B2–P2 2.006(4), B1–Br1 2.060(4), B1–Br2 2.051(4), B2–Br3 2.064(4), B2–Br4 2.059(4), P1–C1 1.785(3), P2–C2 1.793(3); P1–B1–B2 127.6(2), B1–B2–P2 127.0(2).

Aufgrund der Größe des Fc-Liganden liegt der B–B-Abstand von **87a** bei 1.752(5) Å und ist im Vergleich zu den Addukten **86a–c** (1.713(6) Å (**86a**), 1.724(5) Å (**86b**), 1.739(3) Å (**86c**)) und dem Startmaterial **83** (B1–B1' 1.715(4) Å)^[173] leicht verlängert. Einen ähnlichen B1–B2-Bindungsabstand findet sich im BisCAAC^{Me}-stabilisierten Tetrabromdiboran(4) **35** (1.754(5) Å) wieder.^[122] Die B–P-Bindungslängen in **87a** liegen im typischen Bereich von B–P-Lewis-Base-Addukten (2.018(4) Å/2.006(4) Å; 1.988(2) Å (**47c**),^[138] 1.924(12) Å (Br₃B(PMe₃)),^[199] 1.998(4) Å (Br₃B(PMe₃)),^[200] 1.998(21) Å (Br₃B(PTMS₃))^[201]). Die Ausbildung einer dativen Bindung zwischen Phosphor und Bor reduziert die Elektronendichte an den Phosphoratomen, was im Vergleich zum freien dppf-Liganden (P–C_{ipso}: 1.820(4) Å)^[202] in einer Bindungskontraktion zwischen den *ipso*-Kohlenstoffatomen der Cp-Ringe und den Phosphoratomen führt (P1–C1/P2–C2: 1.785(3) Å/1.793(3) Å). Dies lässt auf eine veränderte elektronische Struktur innerhalb des Liganden durch die Koordination an die B–B-Einheit schließen.

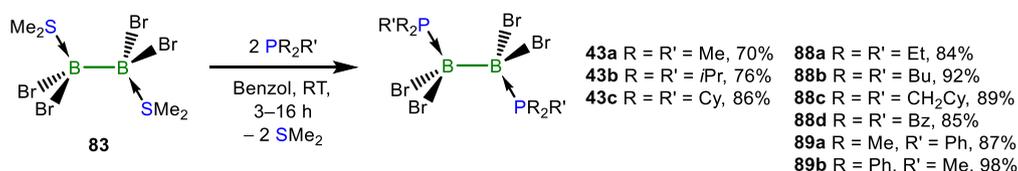
Die Größe des Fc-Liganden hat auch Auswirkungen auf den P1–B1–B2–P2-Torsionswinkel α , der in **87a** 55.4° beträgt (Abbildung 13, Mitte) und um bis zu 32° größer ist als in den Addukten **86a–c** (siehe Abbildung 12). Des Weiteren sind die P1–B1–B2/P2–B2–B1-Winkel aufgeweitet ($127.6(2)^\circ/127.0(2)^\circ$). Aus der *Newman*-Projektion wird zudem ersichtlich, dass die Cp-Ringe eine gestaffelte Konformation einnehmen, was auch ¹H-NMR-spektroskopisch beobachtet

wird. Die Addukte **86a–c** und **87a** sind die ersten strukturell charakterisierten Phosphanverbrückten Diboran(6)-Verbindungen.^[174]

3.1.2 Darstellung von Bisphosphan-stabilisierten Tetrabromdiboran(4)-Addukten

Homo- und heteroleptische Triorganylphosphane finden in zahlreichen Übergangsmetallvermittelten Reaktionen Verwendung.^[203-207] In der Organometallchemie ermöglichte ihr Einsatz die Darstellung Phosphan-stabilsierter Bor–Bor-Mehrfachbindungssysteme **48a–49**,^[32,140-141] **52a/b**,^[144] **55a–c**^[145] und **59a/b**^[146-147] (Einleitung 1.4.3). Dr. Jan Mies konnte in seiner *Dissertation* die ersten Bisphosphanaddukte von Tetrabromdiboran(4) **43a/b** vorstellen und nach der Reduktion Hinweise auf die Bildung des $PiPr_3$ -stabilisierten Dibromdiborens **44b** erhalten.^[97]

Im Folgenden wird die Darstellung und Charakterisierung weiterer Bisphosphan-stabilsierter Tetrabromdiborane(4) ausgehend von **83** beschrieben (Schema 30). Hierbei wird das Diboran(6) **83** mit 2.0 Äquivalenten eines Trialkylphosphans in Benzol bei Raumtemperatur umgesetzt, wodurch die schwach gebundenen Schwefelliganden substituiert werden. Dies ermöglicht den Zugang zu bekannten und neuen Bisphosphan-stabilisierten Tetrabromdiboran(4)-Addukten **43a–c** und **88a–d**,^[97,133-134] welche sich als farblose Feststoffe in sehr guten Ausbeuten von 70–98% isolieren und charakterisieren lassen (Schema 30).



Schema 30: Darstellung bekannter und neuer Bistriorganylphosphan-stabilsierter Tetrabromdiboran(4)-Addukte **43a–c**, **88a–d**.

Die Addukte **43a–c** und **88a–89b** zeigen im ¹¹B-NMR-Spektrum Signale im Bereich von $\delta = -3.4$ bis -7.3 ppm, welche auf Borzentren mit tetraedrischer Umgebung schließen lassen und sind mit denen von Biscarben-stabilisierten Addukten des Tetrabromdiborans(4) vergleichbar (vgl. $\delta = -4.8$ (**25**),^[108] -2.3 (**35**),^[122] 0.8 ($B_2Br_4(IDEp)_2$, **90**)^[109] und -4.8 ppm ($B_2Br_4(IDEp)Pr_2$, **91b**).^[174] Die ³¹P-NMR-Verschiebungen geben Hinweise auf eine Adduktbildung und zeigen teilweise sehr breite Singulett ($\delta = 5.3$ bis -8.9 ppm) mit FWHM (full width at half maximum) von 49 Hz bis 263 Hz, welche von der Wechselwirkung mit dem Quadrupolmoment der Boratome hervorgerufen wird.^[97,174,208-209] Die chemischen Verschiebungen im ³¹P-NMR-Spektrum folgen keinem einheitlichen Trend und sind stark von der Phosphor-gebundenen

organischen Peripherie abhängig. Tabelle 2 gibt eine Übersicht der ^{11}B - bzw. ^{31}P -NMR-Verschiebungen und der kristallographisch ermittelten B–B-Bindungsabstände der Bisaddukte **43a–c** und **88a–89b**.

Tabelle 2: Übersicht der ^{11}B -, ^{31}P -NMR-Verschiebungen und B–B-Bindungslängen der Bistriorganylphosphan-stabilisierten Tetrabromdiboran(4)-Addukte **43a–c** und **88a–89b**. Verwendetes Lösungsmittel: C_6D_6 ; NMR-Signale aufgenommen in CD_2Cl_2 sind mit # gekennzeichnet.

Verbindung	^{11}B -NMR-Signale [ppm]	^{31}P -NMR-Signale [ppm]	B–B-Bindungslänge [Å]
$\text{B}_2\text{Br}_4(\text{PMe}_3)_2$ (43a) ^[97,174]	–6.9	–8.9	1.713(4)
$\text{B}_2\text{Br}_4(\text{PiPr}_3)_2$ (43b) ^[97,174]	–3.8	5.3	1.748(3)
$\text{B}_2\text{Br}_4(\text{PCy}_3)_2$ (43c) ^[133-134]	–3.4	–1.5	1.746(7)
$\text{B}_2\text{Br}_4(\text{PEt}_3)_2$ (88a)	–5.0	0.2	1.707(7)
$\text{B}_2\text{Br}_4(\text{PBU}_3)_2$ (88b) [#]	–6.6	–3.4	1.719(5)
$\text{B}_2\text{Br}_4(\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy})_3)_2$ (88c)	–5.4	–0.2	1.733(5)
$\text{B}_2\text{Br}_4(\text{PBz}_3)_2$ (88d) [#]	–5.2	–3.1	1.727(3)
$\text{B}_2\text{Br}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$ (89a)	–6.8	–8.7	1.718(3)
$\text{B}_2\text{Br}_4(\text{PPh}_2\text{Me})_2$ (89b) [#]	–7.3	–7.5	1.734(7)

Obwohl die organischen Reste der Phospane in den Addukten chemisch äquivalent sind, führt die Kopplung der einzelnen Gruppen zu beiden Phosphorkernen dazu, dass diese nicht magnetisch äquivalent sind und ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren höherer Ordnung generieren. Diese Eigenschaft ist zu einem gewissen Grad in allen Phosphan-stabilisierten Tetrabromdiboran(4)-Addukten erkennbar (siehe 3.1.1). Die genauen Kopplungsmuster sollen am Beispiel von **88a** näher erläutert werden (Abbildung 14). Die ^1H -NMR-Verschiebung der CH_2 -Gruppe ($\delta = 2.10$ ppm, oben links) zeigt ein definiertes Dublett von Quartetts, welches von einem breitem virtuellen Quartett überlagert wird. Diese Aufspaltung ist auf ein $\text{AA}'\text{BB}'\text{XX}'\text{MM}'$ -Spinsystem zurückzuführen ($\text{A}/\text{A}' = \text{CH}_3$, $\text{B}/\text{B}' = \text{CH}_2$, $\text{X}/\text{X}' = \text{P1}/\text{P2}$, $\text{M}/\text{M}' = \text{B1}/\text{B2}$),^[210-211] wobei innerhalb des Systems unterschiedliche $^{2/5}J_{\text{BX}/\text{BX}'}$ - (blaue und grüne Doppelpfeile, schwarzer Balken links) bzw. $^{3/6}J_{\text{AX}/\text{AX}'}$ -Kopplungen (orange und violette Doppelpfeile, schwarzer Balken rechts) zu den magnetisch unterschiedlichen Phosphorkernen und $^3J_{\text{AB}}$ -Kopplungen (rote Doppelpfeile, rote Balken) zwischen den Protonen der CH_3 - und CH_2 -Gruppen auftreten.^[174]

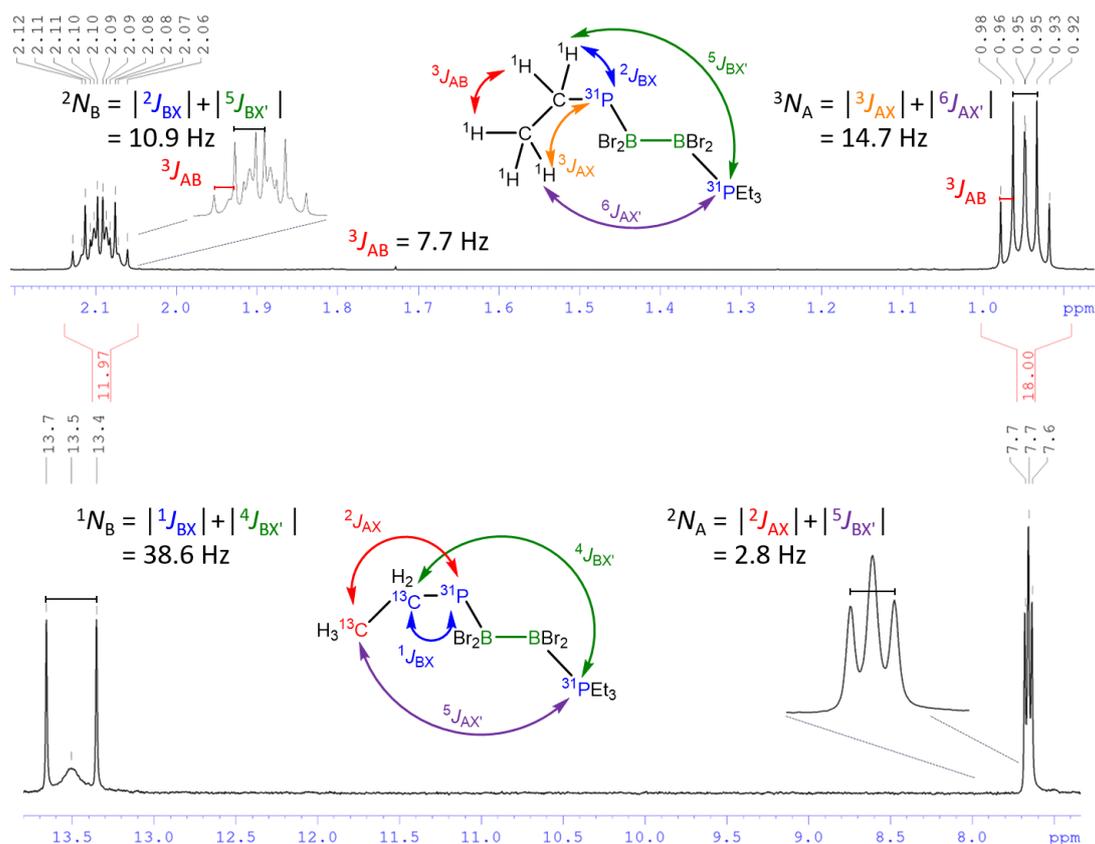


Abbildung 14: Auszug aus dem ${}^1\text{H}$ - (oben) und ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **88a**. Zeichenerklärung: A/A' = CH_3 , B/B' = CH_2 , X/X' = P1/P2, M/M' = B1/B2.^[174]

Die Nachbarschaft der Wasserstoff- und Kohlenstoffatome zu den Quadrupolkernen führt durch die Quadrupolwechselwirkungen zu einer schnellen Relaxation und einer damit einhergehenden Linienverbreiterung der virtuellen Signale. Die Kopplungskonstante des virtuellen ${}^1\text{H}$ - ${}^{31}\text{P}$ -Spinsystems wird mit N bezeichnet und besteht aus der Summe der Kopplungen zum nahen P1- und zum entfernteren P2-Kern (X bzw. X'). Für das Signal der PCH_2 -Einheiten ergibt sich demnach eine Gesamtkopplungskonstante ${}^2N_B = |{}^2J_{BX}| + |{}^5J_{BX'}| = 10.9 \text{ Hz}$ (mit B = CH_2 und X/X' = P1/P2), welche dem Wert des Signalabstands der beiden Quartetts entspricht (oben links, schwarzer Balken, Abbildung 14). Ebenso erfährt das Signal der terminalen CH_3 -Gruppen ($\delta = 0.95 \text{ ppm}$) eine Aufspaltung höherer Ordnung. Statt eines einfachen Triplets ist ein Dublett von Triplets mit den Kopplungskonstanten ${}^3J_{AB} = 7.7 \text{ Hz}$ (oben rechts, roter Balken; mit A = CH_3 und B = CH_2) und ${}^3N_A = |{}^3J_{AX}| + |{}^6J_{AX'}| = 14.7 \text{ Hz}$ (oben rechts, schwarzer Balken; mit A = CH_3 und X/X' = P1/P2) zu erkennen.

Auch im ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **88a** ist ein komplexes Aufspaltungsmuster eines AA'BB'XX'MM'-Spinsystems (A/A' = CH_3 oder CH_2 , X/X' = P1/P2, M/M' = B1/B2) detektierbar (Abbildung 14, unten). Das Signal des Kohlenstoffkerns der PCH_2 -Gruppen ($\delta = 13.5 \text{ ppm}$) erscheint als scharfes Dublett mit einer zusätzlichen breiten, virtuellen Resonanz zwischen den

äußeren Signalen (unten links). Die Kopplungskonstante 1N_B entspricht dem Signalabstand des Dubletts und setzt sich aus ${}^1N_B = |{}^1J_{BX}| + |{}^4J_{BX'}| = 38.6$ Hz zusammen. Die Methylgruppen werden als virtuelles Triplet^[212] mit ${}^2N_A = |{}^2J_{AX}| + |{}^5J_{AX'}| = 2.8$ Hz detektiert (unten rechts, schwarzer Balken).^[174]

In den ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **89a/b** werden die Signale der Methylgruppen jeweils als virtuelle Triplets ($\delta = 1.65$ (**89a**) bzw. 2.42 ppm (**89b**)) mit einer gemischten Kopplungskonstante von ${}^2N = 11.4$ Hz (**89a**) bzw. ${}^2N = 11.2$ Hz (**89b**) beobachtet. Die Aufnahme eines ${}^{31}\text{P}$ -entkoppelten ${}^1\text{H}$ -NMR-Experiments lieferte das Methylsignal nur noch als Singulett, wodurch der Einfluss der Phosphorkerne auf die Methyleinheit bewiesen wird. Die ${}^1\text{H}$ - und ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren aller Addukte **88a–89b** zeigen einen einheitlichen und symmetrischen Signalsatz für beide Phosphanliganden. Ähnliche Befunde konnte *Dr. Jan Mies* bereits bei den Addukten **43a/b** beobachten. In **43a** beträgt ${}^2N = 11.6$ Hz im ${}^1\text{H}$ - und ${}^1N = 45.7$ Hz im ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Vergleichbare Werte können aus den NMR-Spektren von **43b** entnommen werden (${}^1\text{H}$ -NMR: ${}^2J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, ${}^3N_{\text{Me}} = 13.1$ Hz; ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: ${}^1N_{\text{CH}} = 29.4$ Hz).^[97]

Die Diffusion von *n*-Pentan bei Raumtemperatur in eine gesättigte Benzollösung von **88a** bzw. das Abdampfen des Lösungsmittels gesättigter Lösungen von **88b** (-30 °C, *ortho*-Difluorbenzol), **89a** (-30 °C, DCM) und **89b** (RT, Benzol) lieferten Einkristalle geeignet für die Einkristallröntgenstrukturanalyse (Abbildung 15). Die Strukturmodelle von **88a–89b** zeigen *trans*-konfigurierte, Bisphosphan-stabilisierte Tetrabromdiboran(4)-Addukte, die gut mit den NMR-spektroskopischen Beobachtungen übereinstimmen. Die Molekülstrukturen von **89a/b** sind zudem die ersten Beispiele für Bisphosphan-stabilisierte Tetrabromdiboran(4)-Addukte mit heteroleptischen Phosphanen.

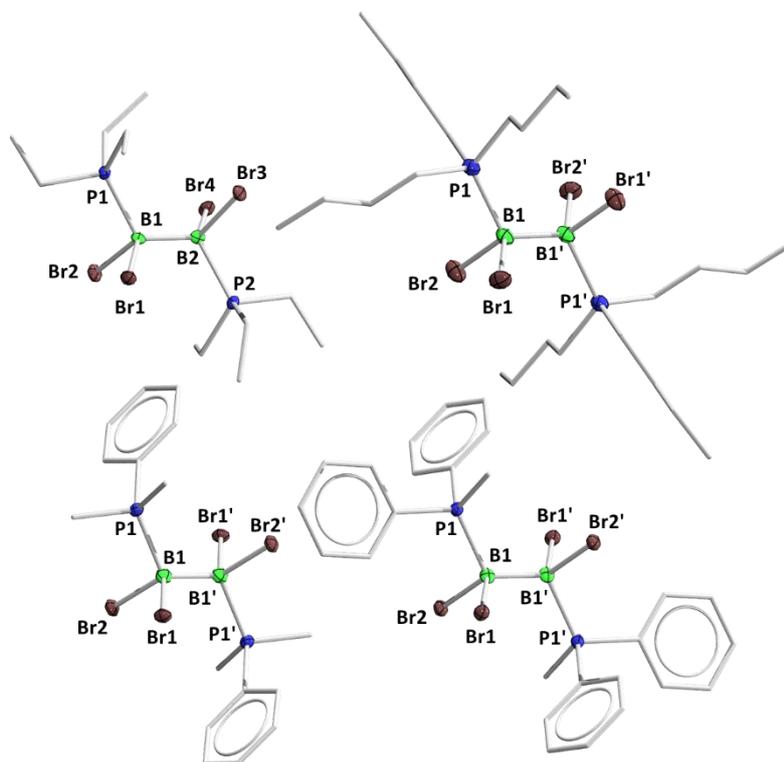


Abbildung 15: Molekülstrukturen von **88a** (oben links), **88b** (oben rechts), **89a** (unten links) und **89b** (unten rechts) im Festkörper. Die Festkörperstrukturen von **88b** und **89a/b** wurden durch ein Inversionszentrum ($1-x, 1-y, 2-z$ (**88b**); $1/2-x, 1/2-y, 1-z$ (**89a**); $2-x, 1-y, 1-z$ (**89b**)) auf der B–B-Achse symmetriergeneriert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **88a** B1–B2 1.707(7), B1–P1 1.977(5), B2–P2 1.974(5), B1–Br1 2.070(5), B1–Br2 2.068(5), B2–Br3 2.070(5), B2–Br4 2.061(5); P1–B1–B2 118.8(3), B1–B2–P2 117.5(3). **88b** B1–B1' 1.719(5), B1–P1 1.986(4), B1–Br1 2.061(4), B1–Br2 2.077(4); P1–B1–B1' 117.5(2). **89a** B1–B1' 1.718(3), B1–P1 1.975(3), B1–Br1 2.069(3), B1–Br2 2.054(2); P1–B1–B1' 117.5(2). **89b** B1–B1' 1.734(7), B1–P1 1.981(4), B1–Br1 2.051(4), B1–Br2 2.061(3); P1–B1–B1' 117.0(2).

Nach *Tolman* ist der elektronische Parameter für die eingesetzten Phosphanne PMe_3 , PEt_3 , PBu_3 , PMe_2Ph und PPh_2Me identisch.^[131] Lediglich der sterische Anspruch steigt beginnend mit PMe_3 (118°)^[213] < PMe_2Ph (122°)^[131] < PEt_3 (132°)^[213] \leq PBu_3 (132°)^[131] < PPh_2Me (136°)^[214] an. Diese Tendenz spiegelt sich nur wenig in den B–B-Bindungslängen von **88a/b** (1.707(7) Å/1.719(5) Å) und **89a/b** (1.718(3) Å/1.744(8) Å) wider. Im Rahmen der Messgenauigkeit sind die Werte gleich, allerdings wurde für **89a** mit 1.744(8) Å der längste B–B-Bindungsabstand bestimmt. Die Werte liegen im erwarteten Bereich für B–B-Einfachbindungen und stimmen mit Werten vergleichbarer, literaturbekannter Diborane(6) überein (vgl. 1.713(4) Å (**43a**),^[97] 1.715(4) Å (**83**),^[173] 1.716(5) Å ($\text{B}_2\text{Br}_4(\text{CNtBu})_2$)^[125], 1.754(5) Å (**35**)^[122]). Die ähnlichen sterischen Ausmaße der Lewis-Basen lässt sich auch in den vergleichbar großen P–B–B-Winkeln ($118.8(3)^\circ/117.5(3)^\circ$ (**88a**); $117.5(2)^\circ$ (**88b**); $117.5(2)^\circ$ (**89a**); $117.0(2)^\circ$ (**89b**)) wiederfinden. Ein Blick entlang der B–B-Bindungsachse verdeutlicht, dass die einzähnigen Phosphanliganden in den Addukten **43a**, **88a/b** und **89a/b** streng *anti* zueinander angeordnet sind (Abbildung 16). Mit kleinen Liganden, wie SMe_2 , PMe_3 , PBu_3 , PMe_2Ph und PPh_2Me wird der maximale Tor-

sionswinkel von $\alpha = 180^\circ$ erreicht. Triethylphosphan besitzt hingegen einen größeren Raumbedarf^[131,213] und verursacht deswegen die Reduzierung des Winkels auf 170.3° . Mit wachsendem sterischen Anspruch der Lewis-Base verkleinert sich der Winkel zusehends: CNtBu (177.7°)^[125] < CNDipp (172.9°)^[174] < PEt_3 (170.3°)^[174] < PiPr_3 (167.1°)^[97] < PCy_3 (163.1°)^[134] < IDep (159.2°)^[174] < IDippiPr (151.4°)^[174].

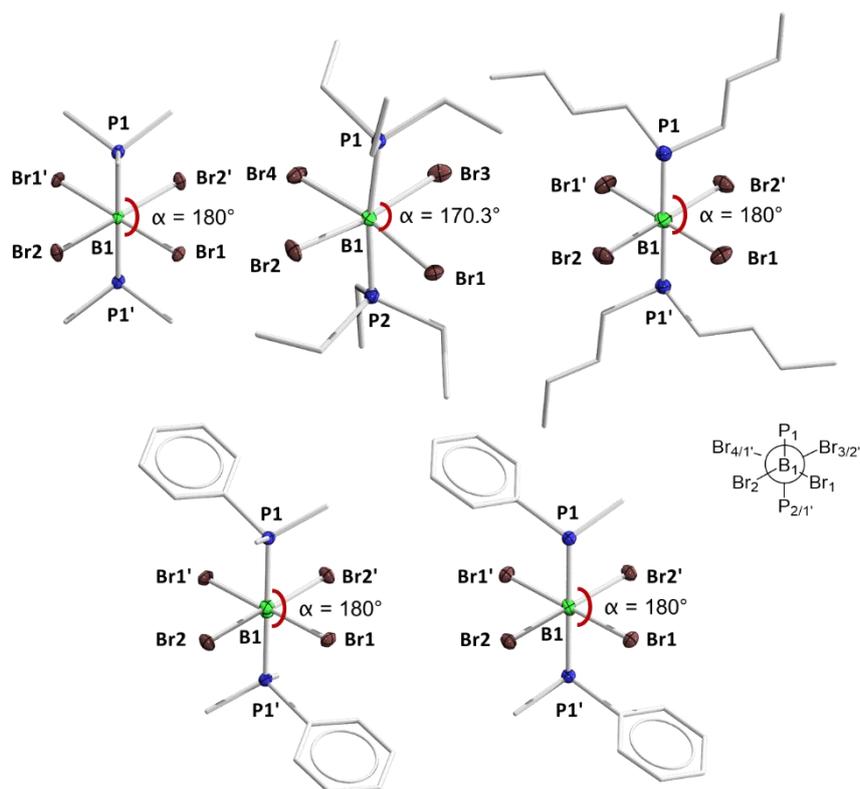


Abbildung 16: Blick entlang der B-B-Bindungsachse in Festkörper von **43a** (oben links), **88a** (oben Mitte), **88b** (oben rechts), **89a** (unten links) und **89b** (unten rechts) zur Visualisierung der Torsionswinkel α und schematische Darstellung der Blickrichtung in der *Newman*-Projektion (Mitte rechts). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind eine *n*-Butylgruppe von **88b** und eine Phenylgruppe von **89b** nicht abgebildet.

Diese Winkelverkleinerung bei wachsendem sterischem Anspruch der Phosphane scheint gegen eine sterische Repulsion der Liganden zu sprechen, allerdings kann die Annäherung die attraktiven Dispersionskräfte zwischen den Substituenten der Lewis-Basen maximieren und das Molekül gewinnt insgesamt an Stabilität. Dieses Phänomen spielt eine wichtige Rolle in der Strukturbestimmung von anorganischen Molekülen im Festkörper.^[215] Interessante Beispiele hierfür sind die Bisaddukte $\text{B}_2\text{X}_4(\text{IDippiPr})_2$ (**91a**: X = Cl; **91b**: X = Br). In deren Molekülstrukturen im Festkörper zeigen die räumlich anspruchsvollen Dipp-Gruppen der NHC-Liganden aufeinander zu und sind nicht entgegengesetzt verdreht (Abbildung 17).^[174]

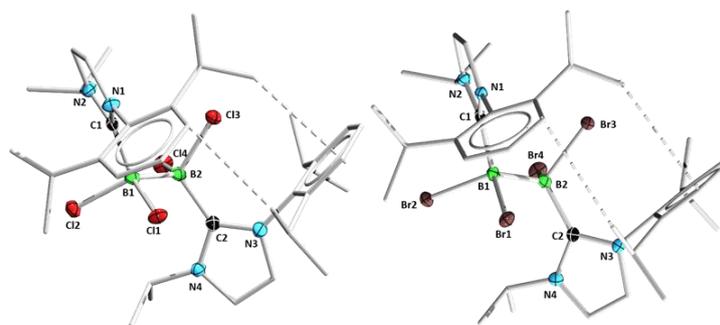


Abbildung 17: Aus der Literatur entnommene Molekülstrukturen von **91a** (links) und **91b** (rechts) im Festkörper. Die gestrichelten Linien verdeutlichen die räumliche Nähe zwischen den Dipp-Gruppen.^[174]

Neben den bisher gezeigten Bisaddukten wurde **83** auch mit dem sterisch anspruchsvollen, jedoch flexiblen Phosphanliganden $P(\text{CH}_2\text{Cy})_3$ und dem benzylichen Analogon PBz_3 umgesetzt (siehe Schema **30**). So ermöglichte der $P(\text{CH}_2\text{Cy})_3$ -Ligand, aufgrund seiner Flexibilität, die katalytische Dehydrokupplung von Boranen^[216] oder die erstmalige Darstellung des Phosphanstabilisierten Dihalogendiborens **46c**.^[134] Der Einsatz von $P(\text{CH}_2\text{Cy})_3$ sollte bei einer anschließenden Reduktion des Diborans(6) zum Phosphanstabilisierten Dibromdiboren dazu führen, dass die elektronischen und räumlichen Effekte dieser Liganden die benötigte thermodynamische und kinetische Stabilität für das System liefern.

Die Bisaddukte $\text{B}_2\text{Br}_4(P(\text{CH}_2\text{Cy})_3)_2$ (**88c**) und $\text{B}_2\text{Br}_4(\text{PBz}_3)_2$ (**88d**) weisen in ihren ^{11}B -NMR-Spektren jeweils ein Signal für eine vierfach koordinierte Borspezies bei $\delta = -5.4$ (**88c**) bzw. -5.2 ppm (**88d**) auf und sind somit mit den Bisaddukten **43a–c** und **88a/b** vergleichbar (vgl. Tabelle 2). Die ^{31}P -NMR-Resonanzen von **88c/d** unterscheiden sich nur geringfügig voneinander ($\delta = -0.2$ (**88c**) bzw. -3.1 ppm (**88d**)) und liegen in einem ähnlichen Bereich, wie die der Addukte **43a–c** und **88a/b** (vgl. Tabelle 2). Im ^1H -NMR-Spektrum von **88c** ist die charakteristische Signalaufspaltung der Cyclohexylgruppen erkennbar, wobei die CH_2 -Gruppe am Phosphor ein virtuelles Quartett mit zwei Kopplungskonstanten von $^3J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz und $^2N = 16.9$ Hz und einem Integral von 12H ergibt. Die Methylengruppe von **88d** zeigt hingegen ein virtuelles Triplett (Integral von 12H) bei $\delta = 3.86$ ppm mit $^4J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz und $^2N = 10.3$ Hz. In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren beider Verbindungen sind Linienverbreiterungen und Signalaufspaltungen erster Ordnung zu beobachten, sollen aber hier nicht weiter diskutiert werden (vgl. NMR-Betrachtung von **88a**, Abbildung 14).

Das Abdampfen des Lösungsmittels gesättigter Lösungen der Bisaddukte **88c/d** bei tiefen Temperaturen (-30 °C; *ortho*-Difluorbenzol (**88c**); DCM (**88d**)) lieferte Einkristalle geeignet für die Einkristallröntgenstrukturanalyse (Abbildung 18, oben links und rechts). Die Verbindungen zeigen im Festkörper eine *anti*-Konformation der beiden gebundenen Phosphanliganden, wie

diese auch für die Bisphosphan-stabilisierten Tetrabromdiboran(4)-Addukte **43a–c**, **88a/b** und **89a/b** beobachtet wurde.

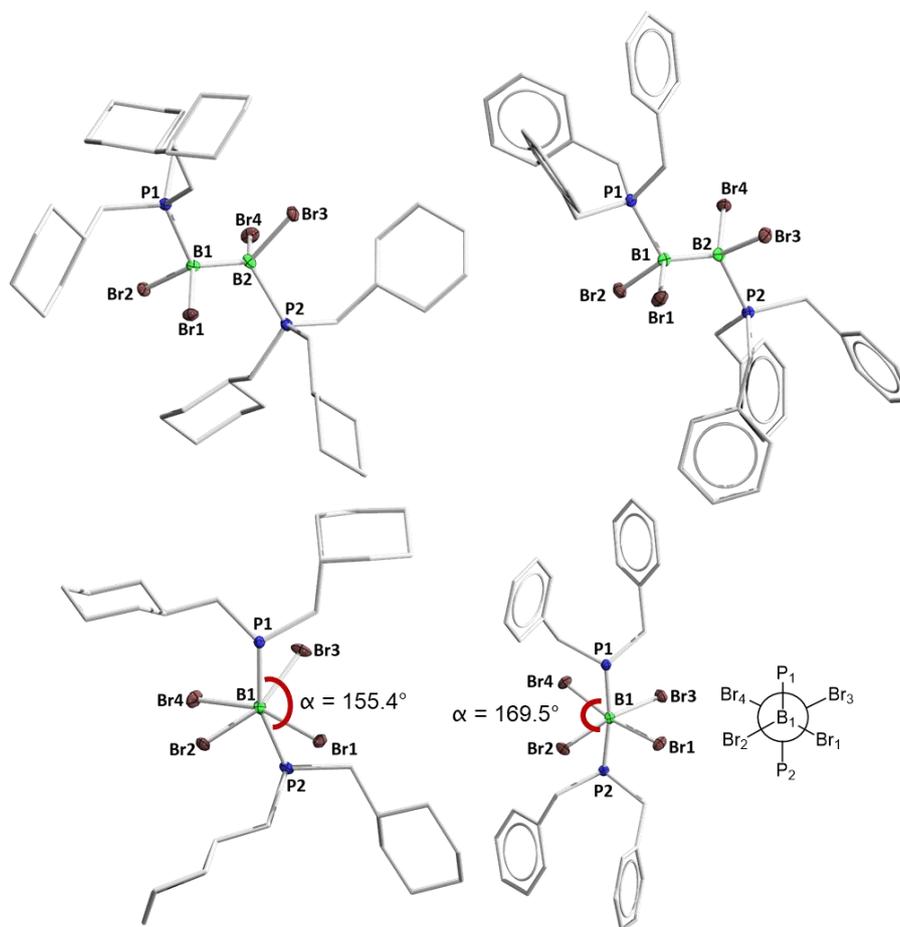


Abbildung 18: Molekülstrukturen von **88c** (oben links) und **88d** (oben rechts) im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **88c** B1–B2 1.733(5), B1–P1 1.977(3), B2–P2 1.989(4), B1–Br1 2.070(3), B1–Br2 2.044(3), B2–Br3 2.082(3), B2–Br4 2.043(5); P1–B1–B2 117.6(2), B1–B2–P2 116.2(2). **88d** B1–B2 1.727(3), B1–P1 1.972(2), B2–P2 1.969(2), B1–Br1 2.068(2), B1–Br2 2.071(2), B2–Br2 2.076(2), B2–Br4 2.053(2); P1–B1–B2 118.4(1), B1–B2–P2 118.0(1). Und Blick entlang der B–B-Bindungsachse im Festkörper von **88c/d** zur Visualisierung der Torsionswinkel α . Untere Reihe von links nach rechts **88c**, **88d** und die schematische Darstellung der Blickrichtung in der *Newman*-Projektion. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden je eine CH₂Cy- (**88c**) bzw. eine Benzylgruppe (**88d**) in den Strukturen nicht abgebildet.

Die Festkörperstrukturen zeigen B–B-Bindungslängen von 1.733(5) Å (**88c**) und 1.727(3) Å (**88d**) und liegen damit im Bereich klassischer B–B-Einfachbindungen (vgl. 1.718(3) Å (**89a**), 1.744(8) Å (**89b**)).^[77,79–80] Vergleichbare Messergebnisse liefern die Carben- und Phosphan-stabilisierten Bisaddukte **39** (1.735(5) Å),^[126] **56** (1.734(3) Å)^[146] und **90** (1.736(6) Å).^[174] Zwischen den Borzentren und den Lewis-Basen von **88c/d** lassen sich B–P-Abstände im erwarteten Bereich bestimmen (1.977(3) Å/1.989(4) Å (**88c**); 1.972(2) Å/1.969(2) Å (**88d**)).^[138] Diese Werte liegen zwischen den Extrema eines sehr guten, kleinen Donors, wie PMe₃ (1.956(2) Å (**43a**)), und eines guten, sterisch anspruchsvollen Donors, in der Größenordnung von P*i*Pr₃ (2.033(3) Å/2.050(3) Å (**43b**)).^[97,174] Die P–B–B-Winkel zeigen Werte im erwarteten Bereich für Bor–Phosphor–Lewis-Basen–Säure-Addukte dieser Art (117.6(2)°/116.2(2)° (**88c**); 118.4(1)°/

118.0(1)° (**88d**); vgl. **88a/b** bzw. **89a/b**). Die untere Reihe von Abbildung **18** stellt die Festkörperstrukturen von **88c/d** mit Blick entlang der B–B-Achse dar, sodass der Torsionswinkel α sichtbar wird ($\alpha = 155.4^\circ$ (**88c**); $\alpha = 169.5^\circ$ (**88d**)), der erwartungsgemäß kleiner ausfällt als in den bisher betrachteten Addukten **43a**, **88a/b** und **89a/b** (siehe Abbildung **16**). Dadurch werden die gesteigerten räumlichen Ausmaße der Liganden zum Ausdruck gebracht.

Nicht nur die elektronischen, sondern auch die sterischen Eigenschaften der Addukte sind notwendige Faktoren für eine erfolgreiche Reduktion zur B=B-Doppelbindung.^[97,217-218] Die räumliche Ausrichtung der Lewis-Basen $P(\text{CH}_2\text{Cy})_3$ und PBz_3 in **88c/d** fällt sehr unterschiedlich aus. Die flexibleren Cyclohexylreste in **88c** schirmen die zentrale B–B-Einheit ab (Abbildung **19**, links),^[216] wohingegen die Phenylgruppen in **88d** zumindest im Festkörper von der zentralen B–B-Einheit eine entgegengesetzte Orientierung einnehmen (Abbildung **19**, rechts). Die bislang einzigen Vertreter der Bisphosphan-stabilisierten Dihalogendiborene konnten in Form von $\text{B}_2\text{I}_2(\text{PR}_3)_2$ (R = Me (**46a**), Cy (**46b**), CH_2Cy (**46c**)) von der Arbeitsgruppe um *Braunschweig* dargestellt werden.^[134,219] Während **46a** zwar isoliert und charakterisiert werden konnte, liegt die Stabilität aufgrund der geringen sterischen Abschirmung der PMe_3 -Liganden auch bei -30°C nur bei wenigen Stunden. Die Phosphor-gebundenen Cy- und CH_2Cy -Substituenten ermöglichten eine unbegrenzte Lagerung.^[134] Dieser Umstand lässt hoffen, dass auch das Diboran(6) **88c** erfolgreich zum borhaltigen Mehrfachbindungssystem reduziert werden kann.

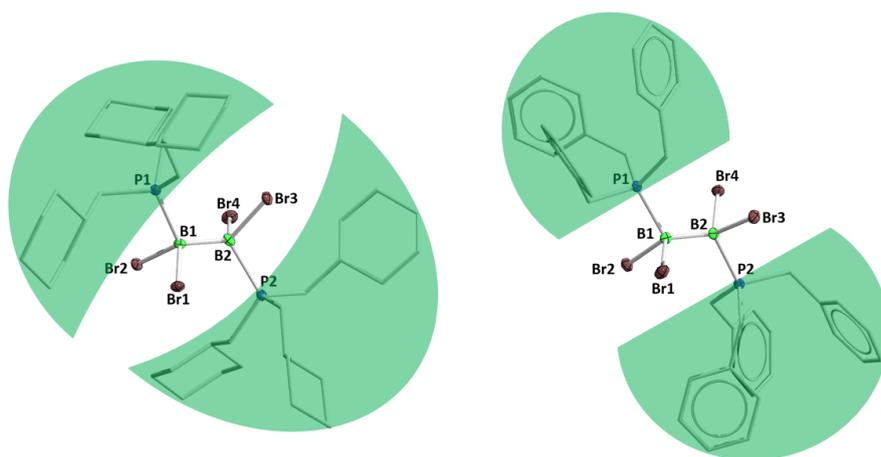
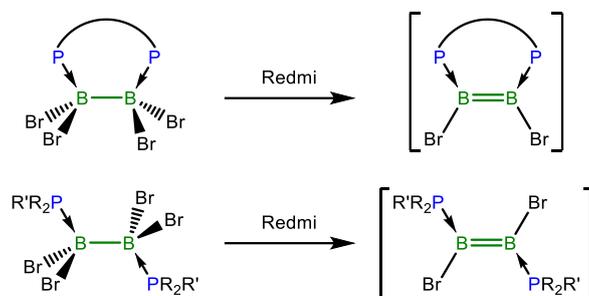


Abbildung **19**: Schematische Darstellung der räumlichen Ausrichtung (grüne Flächen) der Lewis-Basen $\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy})_3$ und PBz_3 in den Bisaddukten **88c** (links) und **88d** (rechts).

3.1.3 Reduktionsstudien von Phosphan-stabilisierten Tetrabromdiboran(4)-Addukten

Eine gängige Strategie für die gerichtete Darstellung von B–B-Mehrfachbindungen ist die reduktive Halogenidabstraktion in Diboranen(6). Während beim Einsatz von Carbenen als stabilisierende Lewis-Basen eine Vielzahl an Mehrfachbindungssystemen bekannt sind (siehe

Kapitel 1.4.2), konnten erst vor kurzem die Phosphan-stabilisierten 1,2-Diioddiborene **46a–c** realisiert werden. Diese sind die *bis dato* die einzigen isolierten Vertreter dieser Substanzklasse (siehe Kapitel 1.4.3).^[134] Mit dem Ziel, das Spektrum dieser Verbindungsklasse zu erweitern, werden im folgenden Kapitel die Redoxeeigenschaften einiger verbrückter und unverbrückter Tetrabromdiboran(4) Phosphanaddukte experimentell untersucht (Schema **31**).



Schema 31: Schematische Reduktionsversuche von verbrückten (oben) und unverbrückten (unten) Bisphosphanaddukten.

Die Reduktionen der farblosen Addukte **84a/b** (dmpm/dmpe) mit KC_8 oder NaNaph in THF lieferten NMR-spektroskopische Signale, die den Startmaterialien zuzuordnen sind. Deswegen wurden keine weiteren Reduktionsversuche mit diesen Addukten unternommen. Auch die Bis(diphosphino)aminaddukte **85a/c** (PNP-*i*Pr/PNP-*p*-FC₆H₄) wurden mit unterschiedlichen Reduktionsmitteln (KC_8 , Magnesium, $[Cp^*Zr(\eta^2\text{-btmsa})]$; btmsa = Bis(trimethylsilyl)acetylen)^[220] umgesetzt, wobei keine Reaktionen beobachtet werden konnten.

Die weitaus meisten Reduktionsversuche wurden mit $B_2Br_4(\text{dppf})$ (**87a**) unternommen, welches wegen des dppf-Liganden als vielversprechender Kandidat für eine erfolgreiche Diborensynthese angesehen wurde (Tabelle **3**). In den meisten Fällen konnte eine gelblich bis orange Lösung erhalten werden, deren Inhalt neue Signale im ¹¹B- und ³¹P-NMR-Spektrum lieferte. Die Umsetzung von **87a** mit 3.0 Äquivalenten Kaliumgraphit führte im ¹¹B-NMR-Spektrum zu Reaktionsprodukten mit zwei neuen Resonanzen bei $\delta = 30.9$ und 18.8 ppm. Letztere liegt im Bereich literaturbekannter Dihalogendiborene $B_2Br_2(\text{IDip})_2$ ($\delta = 20.0$ ppm (**26**)^[108] und $B_2Br_2(\text{PiPr}_3)_2$ ($\delta = 18.0$ ppm (**44b**)^[97]). Unterstützt werden diese Vermutungen von durchgeführten DFT-Rechnungen anhand einer optimierten Struktur der Diborenspezies $B_2Br_2(\text{dppf})$ (**92**) in der Gasphase, welche die detektierten ¹¹B-NMR-Verschiebung bestätigen ($\delta_{\text{ber}} = 23.6$ ppm; Methode: B3LYP/6-311G(d,p)).^[221]

Im Gegensatz dazu wurde im ³¹P-NMR-Spektrum lediglich eine Resonanz bei $\delta = -17.0$ ppm detektiert, die für die Freisetzung des dppf-Liganden spricht (dppf: $\delta = -17.4$ ppm). Dies konnte auch mit einer Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Reaktionsdauer

und -temperatur scheinen keinen Einfluss auf das Ergebnis der Reduktion auszuüben, wobei diese nur in polaren Lösungsmitteln vonstattenging. In Toluol konnten keinerlei Spezies ^{11}B -NMR-spektroskopisch beobachtet werden (Tabelle 3; Einträge 1/2). Eine Erhöhung der Reduktionsäquivalente führte nur zur Zersetzung des Startmaterials (Eintrag 3). Mit NaNaph (Eintrag 4), den Zweielektronenübertragungsreagenzien $\text{Na}_2[\text{Ph}_4\text{C}_2]^{[222-223]}$ bzw. $[\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\eta^2\text{-btmsa})]$ (Einträge 5–7) und mit unterschiedlichen Stöchiometrien an Natrium (Eintrag 9) wurden gelb/orange Lösungen mit ähnlichen chemischen Verschiebungen erhalten (vgl. KC_8). Jedoch wird stets eine neue, unbekannte ^{31}P -NMR-Resonanz bei etwa $\delta = -4.3$ ppm nachgewiesen. Mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse konnten nur die oxidierten Formen der Reduktionsmittel (Ph_4C_2 und $\text{Cp}^*_2\text{ZrBr}_2$) nachgewiesen werden, was auf ein erfolgtes Redoxereignis hindeutet. Die Umsetzung von **87a** mit $\text{Na}/\text{NaCl}^{[224-225]}$ oder $\text{K}/\text{KI}^{[225]}$ lieferte farblose Lösungen ohne detektierbare Signale im ^{11}B -NMR-Spektrum (Einträge 10/11).

Tabelle 3: Reduktionsversuche mit dem Phosphiniferrocen-verbrückten Tetrabromdiboran(4) **87a**.

Eintrag	Redmi (Äq.)	LM	Temperatur	Farbe	^{11}B -NMR-Signale [ppm]	^{31}P -NMR-Signale [ppm]
1	KC_8 (3.0)	THF	RT	orange	30.9, 18.7	-17.0
2	KC_8 (3.0)	THF, Et_2O , Toluol	$-78\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$	gelb bis farblos	29.8, 18.6/ n. b./ n. b.	-16.8/ -16.3/ -16.7
3	KC_8 (8.0)	$\text{C}_6\text{H}_6/\text{THF}$ (1:1)	RT	bräunlich	n. b.	n. b.
4	NaNaph (2.1)	THF	$-70\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$	orange	30.9	-17.0
5	$\text{Na}_2[\text{Ph}_4\text{C}_2]$ (1.0+1.0)	DME	$-78\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$	dunkelgelb	30.4, 19.1	-4.6
6	$\text{Na}_2[\text{Ph}_4\text{C}_2]$ (1.0)	THF	$-78\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$	bräunlich	20.2	-4.3
7	$[\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\eta^2\text{-btmsa})]$ (1.0)	THF	RT	gelb	29.9	-4.3
8	Mg (1.0)	THF	RT	gelblich	30.8 (18.9) 30.1/	-17.1/-17.8
9	Na (2.2/3.0/4.0)	THF	RT	orange bis bräunlich	52.5, 30.2, 17.9, 3.4, -21.1	-17.7
10	Na/NaCl (2.0)	C_6H_6 , THF oder DME	RT	farblos	n. b.	n. b.
11	K/KI (2.0)	THF	RT	gelblich	n. b.	n. b.

Insgesamt konnte bisher keine Produktzusammensetzung der aufgezeigten Reduktionen vollständig aufgeklärt werden. Die bei ca. $\delta = 30$ ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum beobachtete Borspezies könnte auf die Bildung einer Borsäurespezies hindeuten,^[133,143,226] was für ein intermediär gebildetes Diboran **92** sprechen könnte. Dieses ist allerdings sehr empfindlich und zerfällt zu Borsäurederivaten. Die Aufnahme eines Cyclovoltammogramms (CV) in THF als Lösungsmittel und $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ als Elektrolyt bestätigte, dass im Bereich von -3.3 V bis 1.2 V (vs. Fc/Fc^+) nur undefinierte elektrochemische Redoxereignisse für **87a** beobachtbar sind (Abbildung 20).

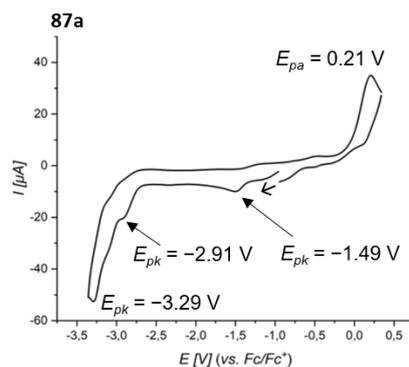


Abbildung 20: CV von **87a** in THF (0.1 M [Bu₄N][PF₆]) mit einer Abtastrate von 0.25 V·s⁻¹.

DFT-Berechnungen auf Grundlage einer optimierten Geometrie des Addukts **87a** in der Gasphase ermöglichen die Diskussion der Grenzorbitale (Abbildung 21; Methode: B3LYP/Def2-SVP).^[221] Das HOMO von **87a** (unten links) ist vorwiegend auf dem Diboranfragment und den Bromatomen lokalisiert und zeigt entlang der B–B-Bindungsachse einen rotationssymmetrischen σ -Charakter einer Einfachbindung (blauer Orbitallappen). Das Phosphan und dessen Fc-Rückgrat tragen hingegen kaum Anteile zum HOMO bei. Das LUMO ist wiederum vollständig über das Phosphan, dessen Peripherie und vor allem über das Eisenatom delokalisiert. Die B–B-Bindungsachse steuert hingegen keinen Anteil zu diesem Orbital bei (Abbildung 21, unten rechts).

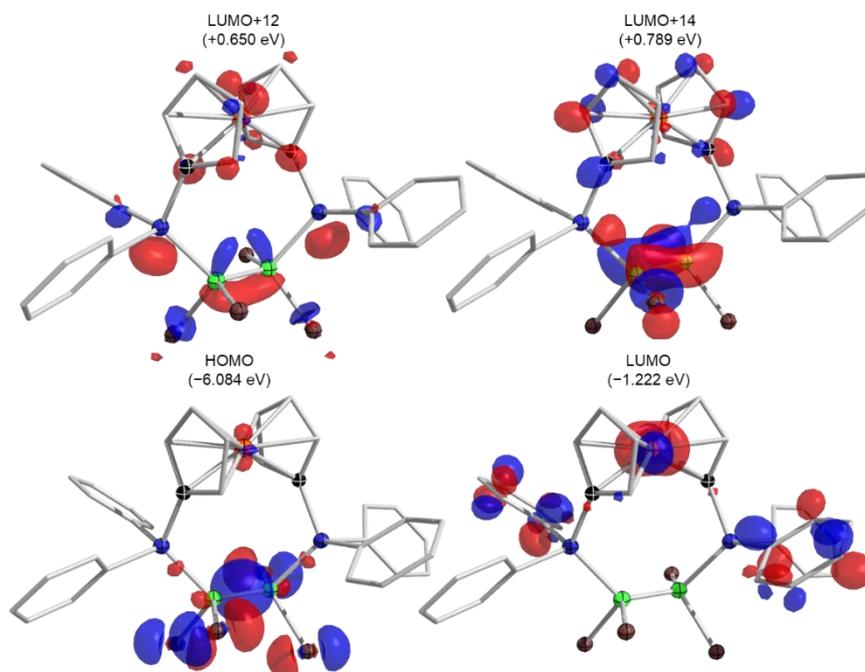


Abbildung 21: Visualisierung der Grenzorbitale HOMO (unten links), LUMO (unten rechts), LUMO+12 (oben links) und LUMO+14 (oben rechts) von **87a**. Berechnet auf B3LYP/Def2-SVP Niveau; dargestellt mit einem Isor-Wert von 0.055.^[221]

Der Mechanismus für die reduktive Halogenidabstraktion von B₂X₄(LB)₂-Derivaten (X = Cl, Br, I) ist in der Literatur bisher weder beschrieben noch näher untersucht worden. Es ist allerdings

wahrscheinlich, dass die energetische Lage der σ^* -Orbitale der B–Br-Bindungen eine entscheidende Rolle spielt, da die elektronische Besetzung dieser MOs eine Schwächung der Bindungen verursacht und Bromidanionen als gute Abgangsgruppen generieren würden. Aus diesem Grund wurde nach Orbitalen gesucht, deren Anteile auf den B–Br-Bindungen liegen und deren Energien mit dem LUMO der Verbindung verglichen. Erst für die LUMOs+12/+14 von **87a** kann ein entsprechender Anteil gefunden werden (Abbildung 21, oben links/rechts), welcher energetisch deutlich über dem LUMO ($\Delta E_{\text{LUMO}+0/+12} \geq 1.8 \text{ eV}$) angehoben ist. Dadurch ist die Besetzung sehr unwahrscheinlich, was erklären könnte, warum keine gerichtete Reduktion zum Diboren **92** experimentell beobachtet werden konnte.

Auch die Bisaddukte **88a/c/d** und **89a** ($\text{PEt}_3/\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy})_3/\text{PBz}_3/\text{PMe}_2\text{Ph}$) wurden auf ihre Reduzierbarkeit hin untersucht. Die Aufnahme von cyclovoltammetrischen Messungen der vier Addukte in THF als Lösungsmittel und $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ als Elektrolyt (Abbildung 22) zeigt für **88a** zwei irreversible Redoxereignisse bei $E_{\text{pk}} = -1.14 \text{ V}$ und $E_{\text{pk}} = -1.37 \text{ V}$ (vs. Fc/Fc^+ ; oben links).

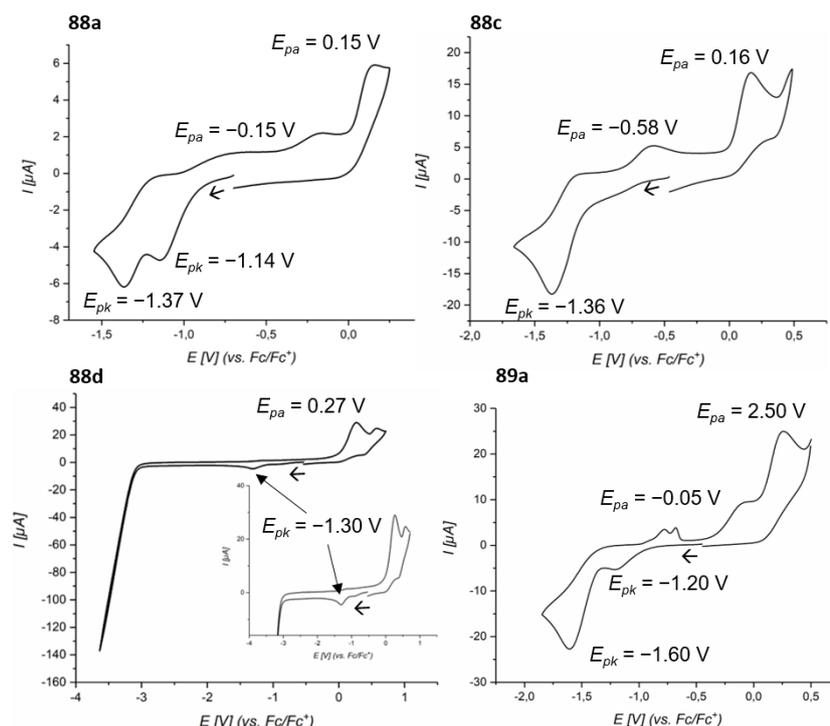


Abbildung 22: Cyclovoltammetrische Untersuchungen der Bisaddukte **88a** (oben links), **88c** (oben rechts), **88d** (oben links) und **89a** (unten rechts) in THF (0.1 M $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$) mit einer Abtastrate von $0.25 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Für **88c** ist hingegen nur ein Redoxereignis bei einem ähnlichen Potential von $E_{\text{pk}} = -1.36 \text{ V}$ (vs. Fc/Fc^+ ; oben rechts) erkennbar. Das PBz_3 -stabilisierte Addukt **88d** weist nur eine minimale Reduktionsbande bei $E_{\text{pk}} = -1.30 \text{ V}$ (vs. Fc/Fc^+ ; unten links) auf, wohingegen für **89a** erneut zwei Redoxereignisse bei $E_{\text{pk}} = -1.20 \text{ V}$ und $E_{\text{pk}} = -1.60 \text{ V}$ (vs. Fc/Fc^+ ; unten rechts) gefunden werden. Die Reduktionsbanden bei negativerem Potential könnten die Schwelle zur Reduktion

zu den Zielverbindungen markieren. Diesen Daten folgend, ist das PEt_3 -stabilisierte Addukt **88a** und das sterisch abgeschirmte Addukt **88c** einfacher zu reduzieren als Addukt **89a**, wobei die direkte Übertragbarkeit auf die Reduktionsbedingungen im präparativen Maßstab aufgrund von möglichen Überspannungen und Solvenseffekten nur bedingt möglich ist. Das sehr schwach ausgeprägte Redoxereignis von **88d** ist jedoch vermutlich ein Hinweis darauf, dass die Reduktion zum korrespondierenden Diboren nicht herbeizuführen ist (Abbildung **22**, unten links). Demnach müssten Reduktionsmittel mit einem Redoxpotential von größer -1.14 bis -1.60 V in der Lage sein, die untersuchten Addukt zu reduzieren. Hierfür kommen theoretisch metallorganische Reagenzien, Alkalimetalle und deren Interkalationsverbindungen in Frage.^[97,227-229] Ein zu den Addukten **88a** und **88c** vergleichbarer Wert wurde für das PMe_3 -stabilisierte Addukt **43b** ($E_{\text{pk}} = -1.23$ V, vs. Fc/Fc^+) ermittelt, welches in einer Reduktion mit einem Titankomplex das Diboren **44b** bildete.^[97]

Die Grenzorbitale (HOMO und LUMO) der Addukte **88a/c/d** und **89a** wurden mit DFT-Rechnungen auf Grundlage optimierter Geometrien in der Gasphase erstellt (Methode: B3LYP/Def2-SVP).^[221] Hierbei zeigt Abbildung 23 die Verbindungen **88a** (obere Reihe) und **89a** (untere Reihe) mit kleineren Phosphanen und Abbildung 24 die Addukte **88c/d** mit sterisch anspruchsvolleren Phosphanen. Die HOMOs von **88a** und **89a** ähneln sich stark und besitzen jeweils rotationssymmetrische Anteile mit σ -Charakter entlang der B–B-Einfachbindung (rote bzw. blaue Orbitallappen; Abbildung 23, oben/unten links). Erneut steuern die Bromatome einen großen Beitrag zum HOMO bei, wohingegen die Phosphorliganden kaum beteiligt sind. Die LUMOs von **88a** und **89a** (oben Mitte; unten 2. von links) unterscheiden sich grundlegend voneinander. Während in **88a** ein erheblicher Molekülorbitalanteil mit π -Charakter ober und unterhalb der B–B-Bindungsachse aufzufinden ist und sich über die gesamte PBBP-Einheit erstreckt (Abbildung **23**, oben Mitte), ist für **89a** das gesamte LUMO ausschließlich auf den π -Systemen beider Aromaten in der organischen Peripherie lokalisiert (Abbildung **23**, unten 2. von links). Ein ähnliches LUMO konnte bereits für **87a** beschrieben werden (siehe Abbildung **22**, oben rechts). Neben ausgeprägten π -Anteilen auf der PBBP-Einheit werden alle vier σ^* -Orbitale der B–Br-Bindungen für **88a** im LUMO+1 gefunden. Dieses weist einen geringeren energetischen Unterschied zum LUMO auf ($\Delta E = 0.293$ eV) als dies für **87a** der Fall ist und kann vermutlich einfacher besetzt werden. Weiterhin werden die σ^* -Orbitale der B–Br-Bindungen für **89a** im LUMO+4/+5 beobachtet, wobei die MOs die Wechselwirkungen entgegengesetzter B–Br-Bindungen darstellen. Mit einem Energieunterschied von

$\Delta E = 1.381\text{--}1.778\text{ eV}$ liegen LUMO+4/+5 deutlich über dem LUMO, was eine zusätzliche elektronische Besetzung und deswegen die Reduktion vermutlich erschwert.

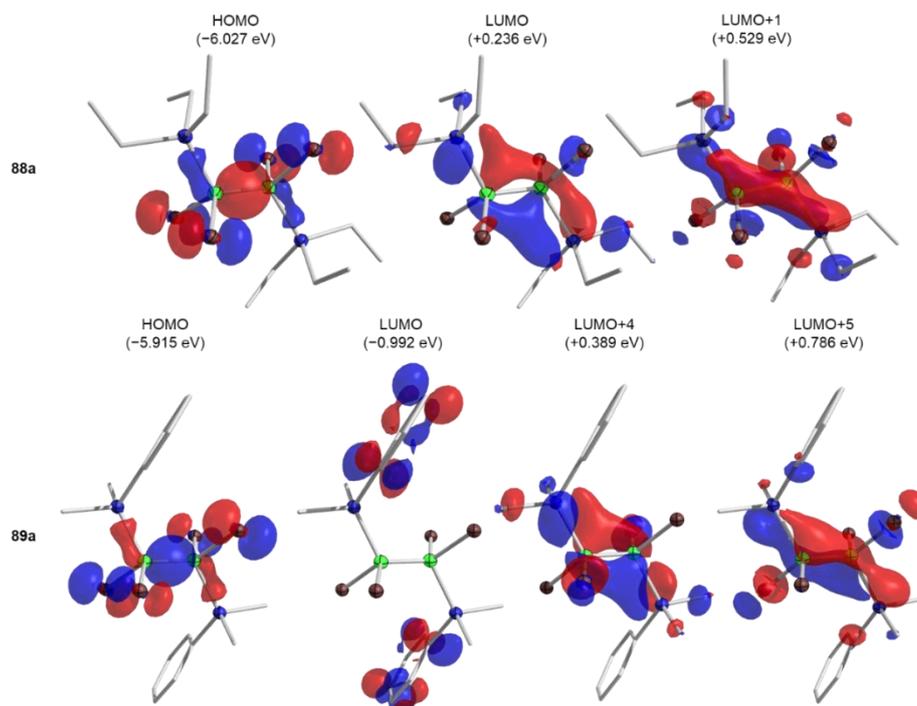


Abbildung 23: Visualisierung der Grenzorbitale von **88a**: HOMO (oben links), LUMO (oben Mitte) und LUMO+1 (oben rechts) sowie von **89a**: HOMO (unten links), LUMO (unten 2.von links), LUMO+4 (unten 2. Von rechts) und LUMO+5 (unten rechts). Berechnet auf B3LYP/Def2-SVP Niveau; dargestellt mit einem Isor-Wert von 0.055.^[221]

Experimentell lässt sich das farblose Bisaddukt **88a** mit unterschiedlichen Reduktionsmitteln zum Diboren $B_2Br_2(PEt_3)_2$ (**93a**) reduzieren. Die Reduktion von **88a** mit 1.0 Äq. des *Rosenthal*-Komplexes $[(EBTHI)Zr(\eta^2\text{-btmsa})]$ ($EBTHI = rac\text{-}(ebthi) = rac\text{-}1,2\text{-Ethylen-}1,1'\text{-bis}(\eta^2\text{-tetrahydroindenyl})$)^[220] verlief zunächst unvollständig, führte aber nach erneuter Zugabe von 1.0 Äquivalenten Reduktionsmittel zu einer vollständigen Umsetzung. Verbindung **93a** zeigt im ^{11}B -NMR-Spektrum einer gelben Reaktionslösung einen sehr selektiven Reaktionsverlauf mit einem einzigen Signal bei $\delta = 17.6\text{ ppm}$, welches im Bereich von Phosphan-stabilisierten Diborenen liegt (vgl. $\delta = 18.0$ (**44b**),^[97] 16.7 (**48a**),^[141] 16.3 (**48b**),^[140] 22.0 ppm (**49**)^[32]). Im ^{31}P -NMR-Spektrum konnte neben freiem PEt_3 ($\delta = -19.1\text{ ppm}$) eine breite Resonanz bei $\delta = 7.6\text{ ppm}$ beobachtet werden, welche für die Koordination des Phosphans an ein Boratom und für die erfolgreiche Bildung von **93a** spricht. Leider gelang die Isolierung des analysenreinen Produkts **93a** aufgrund der Instabilität der Verbindung nicht.

Wird Addukt **88a** in verschiedener Stöchiometrie (2.5/4.0/4.5/ 5.0/6.5 Äq.) mit Kaliumgraphit in THF umgesetzt, führt dies zur Bildung rötlicher Lösungen, deren Bestandteile im ^{11}B -NMR-Spektrum ebenfalls eine Resonanz bei $\delta = 17.6\text{ ppm}$ zeigen. Dies spricht ebenfalls für die erfolgreiche Bildung von **93a**. Allerdings wird auch ein schwaches Duplett bei etwa

$\delta = -51.8$ ppm beobachtet, das auf die Bildung einer B–H-Spezies durch C–H-Bindungsaktivierung hindeuten könnte.^[96] Eine analysenreine Aufarbeitung gelang auch in diesem Fall nicht. Mit $\text{Na}_2[\text{Ph}_4\text{C}_2]$ und NaNaph wurden zwar rote bzw. gelbe Reaktionslösungen erhalten jedoch konnte NMR-spektroskopisch nur Startmaterial nachgewiesen werden.

Die theoretischen Vorüberlegungen legen zwar eine geringe Aussicht auf eine erfolgreiche Reduktion von **89a** nahe (siehe oben), aber es wurde dennoch versucht, $\text{B}_2\text{Br}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$ experimentell zum Diboren $\text{B}_2\text{Br}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$ (**93b**) zu reduzieren. Bei Umsetzung mit Kaliumgraphit in THF oder Benzol in verschiedenen Konzentrationen oder mit unterschiedlicher Stöchiometrie konnten gelbliche bis orangefarbene Lösungen erhalten werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten allerdings nur Startmaterial und freies Phosphan an. Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei der Umsetzung von **89a** mit Natrium, NaNaph und $\text{Na}_2[\text{Ph}_4\text{C}_2]$ erhalten. Die Reduktion von **89a** mit den *Rosenthal*-Komplexen $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-btmsa})]$ und $[\text{Cp}^*\text{Zr}(\eta^2\text{-btmsa})]$ in Benzol oder THF blieben ebenfalls erfolglos. Allerdings konnten mit $[(\text{EBTHI})\text{Zr}(\eta^2\text{-btmsa})]$ gelb/orange Reaktionslösungen erhalten werden, deren Produkte neue Signale im ^{11}B - ($\delta = 18.7$ ppm) und ^{31}P -NMR-Spektrum ($\delta = -10.9$ ppm) aufweisen. Die beobachteten Resonanzen könnten auf die Bildung des Diborens **93b** hindeuten. Problematisch gestaltete sich jedoch die hohe Instabilität der Zielverbindung, da sich die Reaktionslösungen während oder nach der Aufarbeitung rasch entfärbten und im ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Spektrum nur noch Startmaterial nachgewiesen werden konnte. Wie bereits bei der Beschreibung der CVs angemerkt, liegt die erfolglose Reduktion bzw. Isolation der Produkte höchstwahrscheinlich nicht an den eingesetzten Reduktionsmitteln, sondern vielmehr an der Instabilität des Diborens.

Obwohl es für **88a** und **89a** Hinweise auf eine gerichtete Reduktion zum korrespondierenden Diboren **93a/b** gibt, ist die Sterik der Phosphor-gebundenen Substituenten für die kinetische Stabilisierung der Produkte vermutlich ebenfalls von großer Wichtigkeit. Deshalb wurde die Reduktion von **88c/d** näher untersucht. Theoretische Vorüberlegungen zeigten, dass sich die HOMOs der Bisaddukte **88c/d** sehr ähneln und ein beträchtlicher Anteil des Molekülorbitals mit σ -Charakter auf der B–B-Bindungsachse zu finden ist (blaue Orbitallappen; Abbildung 24, links). Vergleichbar zu den Addukten **88a/b** (Abbildung 23) erstreckt sich das Orbital in **88c/d** auch über die gesamte B_2Br_4 -Einheit ohne Beteiligung der beiden Phosphorliganden. Das LUMO von **88c** (oben rechts) besitzt einen großen Anteil mit π -Charakter ober und unterhalb der zentralen PBBP-Einheit und sollte, unter Berücksichtigung der theoretischen Überle-

ungen (siehe oben), die Reduktion von **88c** zur Zielverbindung $B_2Br_2(P(CH_2Cy)_3)_2$ (**93c**) ermöglichen. Das LUMO von **88d** (Abbildung 24, unten rechts) ähnelt wiederum dem von **89a** und ist ausschließlich auf dem π -System der Aromaten in der Peripherie lokalisiert. Das LUMO+1 von **88c** zeigt, wie auch bei **88a**, die σ^* -Orbitale aller vier B–Br-Bindungen und einen großen π -Anteil, der auf der PBBP-Einheit liegt. Dieses Orbital kann vermutlich leicht mit zusätzlicher Elektronendichte populiert werden ($\Delta E_{LUMO+0/+1} = 0.203$ eV). Das entsprechende σ^* -MO von **88d** kann erst im LUMO+13 ($\Delta E_{LUMO+0/+12} = 1.450$ eV) gefunden werden, sodass für **88d** eine Reduktion zum Diboren $B_2Br_2(PBz_3)_2$ (**93d**) erwartet wird und für **88d** nicht.

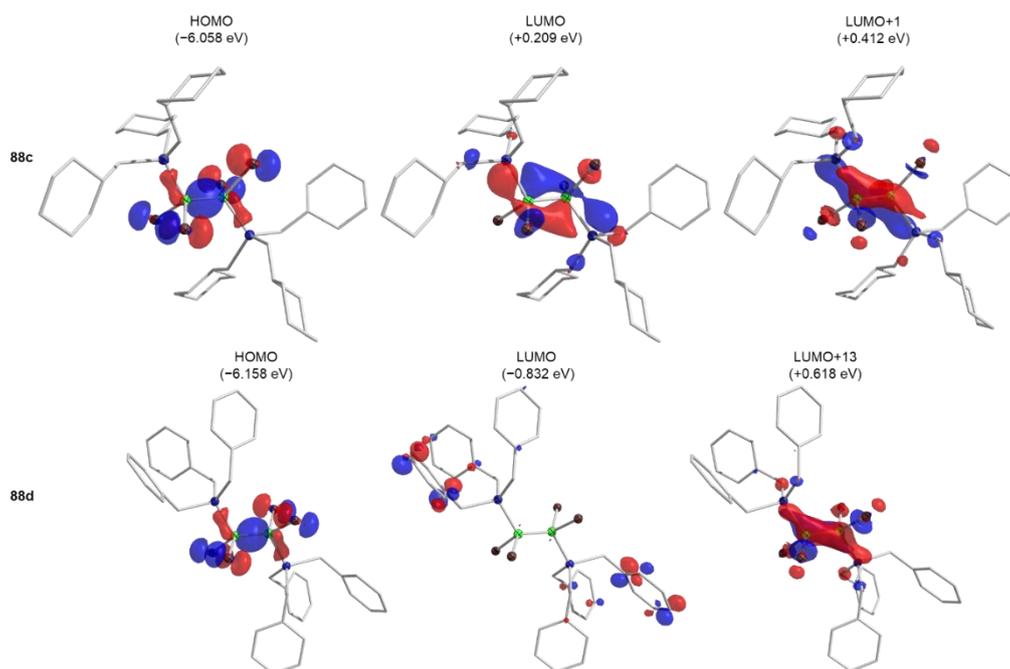


Abbildung 24: Visualisierung der Grenzorbitale von **88c**: HOMO (oben links), LUMO (oben Mitte) und LUMO+1 (oben rechts) sowie von **88d**: HOMO (unten links), LUMO (unten Mitte) und LUMO+13 (unten rechts). Berechnet auf B3LYP/Def2-SVP Niveau; dargestellt mit einem Isor-Wert von 0.055.^[221]

Wie die theoretischen Voruntersuchungen vorhergesagt haben, zeigt das Bisaddukt **88d** keinerlei Reduktionsverhalten bei Umsetzung mit Kaliumgraphit (3.5/5.0/8.0 Äq.) in THF, Benzol oder einem Gemisch der Lösungsmittel. Auch mit Lithium oder NaNaph konnte keine Reaktion herbeigeführt werden.

Das Addukt **88c** hingegen ist bei Raumtemperatur zielgerichtet zum Bisphosphan-stabilisierten Dibromdiboren **93c** reduzierbar (Tabelle 4). Zunächst wurden die optimalen Reaktionsbedingungen für die Reduktion ermittelt. Die Umsetzung mit 3.2/3.5 Äquivalenten KC_8 in Benzol führte bei den meisten Versuchen zu einer farblosen Lösung und keiner erkennbaren Reaktion, was mit NMR-spektroskopischen Untersuchungen bestätigt wurde (Tabelle 4, Eintrag 1).

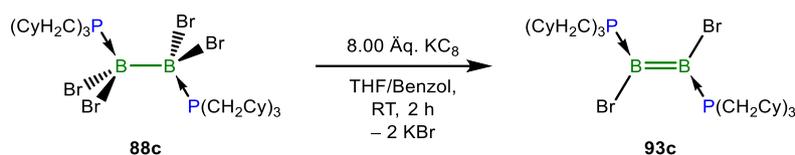
Nach einer Reaktionsdauer von 16 h mit 3.5 Äquivalenten wurde allerdings eine gelbe Reaktionsmischung erhalten, deren Produkt im ^{11}B - ($\delta = 17.44$ ppm) und im ^{31}P -NMR-Spektrum ($\delta = -2.7$ ppm) neue Resonanzen aufwies, die dem Diboren **93c** zugeordnet werden können (Eintrag **1**). Die ^{11}B -NMR-Resonanz liegt hierbei im erwarteten Bereich für ein Bisphosphan-stabilisiertes Diboren (vgl. $\delta = 18.0$ (**44b**),^[97] 16.7 (**48a**),^[141] 16.3 (**48b**),^[140] 22.0 ppm (**49**)^[32]). Die Umsetzung von **88c** mit KC_8 (3.2/3.5 Äq.) in THF führte zu einem Produkt mit ähnlichen NMR-Signalen wie die Reduktionen in Benzol (Eintrag **2**), wobei diese jedoch häufig Zersetzungsprodukte anzeigten und eine Reduktionsdauer von mindestens 2 h erforderten. Deshalb wurden weitere Reduktionsexperimente in einem 1:1-Lösungsmittelgemisch aus THF/Benzol durchgeführt. Das THF steigert hierbei die Löslichkeit des Startmaterials und das Benzol gewährleistet die Langzeitstabilität des Produkts **93c**.

Tabelle 4: Reduktionsversuche von **88c** bei Raumtemperatur.

Eintrag	Redmi (Äq.)	LM	Dauer	Farbe	^{11}B -NMR-Signale [ppm]	^{31}P -NMR-Signale [ppm]
1	KC_8 (3.2/3.5)	C_6H_6	Sek., 1 h, 6 h, 16 h	farblos bis gelb	-5.3, 17.4, -3.6	5.7 (d), -0.6, -2.1 (d), -50.3, -0.6, -2.7, -50.3
2	KC_8 (3.2/3.5)	THF	Sek., 2 h	farblos bis gelb	18.7, -3.8	-0.0, -2.1, -49.9
3	KC_8 (3.2/4.0/8.0)	THF/ C_6H_6 (1:1)	1 h, 16 h, 2 h	farblos bis gelb	18.5, -4.8	0.0, -2.0, -49.7
4	NaNaph (2.1)	THF/ C_6H_6 (1:1)	4 h	gelb	18.4	-2.9, -50.6
5	Na (2.2)	THF/ C_6H_6 (1:1)	2 d	farblos	52.0, 30.1, -15.1 (d)	-0.7, -3.4, -50.6
6	Na/NaCl (3.2)	THF	16 h	grünlich	n. d.	Startmaterial, -50.6
7	K/KI (2.5)	C_6H_6	16 h	farblos	n. d.	Startmaterial, -50.2

Die ersten Reduktionsversuche von **88c** mit 3.2 Äquivalenten Kaliumgraphit in einem 1:1-Lösungsmittelgemisch aus THF/Benzol liefen unvollständig ab und zeigten auch nach Zugabe weiteren Reduktionsmittels keinen vollständigen Umsatz. Wird die Stöchiometrie zu Beginn der Reduktion im gleichen Gemisch jedoch auf 8.0 Äquivalente KC_8 erhöht, konnte nach 2 h bei Raumtemperatur ein selektiver, vollständiger Umsatz zum Diboren **93c** NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden (Eintrag **3**). Die gelbe Reaktionslösung zeigt im ^{11}B - bzw. ^{31}P -NMR-Spektrum neue Signale bei $\delta = 18.6$ bzw. -2.11 ppm (Schema **32**). Die ^{11}B -NMR-Verschiebung wurde mit DFT-Rechnungen auf Grundlage einer optimierten Struktur von **93c** auf $\delta_{\text{ber}} = 25.1$ ppm bestimmt und gibt einen Anhaltspunkt für den erwarteten Verschiebungsbereich. Die Abweichung des errechneten Werts wird vermutlich von unberücksichtigten Wechselwirkungen des theoretischen Modells hervorgerufen (Methode: B3LYP/6-311G(d,p)).^[221]

Neben dem neuen Signal für **93c** werden im ^{31}P -NMR-Spektrum auch Spuren des charakteristischen Signals von freiem $\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy})_3$ ($\delta = -49.8$ ppm) gefunden. Dieses konnte bisher noch nicht vom Produkt abgetrennt werden, sodass eine analysenreine Zielverbindung im Rahmen dieser Arbeit nicht erhalten wurde. Die Überreduktion zum korrespondierenden Phosphan-stabilisierten Diborin konnte trotz des hohen Überschusses an Reduktionsmittel in keinem Versuch beobachtet werden.



Schema 32: Reduktion von **88c** zum Bisphosphan-stabilisierten Dibromdiboren **93c**.

Die Existenz von **93c** wurde des Weiteren mittels eines hochaufgelösten Massenspektrums aus dem Reaktionsgemisch nachgewiesen (m/z $[\text{M}]^+$ 826.4093). Die Stabilität von **93c** beträgt bei RT in Lösung und als Feststoff wenige Tage und bei Lagerung bei -30 °C einige Wochen und stellt damit eine wesentliche Verbesserung gegenüber dem Dibromdiboren **44b** dar.^[97]

Die Diffusion von *n*-Hexan in eine Benzollösung von **93c** lieferte bei Raumtemperatur eine geringe Menge an Kristallen geeignet für die Einkristallröntgenstrukturanalyse (Abbildung 25). Die ermittelte Struktur zeigt eine vollständige Molekülfehlordnung der Phosphan-Peripherie, weshalb nur die Bindungsparameter der zentralen PBBP-Einheit diskutierbar sind. Weitere Versuche aus diversen Lösungsmitteln und Diffusionsansätzen Einkristalle in einer höheren Qualität zu gewinnen, zeigten jedoch immer die gleiche Fehlordnung. Diese ist vermutlich auf die zahlreichen Freiheitsgrade des Ligandensystems zurückzuführen. Die Festkörperstruktur von **93c** zeigt das erste, mit Abstrichen, diskutierbare Bisphosphan-stabilisierte Dibromdiboren **93c** (Abbildung 25).

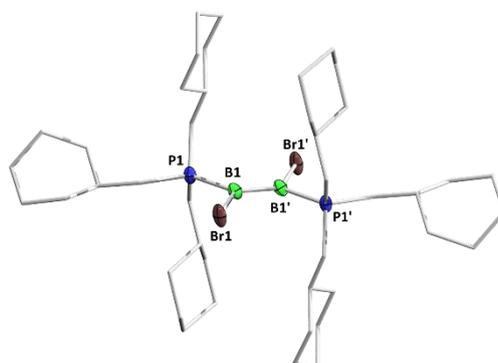
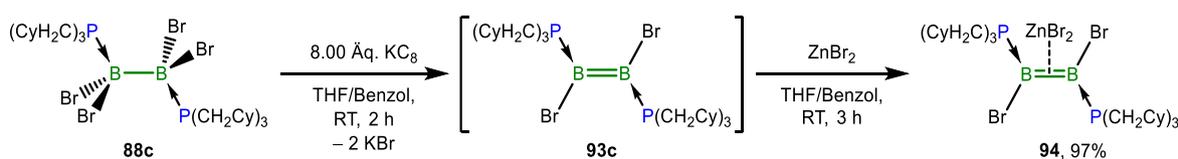


Abbildung 25: Molekülstruktur von **93c** im Festkörper. Die asymmetrische Einheit enthält ein Benzolmolekül. Die Festkörperstruktur von **93c** wurde durch ein Inversionszentrum ($1-x$, $1-y$, $1-z$) auf der B-B-Achse symmetriegeneriert. Aufgrund der vollständigen Molekülfehlordnung können nur wenige Bindungslängen [Å] und -winkel [°] diskutiert werden: B1-B1' 1.55(1), B1-P1 1.905(7); P1-B1-Br1 115.4(4), P1-B1-B1' 122.5(6), Br1-B1-B1' 122.0(5).

Der B=B-Bindungsabstand ist mit 1.55(1) Å im erwarteten Bereich einer Phosphan-stabilisierten B=B-Doppelbindung (siehe Tabelle 1, Kapitel 1.4.3),^[32,140-141] welche um 0.18 Å kürzer ausfällt als im Startmaterial **88c** (1.733(5) Å; siehe Abbildung 18) und mit dem Diioddiboren **46c** vergleichbar ist (1.546(5) Å).^[134] In beiden Diborenen ist die B–P-Bindung mit 1.905(7) Å (**93c**) und 1.913(3) Å (**46c**) vergleichsweise kurz,^[134] was auf eine starke Wechselwirkung des Phosphoratoms mit dem Boratom hinweist. Ein Vergleich mit den berechneten Bindungsparametern der optimierten Struktur von **93c** (Methode: B3LYP/ 6-311G(d,p))^[221] bestätigt die röntgenkristallographisch ermittelten Daten mit einem Diboren-typischen B=B-Atomabstand (1.554 Å) und kurzen B–P-Bindungen (1.925 Å). Wie für ein Diboren erwartet wird, sind die Bor-, Brom- und Phosphoratom in einer Ebene angeordnet und lassen eine ideale sp^2 -Hybridisierung vermuten ($\sum_{B1} = 359.9^\circ$).

Eine der ersten untersuchten Reaktivitäten der Diborene **29a/b**, **30a**, **33**, **48a** und **49** war die Umsetzung mit Metallhalogeniden unter Ausbildung der η^2 -side-on Komplexe **60a–64d** (siehe Kapitel 1.5).^[113,118,143,148-149] Um das Diboren **93c** *in situ* abzufangen und damit indirekt dessen Struktur und Existenz zu beweisen, wurde nach erfolgter Reduktion das gelbe Filtrat direkt mit einer THF-Lösung von $ZnBr_2$ versetzt und für 3 h gerührt. Nach der Aufarbeitung konnte der η^2 -side-on Komplex **94** in einer Ausbeute von 97% (bezogen auf das Startmaterial **88c**) erhalten werden (Schema 33).



Schema 33: *In situ* Reaktion von **93c** mit $ZnBr_2$ zum Diboren-Übergangsmetall- η^2 -side-on Komplex **94**.

Die Koordination des Metallhalogenids führt im ^{11}B -NMR-Spektrum zu einer Verringerung der Elektronendichte an den Boratomen und deshalb zu einer leichten Verschiebung der Resonanz zu tieferem Feld ($\delta = 22.6$ ppm) im Vergleich zum Diboren **93c** ($\delta = 18.6$ ppm). Dies deckt sich mit den Beobachtungen für andere Phosphan-stabilisierte Diboren-Metall- η^2 -side-on Komplexe **63b** und **64b–d** (^{11}B -NMR: $\delta = 27.8$ – 25.5 ppm).^[149] Die chemische Verschiebung von **94** liegt somit auch im Bereich von NHC-stabilisierten Diborenen (^{11}B -NMR: $\delta = 24.7$ – 21.3 ppm), was auf eine ähnliche elektronische Sättigung der Borkerne hindeutet.^[108,113-114,117] Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird ein neues, breites Singulett bei $\delta = 3.9$ ppm detektiert, welches eine deutliche Verschiebung zu tieferem Feld im Vergleich zu **93c** erfahren hat ($\delta = -2.1$ ppm). Eine ähnliche Tieffeldverschiebung wurde auch bei der Umsetzung von **48a** mit CuCl bzw. ZnCl_2 zu

63a/b beobachtet.^[143,149] Unterdessen werden im ¹H-NMR-Spektrum überlagerte Multipletts im Erwartungsbereich für Cyclohexylgruppen zwischen $\delta = 2.00$ und 0.90 ppm detektiert.

Wird **93c** *in situ* mit CdCl₂ umgesetzt, können keine Resonanzen mehr im ¹¹B-NMR-Spektrum nachgewiesen werden und mit CuCl wird ein Signal bei $\delta = -0.5$ ppm beobachtet, welches nicht im erwarteten Bereich für einen Diboren-Metallhalogenid-Komplex liegt. Die Umsetzung von **93c** mit Pt(PCy₃)₂ führte nach 3 Tagen zur Bildung einer farblosen Reaktionslösung, deren Produkt eine neue chemische Verschiebung bei $\delta = 22.6$ ppm im ¹¹B-NMR-Spektrum zeigte. Diese ist der von **94** zwar sehr ähnlich, allerdings konnte im ³¹P-NMR-Spektrum eine Vielzahl neuer Signale detektiert werden. Die genaue Produktzusammensetzung war im Rahmen dieser Arbeit nicht aufklärbar.

Das Abdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten Et₂O-Lösung von **94** bei -30 °C lieferte Kristalle geeignet für die Einkristallröntgenstrukturanalyse. Die Molekülstruktur zeigt den erwarteten Diboren-Übergangsmetall- η^2 -side-on Komplex **94** (Abbildung 26).

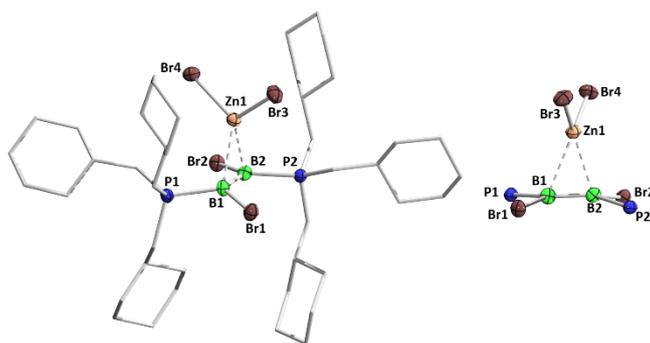


Abbildung 26: Molekülstruktur von **94** (links) und vergrößerter Ausschnitt des zentralen BZnB-Dreirings von **94** (rechts) im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.565(4), B1–P1 1.951(3), B2–P2 1.949(3), B1–Br1 2.012(3), B2–Br2 2.018(3), B1–Zn1 2.400(3), B2–Zn1 2.309(3); P1–B1–Br1 108.1(1), P1–B1–B2 128.4(2), Br1–B1–B2 122.8(2), P2–B2–Br2 107.2(1), P2–B2–B1 127.9(2), Br2–B2–B1 122.3(2), Zn1–B1–B2 67.5(2), Zn1–B2–B1 73.7(2), B1–Zn1–B2 38.8(1).

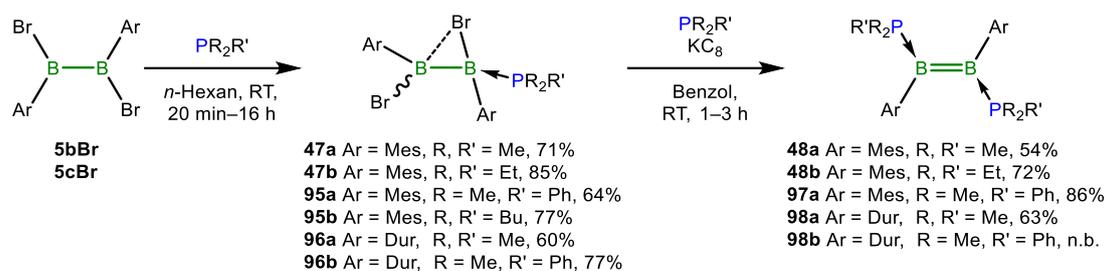
Die Koordination des Übergangsmetallhalogenids verursacht eine sehr geringe Verlängerung der B=B-Doppelbindung von $1.55(1)$ Å im Startmaterial **93c** zu $1.565(4)$ Å im Komplex **94**, wobei diese Befunde aufgrund der eingeschränkten Qualität der Strukturdaten von **93c** nicht vollständig vergleichbar sind. Die so ermittelte B=B-Bindungslänge verdeutlicht die intakte B=B-Doppelbindung und deckt sich mit den NMR-spektroskopischen ermittelten Daten. Im Vergleich zu den Aryl-substituierten Vertretern **63a** ($1.626(3)$ Å),^[143] **64a** ($1.617(6)$ Å), **64b** ($1.607(7)$ Å) und **64c** ($1.624(8)$ Å)^[149] ist die B=B-Bindungslänge von **94** deutlich kürzer, was vermutlich sterische und elektronische Gründe hat. Die B–P-Bindungen liegen mit $1.951(3)$ Å und $1.949(3)$ Å im Bereich der Phosphan-stabilisierten sp^2 - sp^3 -Diborane(5) **47a–c**^[138-139] und sind um 0.05 Å kürzer als im Diboren **93c** ($1.905(7)$ Å). Die B–P-Bindungsverlängerung ist auf

eine reduzierte Elektronendichte zwischen den Bor- und Phosphoratomen zurückzuführen, was darauf hindeutet, dass eine starke Wechselwirkung zwischen Metallfragment und B=B-Einheit besteht. Ferner beträgt die Winkelsumme der Boratome $\sum_{B1} = 359.3^\circ$ bzw. $\sum_{B2} = 357.4^\circ$ und liegt somit nahe an der idealen Winkelsumme von 360° für sp^2 -hybridisierte Boratome. Zusätzlich liegen die Bor-, Brom- und Phosphoratome in einer Ebene, was das Vorhandensein einer B=B-Doppelbindung erneut bestätigt.

Wie der Molekülausschnitt in Abbildung **26** (rechts) verdeutlicht, steht das Metallzentrum fast zentral über der B=B-Einheit. Der Abstand zwischen Metall und Zentroid der B=B-Bindung beträgt 2.369 \AA und entspricht dem oberen Bereich vergleichbarer Abstände einer asymmetrischen Wechselwirkung.^[149] Die Innenwinkel des B_2Zn -Ringsystems bestätigen die Abweichung von der idealen Symmetrie ebenfalls: $Zn1-B1-B2$ $67.5(2)^\circ$, $Zn1-B2-B1$ $73.7(2)^\circ$, $B1-Zn1-B2$ $38.8(1)^\circ$, wobei die Bindungsabstände aufgrund sterischer Effekte um 0.10 \AA variieren ($B1-Zn1$ $2.400(3) \text{ \AA}$, $B2-Zn1$ $2.309(3) \text{ \AA}$). Hierbei ist auch deutlich zu erkennen, dass das tetraedrische $ZnBr_2B_2$ -Fragment und die planare B_2 -Einheit eine gestaffelte Anordnung mit einem Winkel von 74.87° zwischen der $ZnBr_2$ - und B_2Zn -Ebene einnehmen und im vorliegenden Komplex **94** vergleichsweise deutlich ausfällt ($47.0-70.5^\circ$).^[149] Diese Geometrie wurde erstmals im Festkörper bei den 16-Elektronen- d^{10} -Übergangsmetall- π -Komplexen **61** und **64a-c** beobachtet.^[149]

3.2 Darstellung Phosphan-stabilsierter Diborene

Mittlerweile sind mehrere Vertreter Phosphan-stabilsierter Diborene in der Literatur bekannt (siehe Kapitel 1.4.3). Auf der Suche nach weiteren derartigen B=B-Doppelbindungssystemen, gelang es im Rahmen dieser Arbeit, Diborene mit unterschiedlichen Phosphanen oder Arylresten zu synthetisieren und charakterisieren. Die Umsetzungen von **5bBr/cBr** mit den sterisch wenig anspruchsvollen Phosphanen^[131,213] PMe_3 , PEt_3 , PMe_2Ph und PBu_3 lieferten zunächst die Brom-verbrückten Monoaddukte **47a/b** und **95a-96b** in Ausbeuten von bis zu 85% (Schema **34**).^[138,141,143,230]



Schema 34: Darstellung Phosphan-stabilsierter Diborene **48a/b**, **97a** und **98a/b** über die Zwischenstufe der Brom-verbrückten Monoaddukte **47a/b** und **95a-96b**.

Die richtige Wahl der stabilisierenden Lewis-Base unterbindet hierbei die unerwünschte „anorganische *Wagner-Meerwein-Umlagerung*“ zum entsprechenden Umlagerungsprodukt (vgl. **47d-f**; siehe Schema 16, Kapitel 1.4.3).^[138-139] Im Gegensatz zu **47a** weisen die Monoaddukte **95a-96b** jedoch eine ausgeprägte Instabilität in Lösung auf und zeigen bereits nach kurzer Zeit die Dissoziation in die Startmaterialien an, was sowohl ¹¹B-NMR-spektroskopisch ($\delta = 86$ (**5bBr**) bzw. 86.5 ppm (**5cBr**)),^[34-35] als auch mittels hochaufgelöster Massenspektrometrie nachgewiesen werden konnte (m/z [M-Br]⁺ 541.2928 (**95b**); m/z [M-Br]⁺ 339.1084 (**5bBr**)). Die Instabilität ist überraschend, da die σ -Donorstärken und der räumliche Anspruch aller verwendeten Basen sehr ähnlich sind.^[131,213,231]

Im ¹¹B-NMR-Spektrum zeigen die verbrückten Addukte **95a/b** zur Literatur vergleichbare chemische Verschiebungen bei $\delta = 56.3$, -0.2 ppm (**95a**) bzw. $\delta = 55.5$, -0.3 ppm (**95b**),^[138-139,230] während die Signale von **96a/b** bei $\delta = 69.6$, -1.5 ppm (**96a**) bzw. $\delta = 66.2$, -0.5 ppm (**96b**) detektierbar sind. Warum sich die ¹¹B-NMR-Verschiebungen zwischen den Mesityl- bzw. Duryl-substituierten Diboranen(5) um ca. 13 ppm unterscheiden, ist nicht geklärt. Vermutlich genügt bereits die veränderte Substitution der Aromaten, um das Boratom unterschiedlich elektronisch zu sättigen. Die zu tieferem Feld verschobenen Resonanzen können jeweils den Boratomen ohne Lewis-Base von **95a-96b** zugeordnet werden und liegen im Bereich sp^2 -hybridisierter Boratome in sp^2 - sp^3 -Diboranen(5), welche eine zusätzliche dative Wechselwirkung erfahren.^[35,232-233] Die ³¹P-NMR-Signale sind ebenfalls im erwarteten Bereich eines Phosphan-stabilisierten Diboran(4)-Monoaddukts auffindbar ($\delta = -9.6$ (**95a**); -3.8 (**95b**); -11.8 (**96a**) und -9.7 ppm (**96b**)) und die ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren der Verbindungen **95a-96a** liefern Resonanzen, die mit denen von vergleichbaren Diboranen(5) übereinstimmen.^[65,138-139] Von Verbindung **96b** konnte aufgrund der schnellen Dissoziation und einer unerwartet ausgeprägten Linienverbreiterung kein auswertbares ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum erhalten werden.

Weiterhin kann das Diboran(4) **5bBr** nicht mit jedem Phosphan ein stabiles Lewis-Säure-Base-Addukt eingehen. So wurden bei Umsetzungen mit den Phosphiten P(OMe)₃ und P(OEt)₃ das

entsprechende 1,2-Dialkoxy-1,2-dimesityldiboran(4) $B_2(OR)_2Mes_2$ (R = Me (**4b**); R = Et) erhalten.^[154] Mit $PPip_3$ (Pip = Piperidin), $PMe(C_6F_5)_2$ und $P(CH_2Cy)_3$ erfolgte wohl aus sterischen oder elektronischen Gründen keine Adduktbildung. Die Umsetzung mit PPh_2Me führte, neben der Bildung der Zielverbindung, auch zu dessen „Wagner-Meerwein“-Umlagerungsprodukt. Beide Produkte waren jedoch in Lösung nicht stabil und dissoziierten schnell in die Ausgangsverbindungen.

Das langsame Abdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten DCM-Lösung von **95a** bei -30 °C lieferte Kristalle, die geeignet für die Einkristallröntgenstrukturanalyse waren. Die Molekülstruktur zeigt ein weiteres Beispiel eines Brom-verbrückten Monophosphanaddukts von 1,2-Dibrom-1,2-dimesityldiboran(4) (Abbildung 27).

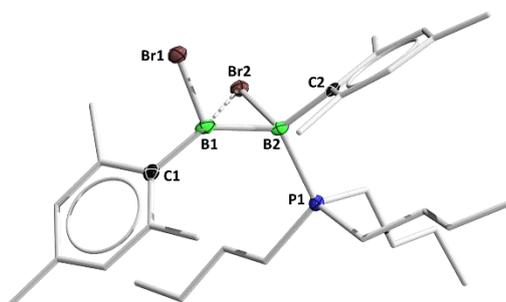


Abbildung 27: Molekülstruktur von **95b** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.700(6), B2–P1 1.993(3), B1–Br1 2.017(3), B2–Br2 2.177(3), B1–Br2 2.410(3), B1–C1 1.594(5), B2–C2 1.615(5); B1–B2–Br2 75.8(2).

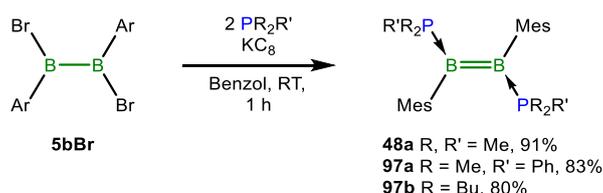
Wie in der Literatur für derartige Brom-verbrückte Diborane(5) beschrieben, wird auch für **95b** nur das Diastereomer gefunden, bei dem die Mesitylreste bezogen auf die B–B-Achse *trans* zueinander stehen.^[138-139] Der B–B-Bindungsabstand ist mit 1.700(6) Å im erwarteten Bereich für vergleichbare Phosphan-stabilisierte sp^2 - sp^3 -Diborane(5) (1.711(2)–1.721(3) Å).^[139] Ebenfalls weichen die Bindungsparameter von B2–P1 (1.993(3) Å), B1–Br1 (2.017(3) Å), B2–Br (2.177(3) Å) und B1–Br2 (2.410(3) Å) nur wenig von vergleichbaren Verbindungen in der Literatur ab.^[139] Die Art der Interaktion zwischen B1 und Br2 lässt sich mit einer dativen Wechselwirkung beschreiben, die zu einem sehr spitzen B1–B2–Br2-Winkel (75.8(2)°) führt.^[138]

Die Brom-verbrückten Monoaddukte **47a/b**, **95a** und **96a/b** können anschließend mit Kaliumgraphit in Anwesenheit eines weiteren Äquivalents des entsprechenden Phosphans bei Raumtemperatur zu den Diborenen **48a/b**, **97a** und **98a/b** reduziert werden (siehe Schema 34). Die Ausbeuten reichen hierbei von wenigen Kristallen (**98b**) bis hin zu 86% (**97a**).^[140-141,143,230] Die charakteristischen Daten der erhaltenen Diborene **48a/b** und **97a–98b** sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Zusammenstellung der ^{11}B - und ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten, B=B-Bindungslängen, Farbe und Ausbeuten aus dem Monoaddukt (Add) oder der Eintopfsynthese (Eintopf) der Phosphan-stabilisierten Diborene **48a/b** und **97a–98b**. Alle Verbindungen, außer **98b** (C_6H_6 ; Kennzeichnung mit *), wurden in C_6D_6 NMR-spektroskopisch untersucht.

Verbindung	^{11}B -NMR-Signale [ppm]	^{31}P -NMR-Signale [ppm]	B=B-Bindungslänge [Å]	Farbe	Ausbeute [%]
$\text{B}_2\text{Mes}_2(\text{PMe}_3)_2$ (48a) ^[141,143]	16.7	-24.4	1.573(6)	gelb	54 (Add) 91 (Eintopf)
$\text{B}_2\text{Mes}_2(\text{PEt}_3)_2$ (48b) ^[140]	16.3	-2.4	1.579(3)	gelb	72 (Add)
$\text{B}_2\text{Mes}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$ (97a)	18.2	-18.0	1.571(3)	orange	86 (Add) 83 (Eintopf)
$\text{B}_2\text{Mes}_2(\text{PBu}_3)_2$ (97b)	17.5	-8.0	1.578(9)	gelb	80 (Eintopf)
$\text{B}_2\text{Dur}_2(\text{PMe}_3)_2$ (98a)	17.7	-24.0	1.589(5)		63 (Add, + Zersetzung)
$\text{B}_2\text{Dur}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$ (98b)*	19.3	-31.7	1.581(2)		Add: wenige Kristalle

In vorangegangenen Arbeiten wurde das PMe_3 -stabilisierte Diboren **48a** in einer Reduktion des isolierten Diborans(5) **47a** in Anwesenheit eines weiteren Äquivalents PMe_3 erst nach mehrfacher Umkristallisation isoliert (Ausbeuten 54%).^[141,143] Angelehnt an die Synthese vom Anthryldiboren **49**,^[32] konnte im Rahmen dieser Arbeit in einer Eintopfsynthese **5bBr** mit 2.0 Äquivalenten PMe_3 und 3.5 Äquivalenten KC_8 direkt zum Diboren **48a** reduziert werden, was Ausbeuten nach Aufarbeitung durch Gefriertrocknen von bis zu 91% ermöglichte (Schema 35; Tabelle 5). Analog dazu eignet sich die Eintopfsynthese ebenfalls für die selektive Darstellung der Diborene **97a/b** in hohen Ausbeuten (80–83%; Tabelle 5).



Schema 35: Eintopfsynthese zur Darstellung der Phosphan-stabilisierten Dimesityldiborene **48a**, **97a/b**.

Auch die Duryl-substituierten Diborene **98a/b** besitzen in Lösung eine unerwartet geringe Stabilität, was an der vollständigen Entfärbung der zuvor gelblichen bzw. rötlichen Lösungen ersichtlich war. Dennoch gelang es **98a** vollständig NMR-spektroskopisch zu analysieren. Die ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Signale von **98b** konnten nur in nicht deuteriertem Lösungsmittel bestimmt werden. Die ermittelten ^{11}B -NMR-Verschiebungen aller synthetisierten Diborene **48a** und **97a–98b** ($\delta = 16.7\text{--}19.3$ ppm; Tabelle 5) liegen im Erwartungsbereich für Bisphosphan-stabilisierte B=B-Doppelbindungen.^[32,97,140-141] Im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigen die Diborene **97a–98b** chemische Verschiebungen in einem zur Literatur vergleichbaren Bereich zwischen $\delta = -8.0$

und -31.7 ppm (Tabelle 5).^[32,97,140-141] Die PMe_3 -stabilisierten Diborene **48a** und **98a** besitzen eine fast identische ^{31}P -NMR-Verschiebung ($\delta = -24.4$ und -24.0 ppm), was eine ähnliche elektronische Umgebung des Phosphans nahelegt. In den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **97a–98a** lassen sich jeweils Signalsätze einer symmetrischen organischen Peripherie, vergleichbar zu den Diborenen **48a/b**, finden.^[140-141,143,230] Dabei werden die Methylgruppen von PMe_2Ph in **97a** als virtuelles Triplet (12H) mit einer zusammengesetzten Kopplungskonstante von $^2N = 9.8$ Hz detektiert (siehe 3.1.2). Obwohl im Protonenspektrum von **98a** bereits nach kurzer Zeit die Signale von Spuren eines unbekanntes Zersetzungsprodukts beobachtbar sind, können die ^1H -NMR-Signale von **98a** eindeutig einem symmetrischen Diboren zugeordnet werden. Die Durylgruppen liefern hierbei den erwarteten Signalsatz für einen derartigen Aromaten, wobei die PMe_3 -Protonen als virtuelles Triplet bei $\delta = 0.68$ ppm beobachtet werden ($^2N = 9.8$ Hz; vgl. **48a**: $\delta = 0.71$ ppm (vt, $^2N = 9.8$ Hz)).^[140-141,230]

Das langsame Abdampfen des Lösungsmittels gesättigter Lösungen von **97a–98b** bei -30 °C (Toluol (**97a**; **98a**); *n*-Pentan (**97b**); *n*-Hexan (**98b**)) lieferte Kristalle, die geeignet für die Einkristallröntgenstrukturanalyse waren (Abbildung 28). Zusätzlich wurde **98a** als Zwilling prozessiert (Integration, Absorptionskorrektur, Verfeinerung der Struktur). Die vier Molekülstrukturen zeigen die erwarteten *trans*-Bisphosphan-stabilisierten Diaryldiborene.

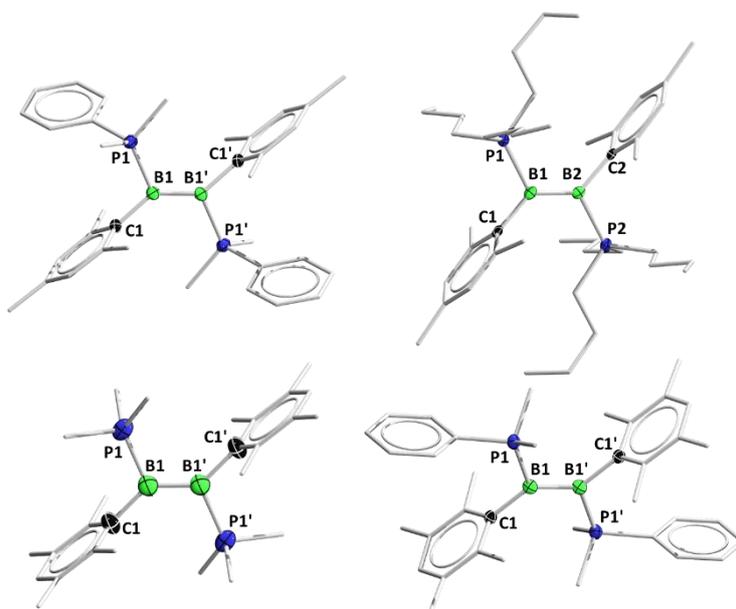


Abbildung 28: Molekülstrukturen von **97a** (oben links), **97b** (oben rechts), **98a** (unten links) und **98b** (unten rechts) im Festkörper. Die Festkörperstrukturen von **97a** und **98a/b** wurden durch ein Inversionszentrum auf der B–B-Achse symmetriergeneriert (1–x, 1–y, 1–z (**97a**); –x, 1–y, –z (**98a**); 1–x, 1–y, 2–z (**98b**)). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **97a**: B1–B1' 1.571(3), B1–P1 1.899(2), B1–C1 1.617(3); P1–B1–B1' 116.2(1), C1–B1–B1' 135.4(2), P1–B1–C1 108.5(1). **97b**: B1–B2 1.578(9), B1–P1 1.909(7), B1–C1 1.628(8), B2–P2 1.923(7), B2–C2 1.613(8); P1–B1–B2 118.0(2), C1–B1–B2 131.4(2), C1–B1–P1 110.5(1), P2–B2–B1 118.6(1), C2–B2–B1 131.1(2), C2–B2–P2 110.3(1). **98a**: B1–B1' 1.589(5), B1–P1 1.902(5), B1–C1 1.617(5); P1–B1–B1' 115.7(3), C1–B1–B1' 132.4(3), P1–B1–C1 111.8(3). **98b**: B1–B1' 1.581(2), B1–P1 1.908(2), B1–C1 1.609(2); P1–B1–B1' 113.9(1), C1–B1–B1' 133.5(1), P1–B1–C1 112.6(1).

Die Molekülstrukturen der Diborene **97a–98b** weisen im Rahmen der Messgenauigkeit ähnliche B=B-Bindungslängen zwischen 1.571(3) Å und 1.589(5) Å auf (siehe Tabelle 5) und sind mit denen von **48a/b** (1.573(6) Å/1.579(3) Å) vergleichbar.^[140-141] Auch die B–P- (ca. 1.90 Å) und B–C-Bindungslängen (ca. 1.61 Å) sind für die Diborene **97a–98b** mit denen von **48a/b** konsistent.^[140-141] Die Winkelsumme beider Boratome beträgt auch in **97b** $\sum_B = 360^\circ$ und zeigt somit die trigonal planare Anordnung von sp^2 -hybridisierten Boratomen an. Die Ebenen der Bor-gebundenen Arylreste sind symmetriebedingt in allen Verbindungen parallel und zeigen einzig für **97b** eine minimale Abweichung von 1.14° auf. Interessanterweise sind die Phosphor-gebundenen Phenylgruppen in **97a** und **98b** unterschiedlich ausgerichtet. Während die Phenylgruppe in **97a** deutlich aus der $B_2P_2C_2$ -Ebene herausgedreht ist (69.13°), steht die Phenylgruppe des Phosphans in **98b** direkt über dem Durylrest (kürzeste Abstand 3.258(2) Å) und ist nur wenig aus der Ebene gedreht (18.12°). Diese Beobachtung ist wohl auf unterschiedliche Packungseffekte und attraktive, intermolekulare Dispersions- und π - π -Wechselwirkungen zurückzuführen.^[215,234]

Verbindungen **48a**, **97b** und **98a** werden in Lösung als gelbe bzw. **97a** und **98a** als rot/orange Farbe wahrgenommen (siehe Tabelle 5),^[141,230] weshalb die optischen Eigenschaften der Diborene **97a/b** mittels UV/Vis-Spektroskopie in *n*-Hexan bei Raumtemperatur genauer untersucht wurden. Hierbei zeigt **97a** eine maximale Absorptionsbande bei $\lambda_{\max} = 468$ nm und ein weiteres lokales Maximum bei $\lambda = 333$ nm (Abbildung 29, orange Linie).^[230] Unter den gleichen Bedingungen lässt sich für **97b** hingegen ein deutlich hypsochrom verschobenes Maximum bei $\lambda_{\max} = 360$ nm detektieren, wobei eine Schulter bei $\lambda = 398$ nm beobachtbar ist (Abbildung 29, gelbe Linie). Das Absorptionsmaximum von **97b** ist dem von **48a** ähnlich ($\lambda_{\max} = 366$ nm, in Et₂O bei RT; schwarze Linie).^[141]

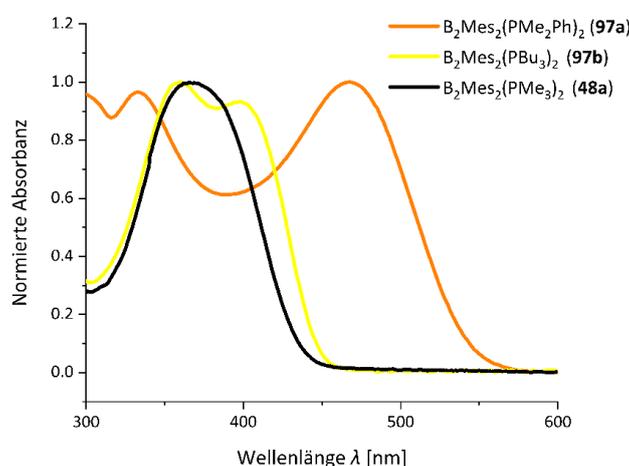


Abbildung 29: UV/Vis-Spektren von **97a** (durchgezogene Linie), **97b** (gestrichelte Linie) in *n*-Hexan und von **48a** in Et₂O (gepunktete Linie) bei Raumtemperatur.^[141]

Tabelle 6: Zusammenstellung der experimentellen (exp) und berechneten (ber) UV/Vis-Absorptionswellenlänge λ von **48a** und **97a/b** sowie Kennzeichnung der maximalen (max) Absorption, die Zuordnung der Orbitalübergänge, die Orbitalenergien und die berechneten HOMO-LUMO-Abstände.

Verbindung	λ_{exp} [nm]	λ_{ber} [nm]	Übergänge	Orbitalenergien [eV]	HOMO-LUMO-Abstand [eV]
48a	366 (max)	336 (max)	HOMO→LUMO+5	-3.707 (HOMO) -0.037 (LUMO)	-3.670
97a	468 (max); 333	471; 330 (max)	HOMO→LUMO+2; HOMO→LUMO+5, HOMO→LUMO+8	-3.721 (HOMO) -0.830 (LUMO)	-2.891
97b	360 (max); 398	347 (max); 418	HOMO→LUMO; HOMO→LUMO+4	-3.602 (HOMO) -0.071 (LUMO)	-3.531

Zur genaueren Analyse der UV/Vis-Übergänge wurden (TD)-DFT-Berechnungen anhand optimierter Geometrien von **48a** und **97a/b** in der Gasphase angefertigt (Methode: B3LYP/6-311G(d,p)).^[221] So werden für **97a** zwei Absorptionen bei $\lambda_{\text{ber}} = 471$ und 330 nm (max) berechnet, wobei die bathochrom verschobene Bande einem Übergang von HOMO→LUMO+2 entspricht. Das lokale Maximum bei $\lambda = 333$ nm besteht aus zwei überlagerten Anregungen von HOMO→LUMO+5 und HOMO→LUMO+8 (Tabelle 6). Analog dazu bestätigen die Berechnungen für **97b**, mit einer geringen Abweichung von den experimentellen Werten, zwei Absorptionsbanden bei $\lambda_{\text{ber}} = 347$ (max) und 418 nm. Die beiden Absorptionen werden einem gemischten Übergang von HOMO→LUMO und HOMO→LUMO+4 zugeordnet (Tabelle 6).

Es wurden ebenfalls die Energien der Grenzorbitale bestimmt (Tabelle 6).^[221] So besitzt das HOMO von **97a** (-3.721 eV) eine fast identische energetische Lage wie das HOMO von **48a** (-3.707 eV). Allerdings ist das LUMO von **97a** (-0.830 eV) im Vergleich zum LUMO von **48a** (-0.037 eV) energetisch deutlich abgesenkt. Daraus resultiert für **97a** ein geringerer HOMO-LUMO-Abstand von 2.891 eV (vgl. 3.670 eV (**48a**)). Offenbar stabilisiert der PMe₂Ph-Ligand das LUMO des Systems besser als PMe₃, sodass eine geringere Energie zur Anregung benötigt wird. Dieser Umstand erklärt die beobachtete Rotverschiebung der Absorptionsbanden von **97a** gegenüber **48a** und könnte auch ein anderes Reaktionsverhalten von **97a** verursachen. Die elektronischen Eigenschaften von Diboren **97b** unterscheiden sich hingegen kaum von **48a**, was die berechneten Energien von HOMO (-3.602 eV), LUMO (-0.071 eV) und des HOMO-LUMO-Abstands (3.531 eV) demonstrieren (Tabelle 6).

Abbildung 30 zeigt eine Übersicht der energetischen Lage und die Form der Grenzorbitale der Diborene **48a** und **97a/b**. Analog zu den in der Literatur beschriebenen Grenzorbitalen von Diborenen, liegen die berechneten HOMOs von **48a** und **97a/b** (unten) in Form bindender π -Orbitale auf der B₂-Einheit.^[19,96,113,115,117-118,121,127,141,217] Nur die LUMOs (oben) von **48a** und

97b besitzen einen großen Anteil als antibindende π^* -Orbitale auf den B–P-Bindungen.^[96,113,141,217] Das LUMO von **97a** (oben Mitte) ist hingegen fast vollständig auf den Phenylringen des Phosphans lokalisiert und zeigt einen vergleichsweise geringen Beitrag auf den B–P-Bindungen. Die Population des π^* -Orbitals der Phosphan-stabilisierten Diborene würde die B–P-Bindung schwächen und somit ein sehr reaktives System bilden, was wiederum zu einem unterschiedlichen Reaktivitätsverhalten im Vergleich zu den NHC-stabilisierten Vertretern führt (siehe Kapitel 1.5 und Kapitel 3.3).

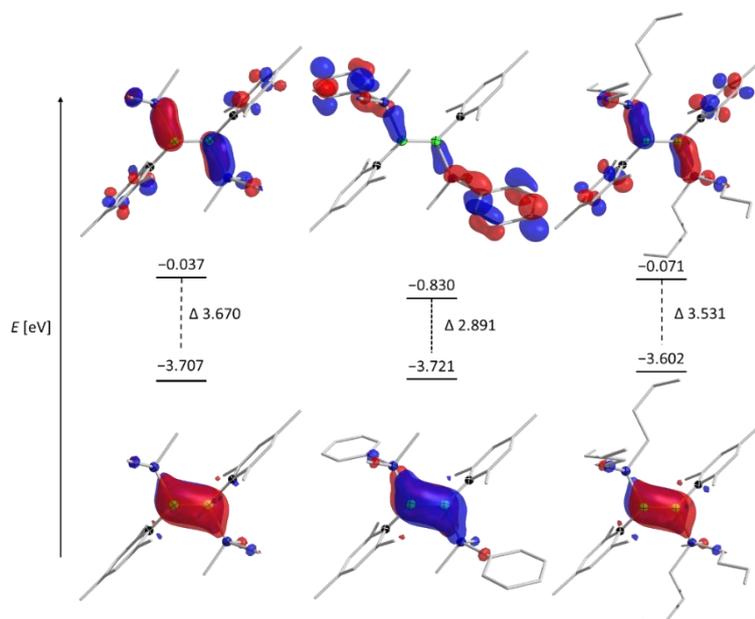


Abbildung 30: Darstellung der Grenzorbitale von **48a** (links), **97a** (Mitte) und **97b** (rechts): HOMO (unten) und LUMO (oben) sowie deren qualitative energetische Lage. Berechnet auf B3LYP/6-311G(d,p) Niveau; dargestellt mit einem Isor-Wert von 0.055.^[221]

Die Folgechemie von **97a** wurde gegenüber unterschiedlichen Substraten wie Chalkogenen (Schwefel, Selen, Tellur), Se_2Ph_2 , 2,2'-Bipyridin, Carbodiimiden, Acetylen, kleinen Molekülen (CO_2 , CO , H_2), Diazabutadienen, Iod oder weißem Phosphor untersucht. Entweder konnten die Produkte nicht erfolgreich aufgearbeitet werden oder es lagen die gleichen Ergebnisse wie für **48a** vor, die im folgenden Kapitel 3.3 ausführlich vorgestellt und diskutiert werden sollen.

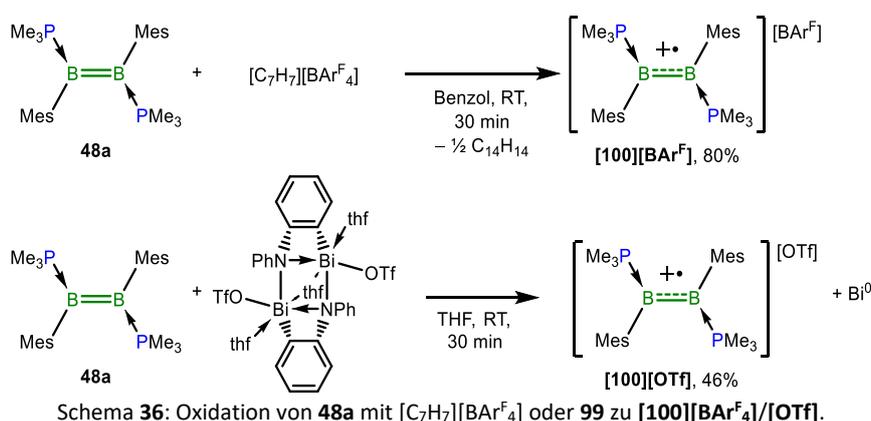
3.3 Reaktivitätsstudien von $B_2Mes_2(PMe_3)_2$

Bor–Bor-Mehrfachbindungssysteme gelten gemeinhin als sehr elektronenreich und zeigen strukturelle und elektronische Verwandtschaft zu Alkenen und Alkinen.^[17,140,217-218] Wie in der Einleitung beschrieben, wurde in verschiedenen Studien begonnen, das Reaktionsvermögen dieser zu untersuchen (siehe Kapitel 1.5). Speziell das Reaktionsverhalten von $B_2Mes_2(PMe_3)_2$ (**48a**) wurde hingegen nur in wenigen Ausschnitten behandelt. Zum einen bildet **48a**, wie erwartet, mit Metallhalogeniden ($CuCl$ und $ZnCl_2$) die Diboren-Übergangsmetall- η^2 -side-on Komplexe **63a/b**.^[143,149] Zum anderen führt die Umsetzung von **48a** mit 2-Butin unter UV-Bestrahlung zum Phosphan-stabilisierten 1,3-Dihydro-1,3-diboret **78**.^[143,171] In meiner vorausgegangenen *Masterarbeit* wurden weitere Reaktivitäten von **48a** gegenüber einer Vielzahl verschiedenartiger Reaktanden wie Chalkogenen, H_2 oder CO untersucht.^[154]

3.3.1 Darstellung von Radikalkationen

Braunschweig und Mitarbeiter konnten in einfachen Oxidationsreaktionen zeigen, dass die Diborene **29b**, **31**, **33** und **48b** in der Lage sind, stabile Radikalkationen zu bilden (siehe Kapitel 1.5).^[117-118,140] Aufgrund der Instabilität solcher $C=C$ -Radikale sind in der organischen Chemie nur wenige Beispiele näher beschrieben.^[235-238]

Angelehnt an diese Oxidationsreaktionen wurde das Diboren **48a** mit $[C_7H_7][BAR^F_4]$ oder dem bismuthaltigen Dimer $[Bi_2NC_6H_4Ph)_2(thf)_3(OTf)_2]$ (**99**, $OTf = Triflat$)^[239-240] für 30 min in Benzol bzw. THF bei Raumtemperatur umgesetzt. Aus den Reaktionen konnte das Radikalkation $[100]^+$ mit zwei unterschiedlichen Anionen als $[100][BAR^F_4]$ und $[100][OTf]$ erhalten und charakterisiert werden (Ausbeuten 80% bzw. 46%; Schema **36**). Das vermutlich *in situ* gebildete Bismutradikal zersetzte sich im Laufe der Reaktion zu Bi^0 , was mit einem schwarzen, glänzenden Feststoff verdeutlicht wird, der sich aus der überstehenden grünen Lösung absetzte.



Wie erwartet, können wegen des paramagnetischen Charakters von **[100][BAR^F₄]/[OTf]** für die B₂Mes₂(PMe₃)₂-Einheit keine NMR-Signale beobachtet werden. Lediglich für die Anionen werden chemische Resonanzen im ¹¹B-NMR-Spektrum bei $\delta = -6.0$ ppm (¹¹B-NMR; BAR^F₄) und im ¹⁹F-NMR-Spektrum bei $\delta = -62.0$ ppm (¹⁹F-NMR, BAR^F₄) bzw. $\delta = -78.5$ ppm (¹⁹F-NMR, OTf) nachgewiesen.^[140,241] In Kooperation mit *Dr. Ivo Kruppenacher* wurden ESR-Spektren von **[100]⁺** in THF bei Raumtemperatur aufgenommen (Abbildung 31).

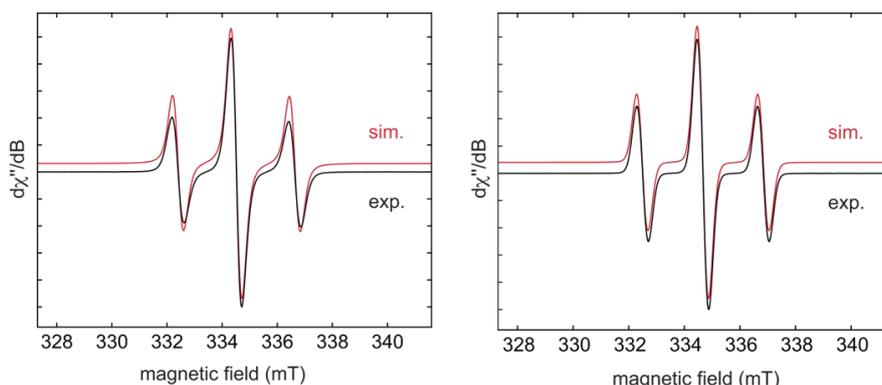


Abbildung 31: X-Band (9.38 GHz) ESR-Spektren von **[100][BAR^F₄]** (links) und **[100][OTf]** (rechts) in THF bei Raumtemperatur. Experimentelle Daten (**schwarz**) und simulierte Daten (**rot**).

Die ESR-Spektren von **[100][BAR^F₄]** (links) und **[100][OTf]** (rechts) zeigen ein ähnliches 1:2:1-Triplett ($g_{\text{iso}} = 2.0022$; $a(^{31}\text{P}) = 61$ MHz), welches von der Kopplung des ungepaarten Elektrons mit den beiden Phosphorkernen erzeugt wird. Analoge Resultate wurden für das B₂Mes₂-(PEt₃)₂-Radikalkation **[101][BAR^F₄]** beschrieben ($g_{\text{iso}} = 2.0024$ (**[101][BAR^F₄]**); $a(^{31}\text{P}) = 21$ MHz).^[140] Hierbei kann keine Bor-Hyperfeinkopplung beobachtet werden ($a(^{11}\text{B}) < 2.0$ MHz), was darauf hinweist, dass die ungepaarte Spindichte nicht auf den Borzentren lokalisiert ist.^[140]

Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **[100][BAR^F₄]** und **[100][OTf]** konnten bei -30 °C aus einer gesättigten Et₂O-Lösung von **[100][BAR^F₄]** oder durch Diffusion von *n*-Hexan in eine gesättigte THF-Lösung von **[100][OTf]** erhalten werden (Abbildung 32). Die Festkörperstruktur zeigt den intakten B₂Mes₂(PMe₂)₂-Grundkörper des Radikalkations **[100]⁺** ohne die Gegenionen **[BAR^F₄]** oder **[OTf]**.

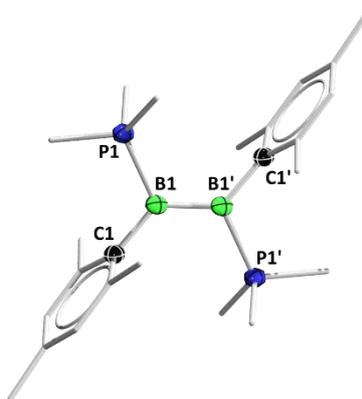


Abbildung 32: Molekülstruktur von $[100]^+$ im Festkörper entnommen aus $[100][BAr^F_4]$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist das Gegenion nicht dargestellt. Die Festkörperstruktur von $[100]^+$ wurde durch ein Inversionszentrum ($1-x, -y, 1-z$ ($[100][BAr^F_4]$)) auf der B–B-Achse symmetriegeneriert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B1' 1.621(3), B1–P1 1.947(2), B1–C1 1.588(2); P1–B1–B1' 117.7(1), P1–B1–C1 113.8(1), C1–B1–B1' 128.6(2).

Die beobachteten Bindungsparameter von $[100]^+$ entsprechen denen von $[101]^+$.^[140] So verursacht die verringerte Elektronendichte eine leichte Verlängerung der B=B-Bindung von 1.621(3) Å (vgl. 1.631(6) Å ($[101]^+$))^[140] gegenüber der Ausgangsverbindung **48a** (1.573(6) Å).^[141,143] Auf die sp^2 -Hybridisierung hat die Reduzierung der Elektronenanzahl keinen Einfluss, wie die Winkelsummen um die Boratome von $[100]^+$ zeigen ($\sum_{B1} = 360.1^\circ$).

Die Radikalkationen $[100][BAr^F_4]/[OTf]$ werden genau wie $[101][BAr^F_4]$ in Lösung als grüne Farbe wahrgenommen,^[140] weshalb die optischen Eigenschaften mittels UV/Vis-Spektroskopie in Et_2O bei Raumtemperatur genauer untersucht wurden.^[140] Hierbei besitzen $[100][BAr^F_4]/[OTf]$ das gleiche Absorptionsmaximum bei $\lambda_{max} = 408$ nm (vgl. $\lambda_{max} = 419$ nm ($[101][BAr^F_4]$)),^[140] jedoch unterschiedlich stark ausgeprägte Schultern bei $\lambda = 270$ bzw. 278 nm ($[100][BAr^F_4]$; grüne Linie) und $\lambda = 275$ nm ($[100][OTf]$; rote Linie) (vgl. $\lambda = 270$ bzw. 279 nm ($[101][BAr^F_4]$)).^[140] Abbildung 33).

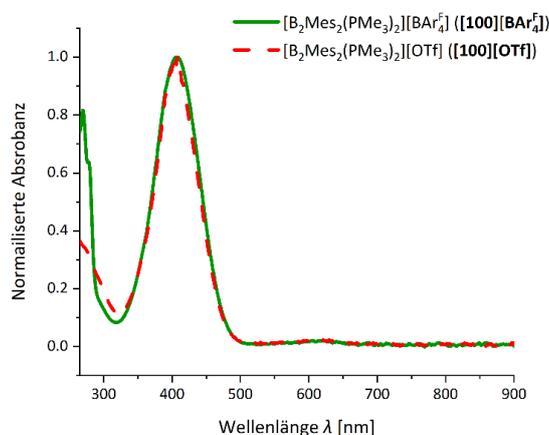


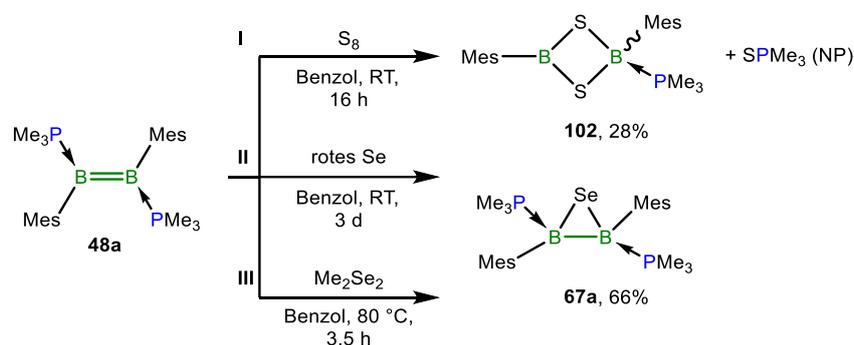
Abbildung 33: UV/Vis-Spektren von $[100][BAr^F_4]$ (grüne Linie) und $[100][OTf]$ (rote Linie) in Et_2O bei Raumtemperatur.

(TD)-DFT-Berechnungen anhand einer optimierten Geometrie von $[100]^+$ in der Gasphase sagen ein globales Absorptionsmaximum von $\lambda_{max} = 239$ nm und ein lokales Maximum bei

$\lambda = 377$ nm voraus und stimmen gut mit den experimentellen Befunden überein (Methode: UB3LYP/6-311G(d,p)).^[221] Für das beobachtete Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max} = 408$ nm von **[100]⁺** ist ein SOMO(α) \rightarrow LUMO(α) Übergang verantwortlich, während die Schultern einer Vielzahl überlagerter Übergänge (SOMO-1(α) \rightarrow LUMO+1(α); SOMO-8(β) \rightarrow SOMO(β); SOMO-4(β) \rightarrow LUMO(β) und vier weitere Übergänge) zugeordnet werden.

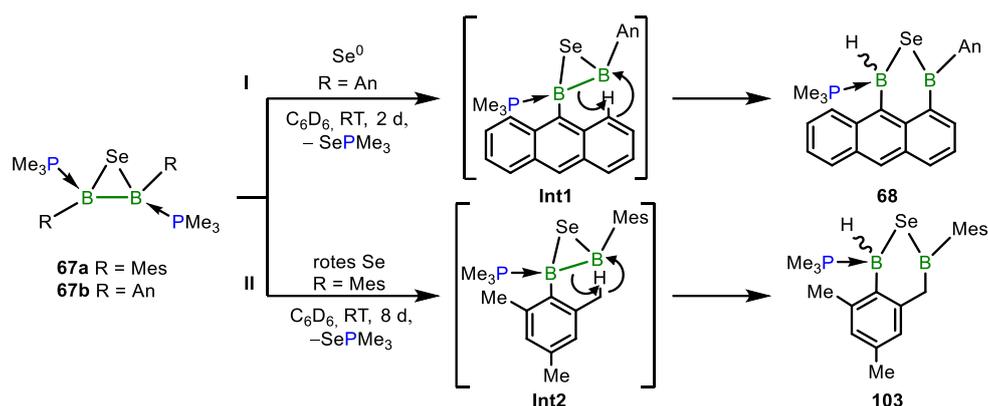
3.3.2 Reaktionen mit Chalkogenen und Diphenyldiselenid

Neben der Darstellung von Radikalkationen ist es auch möglich, das Diboren **48a** mit Chalkogenen oder chalkogenhaltigen Verbindungen zu oxidieren. Wie bereits in meiner *Masterarbeit* anhand von Festkörperstrukturen gezeigt werden konnte, reagierte **48a** mit elementarem Schwefel (0.3 Äq. S_8) zum asymmetrischen 1,3-Dithia-2,4-diboret **102** und $SPMe_3$ als Nebenprodukt (Schema **37**, oben I) oder mit 1.5 Äq. rotem Selen (II)^[242] bzw. 1.0 Äq. Dimethyldiselenid (Me_2Se_2 , III) zum Diboraseleniran **67a** (siehe Schema **20**, Kapitel 1.5).^[154] Im Rahmen dieser Doktorarbeit konnten die Verbindungen **102** und **67a** analysenrein in Ausbeuten von 28% und 66% dargestellt werden.



Schema **37**: Umsetzungen von **48a** mit Schwefel (**102**; oben I) und rotem Selen oder Me_2Se_2 (**67a**; unten II).

Das Diboraseleniran **67b** konnte mit einem Überschuss Selen bei Raumtemperatur zum C-H-borylierten 1,9-Diborylanthracenderivat **68** umgesetzt werden (Schema **38**, oben I; siehe Schema **20**, Kapitel 1.5).^[32] Dieselbe Reaktivität zeigte **67a** bei Umsetzung mit 1.5 Äq. rotem Selen (bessere Löslichkeit als graues Selen).^[242] So wurde nach 8 Tagen bei Raumtemperatur die zu **68** ähnliche Zielverbindung **103** erhalten (Schema **38**, unten II).



Schema 38: Umsetzung von **67b** mit Se^0 (oben, I) bzw. von **67a** mit rotem Selen (oben, II) über die postulierten Zwischenstufe **Int1** bzw. **Int2** zu den C–H-borylierten Produkten **68** bzw. **103**.

Braunschweig und Mitarbeiter postulierten für die Bildung von **68** ein Intermediat **Int1** (Schema 38, I), welches nach der Freisetzung eines PMe_3 -Liganden entsteht und durch einen nucleophilen Angriff der Anthryl- π -Elektronen in einer C–H-Aktivierung das Produkt **68** bildet.^[32] Ein vergleichbares Intermediat könnte **Int2** (Schema 38, II) für die Umsetzung von **67a** mit weiterem Selen darstellen. Bei diesem findet die C–H-Aktivierung an einer *ortho*-Methylgruppe eines Mesitylsubstituenten statt. Für die Umsetzung von **67a** mit rotem Selen wurde der zeitliche Reaktionsverlauf *via* ^{11}B -NMR-Spektroskopie verfolgt (Abbildung 34). Nach 1 h ist die Bildung eines neuen ^{11}B -NMR-Signals bei $\delta = 97.4$ ppm zu beobachten (grünes Spektrum).

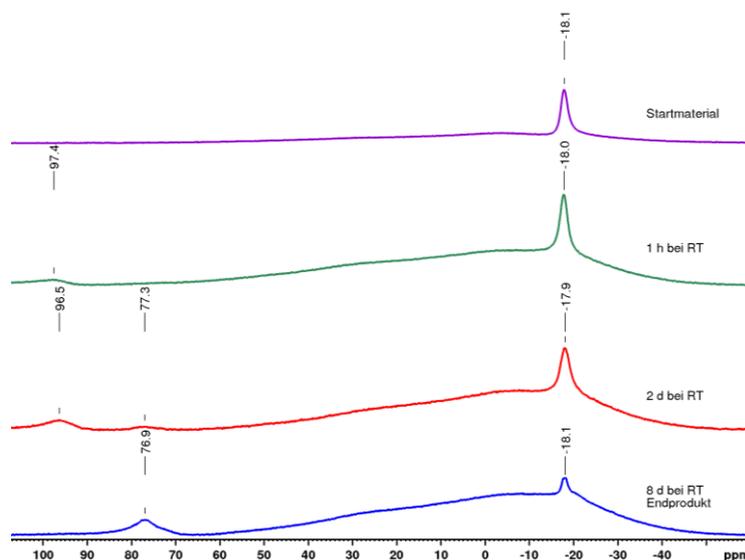


Abbildung 34: ^{11}B -NMR-spektroskopischer Reaktionsverlauf (1 h grün, 2 d rot, 8 d blau) der Umsetzung von **67a** mit einem Überschuss roten Selen zur Zielverbindung **103**.

Die Intensität dieses Signals nimmt im weiteren Reaktionsverlauf über einen Zeitraum von 8 Tagen wieder ab und es wird eine neue Resonanz bei $\delta = 76.9$ ppm beobachtet, die **103** entspricht (blaues Spektrum). Außerdem ist über den gesamten Reaktionsverlauf ein weiteres ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = 18.1$ ppm im Produkt detektierbar, welches sich nicht von der chemischen Verschiebung des Startmaterials unterscheidet. Dies legt nahe, dass mit dem Signal bei

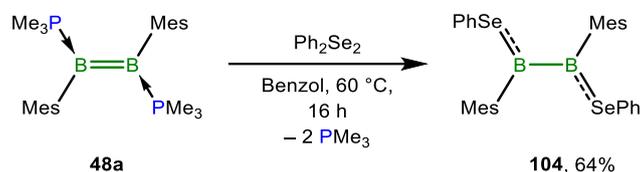
$\delta = 97.4$ ppm zeitweise das sp^2 -hybridisierte Boratom des Intermediats **Int1** beobachtet wurde. Eine Isolierung von **Int1** gelang allerdings nicht.

Die ^{11}B -NMR-Resonanzen bei $\delta = 76.9$ und -18.1 ppm zeigen für **103** ein nahezu gleiches ^{11}B -NMR-Spektrum, wie es auch für **68** beobachtet wird (^{11}B -NMR: $\delta = 79.1$ und -17.9 ppm). Die Resonanz im Tieffeld kann hierbei dem sp^2 -hybridisierten Boratom zugeordnet werden, wobei das Signal im negativen ppm-Bereich vom vierfach koordinierten Boratom erzeugt wird.^[32] Die chemischen Verschiebungen wurden mit DFT-Berechnungen auf Grundlage einer optimierten Geometrie von **103** bestätigt ($\delta_{\text{ber}} = 86.3$ (B_{sp^2}) bzw. -15.9 ppm (B_{sp^3}); Methode: B3LYP/6-311G(d,p)).^[221]

Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **103** wird neben einem breiten Signal bei $\delta = -11.2$ ppm für ein koordiniertes Phosphan ein Singulett mit den typischen ^{77}Se -Satelliten ($^1J_{\text{PSe}} = 717$ Hz) für SePMe_3 bei $\delta = 5.8$ ppm (^1H -NMR: $\delta = 1.19$ (d, $^2J_{\text{HP}} = 13.2$ Hz) ppm) beobachtet, welches als Nebenprodukt anfällt und sich nicht vom Produkt **103** trennen ließ.^[243] Im ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind Signale einer asymmetrischen Spezies mit einer zweifelsfrei zuordenbaren CH_2 -Gruppe detektierbar (^1H -NMR: $\delta = 2.51$ ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 23.0$ ppm). Alle weiteren Resonanzen liegen im erwarteten Bereich, allerdings kann die Resonanz des Borgebundenen Wasserstoffatoms auch in einem $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -entkoppelten NMR-Spektrum nicht beobachtet werden, da sie vermutlich von anderen Signalen im Bereich von 3.00 – 2.00 ppm überlagert wird. Der Konnektivitätsbeweis für **103** im Festkörper konnte bisher nicht erbracht werden, allerdings gelang es **103**, neben zahlreichen Nebenprodukten, als Molekulation in einem hochaufgelösten Massenspektrum nachzuweisen (m/z [M] $^+$: 416.1506).

In der organischen Chemie konnten unterschiedliche Reaktionsbedingungen etabliert werden, um in Metall-vermittelten Katalysen (Palladium,^[244] Zinn^[245-246] und Gold^[247]) oder unter photolytischen Bedingungen^[248] Diselenide an unterschiedliche Alkene, Allene und Alkine zu addieren. Der Arbeitskreis um *Braunschweig* konnte diese Reaktivität von Dichalkogeniden in einigen Studien bereits auf B–B-Mehrfachbindungssysteme übertragen (siehe Kapitel 1.5).^[121,155] Die Diborene **30b/c**, das IDip-stabilisierte Diborin **26** und das Diboracumulen **36** reagierten hingegen in einer 1,2-Addition zu Diboranen(6), Diborenen oder Diradikalen.^[249-250] Mit tellurhaltigen Derivaten bildete **26** hingegen salzartige Komplexe aus.^[152,251]

Bei der Umsetzung des Diborens **48a** mit einer äquimolaren Menge Ph_2Se_2 konnten während meiner *Masterarbeit* erste Hinweise auf die Bildung des 1,2-Dimesityl-1,2-di(phenylseleno)-diborans(4) (**102**) erhalten werden (Schema **39**).^[154] Dies konnte im Rahmen dieser Arbeit mit der vollständigen Charakterisierung des Produkts **104** verifiziert werden.



Schema **39**: Darstellung des selenhaltigen Diborans(4) **104** ausgehend vom Diboren **48a**.

Nach erfolgter Reaktion (16 h bei 60 °C) kristallisierte das Diboran(4) **104** bei –30 °C aus *n*-Pentan in Form gelber Nadeln aus (Ausbeute 64%). Die ^{11}B -NMR-Verschiebung wird als sehr breites Singulett bei $\delta = 87.8$ ppm detektiert, was im Bereich von sp^2 -hybridisierten Diboranen(4) mit chalcogenhaltigen Substituenten liegt (vgl. schwefelhaltiges Struktur analogon $B_2Mes_2(SPh)_2$: $\delta = 80.6$ ppm).^[34] Die chemische Verschiebung wird weiterhin durch DFT-Rechnungen auf Grundlage einer optimierten Struktur von **104** bestätigt ($\delta_{ber} = 87.0$ ppm; Methode: B3LYP/6-311G(d)).^[221] Bereits während des Reaktionsverlaufs konnte die vollständige Freisetzung von PMe_3 im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet werden, was mit dem Fehlen von ^{31}P -NMR-Resonanzen im isolierten Produkt bestätigt wird. Das 1H -NMR-Spektrum zeigt erwartungsgemäß die chemischen Verschiebungen für die organische Peripherie eines symmetrischen Diborans(4).^[34,154]

Langsames Abdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten *n*-Hexanlösung von **104** lieferte bei –30 °C Kristalle geeignet für die Einkristallröntgenstrukturanalyse (Abbildung **35**). Die erhaltene Molekülstruktur von **104** zeigt ein zentrosymmetrisches Diboran(4), das die symmetrischen NMR-Signalsätze betätigt.

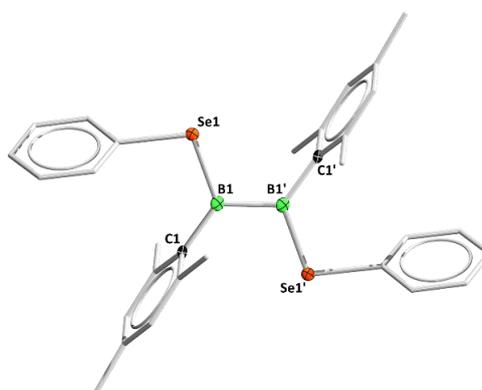


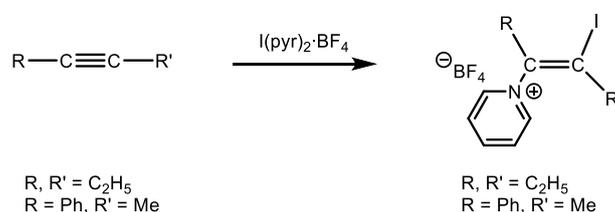
Abbildung **35**: Molekülstruktur von **104** im Festkörper. Die Molekülstruktur von **104** wurde durch ein Inversionszentrum ($-x, 1-y, 1-z$) auf der B–B-Achse symmetriegeneriert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B1' 1.711(3), B1–Se1 1.924(2), B1–C1 1.564(2); Se–B1–B1' 111.5(1), Se1–B1–C1 123.9(1), C1–B1–B1' 124.7(1).

Die B1–B1'-Bindungslänge liegt mit 1.711(3) Å im Bereich einer B–B-Einfachbindung^[77,79-80] und ist mit dem strukturell ähnlichen Mercaptodiboran(4) B₂Mes₂(StBu)₂ (1.712(6) Å) vergleichbar.^[34] Besonders erwähnenswert ist der B–Se-Bindungsabstand von 1.924(2) Å, der für derartige Verbindungen sehr kurz ausfällt.^[155,249] Dies ist vermutlich auf eine *p*- π -Wechselwirkung zwischen den Elementen zurückzuführen (vgl. B_{sp2}–Se-Bindung von Selenoboraten und BSe₂: 1.92–1.95 Å;^[252-253] B–Se-Bindungslänge in B(SeMe)₃: 1.936(2) Å).^[254] Für B_{sp2}/B_{sp3}–Se-Einfachbindungen ohne *p*- π -Wechselwirkung wären hingegen Bindungslängen von ca. 2.033–2.123 Å zu erwarten (vgl. Diboren B₂(IDip)₂(SePh)₂ bzw. das Diboran(6) B₂(4-Me-2-furyl)₂(IME)₂).^[249-250]

Die Winkelsumme der Boratome in **104** beträgt $\sum_{B1} = 360^\circ$ und verdeutlicht somit die trigonal planare Anordnung und lässt eine *sp*²-Hybridisierung vermuten. Während für B₂Mes₂(StBu)₂,^[34] B₂(OMe)₂Mes₂ (**4b**)^[37] oder B₂Br₂Mes₂ (**5bBr**)^[34] eine *gauche*-Konformation im Festkörper vorgefunden wird, liegt im Falle von Verbindung **104** aufgrund von Packungseffekten im Festkörper eine *anti*-Konformation vor. Weitere selenhaltige Diboran(4)-Verbindungen sind in der Literatur nicht beschrieben. Mit dieser Umsetzung konnte erstmalig die vollständige Freisetzung beider Lewis-Basen aus einem Diboren beschrieben werden.

3.3.3 Reaktionen mit *N*-Heteroaromaten

Es sind bisher keine Reaktionen bekannt, bei der C=C-Doppelbindungen mit dem Stickstoffatom von Heteroaromaten reagieren. *Barluenga* und Mitarbeitern war es gelungen, Iod in einer elektrophilen Addition unter Zuhilfenahme von Bis(pyridin)iodonium(I)tetrafluoroborat (I(pyr)₂·BF₄) an unterschiedliche C≡C-Dreifachbindungen zu addieren, wobei auch die Isolation von Produkten mit einem koordinierten Pyridiniumion gelang (Schema **40**).^[255-256]

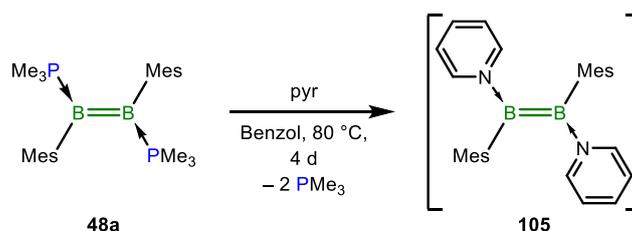


Schema **40**: Elektrophile Addition von Iod an C≡C-Dreifachbindungen mittels I(pyr)₂·BF₄.^[255-256]

Erste Reaktivitätsstudien zwischen niedervalenten B–B-Mehrfachbindungssystemen und stickstoffhaltigen Aromaten wurden von *Dr. Tobias Brückner* in seiner *Dissertation* untersucht. Hierbei reagieren unterschiedliche Diborane mit den Heteroaromaten zu Diborenen. Der pos-

tulierte Reaktionsmechanismus geht zunächst von einer Lewis-Säure-Base-Adduktbildung zwischen Stickstoff- und Boratom aus, wobei in einer anschließenden C–H-Aktivierung in *ortho*-Position des Heteroaromaten und nachfolgender Isomerisierung ein *trans*-Diboren gebildet wurde.^[257] Dibromdiborene, wie z. B. **26**, reagieren mit Stickstoffaromaten in einfachen oder doppelten Substitutionsreaktionen und bilden Mono- bzw. Dikationen mit Bromid als Gegenionen.^[258] In meiner *Masterarbeit* wurden Versuche zur Umsetzung von **48a** mit Pyridin und 2,2'-Bipyridin (bipy) unternommen und so erste Befunde über mögliche Produktzusammensetzungen erhalten,^[154] die in dieser Arbeit weiter untersucht wurden.

Die Umsetzung einer gelben Lösung von **48a** in Benzol mit 1.0 Äq. Pyridin lieferte nach 4 Tagen bei 80 °C eine rote Reaktionslösung (Schema 41). Nach Aufarbeitung konnte nur eine geringe Menge eines roten Feststoffs isoliert werden, der NMR-spektroskopisch in Lösung und mittels hochaufgelöstem Massenspektrum ($m/z [M]^+$: 418.2743) untersucht wurde.



Schema 41: Umsetzung von **48a** mit Pyridin unter Phosphanfreisetzung zum nicht näher definierten Produkt **105**.

Das Rohprodukt weist im ^{11}B -NMR-Spektrum neue Signale bei $\delta = 50.9$, -16.0 , -25.3 und -29.8 ppm auf, wobei ersteres dem Hauptprodukt **105** entspricht und die übrigen Signale im negativen ppm-Bereich schwächer sind. In der Literatur wurden für 1,2-Dimesityl-1,2-bis-(amino)diborane(4) Resonanzen im gleichen chemischen Verschiebungsbereich bestimmt (^{11}B -NMR: $\delta = 45.3$ – 48.3 ppm). Das $B_2Mes_2(\text{Pyrrolyl})_2$ weist hingegen ein zu tieferem Feld verschobenes ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = 60$ ppm auf.^[31,34] Des Weiteren ist im ^{31}P -NMR-Spektrum eine einzelne Resonanz bei $\delta = -6.9$ ppm detektierbar, die, zusammen mit den ^{11}B -NMR-Signalen im negativen Verschiebungsbereich, auf ein bereits beobachtetes Zersetzungsprodukt des Diborens **48a** hindeuten.^[143] Ferner ist keine weitere ^{31}P -NMR-Resonanz erkennbar, was für die Bildung eines Produkts ohne gebundenes Phosphan spricht.

Im 1H -NMR-Spektrum von **105** werden fünf unterschiedliche, zu höherem Feld verschobene, Signale mit einem Integral von jeweils 2H für die Pyridinliganden gefunden ($\delta = 6.32$ (*ortho*), 5.74 (*para*), 5.17 (*meta*), 4.99 (*meta*) und 4.90 (*ortho*) ppm), was auf eine gehinderte Rotation um eine kovalente B–N-Bindung hindeuten könnte (vgl. $B_2Mes_2(\text{Pyrrolyl})_2$).^[34] Wahrscheinlich reichen die sterischen Ansprüche der Mesitylreste und der Pyridinsubstituenten aus, um eine

freie Rotation zu verhindern. Weiterhin sind zwei getrennte Singulets ($\delta = 6.75$ und 6.52 ppm) für die *meta*-Protonen von zwei unterschiedlichen Mesitylsubstituenten (Integral je 2H) und drei Singulets $\delta = 2.21$ (*ortho*, 6H), 2.09 (*para*, 6H) und 1.95 ppm (*ortho*, 6H) für die Methylsubstituenten detektierbar. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie von **105** liefert ebenfalls getrennte Signale für alle aufgeführten Gruppen und unterstützt damit die Vermutung einer gehinderten Rotation.^[34] Die Umsetzung von **48a** in Pyridin als Lösungsmittel und Reaktand führte zur verstärkten Bildung von Nebenprodukten. Auch nach mehreren Versuchen gelang es nicht, ein analysenreines Produkt oder Einkristalle, die geeignet für eine Strukturaufklärung im Festkörper waren, zu erhalten.

Das Molekülion im hochaufgelösten Massenspektrum bestätigt zudem eine Verbindung mit der elementaren Zusammensetzung $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{N}_2$, welche dem Diboren **105** zugeordnet werden kann. Weiterhin ist im gleichen Massenspektrum ein Signal bei 324.2085 detektierbar, was auf den Verlust eines Pyridins und einer Methylgruppe hinweisen könnte (ber.: 324.2095).

Die quantenchemische Untersuchung auf Grundlage einer optimierten Geometrie eines Diborens **105** lässt eine Analyse der vorherrschenden Bindungssituation zu (Methode: B3LYP/6-311G(d,p)).^[221] Eine NRT-Analyse (natural resonance theory)^[259-261] ermöglicht die genauere Untersuchung der Bindungsordnungen in **105** (Abbildung 36, unten). Dieser Vorhersage folgend, weicht der kovalente Wert von 1.46 zwischen den beiden Boratomen der Diboran(4)-Einheit nur gering von einer idealen partiellen Doppelbindung ab (1.5).^[260] Die beiden B–N-Bindungen sind dativer Natur, wie die hohen ionischen Bindungsanteile an der Bindungsordnung nahelegen (1.01 (ionischer Anteil: 0.64) und 0.87 (ionischer Anteil: 0.54)). Obwohl die berechneten B–N-Bindungen keine Doppelbindungsanteile besitzen, kann die gehinderte Rotation um diese Achsen mit sterischen Repulsionen innerhalb des Moleküls **105** erklärt werden. So nähern sich die Pyridin- und Mesitylgruppen auf maximal 1.0 \AA an, wodurch die Pyridinsubstituenten nichtmehr frei um die B–N-Achse drehbar sind. Weiterhin sind innerhalb der Pyridinringe kaum Abweichungen der Bindungsordnungen beobachtbar, sodass eine mögliche chinoide Struktur eher unwahrscheinlich ist.

Die Betrachtung der Grenzorbitale HOMO und LUMO von **105** untermauert die erhöhte Elektronendichte zwischen den Boratomen (oben). Das HOMO zeigt, vergleichbar zu Diborenen (siehe Kapitel 3.2), einen großen π -symmetrischen Anteil mit einer Ausdehnung zu beiden Pyridinringen (oben links). Dies könnte auch die rote Farbe des Produkts erklären. Das LUMO ist hingegen vollständig auf den Stickstoffsubstituenten lokalisiert (oben rechts).

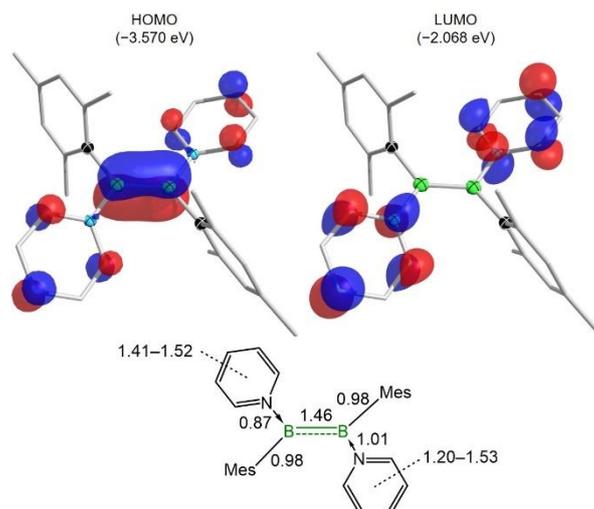
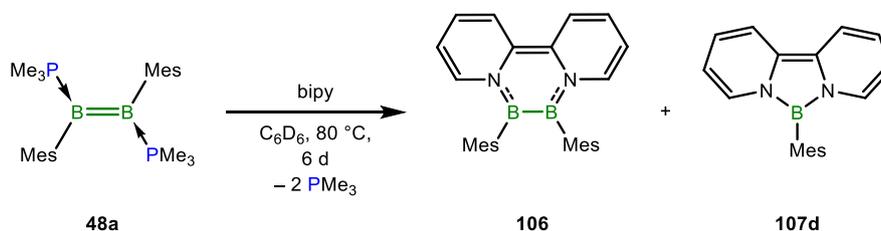


Abbildung 36: Visualisierung der Grenzorbitale von **105**: HOMO (oben links) und LUMO (oben rechts). Der Farbcode der Atome entspricht den Ellipsoiden einer optimierten Molekülstruktur von **105**: Schwarz: Kohlenstoff, grün: Bor, blau: Stickstoff. Zusätzlich sind die Ergebnisse der NRT-Analyse der Bindungsordnungen von **105** (unten) neben den Bindungen dargestellt. Berechnet auf B3LYP/6-311G(d,p) Niveau; dargestellt mit einem Isor-Wert von 0.055.^[221]

Überraschenderweise passt die berechnete ^{11}B -NMR-Resonanz von $\delta_{ber} = 38.7$ ppm nicht zum experimentellen Befund von $\delta_{exp} = 50.9$ ppm. Was diese große Diskrepanz verursacht, kann nicht gesagt werden. Die verwendete Methode B3LYP/6-311G(d,p) lieferte für die Diborene **48a** und **97a/b** (siehe Kapitel 3.2; Abweichung $\Delta = 0.62$ – 1.65 ppm) realitätsnahe Werte, aber für andere Systeme, wie z.B. **93c** (siehe Kapitel 3.1.3; $\Delta = 6.5$ ppm) oder **103** (siehe Kapitel 3.3.2; $\Delta = 9.4$ ppm), auch NMR-Verschiebungen mit größeren Unsicherheiten.

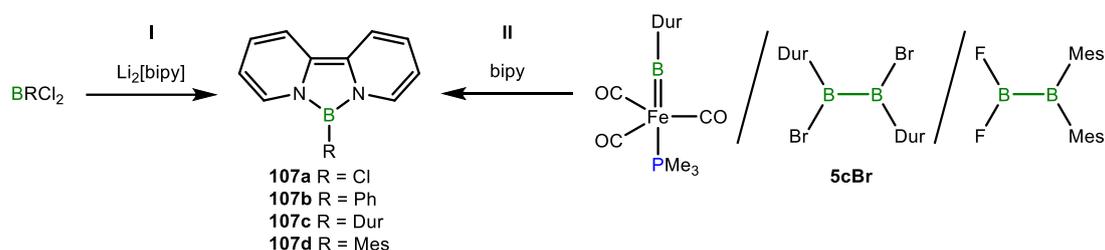
Wird das Diboren **48a** mit 2,2'-Bipyridin für 6 Tage bei 80 °C in C_6D_6 oder alternativ für 16 h bei 105 °C in Toluol- d_8 umgesetzt (Schema **42**), kann eine tiefrote Reaktionslösung mit neuen ^{11}B -NMR-Signalen bei $\delta = 46.2, 22.8, -16.0, -25.3$ und -29.8 ppm erhalten werden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist neben Resonanzen bei $\delta = -5.8$ und -14.4 ppm auch freies PMe_3 beobachtbar. Jegliche Versuche, das Produktgemisch vollständig aufzutrennen, schlugen fehl (fraktionierte Kristallisation, Sublimation oder Säulenchromatografie).



Schema 42: Umsetzung von **48a** mit 2,2'-Bipyridin zum Produktgemisch **106** und **107d**.

Die Signale bei $\delta = -16.0, -25.3$ und -29.8 ppm im ^{11}B - und bei $\delta = -5.8$ und -14.4 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum deuten erneut auf die Bildung eines thermischen Zersetzungsprodukts von **48a** hin.^[262] Arbeiten von *Norman* und *Russell* zeigten die Darstellung neuer B-N-Analoga des

Fluorenylanions (**107a/b**), welche in Umsetzungen von BCl_3 bzw. PhBCl_2 mit $\text{Li}_2[\text{bipy}]$ dargestellt werden konnten (Schema **43**, links I).^[263] Weitere Vertreter dieser BN-Heterocylen wurden von der Gruppe um Braunschweig in Reaktionen von Borylenen und Diboranen(4) mit bipy erhalten (**107c/d**; rechts II).^[262] Die chemischen Verschiebungen der Verbindungen **107a–d** verschieben sich mit zunehmenden sterischen Anspruch des Substituenten zu tieferem Feld: $\delta = 16.8$ (R = Cl, **107a**), 20.7 (R = Ph, **107b**), 23.2 (R = Dur, **107c**) und 22.8 ppm (R = Mes, **107d**). Dementsprechend zeigt die ^{11}B -NMR-Resonanz bei $\delta = 22.8$ ppm der Umsetzung von **48a** mit bipy eine gute Übereinstimmung mit der von **107d**.



Schema **43**: Darstellung der B–N-Analoga des Fluorenylanions (**107a–d**) in Umsetzungen von Monoboranen mit $\text{Li}_2[\text{bipy}]$ (links, I) bzw. von Mono-, Diboranen(4) sowie einem Borylenen mit bipy (rechts, II).

Das Signal bei $\delta = 46.2$ ppm kann demgegenüber dem Produkt **106** zugeordnet werden, was im selben Intervall wie bereits bekannte 1,2,3,4-Tetraaryl-1,4-diaza-2,3-diborinine ($\delta = 47–48$ ppm) oder Diaryldiaminodiborane(4)^[31,34,264–265] liegt. DFT-Rechnungen auf Grundlage einer optimierten Struktur von **106** bestätigen die ^{11}B -NMR-Resonanz ebenfalls ($\delta_{\text{ber}} = 45.3$ ppm; Methode: B3LYP/6-311+G**).^[221] Beide postulierten Spezies konnten in einem hochaufgelösten Massenspektrum des getrockneten Rohprodukts nachgewiesen werden (m/z $[\text{M}]^+$ 286.1634 (**107d**); m/z $[\text{M}]^+$ 416.2587 (**106**)).

Obwohl es nicht gelang, **106** analysenrein zu isolieren, konnte trotzdem ein aussagekräftiges ^1H -NMR-Spektrum erhalten werden. Die Protonen des gebundenen bipy sind deutlich zu höherem Feld verschoben, was auf eine elektronische Änderung des Systems hindeutet und im starken Kontrast zum freien Liganden steht. Beispielsweise erfahren die Protonen in 3 und 6 Position eine Verschiebung um jeweils ca. 1 ppm zu höherem Feld im Vergleich zum freien bipy ($\delta = 8.74$ (6), 8.53 ppm (3) (bipy) zu $\delta = 7.80$ (6), 7.48 ppm (3) (**106**)).

Das Abdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten *n*-Pentanlösung von **106** bei Raumtemperatur lieferte Kristalle geeignet für die Einkristallröntgenstrukturanalyse (Abbildung **37**, links). Die Festkörperstruktur der Verbindung zeigt das Strukturmotiv eines 1,4-Diaza-2,3-di-

borinins. Hierbei sind die Stickstoffatome des bipy-Liganden an jeweils ein Borzentrum gebunden, wodurch ein sechsgliedriger Heterocyclus gebildet wurde und die B_2 -Einheit als Diboran(4) mit der formalen Oxidationsstufe +2 deklariert werden kann.^[262]

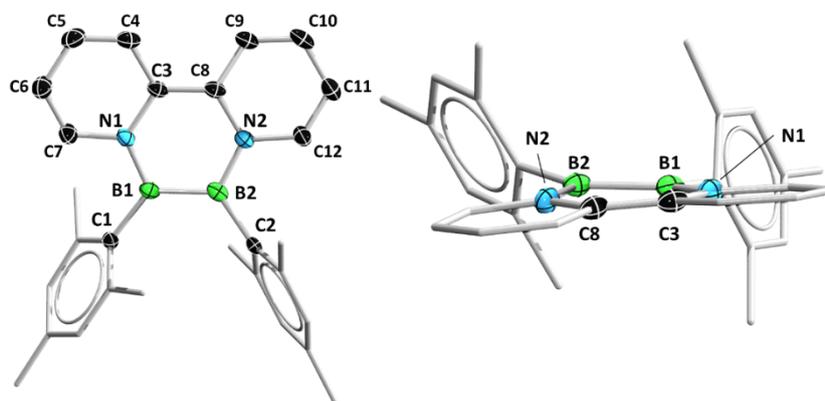


Abbildung 37: Molekülstruktur von **106** (links) und seitliche Betrachtung des Ringsystems (rechts) im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.639(3), B1–C1 1.588(2), B2–C2 1.588(3), B1–N1 1.452(2), B2–N2 1.442(2), N1–C3 1.419(2), N2–C8 1.420(2), C3–C8 1.395(2), C3–C4 1.437(2)/C8–C9 1.434(2), C4–C5 1.344(3)/C9–C10 1.343(3), C5–C6 1.420(3)/C10–C11 1.419(3), C6–C7 1.336(3)/C11–C12 1.340(3); N1–B1–B2 114.9(1), C1–B1–B2 125.5(1), C1–B1–N1 119.5(1), N2–B2–B1 115.5(1), C2–B2–B1 125.2(1), C2–B2–N2 119.3(1).

Das Diazadiborinin **106** weist mit 1.639(3) Å eine im Vergleich zum strukturell beschriebenen Tetraaryldiazadiborinin $B_2Dur_2C_2H_2N_2(p-Tol)_2$ (1.700(3) Å)^[264] eine verhältnismäßig kurze B–B-Bindungslänge auf, die auf einen partiellen Mehrfachbindungscharakter schließen lässt und vergleichbar mit denen der Dianionen **10–12** (1.633(3)–1.639(6) Å)^[76,78] ist (siehe Kapitel 1.3). Eine noch kürzere B–B-Bindung wurde für das strukturell verwandte $[B_2(NMe_2)_2,2',2'']$ -biphenyl]-Dianion mit 1.613(8) Å bestimmt, was auf die erhöhte Elektronendichte zwischen diesen Atomen zurückzuführen ist.^[266] Die B–N-Bindungsabstände liegen mit B1–N1 1.452(2) Å und B2–N2 1.442(2) Å im Bereich zwischen einer B–N-Einfach- (1.55 Å) und einer B=N-Doppelbindung (1.33 Å)^[267] und legen die Ausbildung von π -Wechselwirkungen zwischen diesen Elementen nahe. Ähnliche BN-Bindungslängen lassen sich in unterschiedlichen 1,4-Diaza-2,3-diborininen wiederfinden, in denen eine partielle π -Wechselwirkung zwischen den Bor- und Stickstoffatomen beschrieben wurde.^[265,268-270] Die C3–C8-Bindung im Rückgrat des $B_2N_2C_2$ -Heterocyclus entspricht mit 1.395(2) Å einer leicht verlängerten C=C-Doppelbindung (vgl. C3–C8: 1.504 Å im freien bipy),^[271] welche dem Benzol (\varnothing 1.378 Å)^[272] oder dem Phenanthren (1.372–1.457 Å)^[273] sehr ähnlich ist und auf eine mögliche π -Elektronendelokalisation über das gesamte Gerüst von **106** hindeutet. Beide Borzentren sind mit Winkelsummen von $\sum_B = 360.0^\circ$ trigonal planar koordiniert, wobei die seitliche Betrachtung eine leichte Verzerrung des zentralen Ringsystems sichtbar macht (Abbildung 37, rechts). Dabei wird auch

Bindungen nur schwache π -Wechselwirkungen (1.12 bzw. 1.26) auf, wohingegen die exocyclischen B–C-Bindungen den erwarteten Einfachbindungen entsprechen (0.98). Analog dazu ist im 9,10-Diphenylphenanthren ebenfalls eine π -Elektronendelokalisation in den äußeren Sechsringen (1.28–1.59) zu beobachten. Interessanterweise weist die zur B–B- vergleichbare C–C-Bindung jedoch einen deutlich höheren Doppelbindungscharakter (1.69) auf, was eine erhöhte Aromatizität in den anelierten Ringsystemen hervorruft. Somit stimmt die optimierte Geometrie und die NRT-Analyse von **106** sehr gut mit den experimentell bestimmten Bindungslängen überein.

Weiterhin wurden die NICS(0)- und NICS(1)-Werte (nucleus-independent chemical shifts)^[274-277] für Benzol, *trans*- bzw. *cis*-bipy, 9,10-Dimesitylphenanthren und für die zentrale B₂N₂C₂-Einheit (I) bzw. die beiden C₅N-Ringe (II) von **106** bestimmt, die ein grobes Maß für den aromatischen Charakter von Ringsystemen darstellen (Methode: B3LYP/6-311+G**); Tabelle 7; Zuordnung der Ringe siehe Abbildung 38 unten). Der NICS(1)-Wert des B₂N₂C₂-Heterocyclus (I; –8.618) weicht nur geringfügig vom Wert des Benzols ab (–10.206), weist aber einen höheren aromatischen Charakter als der mittlere Ring des berechneten 9,10-Dimesitylphenanthrens (I; –7.180) auf. Dies wurde auch bereits mit der NRT-Analyse von 9,10-Diphenylphenanthren verdeutlicht (siehe oben). Die NICS(1)-Werte des C₅N-Rückgrats von **106** (II) sind hingegen gegenüber dem freien bipy-Liganden (–8.977 (*trans*); –9.094/–9.074 (*cis*)) oder den äußeren Ringen des 9,10-Dimesitylphenanthrens (II; –10.735) deutlich reduziert (–3.919/–3.234). Für die dianionische Verbindung [B₂(NMe₂)₂,2'-biphenyl]²⁻ wurde ein ähnlicher Trend der NICS(1)-Werte berechnet, wonach der zentrale Ring eine höhere Aromatizität als die Äußeren besitzt.^[266] Damit stellt **106** einen besonderen Vertreter der Substanzklasse der Diazadiborinine dar, der im Vergleich zu anderen literaturbekannten Systemen einen außergewöhnlich starken aromatischen Charakter aufweist.^[264,270]

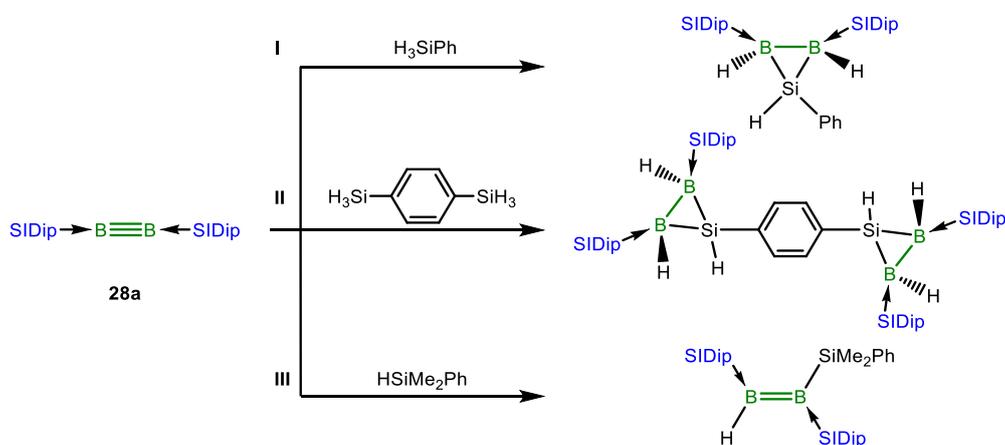
Tabelle 7: Berechnete NICS(0)- und NICS(1)-Werte der B₂N₂C₂-Einheit und der C₅N-Ringe von **106**. Die korrespondierenden NICS-Werte für Benzol, *trans*- und *cis*-bipy sind zum Vergleich angegeben. Berechnet auf B3LYP/6-311+G** Niveau.^[221]

	Benzol	<i>trans</i> - bipy	<i>cis</i> -bipy	9,10-Dimesityl- phenanthren	B ₂ N ₂ C ₂ (106) I	C ₅ N (106) II
NICS(0)	–8.033	–5.430	–5.671/ –5.669	–4.168 (I)/ –8.033 (II)	–6.850	–1.031/ –1.021
NICS(1)	–10.206	–8.977	–9.094/ –9.074	–7.180 (I)/ –10.735 (II)	–8.618	–3.919/ –3.234

3.3.4 Element–H-Aktivierungen

Eine Möglichkeit, B–C-,^[156,278] N–C-,^[279-282] O–C-,^[283-284] Si–C-,^[285-286] P–C-^[287-289] oder S–C-Bindungen^[290-291] zu knüpfen, stellt die oftmals Übergangsmetall-katalysierte (Hauptgruppen-)Element–Wasserstoff-Aktivierung dar, bei der die Element–H-Bindung eines Substrats gespalten und *via* 1,2-Addition auf eine C=C-Doppelbindung übertragen wird. Die Fähigkeit von B–B-Mehrfachbindungssystemen, unkatalsiert Element–H-Bindung zu aktivieren, wurde in wenigen Studien der Arbeitsgruppe um *Braunschweig* untersucht. So gelang es, B–H-,^[114,157-159,162] P–H-^[160] und S–H-Bindungen^[154,249,292] zu aktivieren. Im Folgenden sollen einige Beispiele näher erläutert und neue Ergebnisse auf diesem Gebiet vorgestellt werden.

Die ersten Hydrosilylierungen einer niedervalenten B–B-Mehrfachbindung wurden von *Dr. Tobias Brückner* in seiner *Dissertation* beschrieben (Schema 44). So ergaben die Umsetzungen von B₂(SIDep)₂ (**28a**) mit Silanen unterschiedliche Produkte. Beispielsweise wurde in einer doppelten Hydrosilylierung mit H₃SiPh bzw. 1,4-Disilylbenzol bei Raumtemperatur ein dreigliedriges Silyldiboran(6) (**I**) bzw. dessen analoges Bisdiboran(6) (**II**) erhalten. Die thermische Umsetzung von **28a** mit HSiMe₂Ph erzeugte hingegen in einer 1,2-Hydrosilylierungsaddition ein Diboren (**III**).^[257]



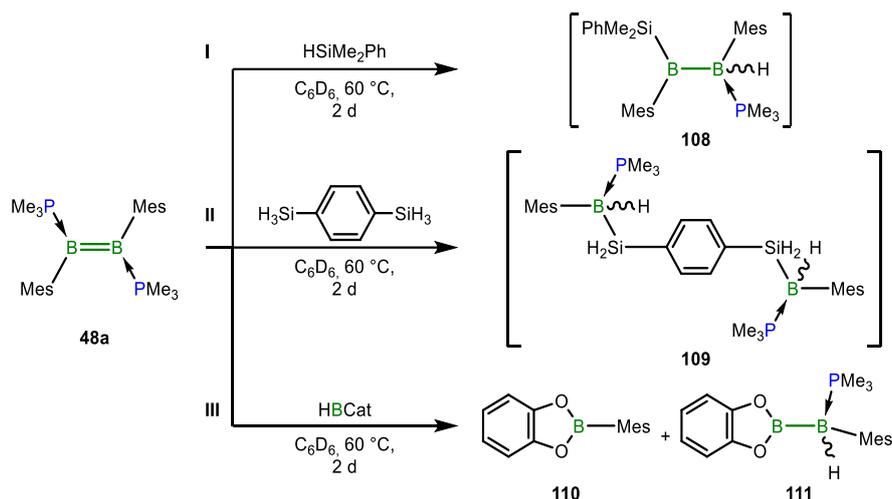
Schema 44: Umsetzungen des Diborins **28a** mit H₃SiPh (**I**), 1,4-Disilylbenzol (**II**) und HSiMe₂Ph (**III**).

Analog zu **28a** wurde die synthetische Anwendungsbreite der Hydrosilylierung in Umsetzungen des Diborens **48a** mit ähnlichen Silanen näher untersucht (Schema 45).^[198] Alle Reaktionen mussten für einen vollständigen Umsatz auf 60 °C geheizt werden. Nach der Reaktion mit HSiMe₂Ph werden im ¹¹B-NMR-Spektrum verschiedene borhaltige Spezies bei $\delta = 49.8$, 6.8, ein Multiplett von -27.9 bis -29.8 ppm sowie im ³¹P-NMR-Spektrum Signale bei $\delta = -6.5$, -7.9 , -22.5 und -62.4 ppm detektiert. Ein definiertes Produkt konnte aus der Reaktionslösung nicht isoliert werden, jedoch können Annahmen über den mögliche Reaktionsverlauf und die

enthaltenen Borspezies getroffen werden. Unter Freisetzung eines Äquivalents Phosphan (^{31}P -NMR: $\delta = -62.4$ ppm) könnte in einer 1,2-Hydrosilylierungsaddition ein sp^2 - sp^3 -Diboran(5) generiert worden sein. In diesem Fall ist das ^{11}B -NMR-Signal bei tieferem Feld dem B_{sp^2} -Atom und das Multipllett bei $\delta = -27.9$ bis -29.8 ppm dem B_{sp^3} -Atom zuzuordnen (Schema **45, I**).

Die Reaktion von **48a** mit $HSiEt_3$ führte hingegen zu einem völlig anderen Ergebnis. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt unter anderem Signale bei $\delta = 103.1$ und -24.7 ppm und im ^{31}P -NMR-Spektrum sind zwei Resonanzen bei $\delta = -5.6$ und -7.1 ppm sowie freies PMe_3 detektierbar. Eine Vermutung über die Produktkonstitution für die ^{11}B -NMR-Signale bei $\delta = 103.1$ bzw. -24.7 ppm wird an anderer Stelle gegeben (siehe Kapitel 3.3.6). Die Zuordnung der anderen Resonanzen gelang nicht, aber das Fehlen eines zu tieferem Feld verschobenen Signals im Bereich von 60–30 ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum lässt eine andere Produktzusammensetzung als für die Umsetzung mit $HSiMe_2Ph$ vermuten.

Mit H_3SiPh wiederum entstanden mindestens sechs verschiedene B–H-Spezies, die als Dubletts im Bereich von $\delta = -23$ bis -41.3 ppm auftreten (^{31}P -NMR: $\delta = -5.8$ und -7.2 ppm). Überraschenderweise verläuft die Umsetzung von **48a** mit 2.0 Äquivalenten 1,4-Disilylbenzol sehr selektiv. Sowohl im ^{11}B -, als auch im ^{31}P -NMR-Spektrum sind jeweils ein Dublett bei $\delta = -31.3$ ppm ($^1J_{BH} = 58.4$ Hz) bzw. ein sehr breites Dublett bei $\delta = -5.90$ ppm ($^1J_{PB} = 74.5$ Hz) zu beobachten, die die Entstehung eines einzigen Produkts nahelegen. Das 1H -NMR-Spektrum liefert Anhaltspunkte für den Konstitutionsvorschlag **109** (Schema **45, II**). Es werden zwei unabhängige Signalsätze für zwei unterschiedliche Mesitylsubstituenten detektiert, die auf ein unsymmetrisches Produkt, eine gehinderte Rotation im Molekül oder auf ein Diastereomerenmisch hinweisen. Zusätzlich werden Signale gefunden, die einem verbrückenden Sechsring zugeordnet werden können ($\delta = 7.78, 7.40$ ppm; je 2H) und zwei Multipletts bei $\delta = 4.79$ – 4.73 und 4.65 – 4.60 ppm (je 2H) zeigen die Existenz von zwei SiH_2 -Gruppen an. Die Kombination der NMR-Signale und deren Integrale für den verbrückenden Aromaten, die BH-Spezies und die SiH_2 -Einheiten lassen auf eine Struktur **109** schließen. Ein Konstitutionsbeweis im Festkörper konnte bisher allerdings nicht erbracht werden.



Schema 45: Umsetzung von **48a** mit verschiedenen Silanen (I), mit 1,4-Disilylbenzol zum vermuteten Produkt **109** (II) und mit HBCat zu den Produkten **110** und **111** (III).

Ausführliche Studien von der Gruppe um *Braunschweig* über das Reaktionsverhalten von B-B -Mehrfachbindungssystemen mit Hydroboranen wurden bereits in der Einleitung vorgestellt (siehe Schema 21, Kapitel 1.5).^[114,157-159,162] Das Diborene **48a** zeigte nach der Umsetzung mit 2.0 Äquivalenten HBCat nach 2 d bei 60°C in C_6D_6 eine vollständige, aber unselektive Umsetzung.^[198] Das farblose Reaktionsgemisch weist eine Vielzahl neuer Signale im ^{11}B -NMR-Spektrum in den Bereichen von $\delta = 43\text{--}22$ ppm und von $\delta = -28.3$ bis -44.1 ppm auf. Interessanterweise ist im ^{31}P -NMR-Spektrum im gesamten Reaktionsverlauf kein freies PMe_3 detektierbar, was mit der Beobachtung zweier sehr breiter Signale bei $\delta = -5.30$ und -7.10 ppm auf eine sofortige Bildung von B-P -Lewis-Säure-Base-Paaren schließen lässt. Ein zusätzliches Multiplett kann in einem Intervall von $\delta = 0.55$ bis -2.75 ppm festgestellt werden. Aus dem Reaktionsgemisch konnten zwei Produkte isoliert werden, welche aber aufgrund ähnlicher Löslichkeiten und der Entstehung weiterer Verunreinigungen nicht analysenrein isoliert werden konnten. Ein ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = 33.4$ ppm zeigt eine gute Übereinstimmung mit den bereits in der Literatur beschriebenen CatB-Mes (**110**; ^{11}B -NMR: $\delta = 32.9$ ppm),^[293] CatB-Xyl (^{11}B -NMR: $\delta = 33.1$ ppm)^[294] oder 4,6-Di-*tert*-butyl CatB-Mes (^{11}B -NMR: $\delta = 32$ ppm).^[295]

Demgegenüber könnte das zweite Produkt **111** einem $sp^2\text{-}sp^3$ -Diboran(5) entsprechen. Bei diesem würde die chemische Verschiebung bei $\delta = 42.8$ ppm einem sp^2 -hybridisierten Boratom und das Signal bei $\delta = -28.3$ ppm einem sp^3 -hybridisierten, Hydrid-tragenden Boratom zuordenbar. Vergleichbare NHC-stabilisierte $sp^2\text{-}sp^3$ -Diborane(5) mit BCat besitzen für den B_{sp^2} -Kern ^{11}B -NMR-Signale mit chemischen Verschiebungen in einem Bereich von $\delta = 38.6\text{--}37.8$ ppm.^[296-297] Die Resonanz des B_{sp^3} -Zentrums wäre allerdings nicht vergleichbar

($\delta \approx 7$ ppm),^[296-297] weil sowohl die NHCs als auch das gebundene Catechol eine völlig andere elektronische Umgebung als in **111** erzeugen.

Das Abdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten *n*-Hexanlösung lieferte bei -30 °C Kristalle von **110** und **111**, die geeignet für die Einkristallröntgenstrukturanalyse waren (Abbildung 37, links/rechts). Die Bildung des Borans **110** erfolgte wahrscheinlich nach einem komplexen Mechanismus, der die Übertragung des Mesityls auf das Boratom von HBCat beinhaltet. Ein erst kürzlich veröffentlichter Reaktionsmechanismus zur Reaktion von $B_2(o-Tol)_4$ mit HBCat suggeriert im ersten Schritt einen Aryl-/Hydridaustausch, wobei CatB-(*o*-Tol) als Nebenprodukt gebildet wird.^[298] Analog dazu könnte im Falle des Diborens **48a** eine ähnliche Substitution stattgefunden haben. Die Molekülstruktur von **111** entspricht einem sp^2 - sp^3 -Diboran(5), welches vermutlich in einer B–H-Aktivierung des HBCat-Moleküls und anschließender B–B-Bindungsspaltung des Diborens **48a** oder eines Intermediats generiert wurde.

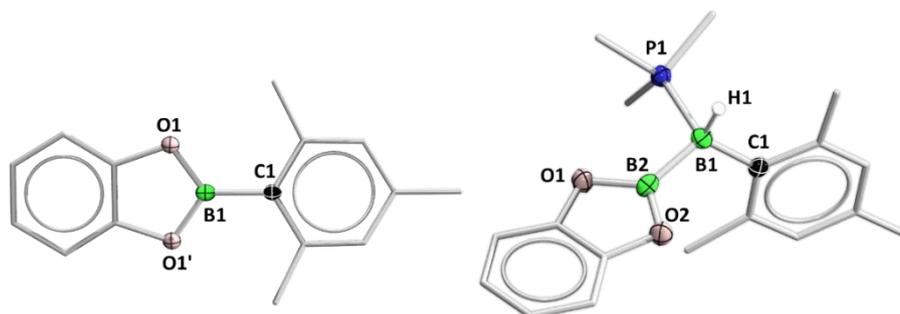


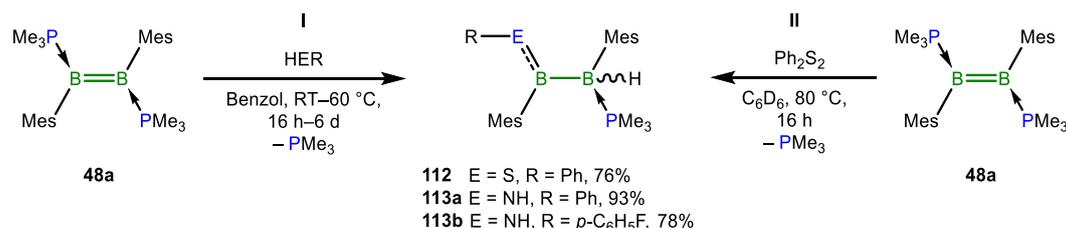
Abbildung 39: Molekülstrukturen von **110** (links) und **111** (rechts) im Festkörper. In der Festkörperstruktur von **110** verläuft eine 2-fache Rotationsachse durch die B1–C1-Achse (1–X, Y, 0.5–Z). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **110**: B1–C1 1.550, B1–O1 1.399; O1–B2–O1' 110.1, O1–B1–C1 125.0, O1'–B1–C1 125.0. **111**: B1–B2 1.694(4), B1–P1 1.934(3), B1–C1 1.631(4), B2–O1 1.408(3), B2–O2 1.412(4); O1–B2–O2 108.5(2), O1–B2–B1 127.2(2), O2–B2–B1 124.1(2).

Die B1–C1-Bindungslängen in **110** (1.550 Å) und **111** (1.631(4) Å) liegen im Erwartungsbereich derartiger Bindungen zu einem sp^2 -hybridisierten Boratom (Winkelsummen $\sum_{B1} = 360^\circ$ (**110**)) bzw. einem sp^3 -hybridisierten Borzentrum. Der Winkel zwischen der O_2B - und der Mesitylringebene in **110** beträgt nur 14.24° entlang der B1–C1-Achse, was eine elektronische Konjugation über das gesamte π -System vermuten lässt. Somit ähneln die Bindungsparameter von **110** denen der strukturell beschriebenen CatB–Ph^[299] und 4,6-Di-*tert*-butylCatB–Mes^[295].

Für **111** existiert kein direkt vergleichbares Phosphan-stabilisiertes Diboran(5). Der B1–B2-Atomabstand in **111** liegt aber mit 1.694(4) Å im Bereich weiterer Catechol-substituierter sp^2 - sp^3 -Diborane(5)^[296-297,300] und ist als B–B-Einfachbindung einzuordnen.^[77,79-80]

Bereits im Verlauf meiner *Masterarbeit* ergab die Umsetzung von **48a** mit Ph_2S_2 eine unerwartete 1,2-Addition einer S–H-Bindung an das Diboren (Schema **46**, rechts, II), die aller Wahrscheinlichkeit nach das Resultat einer radikalischen Reaktion ist.^[154] Zwar konnte die Molekülstruktur im Festkörper von **112** aufgeklärt und diskutiert werden, jedoch gelang erst im Rahmen dieser Arbeit die vollständige analytische Charakterisierung des Produkts.

Nicht nur die Umsetzung von **48a** mit Ph_2S_2 führte zur selektiven Darstellung von **112**, sondern auch die 1,2-Hydrothiolierung unter milden Reaktionsbedingungen mit Thiophenol (Schema **46**, links, I). Die analoge 1,2-Addition einer S–H-Bindung gelang auch für das Diborin **27**^[292] und die Diborene **30b/c** bzw. **34**.^[249] In Anlehnung an diese Synthesen wurde **48a** auf die Reaktivität mit weiteren protischen Verbindungen untersucht, um die Anwendungsbreite solcher 1,2-E–H-Additionen zu ermitteln. Die Reaktion von **48a** mit Anilin und *p*-Fluoranilin für 4–6 d bei 60 °C lieferte die zu **112** strukturell verwandten sp^2 - sp^3 -Diborane(5) **113a/b** in Ausbeuten von 93% bzw. 78% (Schema **46**, links, I).^[198]



Schema **46**: Umsetzung von **48a** mit Thiophenol, Anilin bzw. *p*-Fluoranilin in E–H-Aktivierungsreaktionen (links, I) oder mit Ph_2S_2 (rechts, II) zu den sp^2 - sp^3 -Diboranen(5) **112** und **113a/b**.

NMR-spektroskopische Untersuchungen der Produkte **113a/b** ergaben zwei unterschiedliche ^{11}B -NMR-Signale bei ca. $\delta = 58$ (B_{sp^2}) und -25 ppm (B_{sp^3}), was auf eine starke elektronische Ähnlichkeit zwischen den erhaltenen, asymmetrischen Produkten **112** und **113a/b** hindeutet.^[154] Des Weiteren liegt die chemische Verschiebung der tieffeldverschobenen Resonanzen von **113a/b** im Bereich von Amino-substituierten Diboranen(4) ($\delta = 45$ – 60 ppm).^[34,301] Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird jeweils ein breites Singulett für das Bor-gebundene PMe_3 bei ca. $\delta = -7$ ppm detektiert. Weiterhin zeigen die ^1H -NMR-Spektren für die organische Peripherie zwei getrennte Signalsätze für die Mesitylprotonen, was auf ein asymmetrisches Produkt schließen lässt. Die Stickstoff-gebundenen Protonen von **113a** ($\delta = 6.71$ ppm) und **113b** ($\delta = 6.55$ ppm; überprüft mittels ^1H - ^{15}N -HSQC-Spektrum) werden jeweils als breite Singulett in einem Verschiebungsbereich von Bor-gebundenen Amidprotonen detektiert ($\delta = 6.32$ – 6.98 ppm).^[301] Das Proton am Boratom wird hingegen erst in einem $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -entkoppelten NMR-Experiment jeweils als weites Dublett mit einer Kopplungskonstanten von $^2J_{\text{PH}} = 42$ Hz

bei $\delta = 2.71$ (**113a**) bzw. 2.68 ppm (**113b**) sichtbar. Ein vergleichbares Signal wird für die entsprechende Gruppe von **112** bei $\delta = 2.87$ (${}^2J_{PH} = 38.9$ Hz) beobachtet.

Aufgrund des Vorhandenseins eines vakanten p_z -Orbitals am sp^2 -hybridisierten Boratom liegt die Vermutung nahe, dass die B–N-Bindung zumindest einen partiellen Doppelbindungscharakter besitzt und deswegen die Rotation um diese Bindung eingeschränkt ist. Um die Konformation der B–N-Bindung NMR-spektroskopisch zu bestimmen, wurde für Verbindung **113a** ein 1H – 1H -NOESY-NMR-Spektrum (NOESY = nuclear overhauser enhancement spectroscopy) aufgenommen. Bei diesem Experiment werden nur Kopplungen zwischen der NH-Gruppe und den Protonen der B_{sp^3} -gebundenen Mesitylgruppe detektiert, wonach **113a** die in Schema **46** gezeichnete *trans*-Konformation besitzt. In allen NMR-Spektren sind einige wenige Signale des *cis*-Isomers beobachtbar. Im Rahmen einer VT-NMR-Messreihe (25–70 °C in C_6D_6) konnten diese aber nicht ineinander überführt werden, sodass die Isomerisierungsbarriere deutlich höher liegen muss.

Weiterhin wurde **48a** mit *p*-Nitroanilin und 2,4,6-Trifluoranilin umgesetzt, wobei jedoch keine selektive Reaktion zu beobachten war. Dabei konnte jedoch ein Trend festgestellt werden: Je elektronenärmer der aromatische Ring war, desto langsamer verlief die Reaktion. Bei der Umsetzung von **48a** mit dem Alkyl-substituierten, sekundären Amin $HNPh_2$ zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit der Reaktionsdauer von der Sterik. Hier konnte auch nach 2 Wochen kein vollständiger Reaktionsumsatz erreicht werden und das Experiment wurde abgebrochen. Mit den Alkylaminen H_2NBu , $H_2N*i*Pr$ und $HN*i*Pr_2$ konnten nur unselektive Reaktionen beobachtet werden.^[198]

Das langsame Abdampfen des Lösungsmittels gesättigter *n*-Hexan- (**113a**) bzw. *n*-Pentanolösungen (**113b**) bei –30 °C lieferte farblose Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse (Abbildung **40**). Die sp^2 - sp^3 -Diborane(5) **113a/b** weisen in Analogie zu **112** jeweils die erwartete *trans*-Konfiguration auf.

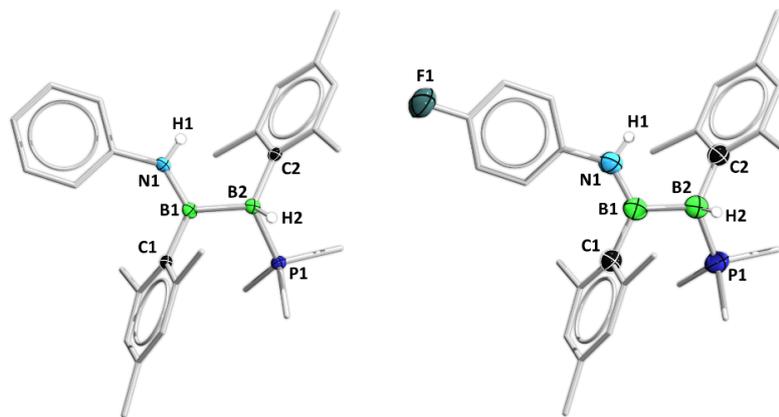


Abbildung 40: Molekülstrukturen von **113a** (links) und **113b** (rechts) im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **113a**: B1–B2 1.720(2), B1–C1 1.586(2), B2–C2 1.624(2), B1–N1 1.417(2), B2–P1 1.943(2); N1–B1–C1 123.2(1), C1–B1–B2 120.2(1), N1–B1–B2 116.4(1), B1–N1–C_{Ph} 135.1(1), B1–N1–H1 113.0(1), H1–N1–C_{Ph} 111.0(1). **113b**: B1–B2 1.717(3), B1–C1 1.586(3), B2–C2 1.62(1), B1–N1 1.415(2), B2–P1 1.947(2); N1–B1–C1 122.7(2), C1–B1–B2 119.9(2), N1–B1–B2 117.2(2), B1–N1–C_{Ph} 134.5(2), B1–N1–H1 112.8, H1–N1–C_{Ph} 112.8.

Erwartungsgemäß liegen die B1–B2-Bindungen von **113a/b** mit Längen von 1.720(2) Å bzw. 1.717(3) Å im Bereich für B–B-Einfachbindungen und sind vergleichbar mit der von **112** (1.703(3) Å).^[154] Die B1–N1-Bindungsabstände liegen mit 1.417(2) Å (**113a**) bzw. 1.415(2) Å (**113b**) im Bereich zwischen einer B–N-Einfach- (1.55 Å) und einer B=N-Doppelbindung (1.33 Å),^[267] was auf einen signifikanten Anteil an π -Konjugation zwischen den Bor- und Stickstoffatomen hinweist. Voraussetzung für die erfolgreiche Ausbildung einer p - π -Wechselwirkung zwischen Elementen der 13. und 15. Hauptgruppe ist eine ideale sp^2 -Hybridisierung der beteiligten Atome und die coplanare Anordnung dieser.^[302] Diese Situation ist in beiden Molekülen **113a/b** gegeben (Winkelsummen $\sum_{B1} = 359.8^\circ$; $\sum_{N1} = 360.0^\circ$) und erklärt die kurzen B1–N1-Atomabstände mit Doppelbindungscharakter. Zusätzlich bestätigen die Molekülstrukturen die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zur vorhergesagten *trans*-Konfiguration als Hauptisomer.

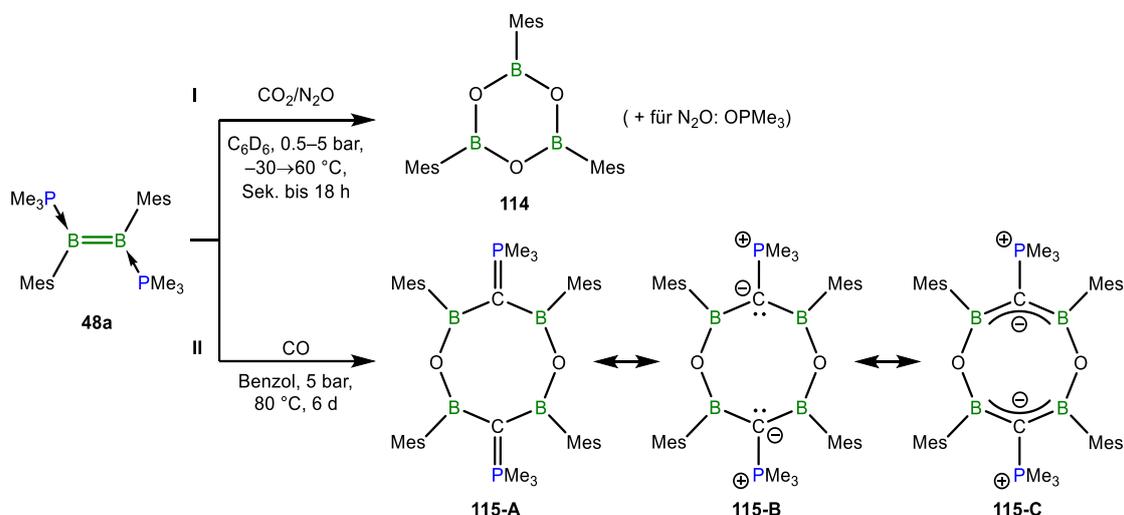
3.3.5 Reaktionen mit kleinen Molekülen

Ohne entsprechende Übergangsmetallkatalysatoren lassen sich C=C-Doppelbindungen nur unter drastischen Reaktionsbedingungen (hohe Drücke und Temperaturen) oder unter keinen Umständen mit kleinen Molekülen wie H₂, CO oder CO₂ umsetzen.^[111,164-165] Besonders die Hydrierung von C–C-Mehrfachbindungssystemen erlangte seit den Pionierarbeiten von *Sabatier* in den letzten 120 Jahren große Bedeutung,^[303] sodass inzwischen unterschiedliche heterogene^[304-308] und homogene^[309] Katalysmethoden zur Verfügung stehen. Aber auch für die Reaktionen mit CO oder CO₂ gibt es heute entsprechende Übergangsmetall-katalysierte Verfahren.^[310-314]

Demgegenüber konnten *Braunschweig* und Mitarbeiter in verschiedenen Studien eine ausgeprägte, unkatalysierte Reaktivität von niedervalenten B–B-Mehrfachbindungen gegenüber kleinen Molekülen unter milden Bedingungen nachweisen. Beispielsweise bildete das Diborandiboren **26** mit CO_2 über eine Dibora- β -lacton-Zwischenstufe das 2,4-Diboraoxetan-3-on **75** (siehe Schema 23, Kapitel 1.5).^[164] Eine ähnliche [2+2]-Cycloaddition zu einem katalytisch aktiven Dibora- β -lacton konnten *Su* und *So* mit einem erst kürzlich vorgestellten *N*-Phosphinoamidinato(IME^{Me})-Diboren aufklären.^[315] Das Diboracumulen **36** reagierte hingegen in völlig unterschiedlicher Weise mit zwei CO_2 -Molekülen. In dem entstehenden Produkt ist ein Boratom Teil einer Boronat-Esterfunktion, während das zweite Boratom einer CO-gebundenen, einwertigen Boryleneinheit ähnelt.^[164] Die Umsetzung von **28a** bzw. **36** mit H_2 führte unkatalysiert und teilweise bereits bei Raumtemperatur zur zielgerichteten 1,2-Addition zweier Wasserstoffatome zu den Dihydrodiborenen $B_2H_2(SiDep)_2$ bzw. **37b** (siehe Schema 12, Kapitel 1.4.2).^[111] Das Diioddiboren **46b** reagierte mit H_2 ebenfalls unter 1,2-Addition zum intermediären Dihydrodiboran(6), welches aber bei der Aufarbeitung in das Monoboran **77** zerfiel (siehe Schema 22, Kapitel 1.5).^[134] Die Diborine **27** und $B_2(SiDip)_2$ binden mehrere CO-Moleküle, wodurch Bisboralactone entstanden, wohingegen **36** unter den gleichen Reaktionsbedingungen ein Bisboraketan bildete.^[110,165] Wird **37b** mit CO umgesetzt, wurde eine komplexe Produktzusammensetzung vorgefunden, wobei die unterschiedlichen Verbindungen teilweise ineinander überführt werden können (siehe Schema 23, Kapitel 1.5).^[124,166] Angelehnt an diese Studien wurde **48a** mit CO_2 , N_2O , CO und H_2 bzw. D_2 umgesetzt.

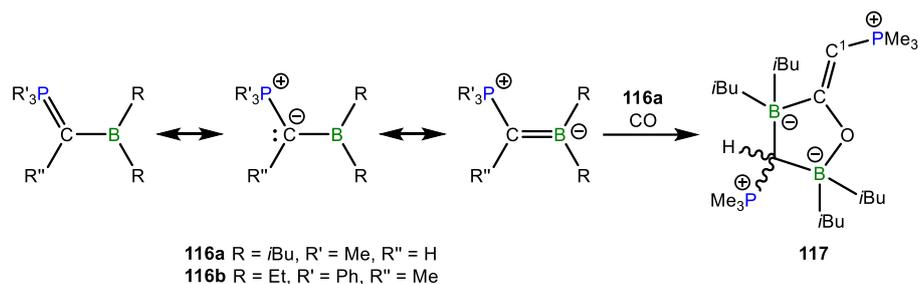
Nach dem Austausch der Schutzgasatmosphäre einer ausgefrorenen Benzollösung von **48a** gegen CO_2 oder N_2O konnte beim Auftauen des CO_2 -Versuchs (0.5 bzw. 5 bar) eine spontane Entfärbung der Reaktionslösung und das Ausfallen eines farblosen Feststoffs beobachtet werden. Im Fall von N_2O mussten die Experimente bei niedrigem Druck (0.5 bar) erhöhten Temperaturen (18 h auf $60^\circ C$) ausgesetzt werden, um einen vollständigen Umsatz zu erzielen. Die Durchführung bei 5 bar Gasdruck ermöglichte hingegen eine quantitative Umsetzung im gleichen Zeitraum bei Raumtemperatur. NMR-spektroskopische und röntgenkristallographische Untersuchungen ergaben in beiden Fällen die selektive Bildung des Trimesitylboroxins **114** (^{11}B -NMR: $\delta_{exp} = 32.7$ ppm; Schema **47**, oben I; DFT-Berechnung: $\delta_{ber} = 37.5$ ppm; Methode: PBEPBE/Def2-SVP; $\delta_{lit} = 30$ ppm).^[221,230,316-317] Zusätzlich lieferte ein Produkt der Reaktion mit N_2O im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta = 30.8$ ppm, welches auf die Bildung von $OPMe_3$ hindeutet,^[318] was ebenfalls kristallographisch bestätigt werden konnte.^[230,319]

Insgesamt muss deswegen von der oxidativen Zersetzung des Diborens **48a** unter diesen Bedingungen ausgegangen werden.



Schema 47: Umsetzung von Diboren **48a** mit CO_2 bzw. N_2O zum Boroxinderivat **114** (oben I) und mit CO zum achtgliedrigen Heterocyclus **115** (unten II), der in drei mesomeren Grenzstrukturen A–C vorliegen könnte.

Die gezielte Umsetzung von **48a** mit CO führte zum achtgliedrigen Heterocyclus **115**.^[230] Für diese Synthese wurde die Schutzgasatmosphäre einer ausgefrorenen Benzollösung von **48a** gegen eine 5 bar CO -Atmosphäre ausgetauscht und das Reaktionsgemisch für 6 Tagen bei 80 °C erhitzt. Das Produkt **115** zeigt ein breites Signal im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta = 44.7\text{ ppm}$ und ein Singulett bei $\delta = 7.4\text{ ppm}$ im ^{31}P -NMR-Spektrum. Erstere Resonanz weist auf ein sp^2 -hybridisiertes Boratom hin^[34] und der Verschiebungsbereich deckt sich mit der für Tetraphenyldiboroxan ($\text{Ph}_2\text{BOBPh}_2$; ^{11}B -NMR: $\delta = 46.1\text{ ppm}$).^[320] Im ^1H -NMR-Spektrum wird der erwartete Signalsatz für die Mesitylsubstituenten und ein Dublett für die Methylgruppen eines koordinierten PMe_3 detektiert. Das an zwei Boratome gebundene ylidische Kohlenstoffatom wird im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgrund der starken Quadrupolwechselwirkungen zu den ^{11}B -Kernen erst bei erhöhter Scanzahl sichtbar und wird als Dublett bei $\delta = 54.3\text{ ppm}$ beobachtet ($^1J_{\text{PC}} = 66.8\text{ Hz}$). In einer ähnlichen Region liegen die chemischen Verschiebungen der literaturbekannten Ylidkohlenstoffatome der α -borylierten Phosphorylide **116a/b** ($\delta = 45.3$ (**116a**), 48.6 ppm (**116b**)) sowie das ylidische Kohlenstoffatom C^1 im Carbonylierungsprodukt **117** ($\delta = 59.3\text{ ppm}$; Schema **48**).^[321-322]



Schema 48: Drei mögliche mesomere Grenzstrukturen der α -borylierten Phosphorylide **116a/b** und die Umsetzung von **116a** mit CO zum Heterocyclus **117**.

Verbindung **115** stellt ein α,α -bisboryliertes Phosphorylid dar, für das sich drei mesomere Grenzstrukturen formulieren lassen (siehe Schema 47, unten II): Ein Ylen mit einer $P=C$ -Doppelbindung (**A**), eine dipolare Struktur mit einer $P-C$ -Einfachbindung und Kohlenstoff-lokalisierten Elektronen (**B**) oder das Strukturmotiv einer Hyperkonjugation in der die π -Elektronendichte über die ganze BCB-Einheit delokalisiert ist (**C**). Vergleichbare Grenzstrukturen wurden für die α -borylierten Phosphorylide **116a/b** beschrieben (Schema 48).^[321-322] Eine lokalisierte, negative Ladung am Ylidkohlenstoffatom von **115** (vgl. Grenzformel **B**; Schema 47, unten II) würde eine starke Verschiebung des entsprechenden $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Signals zu höherem Feld verursachen,^[323] sodass diese Grenzformel eher unwahrscheinlich erscheint.

Das Abdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten *n*-Pentanlösung von **115** bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ lieferte Kristalle geeignet für Einkristallröntgenstrukturanalyse, womit die nähere Untersuchung der Bindungssituation in **115** zulässt (Abbildung 41, links). Eine thermisch induzierte und unkatalysierte Insertion sowie Spaltung von zwei CO- und zwei Diborenmolekülen führte vermutlich zur Bildung von **115**.^[230]

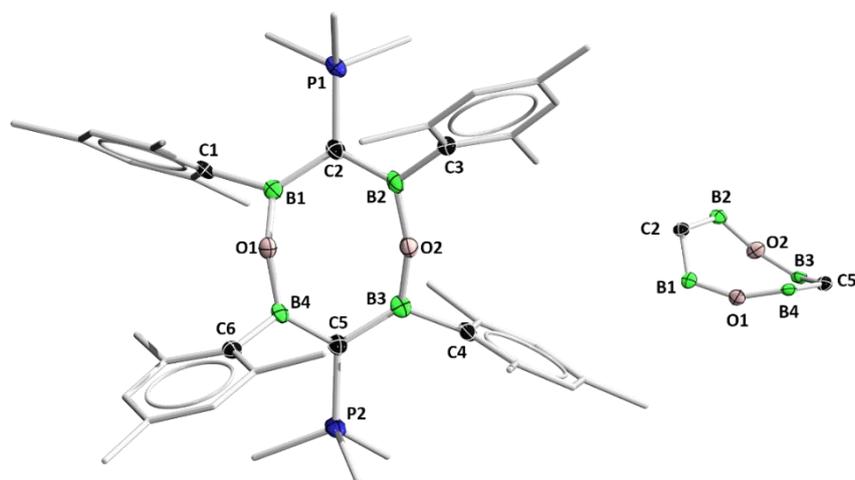


Abbildung 41: Molekülstruktur von **115** im Festkörper (links) und seitlicher Blick auf den zentralen $B_4O_2C_2$ -Heterocyclus ohne Substituenten (rechts). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–O1/B3–O2 1.381(3), B2–O2 1.361(3), B4–O1 1.359(3), B1–C1 1.596(4), B2–C3 1.598(4), B3–C4 1.598(4), B4–C6 1.590(3), B1–C2 1.514(4), B3–C5 1.509(3), B2–C2 1.536(4), B4–C5 1.537(3), P1–C2 1.713(2), P2–C5 1.719(2); C1–B1–C2 127.7(2), C1–B1–O1 111.1(2), O1–B1–C2 120.8(2), B1–C2–P1 122.1(2), B1–C2–B2 116.5(2), B2–C2–P1 119.8(2), B1–O1–B4 151.9(2), B2–O2–B3 153.4(2).

Anhand der Bindungslängen zeigt sich eine hohe Symmetrie in **115**, wodurch gegenüberliegende Bindungspaare annähernd identische Atomabstände aufweisen. So liegen die B1–C2/B3–C5- bei 1.514(4) Å bzw. 1.509(3) Å und die B2–C2/B4–C5-Bindungslängen bei 1.536(4) Å bzw. 1.537(3) Å. Diese befinden sich damit im Intervall verkürzter B–C-Einfachbindungen (B–C: 1.58–1.62 Å; B=C: 1.31–1.42 Å)^[302,324-325] und suggerieren einen geringen Mehrfachbindungsanteil entlang der B–C-Bindungsachse mit einer Delokalisation von π -Elektronendichte über die BCB-Einheit. Diese Bindungssituation kann am besten mit der Grenzformel **C** für **115** beschrieben werden (siehe Schema **47**, unten **II**). Eine ähnliche B–C-Bindungslänge von 1.522(10) Å wurde im Bor-stabilisierten Carbanion $[\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(3,5\text{-Me}_2)(4\text{-BMe}_2)]^-$ bestimmt, welches auch als „Borylid“ bezeichnet wird.^[324] Die B–C_{Mes}-Bindungen bleiben hingegen nahezu unverändert zur Ausgangsverbindung und weisen B–C-Einfachbindungslängen auf (z. B. B1–C1 1.596(4) Å). Auch alle B–O-Atomabstände entsprechen Einfachbindungen (1.359(3)–1.381(3) Å) und sind typisch für Sauerstoff-verbrückte Boratome.^[326]

Eine besondere Bindungssituation liegt bei den P–C-Bindungen vor, die mit 1.713(2) bzw. 1.719(2) Å (P1–C2/P2–C5) einen Doppelbindungscharakter nahe legen (C=P 1.62–1.71 Å).^[302] Solche Atomabstände werden auch im α -borylierten Phosphorylid **116b** (1.717(3) Å) oder dem Carbonylierungsprodukt **117** (1.723(4) Å) vorgefunden und geben Hinweise auf eine geteilte Elektronendichte des freien Elektronenpaares zwischen dem ylidischen Kohlenstoff- und den Boratomen bzw. der Phosphoniumeinheit. Ein solcher Bindungstyp wird im Strukturvorschlag **A** für **115** berücksichtigt (siehe Schema **47**, unten **II**). Die beiden BC(P)B-Einheiten liegen jeweils in einer Ebene (siehe Abbildung **41**, Ausschnitt rechts), wobei die Winkelsummen um diese Atome die erwartete sp^2 -Hybridisierung bestätigt (exemplarisch: $\sum_{\text{B1}} = 359.6^\circ$; $\sum_{\text{C2}} = 358.4^\circ$).^[302] Wie der Ausschnitt in Abbildung **41** (rechts) verdeutlicht, liegt der Heterocyclus nicht planar vor, sondern die verbrückenden Sauerstoffatome O1 und O2 zwingen das System in eine Wannen-förmige Geometrie (B1–O1–B4 151.9(2)°, B2–O2–B3 153.4(2)°).

Zur weiteren Veranschaulichung der Bindungsverhältnisse des α,α -bisborylierten Phosphorylids **115** wurden quantenchemische Rechnungen auf Basis einer Kristallstruktur und der daraus optimierten Geometrie durchgeführt (Methode: B3LYP/Def2-SVP).^[221] Das HOMO von **115** zeigt deutliche π -Anteile auf den ylidischen Kohlenstoffatomen, wobei die Elektronendichte ebenfalls über die benachbarten Bor- und Phosphoratome delokalisiert ist (Abbildung **42**, links). Vergleichbar mit den α -borylierten Phosphoryliden **116a/b** ist das LUMO

von **115** auf den Boratomen (Beteiligung des leeren p_z -Orbitals) und der organischen Peripherie lokalisiert (Abbildung **42**, rechts).^[321-322] Dieser Umstand demonstriert nochmals deutlich die Schwierigkeit der Einordnung der Bindungssituation in Yliden und legt eine Mischform aus den mesomeren Grenzstrukturen **A**, **B** und **C** nahe (siehe Schema **47**, unten II). Es werden sowohl Hinweise auf eine erhöhte Elektronendichte auf den Kohlenstoffatomen (**B** und **C**), als auch auf verkürzte P–C-Bindungen (**A**) gefunden. Allerdings weisen die experimentell ermittelten B–C-Atomabstände auf einen Doppelbindungscharakter und die elektronische Delokalisation über diese Atome hin (**C**). NMR-spektroskopische Untersuchungen legen ebenfalls die Vermutung nahe, dass die Elektronendichte nicht nur auf den Kohlenstoffatomen lokalisiert ist.

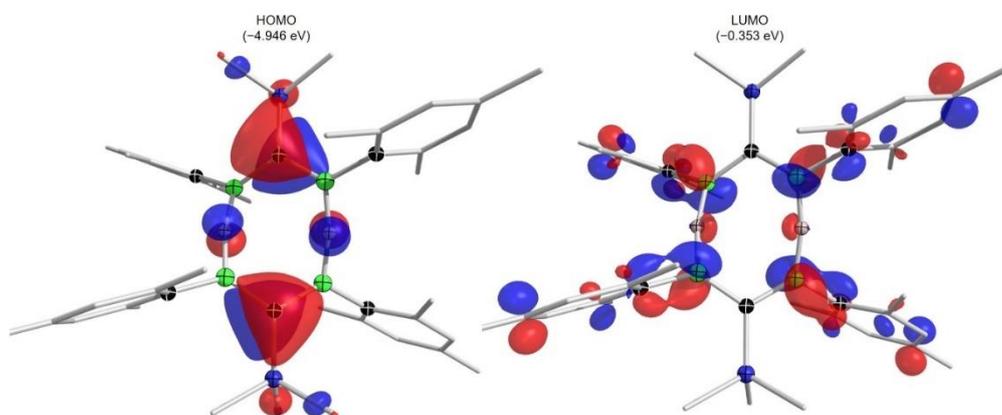


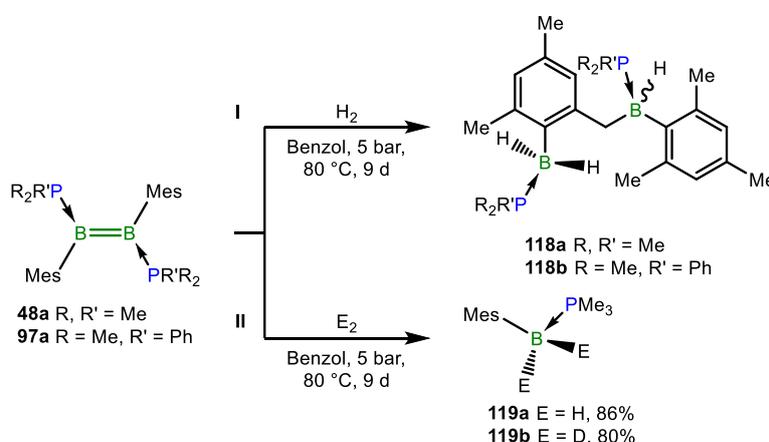
Abbildung **42**: Visualisierung der Grenzorbitale HOMO (links) und LUMO (rechts) von **115**. Berechnet auf B3LYP/Def2-SVP Niveau; dargestellt mit einem Isor-Wert von 0.045.^[221]

Neben der Umsetzung mit CO wurde die Reaktivität des Diborens **48a** auch gegenüber H_2 bzw. D_2 untersucht. Nach dem Austausch der Schutzgasatmosphäre einer ausgefrorenen Benzollösung von **48a** oder **97a** gegen eine 5 bar H_2 -Atmosphäre wurde das Reaktionsgemisch für 9 Tage bei 80 °C erhitzt. Das erhaltene Produkt der Reaktion mit **48a** zeigt ein breites Singulett bei $\delta = -14.2$ ppm und ein Multiplett bei etwa $\delta = -28.2$ ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum, was auf mehrere Borspezies hinweist. Im ^{31}P -NMR-Spektrum sind ebenfalls zwei Signale bei $\delta = -7.1$ und -11.8 ppm detektierbar, die auf zwei unterschiedliche Bor-gebundene Phosphorkerne hindeuten und im Einklang mit der Struktur **118a** liegen (Schema **49**, oben II).^[230]

Analog dazu wurde das Diboren **97a** mit H_2 zu **118b** umgesetzt, wobei sehr ähnliche NMR-Signale erhalten wurden (^{11}B -NMR: $\delta = -12.7, -27.5$ ppm; ^{31}P -NMR: $\delta = -3.22, -5.68$ ppm). Trotz aller Bemühungen war es nicht möglich, die C–H-Aktivierungsprodukte **118a/b** analysenrein zu isolieren. Zudem stellte sich nach mehrmaliger Versuchsdurchführung heraus, dass die Darstellung von **118a** nicht in reproduzierbarer Art und Weise gelang und selektiv das

Phosphan-stabilisierte Monoboran **119a** gebildet wurde (Schema **49**, unten **II**). Nach Sublimation konnte dieses in hoher Reinheit isoliert werden (86% Ausbeute).

Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -entkoppelte-NMR-Signal von **119a** wird als Dublett bei $\delta = -28.3$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{PH}} \approx 50$ Hz detektiert. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist ein breites Quartett bei $\delta = -7.1$ ppm mit $^2J_{\text{PH}} \approx 57$ Hz beobachtbar und die Bor-gebundenen Protonen können in einem $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -entkoppelten NMR-Experiment als Dublett bei $\delta = 2.46$ ppm ($^2J_{\text{PH}} \approx 18.5$ Hz) nachgewiesen werden. Ähnliche NMR-Resonanzen wurden für die strukturell verwandten Monoboranaddukte $\text{MesBH}_2(\text{PiPr}_3)$ -^[327], $\text{DurBH}_2(\text{PCy}_3)$ -^[328] oder $\text{DurBH}_2(\text{PiPr}_3)$ ^[328] in der Literatur beschrieben.



Schema **49**: Thermische Umsetzung von **48a** und **97a** mit H_2 zu den CH-Aktivierungsprodukten **118a/b** (oben, **I**) und von **48a** mit H_2 bzw. D_2 zu den PMe_3 -stabilisierten Monoboranen **119a/b** (unten, **II**).

Zur Überprüfung des ursprünglich postulierten Reaktionsmechanismus für die Bildung von **118a** (siehe unten Abbildung **45**), wurde **48a** auf analoge Weise mit Deuterium zur Reaktion gebracht. Auch hier konnte nur das Monoboran **119b** nach Sublimation isoliert werden (80% Ausbeute). Im ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Spektrum von **119b** werden Signale ohne Aufspaltungsmuster beobachtet, wie es wegen des Kernspins von Deuterium zu erwarten ist ($\delta = -28.3$ ppm und $\delta = -7.1$ ppm). Das zugehörige Deuteriumsignal ist bei $\delta = 2.44$ ppm als breites Singulett im ^2H -NMR-Spektrum nachweisbar.

Von den Verbindungen **119a/b** wurden FT-IR-Spektren im Festkörper aufgenommen, wobei für **119a** zwei breite Absorptionen für die B–H-Schwingungen bei $\tilde{\nu} = 2352$ und 2309 cm^{-1} detektierbar sind (Abbildung **43**, schwarze Linie). Ähnliche Streckschwingungen wurden auch für das $\text{PhBH}_2(\text{PMe}_3)$ -Addukt beobachtet ($\tilde{\nu} = 2375, 2309$ cm^{-1}).^[329] Die B–D-Valenzschwingung von **119b** tritt als einzelnes Signal bei $\tilde{\nu} = 2350$ cm^{-1} und zusätzlich als breite Schwingung bei

$\tilde{\nu} = 1761 \text{ cm}^{-1}$ auf (Abbildung 43, rote Linie). In dieser Region wird kein Signal für die BH_2 -Spezies beobachtet, allerdings konnte in der Literatur gezeigt werden, dass H–B- bzw. H–D-Schwingungen um über 500 cm^{-1} zueinander verschoben beobachtet werden können.^[330-331]

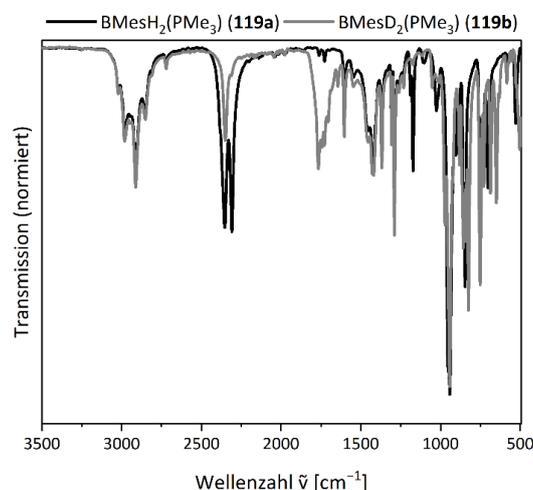


Abbildung 43: Experimentell ermittelte FT-IR-Spektren von **119a** (schwarze Linie) und **119b** (graue Linie) im Festkörper.

Das langsame Abdampfen des Lösungsmittels einer *n*-Pentan- (**118a**) bzw. *n*-Hexanlösung (**118b**) bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. die Sublimation von **119a** ($60 \text{ }^\circ\text{C}$, 10^{-3} mbar) lieferte jeweils farblose Kristalle geeignet für die Einkristallröntgenstrukturanalyse (Abbildung 44). Hierbei stellen die Festkörperstrukturen von **118a/b** Produkte einer C–H-Aktivierung und B–B-Bindungsspaltung dar (oben), während **119a** einem Phosphan-stabilisiertes Monoboran entspricht, das vermutlich nach einer 1,2-Hydrierung und einer B–B-Bindungsspaltung entstand (unten).

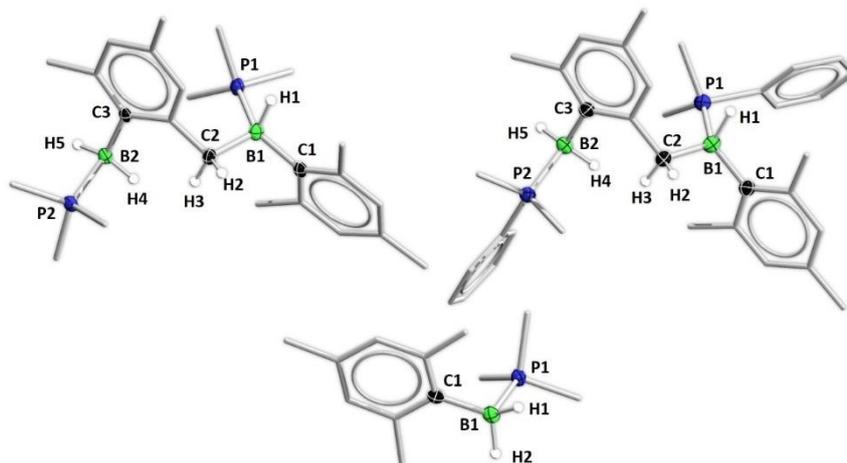


Abbildung 44: Molekülstrukturen von **118a** (oben links), **118b** (oben rechts) und **119a** (unten) im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: **118a**: B1–C1 1.623(2), B2–C3 1.619(3), B1–P1 1.984(2), B2–P2 1.937(2), B1–C2 1.640(3); C1–B1–P1 115.3(1), C3–B2–P2 106.8(1). **118b**: B1–C1 1.622(2), B2–C3 1.620(3), B1–P1 1.984(2), B2–P2 1.942(2), B1–C2 1.634(3); C1–B1–P1 112.9(1), C3–B2–P2 110.6(1). **119a**: B1–C1 1.615(2), B1–P1 1.940(2); C1–B1–P1 108.3(1).

Die Bindungslängen von **118a/b** und **119a** unterscheiden sich wenig voneinander und zeigen typische Atomabstände für B–P-Lewis-Säure-Base-Paare (**118a**: B1–P1 1.984(2) Å, B2–P2 1.937(2); **118b**: B1–P1 1.984(2), B2–P2 1.942(2); **119a**: B1–P1 1.940(2) Å), wobei die P–BH₂-

Bindungslängen etwas kürzer als die zu den BH-Gruppen ausfallen. Dies kann damit begründet werden, dass eine BH₂-Einheit vermehrt, Elektronendichte von den Phosphoratomen zur elektronischen Absättigung benötigt und dadurch eine geringfügige Bindungskontraktion stattfindet. In der Literatur können keine vergleichbaren Strukturen zu **118a/b** gefunden werden. *Braunschweig* und Mitarbeiter beschrieben allerdings zwei Beispiele für Phosphan-stabilisierte Monoborane mit einem Arylsubstituenten im Festkörper, die vergleichbare Bindungsparameter wie **119a** aufweisen.^[99,328]

In Kooperation mit *Dr. Arumugam Jayaraman* wurde ein Reaktionsmechanismus zur Umsetzung von Diboren **48a** mit H₂ bzw. D₂ zum Produkt **118a** basierend auf quantenchemischen Methoden postuliert (Abbildung 45; Methode: B3LYP-D3/6-31++G**/SMD(Benzol)//B3LYP-D3/6-31G**; SMD = solvation model density).^[332]

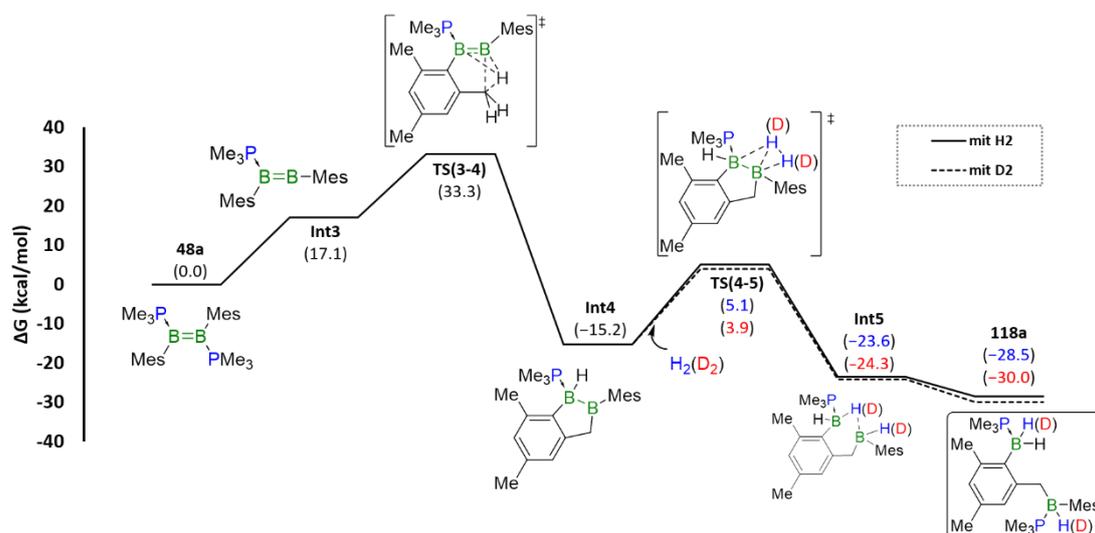
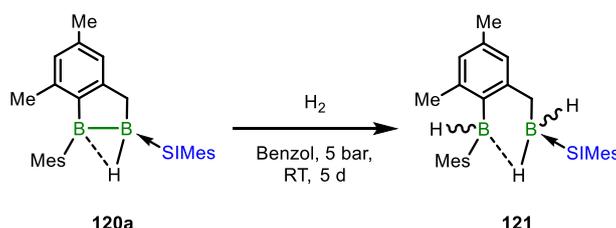


Abbildung 45: Postulierter Mechanismus zur Umsetzung von **48a** mit H₂ (blaue Zahlen; durchgezogene Linien) bzw. mit D₂ (rote Zahlen; gestrichelte Linien) zur Bildung von **118a/c**. Methode: B3LYP-D3/6-31++G**/SMD(Benzol)//B3LYP-D3/6-31G**). Die in Klammern angegebenen Energiewerte entsprechen der freien Enthalpie in [kcal/mol].^[332]

Im ersten Schritt findet eine thermisch induzierte Freisetzung eines Phosphans statt, wodurch das hochreaktive Intermediat, ein Monophosphan-stabilisiertes Diboren, **Int3** ($\Delta G^\ddagger = 17.1$ kcal/mol) gebildet wird. Dieses Intermediat könnte der Grund für die hohe Reaktivität von **48a** sein. Gefolgt wird dieser Schritt von einer intramolekularen C–H-Aktivierung (**TS(3-4)**, TS = Übergangszustand), was zu einem einfach Lewis-Basen-stabilisierten Diboran(5) **Int4** führt. Dabei ist eine Aktivierungsbarriere von $\Delta G^\ddagger = 16.2$ kcal/mol zu überwinden, was im Einklang mit den nötigen Reaktionstemperaturen und -dauern (80 °C für 9 Tage) steht. Alle weiteren Umwandlungen laufen anschließend mit geringeren Energien ab, sodass keine Intermediate abgefangen werden konnten.

Über eine Energiebarriere von 20.3 bzw. 19.1 kcal/mol reagiert **Int4** am sp^2 -hybridisierten Boratom mit H_2 bzw. D_2 über **TS(4-5)** zum H-verbrückten Intermediat **Int5**. Die Assoziation eines Phosphans generiert im letzten Schritt das Produkt **118a**. Die Umsetzung mit Deuterium sollte unter den gleichen Bedingungen identisch ablaufen und durch den Isotopeneffekt leicht energetisch herabgesetzte Übergangszustände und Intermediate erzeugen.

Ein zu **Int4** strukturell verwandtes Diboran(5) konnte im Verlauf einer anderen Reaktion mit vergleichbaren Reaktionsbedingungen (thermische Belastung von 100 °C) beschrieben werden (siehe Kapitel 3.3.6, Schema 58), was den Mechanismus in Abbildung 45 bis zu dieser Stelle plausibel erscheinen lässt. *Dr. Dominic Prieschl* konnte zudem in seiner *Dissertation* die selektive Umsetzung des SIMes-stabilisierten, H-verbrückten Diborans(5) **120a** mit H_2 zum Hydrierungsprodukt **121** nachweisen (Schema 50). Verbindung **120a** hat große Ähnlichkeit mit **Int4**, womit der Mechanismus in Abbildung 45 teilweise bestätigt werden kann. Ferner wird mit dieser Reaktion verdeutlicht, dass ein Basen-stabilisiertes Diboran(5) H_2 unter milden Bedingungen und B–B-Bindungsspaltung aktivieren kann.^[333]



Schema 50: Umsetzung des Diborans(5) **120a** mit H_2 zum 1,2-Hydrierungsprodukt **121**.

Weil die synthetische Darstellung von **118a** nicht reproduzierbar war, wurde in Kooperation mit *Dr. Arumugam Jayaraman* ebenfalls ein Reaktionsmechanismus zur Bildung des Monoborans **119a** postuliert und quantenchemisch untersucht (Abbildung 46; Methode: B3LYP-D3/6-31++G**/SMD(Benzol)//B3LYP-D3/6-31G**). In Anlehnung an den vorigen Mechanismus (siehe Abbildung 45) wird auch hier die Dissoziation eines Äquivalents PMe_3 **Int3** postuliert, was über eine Aktivierungsbarriere von $\Delta G^\ddagger = 23.5$ kcal/mol (**TS(48a-3)**) verläuft. Die Bildung von **Int3** stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. **Int3** reagiert am sp^2 -Boratom über eine energetische Barriere von 12.5 kcal/mol unter H_2 -Aktivierung (**TS(3-6)**) zum H-verbrückten 1,2-Dihydrodiboran(5) **Int6**.

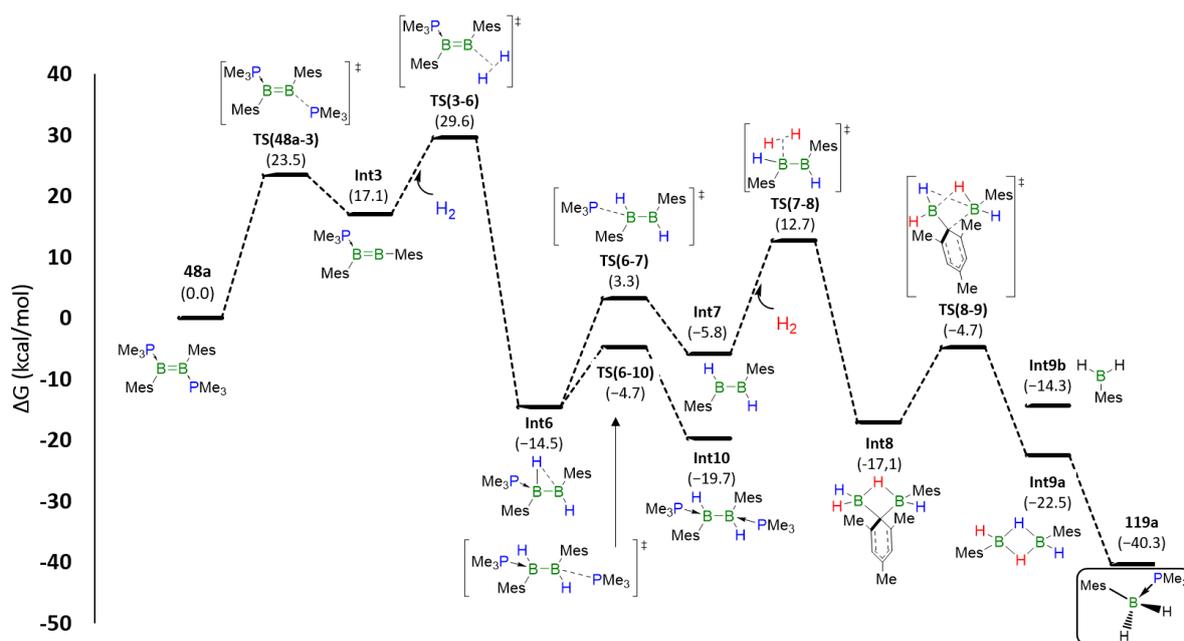


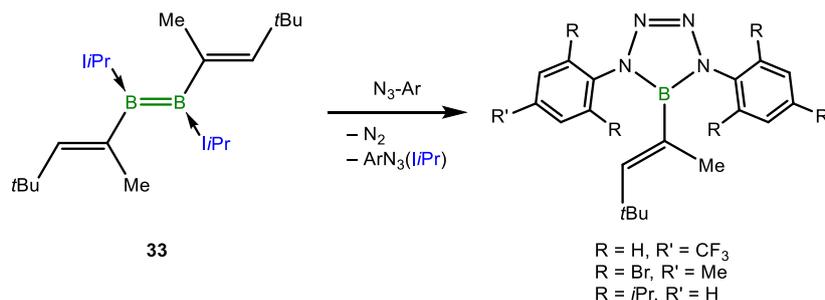
Abbildung 46: Postulierter Mechanismus zur Umsetzung von **48a** mit H_2 zur Bildung von **119a**. Methode: B3LYP-D3/6-31++G**/SMD(Benzol)//B3LYP-D3/6-31G**. Die in Klammern angegebenen Energiewerte entsprechen der freien Enthalpie in [kcal/mol].^[332]

An dieser Stelle wurden zwei unterschiedliche Reaktionspfade untersucht. Die erneute Assoziation eines Phosphans (**TS(6-10)**; $\Delta G^\ddagger = 9.8$ kcal/mol) ermöglicht die Bildung des 1,2-Dihydrodiborans(6) $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{H}_2(\text{PMe}_3)_2$ (**Int10**), welches aber, im Gegensatz zur Umsetzung des Diioddiborens **46b** mit H_2 (siehe Schema 22, Kapitel 1.5),^[134] NMR-spektroskopisch nicht beobachtet werden konnte. Ausgehend von **Int6** könnte über die erneute Dissoziation eines Phosphans (**TS(6-7)**) das 1,2-Dihydrodiboran(4) **Int7** gebildet werden. **Int7** ist in der Lage ein weiteres H_2 -Molekül zu aktivieren ((**TS(7-8)**); ($\Delta G^\ddagger = 12.7$ kcal/mol), wobei eine Energiebarriere von 18.5 kcal/mol berechnet wurde. Diese ist etwas geringer als die der ersten H_2 -Aktivierung (20.3 kcal/mol; **Int4** zu **TS(4-5)**; siehe Abbildung 45). Unter B–B-Bindungsbruch und Verbrückung über das *ipso*-Kohlenstoffatom eines Mesitylsubstituenten wird im Anschluss das doppelt verbrückte Diboran(6) **Int8** gebildet. In einer Umlagerungsreaktion kann daraufhin das zum B_2H_6 verwandte Diboran(6) **Int9a** erhalten werden, welches in einem Gleichgewicht mit dem Mes-Boran **Int9b** steht. Die Assoziation eines Phosphans erzeugt das Produkt **119a**.

3.3.6 Cycloreaktionen

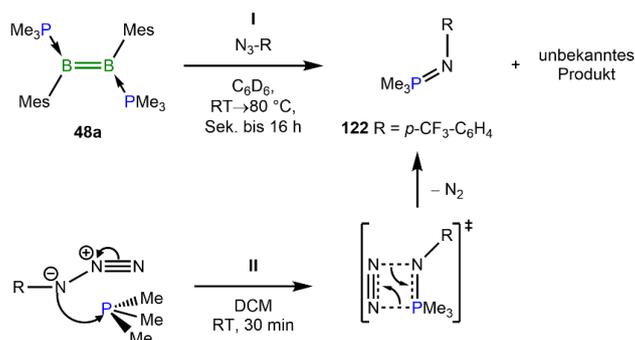
Cycloreaktionen stellen in der organischen Chemie ein wertvolles Synthesewerkzeug dar, das den Zugang zu einer schier unvorstellbar großen Anzahl neuer Verbindungen ermöglicht. In diesem Kapitel sollen cyclische Reaktionen von **48a** mit internen (Azide, Carbodiimide und Di-azabutadienen) und terminalen E–E-Mehrfachbindungen (Alkine) beschrieben und diskutiert werden.

C–C-Mehrfachbindungssysteme sind in der Lage, mit 1,3-dipolaren Reagenzien [2+3]-Cycloadditionen einzugehen. Ein prominentes Beispiel ist die Umsetzung von Dipolarophilen mit Aziden, die als *Huisgen*- oder „Click“-Reaktion bekannt ist.^[169-170] Diese führt im Falle von C=C-Doppelbindungen zur Bildung von vielseitig einsetzbaren 1,2,3-Triazolen.^[334-335] Übergangsmetallkatalysatoren, wie Cu(I), ermöglichen die Steuerung der Regioselektivität, verbessern die Ausbeuten und vergrößern die Anwendungsbreite der *Huisgen*-Reaktion.^[336-337] Ein weiteres, wichtiges Beispiel für eine [2+3]-Cycloaddition ist die Ozonolyse von C=C-Doppelbindungen, wobei ein reaktives Primärozonoid gebildet wird, das anschließend über die Zwischenstufe eines Sekundärozonids zu entsprechenden Carbonylverbindungen zerfällt.^[153] Dr. Alexander Hermann beschrieb in seiner *Dissertation* erstmals die Reaktivität eines Diborens gegenüber Aziden. Die Umsetzung des Divinyldiborens **33** führte mit unterschiedlichen organischen Aziden zur Spaltung der B=B-Doppelbindung und zur Bildung von 1,2,3,4-Tetrazaborolen (^{11}B -NMR: $\delta = 23.3\text{--}25.8$ ppm; Schema **51**).^[338]



Schema **51**: Umsetzungen des Divinyldiborens **33** mit organischen Aziden.^[338]

Die analoge Umsetzung des Diborens **48a** mit 1.0–2.0 Äquivalenten Arylazid (PhN_3 , $MesN_3$, $2,6-Br_2-4-Me-C_6H_2-N_3$, $p-CF_3C_6H_4-N_3$, $2-CF_3-4-F-C_6H_3-N_3$) führte in den meisten Fällen zu einer spontanen Reaktion, die von einer Gasentwicklung und einer Farbänderung von gelb nach orange begleitet wurde (Schema 52, oben **I**). Während die Reaktionen mit Aziden mit elektronärmeren Aromaten bereits bei Raumtemperatur und deutlich schneller abliefen, mussten die restlichen Reaktionsmischungen für bis zu 16 h auf 80 °C erhitzt werden. Mit sterisch sehr anspruchsvollen Arylaziden ($2,6-Mes_2-C_6H_3-N_3$, $2,6-Ph_2-C_6H_3-N_3$) fand hingegen keine Umsetzung statt. Vermutlich verhinderte die räumliche Überfrachtung der Arylreste eine Reaktion mit **48a**.



Schema 52: Umsetzung von **48a** mit organischen Aziden (oben I) am Beispiel von **122** sowie allgemeiner, schematischer Reaktionsverlauf einer *Staudinger*-Reaktion zu Phosphazenen (unten II).

Die unbekannt Produkte der Reaktionen liefern jeweils ein breites ^{11}B -NMR-Signal in einem Bereich von $\delta = 32.3\text{--}31.1$ ppm. Diese chemischen Verschiebungen liegen im Bereich von sp^2 -hybridisierten Boratomen und deuten nicht auf die Bildung von Tetrazaborolen hin. Ein mögliches Strukturmotiv könnte ein Aryl-substituiertes Borazin der Form $(\text{BMe}_3\text{NR})_3$ sein. In der Literatur sind derartige Verbindungen mit ^{11}B -NMR-Resonanzen im Bereich von $\delta = 34.0\text{--}38$ ppm beschrieben.^[339-345] Die Bildung eines Diazadiboretidins ist hingegen unwahrscheinlich, da die NMR-Signale solcher Systeme zu tieferem Feld verschoben sind ($\delta = 43.4\text{--}49.5$ ppm).^[346-347] Parallel dazu sind im ^{31}P -NMR-Spektrum teilweise viele einzelne Signale über einen Bereich von $\delta = 65$ bis -7.5 ppm detektierbar, wobei die intensivsten Resonanzen bei $\delta = 8\text{--}2.5$ ppm auftreten. Die Vielzahl an Signalen macht die gezielte Zuordnung zu definierten Produkten unmöglich.

Aus einer Reaktion von **48a** mit $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-N}_3$ konnte das Phosphazen **122** als Nebenprodukt der Synthese isoliert werden.^[348-349] Die gezielte Darstellung von **122** gelang ausgehend von PMe_3 und $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-N}_3$ in einer *Staudinger*-Reaktion in einer Ausbeute von 61% als farbloser Feststoff (^{31}P -NMR: $\delta = 5.8$ ppm; Schema 52, unten II).

Bei der Kristallisation der Reaktionsprodukte zwischen **48a** und $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-N}_3$, lieferte das langsame Abdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten *n*-Hexanlösung bei -30 °C wenige, leicht gelbliche, für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **122** (Abbildung 47). Die gefundene Festkörperstruktur von **122** entspricht einem Aryl-substituierten Phosphazen, das aus einer Reaktion zwischen PMe_3 und $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-N}_3$ erhalten wurde. Während der Probenvorbereitung konnte eine Gasentwicklung im umgebenden orangefarbenen, polykristallinen Material beobachtet werden, was auf eine Stickstofffreisetzung unter Zersetzung der unbekannt Substanz hindeuten könnte.

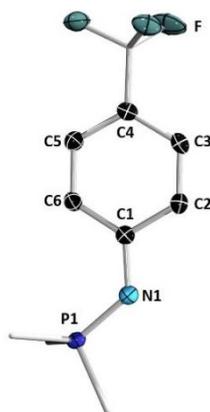


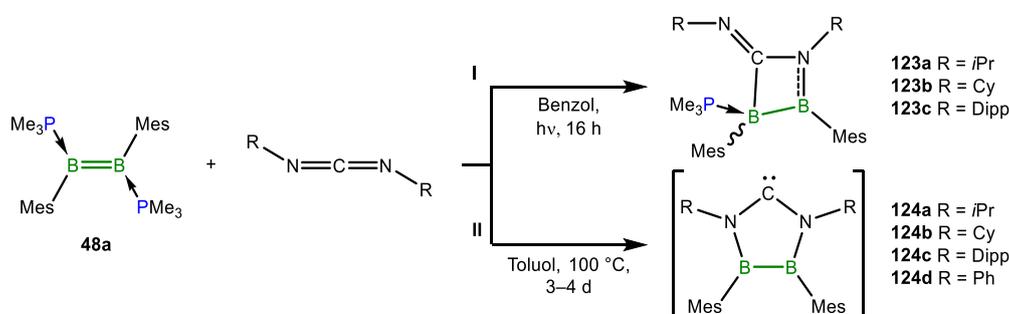
Abbildung 47: Molekülstruktur von **122** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–N1 1.590(1), N1–C1 1.373(2), C1–C2 1.416(2), C2–C3 1.380(2), C3–C4 1.400(2), C4–C5 1.485(2), C5–C6 1.386(2), C6–C1 1.414(2); P1–N1–C1 127.6(1).

In der Literatur sind nur zwei weitere strukturell beschriebene, PMe_3 -stabilisierte Arylphosphazene mit einem Dipp- und einem Phenylrest bekannt.^[350-351] Der P1–N1-Bindungsabstand von **122** entspricht mit 1.590(1) Å einer P=N-Doppelbindung (P=N: 1.550(6) Å (Dipp); 1.571(3) Å (Ph)).^[350-351] Vergleichbare Werte werden auch im, seit 1834 bekannten, Hexachlorphosphazen ($N_3P_3Cl_6$) gefunden (1.575(3)–1.581(3) Å).^[352-354] Die Bindung zwischen N1 und C1 ist verhältnismäßig kurz (1.373(2) Å (**122**); 1.412(7) Å (Dipp); 1.385(5) Å (Ph))^[350-351] und entspricht in etwa dem Atomabstand, der für Pyridin experimentell (1.37 Å)^[355] bestimmt wurde. Hieraus lässt sich ein hoher π -Anteil der N1–C1-Bindung ableiten, wodurch die Delokalisation des π -Systems im Aromaten gestört wird. Dies lässt sich an der alternierenden Abfolge der Bindungsabstände im Ring beobachten (C1–C2 1.416(2) Å/C1–C6 1.414(2) Å, C2–C3 1.380(2) Å/C6–C5 1.386(2) Å, C3–C4 1.400(2) Å/C5–C4 1.485(2) Å; siehe 3.3.3). Die Atome P1, N1 und C1 sind planar angeordnet und schließen einen Winkel von 127.6(1)° ein. Ähnliche Winkel werden auch in Pyridin (118.8°/117.0°),^[355] PhN=PMe₃ (126.6(3)°)^[350] und $N_3P_3Cl_6$ (121.2(4)°)^[352-353] gefunden.

Nachdem die Reaktionen von **48a** mit Aziden nur mit mäßigem Erfolg aufgeklärt werden konnten, wurde **48a** mit Carbodiimiden umgesetzt, mit dem Ziel, eine cyclische Reaktion herbeizuführen. Carbodiimide werden häufig in der *in vitro* Peptidsynthese als Hilfsreagenzien verwendet,^[356] aber es sind auch Reaktionen mit C–C-Mehrfachbindungssystemen oder Ketenen bekannt, die zu gespannten, viergliedrigen Heterocyclen führen und formal einer [2+2]-Cycloadition entsprechen.^[357-363] Vergleichbare Reaktionen mit Carbodiimiden und niedervalenten Borverbindungen sind bisher nicht bekannt.

Die Umsetzung des Diborens **48a** mit *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid (DIC), *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und *N,N'*-Bis(2,6-diisopropylphenyl)carbodiimid (DDC) lief unter Freisetzung

eines Äquivalents Phosphan bei photolytischen Bedingungen innerhalb von 16 h vollständig ab. Vermutlich lieferte die Reaktion in allen Fällen die einfach Lewis-Basen-stabilisierten 1,2,3-Azadiboretidine **123a–c** (Schema **53**, oben I).^[230] Allerdings konnte nur **123a** isoliert, aber nicht vollständig NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.



Schema **53**: [2+2]-Cycloreaktion von **48a** mit Carbodiimiden unter photochemischen Bedingungen (oben I) und unter thermischer Belastung (unten II).

Im ^{11}B -NMR-Spektrum der Verbindung **123a** wird bei $\delta = 61.5$ ppm ein breites Singulett für das sp^2 -hybridisierte und ein zu höherem Feld verschobenes Signal bei $\delta = -15.1$ ppm für das vierfach koordinierte Boratom beobachtet. Im ^{31}P -NMR-Spektrum werden zwei breite Resonanzen bei $\delta = -9.8$ und -15.4 ppm (im Verhältnis von 32:68) detektiert, von denen nur das Signal bei $\delta = -15.4$ ppm dem Produkt **123a** eindeutig zugeordnet werden kann. Die Elementarzusammensetzung von **123a** wird außerdem mit einem hochaufgelösten Massenspektrum bestätigt (m/z $[\text{M}]^+$ 462.3491).

Ein direkter Vergleich der erhaltenen NMR-Signale von **123a** mit der Literatur ist schwierig, da für 1,2,3-Azadiboretidine kaum Beispiele bekannt sind und die Boratome dieser Vertreter mit stickstoffhaltigen Substituenten verknüpft sind (^{11}B -NMR: $\delta \approx 48$ ppm (B_{sp^2})).^[268,364] Allerdings wird die ^{11}B -NMR-Verschiebung des sp^2 -hybridisierten Boratoms von **123a** aufgrund des elektronenärmeren Charakters bei tieferem Feld erwartet.

Die Umsetzung von **48a** mit DCC zum Derivat **123b** weist zu **123a** vergleichbare ^{11}B - bzw. ^{31}P -NMR-Resonanzen bei $\delta = 61.5$, -15.0 bzw. $\delta = -8.9$ und -14.0 ppm auf, was eine gleiche Produktzusammensetzung vermuten lässt. Unter den identischen Reaktionsbedingungen reagierte **48a** auch nach 3 Wochen nur in Spuren mit DCC, was vermutlich auf eine kinetische Hemmung der Umsetzung wegen des gesteigerten sterischen Anspruchs der Dipp-Reste zurückzuführen ist.

Das langsame Abdampfen des Lösungsmittels einer *n*-Pentanolösung von **123a** bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ lieferte Kristalle geeignet für die Einkristallröntgenstrukturanalyse. Die erhaltene Festkörperstruktur bestätigt die Bildung des 1,2,3-Azadiboretidins **123a** (Abbildung 48), welches unter photolytischen Bedingungen vermutlich in einer [2+2]-Cycloaddition zwischen der B=B- und einer C=N-Doppelbindung des Carbodiimids generiert wurde. Der Arbeitsgruppe um *Braunschweig* gelang erst vor kurzem, die erste strukturelle Beschreibung eines Azadiboretidins ($B_2(NMe_2)_2N(Dipp)CHCHNDipp$; **125**), das als Zwischenstufe bei der Synthese von 1,4-Diaza-2,3-diborininen nachgewiesen wurde.^[268,270]

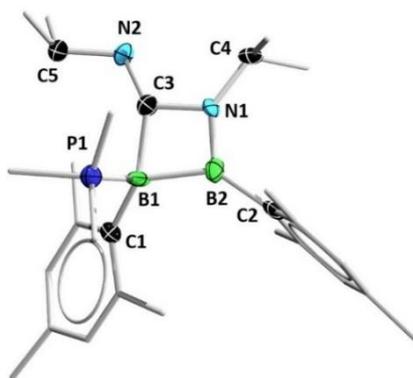


Abbildung 48: Molekülstruktur von **123a** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.755(3), B1–C1 1.625(4), B2–C2 1.576(3), B1–P1 1.948(2), B1–C3 1.672(3), B2–N1 1.416(3), N1–C3 1.421(3), N1–C4 1.477(3), C3–N2 1.326(5), N2–C5 1.442(7); N1–B2–C2 126.3(2), N1–B2–B1 89.7(2), C2–B2–B1 143.6(2), B2–B1–C3 77.8(2), B1–C3–N1 93.0(2), B1–C3–N2 157.0(3), N2–C3–N1 109.3(3), C3–N1–B2 98.7(2), C3–N1–C4 125.3(2), B2–N1–C4 135.9(2), C5–N2–C3 118.2(4).

Verbindung **123a** weist mit 1.755(3) Å einen, im Vergleich zu **125** (1.720(3) Å),^[268,270] etwas längeren B–B-Abstand auf und ist als aufgeweitete Einfachbindung anzusehen.^[77,79–80] Dies lässt auf eine geringere Elektronendichte zwischen den Boratomen von **123a** schließen, was von der unterschiedlichen Hybridisierung der Boratome B1 und B2 und der fehlenden elektronischen Stabilisierung von weiteren Stickstoffatomen herbeigeführt werden könnte. Die B2–N1-Bindung besitzt mit einem Atomabstand von 1.416(3) Å Doppelbindungscharakter (vgl. 1.441(3) Å (**125**) oder **113a/b**; Kapitel 3.3.4) und die beiden endocyclischen Bindungen B1–C3 und N1–C3 liegen, wie die vergleichbaren Atomabstände in **125**, mit 1.672(3) Å und 1.421(3) Å in typischen Intervallen der entsprechenden Einfachbindungen.^[268,270,365] In **123a** ist die exocyclische C3–N2-Bindung mit 1.326(5) Å eine leicht verlängerte C=N-Doppelbindung.^[365] Dieser Bindungsmodus wird mit der planaren Anordnung von C3, N2 und C5 zusätzlich verdeutlicht. Der *iso*Propylrest ist im Winkel C5–N2–C3 mit 118.2(4)° ideal abgewinkelt.^[365] Ähnlich wie der Vierring von **125** liegt der B_2CN -Heterocyclus in **123a** annähernd in einer Ebe-

ne, wobei sich nur das C3-Atom um 0.175 Å von der Fläche B1B2N1 abhebt. Die Winkelsummen von $\sum_{B2} = 359.6^\circ$, $\sum_{N1} = 359.9^\circ$ und $\sum_{C3} = 359.3^\circ$ weisen auf eine deutliche sp^2 -Hybridisierung hin.

Wenn **48a** mit den Carbodiimiden DIC, DCC, DDC und DPC (*N,N'*-Diphenylcarbodiimid) bei thermischen Bedingungen (bis zu 100 °C) umgesetzt wurde, führte dies zu einer gänzlich anderen Reaktivität (Schema **53**, unten **II**). So werden im ^{11}B -NMR-Spektrum breite Resonanzen im Intervall von $\delta = 51.4\text{--}49.3$ ppm detektiert. Dies legt eine sp^2 -Hybridisierung aller Boratome nahe, was auch das ^{31}P -NMR-Spektrum vermuten lässt, weil lediglich freies PMe_3 beobachtet werden kann. Deshalb muss von einer anderen Produktzusammensetzung als in **123a–c** ausgegangen werden. Allerdings gelang weder die Isolierung, noch die genaue Strukturaufklärung der entstandenen Verbindungen.

Ein mögliches Strukturmotiv stellt das 1,4,2,3-Diazadiborolidin **124** dar, das nach der Freisetzung beider Phosphane und der Knüpfung zweier B–N-Bindungen entstehen könnte (Schema **53**, unten **II**). Strukturvorschlag **124** entspricht einem *N*-heterocyclischen Carben mit einem Diboran(4)-Rückgrat und ist mit der isolierten Verbindung $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{NDipp})_2\text{C}$ von *Roesler* und Mitarbeitern vergleichbar.^[366] DFT-Rechnungen auf Grundlage einer optimierten Struktur von **124a** in der Gasphase zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen ^{11}B -NMR-Verschiebungen ($\delta_{\text{ber}} = 53.1$ ppm; Methode: B3LYP/6-311G(d,p)).^[221]

Die berechneten Grenzorbitale von **124a** lassen die Existenz eines Singulett-Carbens vermuten (Abbildung **49**, oben). Das HOMO zeigt einen großen Orbitallappen mit *s*-Charakter am Carbenkohlenstoffatom sowie Anteile auf der NCN-Einheit und den B–N-Bindungen (oben links). Das LUMO weist hingegen einen leeren, *p*-symmetrischen Orbitallappen am Carbenkohlenstoffatom auf (oben rechts), wie es für ein NHC erwartet wird (siehe Kapitel 1.4.2). Zusätzlich sind π -symmetrische Anteile über und unter der B–B-Bindungsebene, vergleichbar zu Diboranen(4), beobachtbar (siehe Kapitel 1.3). Die quantenchemisch ermittelten Atomabstände im $\text{B}_2\text{N}_2\text{C}$ -Fünfring der optimierten Struktur von **124a** sind sehr gut mit den experimentell bestimmten Bindungslängen in $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{NDipp})_2\text{C}$ vergleichbar.^[366]

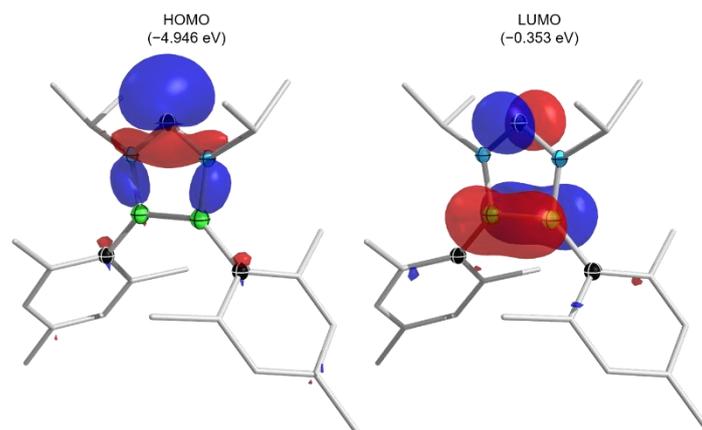
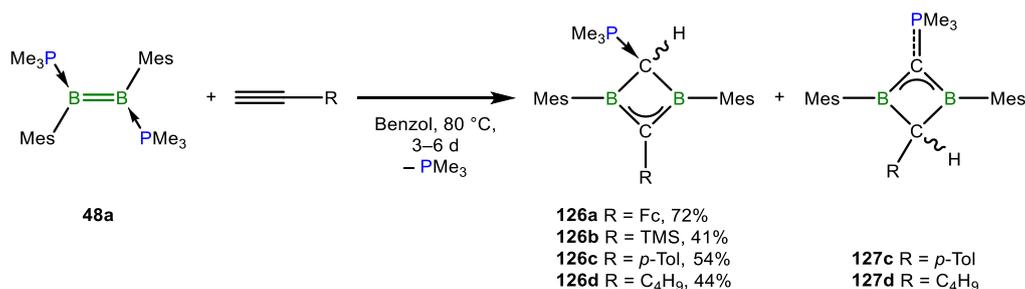


Abbildung 49: Visualisierung der Grenzorbitale von **124a**: HOMO (oben links) und LUMO (oben rechts). Der Farbcode der Atome entspricht den Ellipsoiden einer optimierten Molekülstruktur von **124a**: Schwarz: Kohlenstoff, grün: Bor, blau: Stickstoff. Berechnet auf B3LYP/6-311G(d,p) Niveau; dargestellt mit einem Isor-Wert von 0.055.^[221]

Die erste gerichtete [2+2]-Cycloaddition zwischen einem Diboren und einem Alkin wurde anhand der Reaktion von **48a** mit 2-Butin untersucht, wodurch das Phosphan-stabilisierte 1,3-Dihydro-1,3-diboret **78** gebildet wurde (siehe Kapitel 1.5).^[143,171] Eine weitere niedervalente Borverbindung, die mit C–C-Mehrfachbindungen reagiert, ist das Diboracumulen **36**. Dieses ließ sich mit 1-Propin oder 2-Butin unter milden Bedingungen zu paramagnetischen, 2π -aromatischen 1,3-Diboreten umsetzen. Der Reaktionsmechanismus folgt hierbei einer [2+2]-Cycloaddition und einer nachfolgenden Umlagerung vom 1,2- zum 1,3-Diboret. In einer weiteren [2+2]-Cycloaddition mit Acetylen konnten die 1,3-Diborete um einen C_2 -Baustein, zu 6π -aromatischen 1,4-Diborabenzolderivaten, erweitert werden. Ein solches 1,4-Diborabenzol wurde auch in einer Synthese von **36** mit zwei Äquivalenten Acetylen erhalten.^[124,171] In vergleichbarer Weise reagierte das Diborin $B_2(I\text{Dep})_2$ ebenfalls mit terminalen und internen Alkinen. In Abhängigkeit der organischen Reste wurde unter anderem ein 1,3-Diboret isoliert.^[367]

Die Umsetzung von **48a** mit terminalen Alkinen führte nach 3–6 Tagen bei 80 °C in Benzol zu den PMe_3 -stabilisierten 1,3-Dihydro-1,3-diboreten **126a–d** in Ausbeuten von 41–72% (Schema 54). NMR-spektroskopische Untersuchungen deuten darauf hin, dass für die Reinstoffe **126c/d** in Lösung zu ca. 8% bzw. 5% das jeweilige Konstitutionsisomer **127c/d** vorliegt. Für **126a/b** werden derartige Isomere nicht beobachtet. Die Darstellung der Produkte **126c/d** gelang ebenfalls unter photochemischen Bedingungen (1 Tag in Et_2O), allerdings war die Entstehung zusätzlicher, uncharakterisierter Nebenprodukte im ^{11}B -NMR-Spektrum detektierbar, womit die thermische Umsetzung selektiver die Produkte **126a–d** lieferte.



Schema 54: Thermische Umsetzung von **48a** mit terminalen Alkinen zu den 1,3-Dihydro-1,3-diboreten **126a–d** sowie die NMR-spektroskopische Beobachtung der Isomere **127c/d**.

Die 1,3-Dihydro-1,3-diborete **126a–d** zeigen im ^{11}B -NMR-Spektrum jeweils ein breites Singulett bei $\delta = 33.9$ (**126a**), 38.4 (**126b**), 33.6 (**126c**) und 29.8 ppm (**126d**). Diese chemischen Verschiebungen liegen damit im Bereich literaturbekannter 1,3-Diborete.^[171,367-370] Für die Isomere **127c/d** werden hingegen zu tieferem Feld verschobene Signale bei $\delta = 51.4$ (**127c**) und 54.7 ppm (**127d**) detektiert, was auf elektronenärmere Boratome in **127c/d** hindeutet. Vermutlich wird ein beträchtlicher Teil der Elektronendichte über die BC(P)CB-Einheit delokalisiert, was zur deutlichen Verschiebung der ^{11}B -NMR-Resonanzen führt. Ähnliche NMR-Verschiebungen konnten für Dialkylboryltriphenylphosphoniumylide ($\delta = 51\text{--}58$ ppm)^[371] und für das Phosphan-stabilisierte 1,3-Dihydro-1,3-diboret $\text{TMS}_2\text{CB}_2\text{tBu}_2\text{C}(\text{PPh}_3)$ ($\delta = 59$ ppm)^[372] beschrieben werden. Die ^{31}P -NMR-Signale für **126a–d** werden jeweils als scharfes Singulett in einem engen Bereich von $\delta = 19.2\text{--}15.6$ ppm beobachtet (vgl. ^{31}P -NMR: $\delta = 23.1$ ppm (**78**)).^[171] In den Konstitutionsisomeren **127c/d** erfahren die Phosphorkerne wegen der Koordination an ein dreibindiges Kohlenstoffatom, im Vergleich zu **126c/d**, eine Verschiebung zu höherem Feld bei $\delta = -2.7$ und -3.6 ppm.

Die CH-Gruppen der B_2C_2 -Ringe werden in den ^1H -NMR-Spektren von **126a–d** als Dubletts bei etwa $\delta = 1.67$ ppm mit $^2J_{\text{PH}} = 3.2\text{--}6.9$ Hz (Isomer **127c/d**: Dublett im ^1H -NMR: $\delta = 3.43$ bzw. 2.60 ppm) und die korrespondierenden, vierbindigen Kohlenstoffsignale in einem Bereich bei $\delta = 26.3\text{--}21.7$ ppm in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren detektiert. Diese chemische Verschiebung weist wegen der Phosphanstabilisierung auf elektronenreiche Kohlenstoffatome hin. Demgegenüber sind die dreifach koordinierten Kohlenstoffatome im BCBC-Ring, in Abhängigkeit des gebundenen organischen Rests, stark zu tieferem Feld verschoben ($\delta = 172.6\text{--}156.8$ ppm). Dies wird vermutlich von der delokalisierten Elektronendichte über die BCB-Einheit verursacht und demonstriert den elektronenarmen Charakter eines ungesättigten Kohlenstoffkerns.^[368]

Das Abdampfen des Lösungsmittels gesättigter Lösungen (Benzol (**126a**) oder *n*-Pentan (**127d**)) bei Raumtemperatur oder bei -30 °C (Toluol (**126b**)) sowie die Diffusion von *n*-Hexan

in eine gesättigte Toluollösung von **126c** ($-30\text{ }^\circ\text{C}$) lieferten Kristalle geeignet für die Einkristallröntgenstrukturanalyse (Abbildung 50). Die Festkörperstrukturen von **126a–c** zeigen ausschließlich das gleiche 1,3-Diboret-Strukturmotiv. Die einzige Ausnahme ist die Molekülstruktur von **127d**, welche nicht das erwartete Phosphan-stabilisierte 1,3-Dihydro-1,3-Diboret **126d** darstellt, sondern das Konstitutionsisomer **127d**, in der das Wasserstoffatom mit dem gleichen Kohlenstoffatom wie der organische Rest verknüpft ist (Abbildung 50, unten rechts).

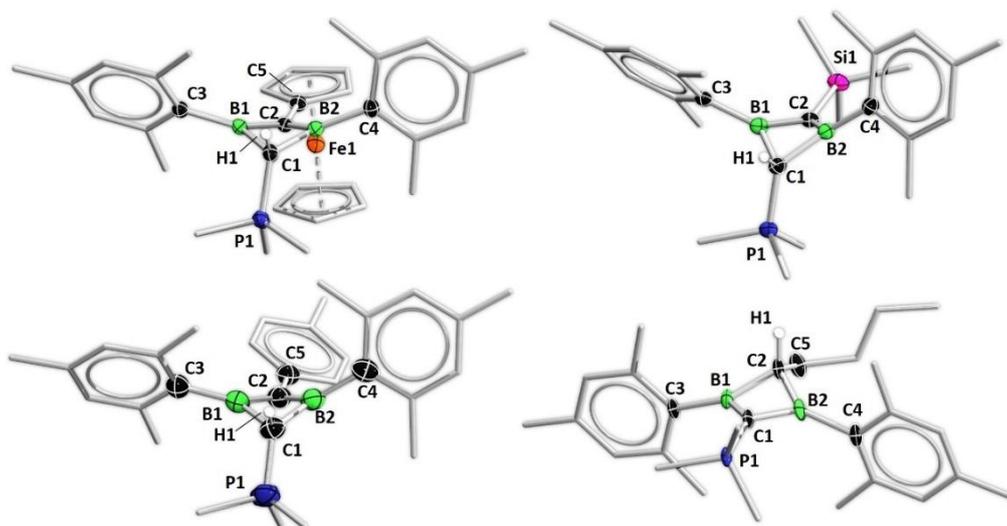


Abbildung 50: Molekülstrukturen von **126a** (oben links), **126b** (oben rechts), **126c** (unten links) und **127d** (unten rechts) im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **126a**: B1–C1 1.660(3), B1–C2 1.484(3), B1–C3 1.592(3), B2–C1 1.627(3), B2–C2 1.488(3), B2–C4 1.592(2), C1–P1 1.740(2), C2–C5 1.455(3); C1–B1–C3 126.0(2), C1–B1–C2 97.7(2), C3–B1–C2 136.2(2), B1–C1–B2 73.6(1), B1–C2–B2 83.0(1), C1–B2–C2 99.0(2), C1–B2–C4 127.0(2), C4–B2–C2 133.2(2), B1–C2–C5 138.9(2), B2–C2–C5 132.1(2). **126b**: B1–C1 1.658(2), B1–C2 1.485(2), B1–C3 1.587(2), B2–C1 1.619(2), B2–C2 1.492(2), B2–C4 1.492(2), C1–P1 1.746(1), C2–Si1 1.830(2); C1–B1–C3 126.0(1), C1–B1–C2 99.2(1), C3–B1–C2 134.2(1), B1–C1–B2 69.5(1), B1–C2–B2 77.8(1), C1–B2–C2 100.7(1), C1–B2–C4 126.4(1), C4–B2–C2 131.2(1), B1–C2–Si1 134.1(1), B2–C2–Si1 139.5(1). **126c**: B1–C1 1.657(3), B1–C2 1.483(3), B1–C3 1.585(2), B2–C1 1.623(3), B2–C2 1.488(3), B2–C4 1.585(2), C1–P1 1.735(2), C2–C5 1.458(3); C1–B1–C3 124.6(1), C1–B1–C2 97.8(1), C3–B1–C2 137.6(2), B1–C1–B2 72.5(1), B1–C2–B2 81.6(1), C1–B2–C2 99.1(1), C1–B2–C4 127.7(2), C4–B2–C2 131.5(2), B1–C2–C5 139.6(2), B2–C2–C5 131.6(2). **127d**: B1–C1 1.501(3), B1–C2 1.613(3), B1–C3 1.589(3), B2–C1 1.509(3), B2–C2 1.615(4), B2–C4 1.589(3), C1–P1 1.698(2), C2–C5 1.526(3); C1–B1–C3 133.0(2), C1–B1–C2 96.8(2), C3–B1–C2 130.0(2), B1–C1–B2 82.9(2), B1–C2–B2 76.2(2), C1–B2–C2 96.4(2), C1–B2–C4 131.8(2), C4–B2–C2 131.6(2), B1–C1–P1 136.4(1), B2–C1–P1 135.8(1).

Die Bindungsparameter der dargestellten 1,3-Dihydro-1,3-diborete **126a–c** und **127d** sind mit denen literaturbekannter Vertreter dieser Substanzklasse vergleichbar.^[171,367,370,373] Die B– C_{sp3} -Bindungen innerhalb des Heterocyclus weisen Längen von ca. 1.61 Å auf und entsprechen damit verlängerten B–C-Einfachbindungen, wie sie auch in **78** gefunden werden.^[171] Demgegenüber liegen die B– C_{sp2} -Bindungen des Vierrings mit ca. 1.48 Å im Intervall von partiellen B=C-Doppelbindungen, die für 2π -aromatische Strukturelemente (hier: $BC_{sp2}B$) erwartet werden.^[171,367,370] Damit bestätigen die Strukturdaten im Festkörper die NMR-spektroskopischen Beobachtungen. Im Gegensatz zu den P– C_{sp3} -Atomabständen in **126a–c** (exemplarisch: P1–C1 1.740(2) Å (**126a**)) ist die Bindung zwischen P1–C1 in **127d** mit 1.698(2) Å deutlich kürzer und entspricht damit eher einer P=C-Doppelbindung (vgl. $Ph_3P=C(CH_2)_2$: 1.696(6) Å;^[374]

C=P 1.62–1.71 Å)^[302]). Dieser Abstand ist sogar deutlich kürzer als in den borylierten Phosphoryliden **115–117** (siehe Kapitel 3.3.5), was eine ausgeprägte Delokalisation über die $BC_{sp^2}(P)B$ -Einheit in **127d** verdeutlicht.

Für die Festkörperstrukturen von **126a/b** wird eine Erweiterung des delokalisierten Systems über die C2–C5-Bindungen zum aromatischen Substituenten beobachtet. Die Bindungslängen von 1.455(3) Å (**126a**) bzw. 1.458(3) Å (**126b**) entsprechen konjugierten, partiellen Doppelbindungen zwischen zwei sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen.^[375] Ein vergleichbarer Wert wurde für das 1,3-Dihydro-1,3-diboret aus der Reaktion zwischen $B_2(Indep)_2$ und Ethynylferrocen ermittelt (1.454(4) Å).^[367]

Wie es für Diborete erwartet wird, sind die BCBC-Vierringe nicht planar,^[171,367,373,376] sondern besitzen eine Bicyclobutan-artige Geometrie, wobei der Faltungswinkel zwischen den CBC-Ebenen von 149.95° (Fc, **126a**) > 148.15° (C_4H_9 , **127d**) > 145.05° (*p*-Tol, **126c**) > 137.47° (TMS, **126b**) abnimmt (Abbildung 51). Der flache Winkel in **126a** resultiert dabei aus der erweiterten Delokalisation des Systems zum Cp-Ring, die den Heterocyclus in eine planarere Geometrie zwingt, als dies in den restlichen Diboreten der Fall ist. In **126b** nähern sich die Boratome hingegen auf bis zu 1.869(2) Å an (vgl. 1.969(3) Å (**126a**)), sodass vermutlich transanuläre Wechselwirkungen den spitzeren Winkel begünstigen können.^[373] Die Winkelsummen der Atome B1, B2 und C2 in **126a–c** bzw. C1 in **127d** deuten mit annähernd 360° jeweils eine sp^2 -Hybridisierung an (exemplarisch: $\sum_{B1} = 359.9^\circ$, $\sum_{C2} = 354.0^\circ$ und $\sum_{B2} = 359.2^\circ$ (**126a**) und $\sum_{C2} = 355.1^\circ$ (**127d**)) und lassen auf eine Beteiligung der vakanten p_z -Orbitale der Boratome an der Delokalisation der π -Elektronen vermuten.

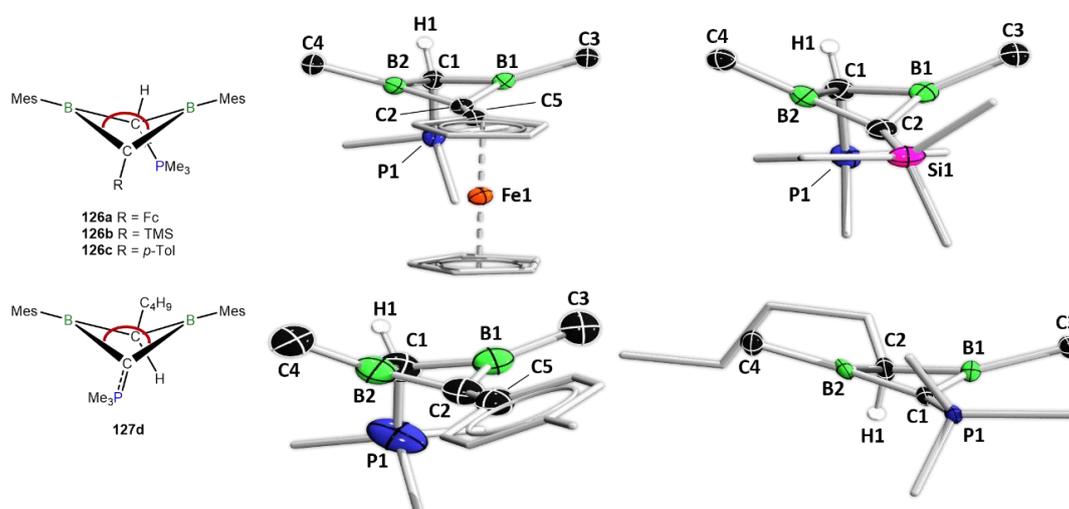


Abbildung 51: Blick entlang der R–C1- (**126a–c**) bzw. P1–C1-Achse (**127d**) auf den Heterocyclus der Diborete im Festkörper zur Veranschaulichung des Faltungswinkels (roter Bogen links). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Mesitylgruppen der Diborete nicht vollständig abgebildet.

In Kooperation mit *M.Sc. Marcel Härterich* wurden quantenchemische DFT-Rechnungen für die Untersuchung der energetischen Lage der unterschiedlichen Konstitutionsisomere angefertigt (Methode: B3LYP/Def2-SVP).^[377] Diese ergaben auf Grundlage optimierter Geometrien der Isomere **126** und **127** in der Gasphase einen sehr geringen Unterschied von etwa 2.5 kcal/mol, weshalb bei Raumtemperatur beide Isomere gleichermaßen wahrscheinlich sind, wenn keine Barriere für die Isomerisierung existiert.

Mit Verbindung **126c** (*p*-Tol) wurden Versuche unternommen dieses in das Konstitutionsisomer **127c** zu überführen. Es zeigte sich, dass **126c** bei 80 °C für 10 Tage in Toluol stabil ist. Überraschenderweise findet in unpolarem *n*-Hexan innerhalb von 4 Tagen bei Raumtemperatur die vollständige Umwandlung in das Isomer **127c** statt. Auf welchen Effekten diese Umwandlung beruht konnte nicht aufgeklärt werden. Vermutlich begünstigen Lösungsmittelfekte diese Isomerisierung.

Abbildung 52 zeigt exemplarisch die Grenzorbitale HOMO und LUMO von **126a** (oben) sowie die Orbitale HOMO-2, HOMO und LUMO von **127d** (unten).^[377] Hierin ist deutlich zu erkennen, dass große Anteile des HOMOs von **126a** π -Charakter zeigen und auf der B1-C2(C5)-B2-Ebene lokalisiert sind und damit die NMR-spektroskopischen und röntgenkristallographischen Untersuchungen zur Delokalisation untermauern. Weiterhin sind zusätzliche Beteiligungen auf dem Ferrocenliganden sichtbar. Das LUMO weist Orbitalanteile auf der organischen Peripherie, dem Eisenatom und Wechselwirkungen ober und unterhalb der Bindung zum Cp-Ring auf.

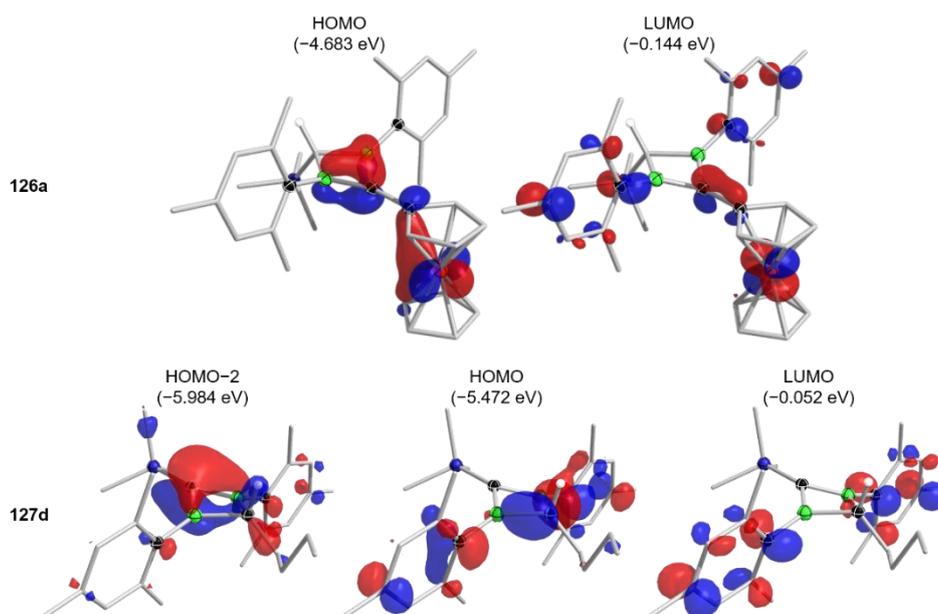
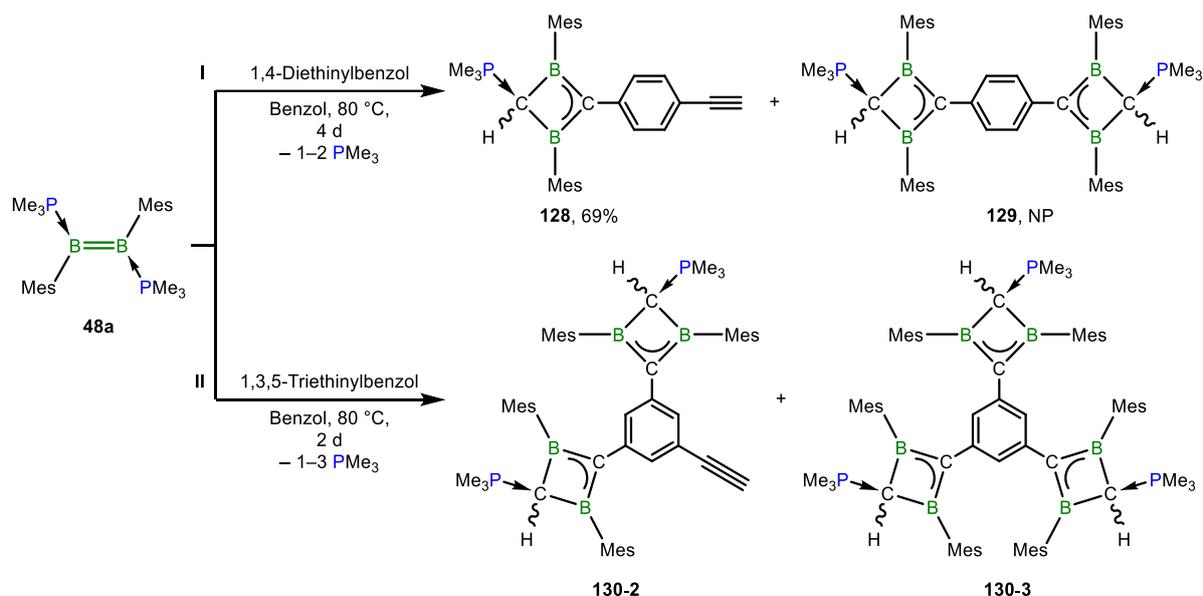


Abbildung 52: Visualisierung der Grenzorbitale HOMO (oben links) und LUMO (oben rechts) von **126a** sowie die Orbitale HOMO-2 (unten links), HOMO (unten Mitte) und LUMO (unten rechts) von **127d**. Berechnet auf B3LYP/Def2-SVP Niveau; dargestellt mit einem Isor-Wert von 0.055.^[377]

Demgegenüber haben die Grenzorbitale des Diboretisomers **127d** eine andere Form. Sowohl im HOMO als auch im LUMO liegen die größten Orbitalanteile auf den Mesitylgruppen (Abbildung **52**, unten Mitte und rechts). Im HOMO sind lediglich entlang der B1/B2–C2-Bindungen im Diboretring σ -symmetrische Anteile beobachtbar. Die erwartete Delokalisation innerhalb des BCBC-Vierrings wird im energetisch tieferen HOMO–2 gefunden (unten links). Hier liegt vor allem ein großer π -symmetrischer Anteil über und unter der BC(P)B-Einheit, was die bereits zuvor beschriebenen Bindungsverkürzungen zwischen diesen Atomen in der Festkörperstruktur von **127d** weiter verdeutlicht.

Neben der Synthese und Charakterisierung der 1,3-Dihydro-1,3-diborete wurde auch die Folgechemie der Substanzklasse am Beispiel von **126a** näher untersucht. Die Umsetzung von **126a** mit einem terminalen Alkin (RCCH; R = Fc, TMS, H) führte unter verschiedenen Reaktionsbedingungen nicht zu Diborabenzolderivaten.^[124,171] Außerdem wurde die Deprotonierung von **126a** mit NaH, BuLi und KOtBu untersucht, um ein Wittigylid zu generieren.^[378-380] Während **126a** mit NaH und KOtBu nicht reagiert, wird in der Reaktion mit BuLi eine tiefrote Reaktionslösung erhalten. Die darin enthaltenen Spezies sind nur in polaren Lösungsmitteln (THF oder Et₂O) stabil, was für eine erfolgreiche Deprotonierung sprechen könnte. Eine Isolierung gelang jedoch nicht. Die *in situ* Umsetzung mit Benzophenon oder Benzaldehyd führte zu keinem isolierbaren Produkt.

Auf Grundlage der bereits erhaltenen Erkenntnisse zur Diboretbildung, wurde das Diboren **48a** mit 1,4-Di- und 1,3,5-Triethinylbenzol umgesetzt, um die Anwendungsbreite dieser Reaktion zu testen (Schema **55**). Nach 4 Tagen bei 80 °C in Benzol konnten bei der Synthese mit 1,4-Diethinylbenzol ein ¹¹B-NMR-Signal bei $\delta = 36.5$ ppm (**128**; Ausbeute ca. 69%) und im ³¹P-NMR-Spektrum für **128** eine chemische Verschiebung bei $\delta = 18.5$ ppm detektiert werden, die mit dem Strukturmotiv eines 1,3-Dihydro-1,3-diborets übereinstimmt (siehe oben **126a–d**). ¹H-NMR-spektroskopisch kann bei dieser Synthese nur die Darstellung des Mono-1,3-dihydro-1,3-diborets **128** beobachtet werden, das bei $\delta = 2.71$ ppm ein Singulett für das terminale Alkinproton zeigt. Des Weiteren ist erwartungsgemäß ein Dublett für die CH-Einheit des Heterocyclus bei $\delta = 1.59$ ppm (²J_{PH} = 5.19 Hz) detektierbar. Das Bis(1,3-dihydro-1,3-diboret) **129** konnte zwar nicht NMR-spektroskopisch, dafür aber röntgenkristallographisch als Nebenprodukt dieser Synthese nachgewiesen werden (siehe Abbildung **53**).



Schema 55: Thermische Umsetzung von **48a** mit 1,4-Di- (oben I) und 1,3,5-Triethynylbenzol (unten II) zu den Mono-, Bis- bzw. Tris(1,3-dihydro-1,3-diboreten) **128–130-3**.

Nach der Reaktion von **48a** mit 1,3,5-Triethynylbenzol für 2 Tage bei 80 °C in Benzol werden im ^{11}B - eine breite Resonanz bei $\delta = 35.4$ ppm und im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei benachbarte Singulets bei $\delta = 19.3$ und 18.93 ppm im Verhältnis von 43:57 detektiert. Sowohl das breite ^{11}B -NMR-Signal, welches mehrere Borspezies beinhalten könnte, als auch das ^{31}P -NMR-Spektrum deuten ein Produktgemisch an.

Es ist denkbar, dass 1–3 Alkinfunktionen eine Reaktion mit **48a** zu einem Diboret eingegangen sind, was im Folgenden mit der Bezeichnung **130-n** ($B_2Mes_2(PMe_3)HCC)_n(C_6H_3)(CCH)_{3-n}$ mit $n = 1–3$) berücksichtigt werden soll. Auch das 1H -NMR-Spektrum gibt Hinweise auf das Vorliegen zweier unterschiedlicher Diboreteinheiten. Es sind zwei CH-Einheiten zweier BCBC-Ringe ($\delta = 1.63$ ($^2J_{PH} = 1.8$ Hz) und 1.58 ppm ($^2J_{PH} = 5.3$ Hz)) sowie ein Signal für ein terminales Alkin ($\delta = 2.45$ ppm) beobachtbar, was im Einklang mit dem Strukturvorschlag **130-2** ist. Eine Elementaranalyse des Produktgemisches ergab allerdings die errechnete Zusammensetzung des dreifachen Diborets **130-3**. Ein hochaufgelöstes Massenspektrum konnte auch keinen eindeutigen Aufschluss auf die Produktzusammensetzung geben, weil keine Massen beobachtet wurden, die auf die Bildung von **130-n** hindeuten. Die genaue Produktzusammensetzung von **130-n** konnte demnach nicht aufgeklärt werden.

Das 1,3-Diboret **128**, und die Reaktionsmischungen von **129** und **130-n** scheinen in Lösung zu fluoreszieren. Die genaue Untersuchung dieser Eigenschaften konnte allerdings aufgrund von Verunreinigungen nicht erfolgen. Ein UV/Vis-Spektrum von **128** in THF legt jedoch ein Absorptionsmaximum von $\lambda = 328$ nm nahe.

Das Abdampfen des Lösungsmittels gesättigter Lösungen (*n*-Pentan (**128**); THF (**129**)) bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ lieferte Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse (Abbildung 53). Die Festkörperstrukturen zeigen Beispiele für ein Mono- (**128**) und ein Bis(1,3-dihydro-1,3-diboret) (**129**), wobei in letzterem die beiden Diboreteinheiten über einen Benzolring miteinander verknüpft sind. Einen Strukturbeweis von **130-n** aus der Reaktion von **48a** mit 1,3,5-Triethinylbenzol konnte bisher nicht erbracht werden.

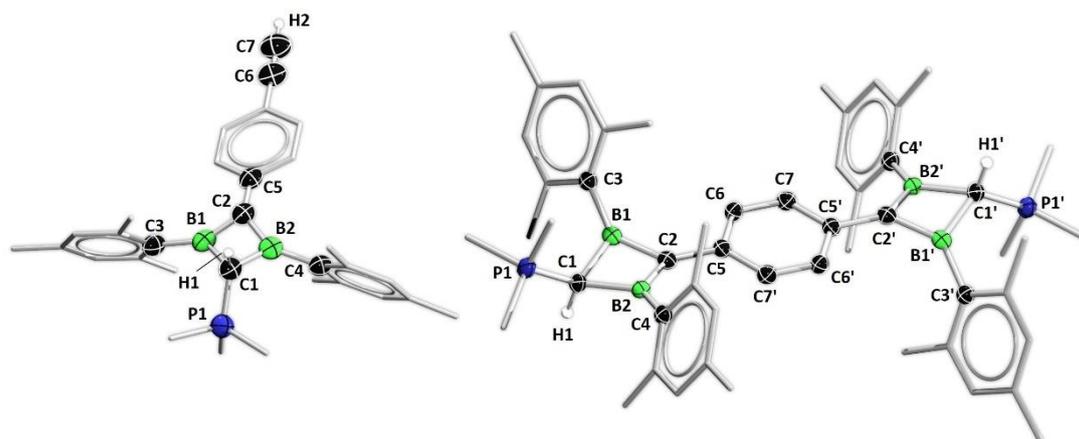


Abbildung 53: Molekülstrukturen von **128** (links) und **129** (rechts) im Festkörper. Die Festkörperstruktur von **129** wurde durch ein Inversionszentrum in der Mitte des zentralen Sechsrings symmetriegeneriert (1-X, 2-Y, -z). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **128**: B1–C1 1.646(4), B1–C2 1.488(3), B1–C3 1.586(4), B2–C1 1.617(4), B2–C2 1.482(3), B2–C4 1.592(3), C1–P1 1.747(2), C2–C5 1.453(3), C6–C7 1.183(4); C1–B1–C3 124.1(2), C1–B1–C2 96.7(2), C3–B1–C2 139.2(2), B1–C1–B2 74.4(2), B1–C2–B2 83.3(2), C1–B2–C2 98.2(2), C1–B2–C4 129.1(2), C4–B2–C2 131.4(2), B1–C2–C5 140.6(2), B2–C2–C5 131.9(2). **129**: B1–C1 1.644(4), B1–C2 1.487(3), B1–C3 1.589(3), B2–C1 1.639(3), B2–C2 1.486(3), B2–C4 1.593(3), C1–P1 1.753(2), C2–C5 1.453(3), C5–C6 1.409(3), C6–C7 1.380(3), C7–C5' 1.408(3); C1–B1–C3 126.3(2), C1–B1–C2 97.0(2), C3–B1–C2 136.4(2), B1–C1–B2 74.3(2), B1–C2–B2 83.7(2), C1–B2–C2 97.3(2), C1–B2–C4 128.7(2), C4–B2–C2 133.7(2), B1–C2–C5 137.8(2), B2–C2–C5 135.6(2).

Die strukturellen Parameter der Diboreteinheiten von **128** und **129** ähneln stark denen von **126a–c** (siehe Abbildung 50). Zusätzlich repräsentiert die C6–C7-Bindungslänge mit 1.183(4) Å ein intaktes terminales Alkin in **128** (1,4-Diethinylbenzol: 1.1881 Å).^[381] Die Atomabstände zum und im zentralen Sechsring von **129** weisen mit C2–C5 1.453(3) Å (vgl. C2–C5 1.455(3) Å (**126a**)),^[367,375] C5–C6 1.409(3) Å, C6–C7 1.380(3) Å und C7–C5' 1.408(3) Å auf ein konjugiertes, delokalisiertes π -System hin.^[273] Die Diboreteinheiten sind in einer Bicyclobutan-artigen Geometrie angeordnet und die CBC-Ebenen schließen einen Faltungswinkel von 153.50° (**128**) bzw. 148.27° (**129**) ein. Im Vergleich mit dem Winkel in **126a** (149.95°) sind die in **128** bzw. **129** ähnlich flach und ermöglichen eine elektronische Kommunikation zwischen den B1C2B2-Einheiten und den Benzolringen. Die Boratome und die C2-Atome weisen zudem eine sp^2 -Hybridisierung auf (z. B. Winkelsumme um B1: $\sum_{B1} = 360^\circ$, $\sum_{C2} = 355.8^\circ$ und $\sum_{B2} = 358.7^\circ$ (**128**)).

Die Rechnungen zu den Grenzorbitalen von **129** zeigen zu **126a** (siehe Abbildung 52) vergleichbare Orbitale (Abbildung 54; Methode: B3LYP/Def2-SVP).^[377] Wie erwartet wird eine Delokalisation des HOMOs (oben) über den verbrückenden Benzolring hinweg zu den beiden 1,3-

Dihydro-1,3-diboreteinheiten vorhergesagt. Dies bestätigt zum einen die Bindungsparameter in der Molekülstruktur von **129** und könnte zum anderen auch der Grund für die beobachtete Fluoreszenz in Lösung sein. Auch im LUMO (unten) sind deutliche π -Anteile zwischen Vier- und Sechsringen erkennbar.

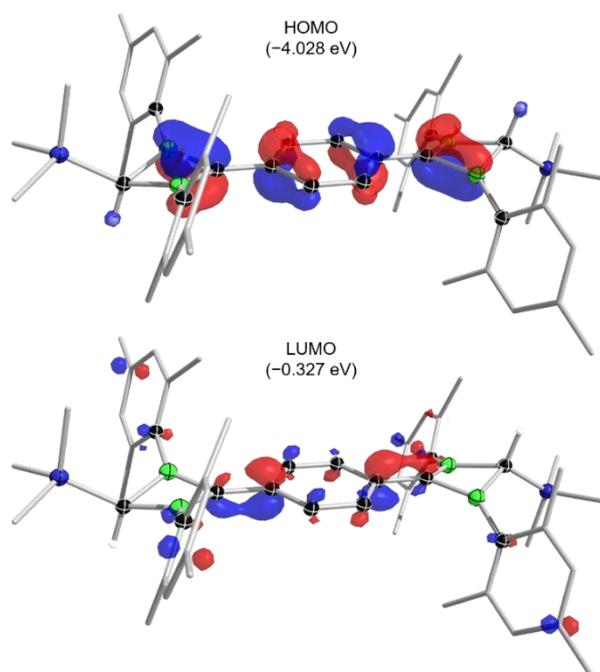


Abbildung 54: Visualisierung der Grenzorbitale HOMO (oben) und LUMO (unten) von **129**. Berechnet auf B3LYP/Def2-SVP Niveau; dargestellt mit einem Isor-Wert von 0.055.^[377]

Der Reaktionsmechanismus zur Bildung von 1,3-Diboreten wurde bereits in der Literatur quantenchemisch untersucht. Diesem zufolge ist die Bildung der 1,3-Diboreten thermodynamisch gegenüber den 1,2-Derivaten favorisiert.^[382] Einen experimentellen Hinweis, für den Ablauf der Diboretbildung zwischen **48a** und terminalen Alkinen, konnte mit der Struktur von **131** erhalten werden (Abbildung 55). Diese Verbindung wurde einmalig als Nebenprodukt aus einer Reaktion von **48a** mit *p*-Tolylacetylen nach 7 Tagen bei 80 °C in Benzol erhalten.

Beim Versuch der Kristallisation von **126c** lieferte das langsame Abdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten *n*-Pentanlösung bei -30 °C wenige, für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete, Kristalle von **131** (Abbildung 55). Die Molekülstruktur von **131** zeigt einen PMe_3 -stabilisierten, siebengliedrigen Heterocyclus.

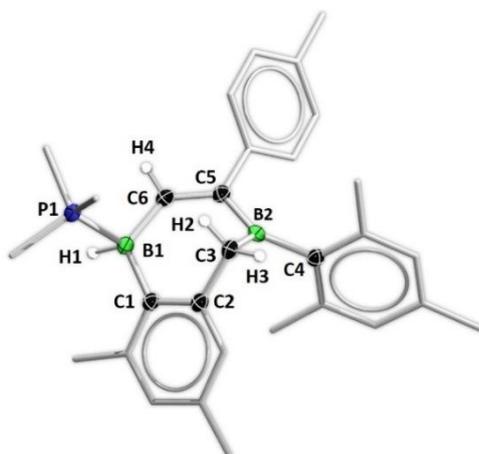
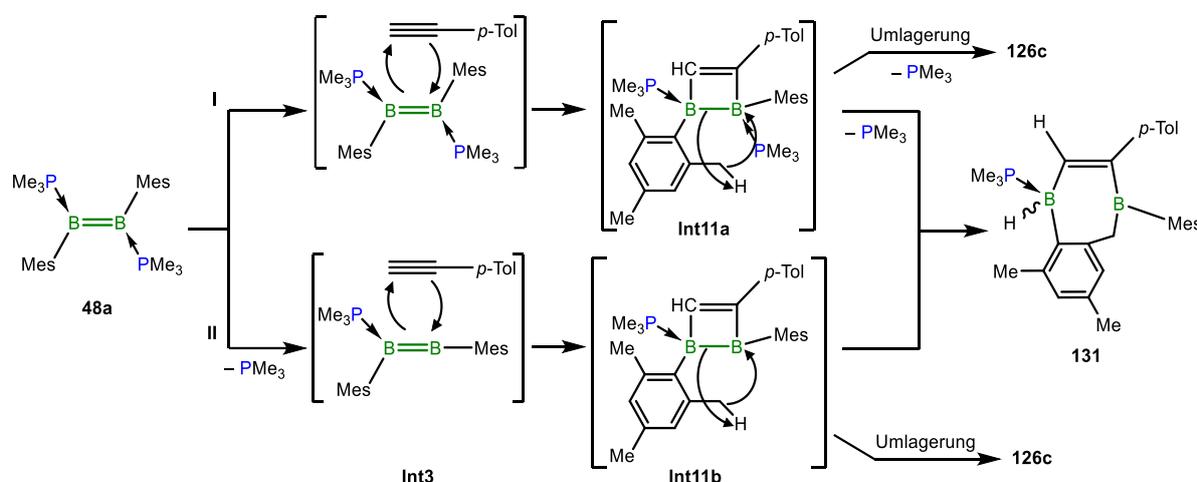


Abbildung 55: Molekülstruktur von **131** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–P1 1.951(2), B1–C1 1.620(2), B1–C6 1.603(2), C5–C6 1.356(2), B2–C5 1.558(2), B2–C3 1.579(2), B2–C4 1.580(2); C5–B2–C4 126.0(1), C5–B2–C3 115.8(1), C3–B2–C4 118.2(1).

Die meisten Bindungsparameter von **131** liegen im Erwartungsbereich für derartige Bindungstypen. Erwähnenswert ist hier jedoch die intakte C5=C6-Doppelbindung zwischen zwei Boratomen (1.356(2) Å),^[383] die eine vorgelagerte [2+2]-Cycloaddition nahelegt. Ferner ist B2 wegen der ermittelten Winkelsumme von $\sum_{B2} = 360.0^\circ$ als ein sp^2 -hybridisiertes Boratom zu klassifizieren.

Die Existenz des siebengliedrigen Heterocyclus **131** lässt jedoch Überlegungen zu möglichen Elementarschritten eines Reaktionsmechanismus zur Diboretbildung zu. Verbindung **131** könnte demnach über zwei Wege entstehen: Einerseits könnte in einer konzertierten [2+2]-Cycloaddition das 1,2-Dihydro-1,2-diboret **Int11a** entstehen, das entweder zum 1,3-Diboret **126c** umlagert oder in einer C–H-Aktivierung unter B–B-Bindungsbruch und PMe_3 -Freisetzung zu **131** reagiert (Schema 56, oben I).

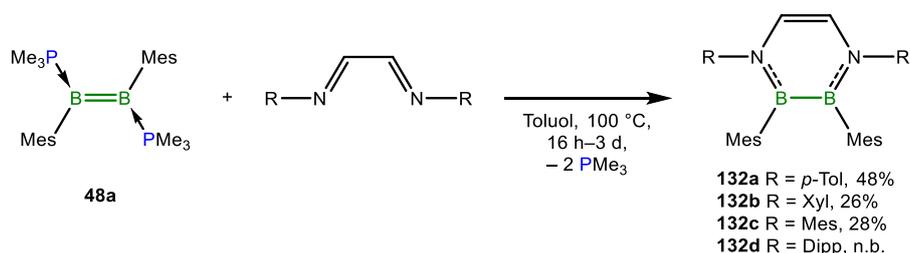


Schema 56: Mögliche Elementarschritte der Bildung von **131**: Einer konzertierten [2+2]-Cycloaddition (**Int11a**) folgen C–H-Aktivierung und B–B-Bindungsbruch (oben I) oder der Zwischenstufe **Int3** folgt eine Cycloreaktion (**Int11b**; unten II).

Unter den gegebenen thermischen Bedingungen ist auch die Generierung des hochreaktiven Intermediats **Int3** vorstellbar (unten II; siehe H₂-Reaktion Kapitel 3.3.5), welches nach der [2+2]-Cycloaddition mit *p*-Tolylacetylen das 1,2-Diboret **Int11b** bildet und dann entweder eine 1,3-Umlagerung zum Diboret **126c** eingeht oder analog zu **Int11a** in einem konvergenten Reaktionsweg **131** bildet.

Abseits der *Huisgen*-Reaktion und der [2+2]-Cycloaddition liegt es nahe, die Diborene ebenfalls im Rahmen anderer pericyclischen Reaktionen zu untersuchen. Eine weitere synthetisch sehr wertvolle Reaktion ist die [4+2]-Cycloreaktion, die auch als *Diels-Alder*-Reaktionen bekannt ist. Dieser Reaktionstyp stellt ein mächtiges Synthesewerkzeug in der organischen Chemie dar, der den Zugang zu einer schier endlosen Zahl an Produkten ermöglicht. Hierbei reagiert ein elektronenreiches Dien aus dem HOMO mit dem LUMO eines elektronenarmen Dienophils. Wechselwirken die Reaktionspartner in umgekehrter Weise miteinander, wird dies als „inverse“ *Diels-Alder*-Reaktion bezeichnet.^[167-168] In der Literatur ist auch eine Vielzahl an [4+2]-Cycloreaktionen mit Diazadienen bekannt, die interessante Heterocyklen generieren.^[384-389] In diesem Zusammenhang gelang es der Gruppe um *Braunschweig* erste [4+2]-Cycloadditionen zwischen den Chelatdiborenen **59a/b** und organischen Substraten zu realisieren (siehe Schema 24, Kapitel 1.5).^[144]

Wird das Diboren **48a** mit verschiedenen, symmetrisch substituierten Diaryldiazabutadienen (DABD) für 16 h (**132a–c**) bzw. 3 Tage (**132d**) bei 100 °C in Toluol umgesetzt, können die 1,2,3,4-Tetraaryl-1,4-diaza-2,3-diborinine **132a–d** in Ausbeuten von 26–48% isoliert und charakterisiert werden (Schema 57).



Schema 57: [4+2]-Cycloaddition zwischen Diboren **48a** und verschiedenen Diazabutadienen zu den Diazadiborininen **132a–d**.

Die längere Reaktionsdauer bei der Darstellung zu **132d** verdeutlicht die Abhängigkeit der Reaktion vom sterischen Einfluss der *ortho*-Substituenten des Dipp-substituierten DABDs. Zusätzlich sind die teils geringen Ausbeuten von **132a–d** auf die hohe Löslichkeit in allen gängigen Lösungsmitteln und dem schlechten Kristallisationsverhalten der Produkte zurückzuführen. Weiterhin zeigten NMR-spektroskopische Untersuchungen, dass die Darstellung von **132a–c**

auch unter photochemischen Bedingungen innerhalb von 2–6 Tagen möglich ist. Ausgenommen von **132a** zeigen die Verbindungen **132b/c** eine hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit, was vermutlich auf die sterische Abschirmung der Boratome durch die *ortho*-ständigen Methylgruppen zurückzuführen ist. Wie bei der Umsetzung von **48a** mit Ph_2Se_2 (siehe 3.3.2), Pyridin oder bipy (siehe 3.3.3) ist im Reaktionsverlauf die vollständige Freisetzung beider Phosphane zu beobachten.

Für die Tetraaryl-1,4-diaza-2,3-diborinine **132a–d** werden jeweils breite ^{11}B -NMR-Signale in einem Bereich bei $\delta = 48.5\text{--}49.2$ ppm detektiert, wie sie für derartige Verbindungen und Diaryldiaminodiborane(4) in der Literatur beschrieben werden.^[31,34,264-265] In den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren werden die erwarteten Signalsätze der organischen Peripherie detektiert. Die Protonen im Rückgrat des $\text{B}_2\text{N}_2\text{C}_2$ -Heterocyclus werden je nach Stickstoff-gebundenen Arylsubstituenten als Singulett bei $\delta = 6.58$ (**132a**),^[264] 5.78 (**132b**) und 5.87 ppm (**132c**) beobachtet, was deren Einfluss auf die elektronische Struktur der Diboran(4)-Einheit zeigt.

Das Abdampfen des Lösungsmittels gesättigter Benzollösungen von **132a/b** bei Raumtemperatur bzw. einer gesättigten Et_2O -Lösung von **132c** bei -30 °C lieferte Kristalle geeignet für die Einkristallröntgenstrukturanalyse (Abbildung 56). Die Molekülstrukturen bestätigen die Darstellung symmetrischer 1,2,3,4-Tetraaryl-1,4-diaza-2,3-diborinine.

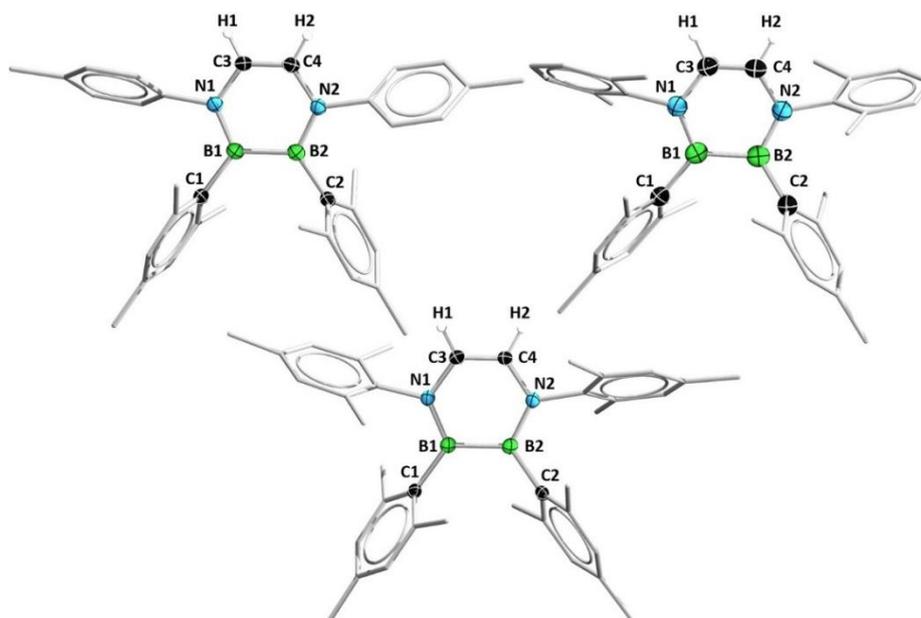


Abbildung 56: Molekülstrukturen von **132a** (oben links), **132b** (oben rechts) und **132c** (unten) im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **132a**: B1–B2 1.696(2), B1–N1 1.426(2), B2–N2 1.429(2), N1–C3 1.401(2), N2–C4 1.402(2), C3–C4 1.338(2), B1–C1 1.585(2), B2–C2 1.584(2); C1–B1–N1 119.8(1), C1–B1–B2 125.4(1), N1–B1–B2 114.7(1), B1–N1–C3 121.4(1), B1–N1–C_{aryl} 123.7(1), C_{aryl}–N1–C3 114.9(1). **132b**: B1–B2 1.707(3), B1–N1 1.437(2), B2–N2 1.432(2), C3–C4 1.323(3), B1–C1 1.596(3), B2–C2 1.59(1); C1–B1–N1 119.6(1), C1–B1–B2 125.5(1), N1–B1–B2 114.8(1), B1–N1–C3 120.8(1), B1–N1–C_{aryl} 127.0(1), C_{aryl}–N1–C3 112.2(1). **132c**: B1–B2 1.709(2), B1–N1 1.432(2), B2–N2 1.430(2), N1–C3 1.399(2), N2–C4 1.402(2), C3–C4 1.335(2), B1–C1 1.593(2), B2–C2 1.591(2); C1–B1–N1 120.9(1), C1–B1–B2 124.9(1), N1–B1–B2 114.2(1), B1–N1–C3 121.2(1), B1–N1–C_{aryl} 127.0(1), C_{aryl}–N1–C3 111.7(1).

Im Rahmen der Messgenauigkeit weisen die Diazadiborinine **132a–c** gleich lange B–B-Einfachbindungen (1.696(2)–1.709(2) Å) auf und liegen in guter Übereinstimmung mit dem einzigen im Festkörper beschriebenen Tetraaryldiazadiborinin $B_2Dur_2C_2H_2N_2(p-Tol)_2$ (1.700(3) Å).^[264] Vergleichbar zum bipy-Produkt **106** (siehe Kapitel 3.3.3) und $B_2Dur_2C_2H_2N_2(p-Tol)_2$ weisen die B–N-Bindungslängen Doppelbindungscharakter auf (1.430(2)–1.429(2) Å)^[267] und die C3–C4-Bindung entspricht einer lokalisierten C=C-Doppelbindung (1.323(3)–1.338(2) Å; vgl. Cyclohexen, C=C: 1.334(4) Å).^[264,390] Alle Bor- und Stickstoffatome liegen in einer trigonal planaren Geometrie vor (Winkelsummen $\sum_{B/N} = 360^\circ$) und deuten sp^2 -Hybridisierung an.

Wegen der elektronenreichen B=B-Doppelbindung wurden bereits die [4+2]-Cycloadditionen zwischen den Chelatdiborenen **59a/b** und den eingesetzten Butadienen als *inverse Diels-Alder-Reaktionen* beschrieben.^[144] Eine ähnliche Vermutung wird auch für die Reaktion zwischen **48a** und den DABDs angenommen. Die theoretische Einordnung einer solchen Reaktion bietet sich mit der Grenzorbitalmethode nach *Fukui*^[391] und dem Abzählchema nach *Woodward* und *Hoffmann* an.^[392] In Abbildung 57 sind schematisch die Grenzorbitale eines DABDs und des Diborens **48a** dargestellt. Demnach kann das LUMO des DABDs mit dem HOMO des Diborens und umgekehrt das HOMO des DABDs mit dem LUMO von **48a** wechselwirken (linke Hälfte).

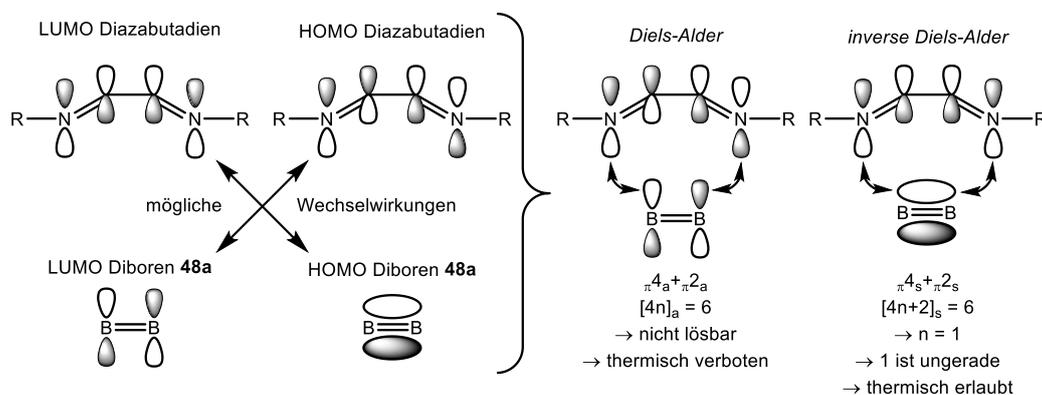


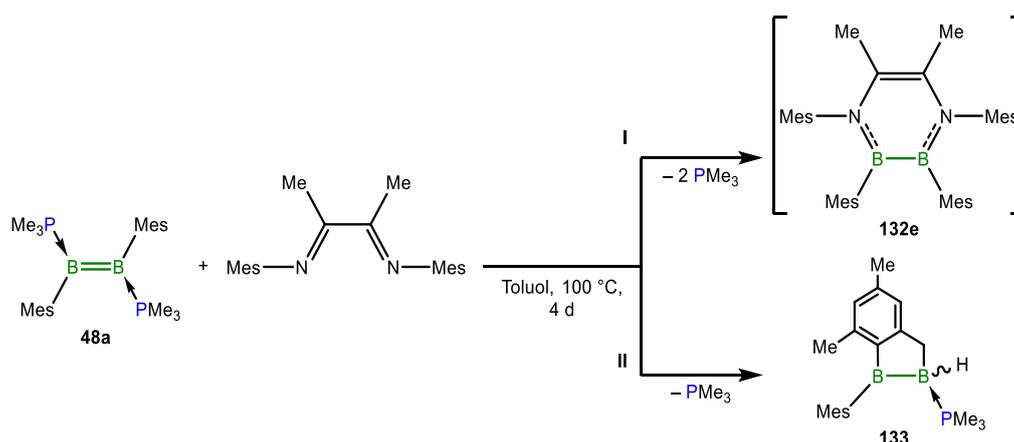
Abbildung 57: Schematisch Darstellung der Grenzorbitale der Diazabutadiene und des Diborens **48a**, deren möglichen Kombinationen zu *Diels-Alder*-Reaktionen und die theoretische Beurteilung nach den *Woodward-Hoffmann*-Regeln.

Daraus resultieren die Kombinationen des HOMOs des Diens mit dem LUMO des Dienophils, was einer klassischen *Diels-Alder*-Reaktion entspricht. Die Wechselwirkung des LUMOs des Diens mit dem HOMO des Dienophils sind hingegen Merkmale einer *inversen Diels-Alder*-Reaktion (Abbildung 58, rechte Hälfte). Der Elektronenreichtum des Diborens lässt die Reaktion aus dem HOMO vermuten (rechts). Beide Moleküle können in ein 4π - (DABD) und ein 2π -Sys-

tem (Diboren) untergliedert werden, die in *antara*-(a) oder *suprafacialer* (s) Weise miteinander interagieren können.^[392] Eine Reaktion ist nach den *Woodward-Hoffmann*-Regeln dann thermisch symmetrieeerlaubt, wenn die Gesamtzahl aller möglichen $[4n+2]_s$ und $[4n]_a$ -Komponenten ungerade ist. Diese Gleichung ist nur für die *suprafaciale* Kombination einer *inversen Diels-Alder*-Reaktion mit $n = 1$ lösbar (Abbildung 57, rechts).^[392-393]

Unter den gegebenen thermischen Reaktionsbedingungen ist die *antarafaciale* (klassische *Diels-Alder*-Reaktion) verboten und demnach die *inverse Diels-Alder*-Reaktion erlaubt. Dieses Ergebnis kann auch damit bestätigt werden, dass eine photochemische Umsetzung zwar nach der theoretischen Betrachtung als „*verboten*“ gilt, aber kein exaktes Abbild der Realität wiedergibt. Im Experiment konnte bei photochemischer Bestrahlung die Umsetzung von **48a** mit den DABDs nach einer deutlich längeren Reaktionszeit (2–6 Tage) die Bildung der Diazadiborine **132a–c** nachgewiesen werden. Die verlängerte Reaktionszeit ist hierbei ein Indiz für die favorisierten thermischen gegenüber den photochemischen Bedingungen.

Die Umsetzung von **48a** mit dem zweifach methylierten Mes-Diazabutadien für 4 Tage bei 100 °C in Toluol (Schema 58) führte nur in Spuren zum gewünschten Tetraaryldiazadiborinin **132e** (oben I). Das Hauptprodukt der erhaltenen Reaktionslösung zeigt ein Singulett bei $\delta = 103.9$ und ein Multipllett bei -25.1 ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum. Zudem werden freigesetztes PMe_3 , und ein breites Dublett bei $\delta = -6.3$ ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet.



Schema 58: Umsetzung von Diboren **48a** mit dem zweifach methylierten Mes-Diazabutadien führte nicht zu **132e** (oben I), sondern zum C–H-aktivierten Umlagerungsprodukt **133** (unten II).

Ähnliche Signale wurden schon bei der Reaktion von **48a** mit Triethylsilan (siehe Kapitel 3.3.4) und beim Erhitzen einer reinen Diborenlösung von **48a** unter Stickstoffatmosphäre beobachtet (4 Wochen, 80 °C in Benzol). Die chemischen Verschiebungen der ^{11}B -NMR-Signale sprechen für die Bildung einer asymmetrischen Verbindung **133** mit einem sp^2 - und einem sp^3 -

hybridisierten Boratom (Schema **58**, unten **II**). Die Bildung eines Multipletts bei $\delta = -25.1$ ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum macht die Koordination eines Wasserstoffatoms an ein Borzentrum wahrscheinlich. DFT-Rechnungen der ^{11}B -NMR-Verschiebungen auf Grundlage einer optimierten Struktur von **133** liegen in guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Messwerten ($\delta_{ber} = 92.3$ (B_{sp^2}), -28.8 (B_{sp^3}) ppm; Methode: B3LYP/Def2-SVP).^[394] Die Isolation des Produkts **133** gelang jedoch nicht. Allerdings konnten beide Produkte mit Hilfe eines hochaufgelösten Massenspektrums der Reaktionslösung nachgewiesen werden (m/z $[M]^+$ 580.4149 (**132e**); m/z $[M]^+$ 336.2338 (**133**)).

Das langsame Abdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten *n*-Hexanlösung von **133** bei -30 °C lieferte Kristalle geeignet für die Einkristallröntgenstrukturanalyse (Abbildung **59**). Die Molekülstruktur im Festkörper zeigt das cyclische sp^2 - sp^3 -Diboran(5) **133**, in dem beide Mesitylsubstituenten mit dem gleichen Boratom verknüpft sind und ein Aromat die B_2 -Einheit über die *ortho*-Position verbrückt.

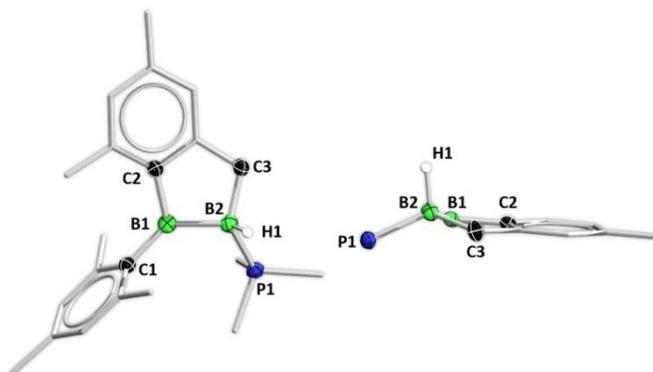
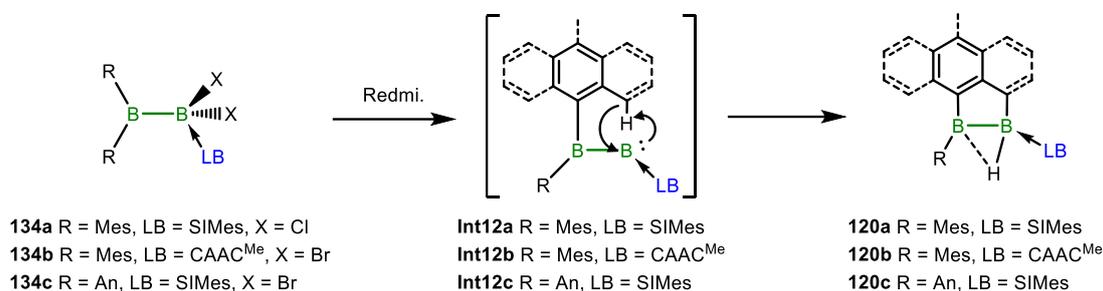


Abbildung **59**: Molekülstruktur von **133** (links) und seitliche Darstellung des fünfgliedrigen Heterocyclus von **133** (rechts) im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist ein Teil der Substituenten in der seitlichen Darstellung (rechts) nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.709(2), B1–C1 1.576(2), B1–C2 1.571(2), B2–P1 1.902(2), B2–C3 1.640(2); C1–B1–B2 133.2(1), C1–B1–C2 123.5(1), C2–B1–B2 103.2(1).

Das sp^2 - sp^3 -Diboran(5) **133** zeigt einen B–B-Bindungsabstand von 1.709(2) Å, was im Einklang mit einer B–B-Einfachbindung liegt.^[77,79-80,139] Vergleichbare Atomabstände wurden für literaturbekannte Diborane(5) beschrieben.^[139,154,395-397] Während die B–C-Bindungen keinerlei Auffälligkeiten zeigen, ist die B2–P1-Bindungslänge mit 1.902(2) Å außergewöhnlich kurz und befindet sich im Bereich von Phosphan-stabilisierten Diborenen (siehe Kapitel 3.2).^[140-141,145] B1 liegt mit einer Winkelsumme von $\sum_{B1} = 359.9^\circ$ in einer trigonal planaren Geometrie vor, was die sp^2 -Hybridisierung verdeutlicht. Die seitliche Betrachtung des Moleküls zeigt gut, dass das vierfach koordinierte Boratom B2 die leicht hochgeklappte Spitze des fünfgliedrigen Heterocyclus bildet (Abbildung **59**, rechts).

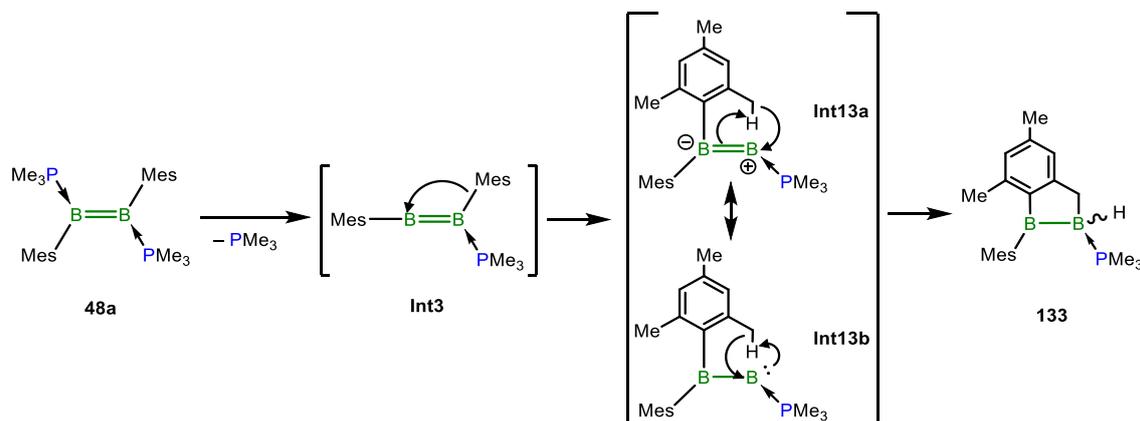
Ein zu **133** verwandtes Strukturmotiv stellen die Carben-stabilisierten Diborane(5) **120a–c** dar (Schema 59). Diese werden unter reduktiven Bedingungen vermutlich über ein intermediäres Borylen (**Int12a–c**) gebildet.^[232,398-399]



Schema 59: Reduktive Generierung der Borylenintermediate **Int12a–c** und Bildung der CH-aktivierten Produkte **120a–c**.

Die ¹¹B-NMR-Signale von **133** ($\delta = 103.9, -25.1$ ppm) weichen wahrscheinlich aufgrund der verbrückten Wasserstoffatome in **120a–c** von deren chemischen Verschiebungen ab ($\delta = 57.7–50.2$ (B_{sp^2}) und $9.9–0.15$ ppm (B_{sp^3})). Außerdem weisen die Molekülstrukturen von **120a–c** einen planaren, fünfgliedrigen Heterocyclus auf,^[232,398-399] was in **133** nicht der Fall ist. Dies könnte die NMR-Resonanz beeinflussen, sofern **133** in Lösung und im Festkörper in der gleichen Geometrie vorliegt.

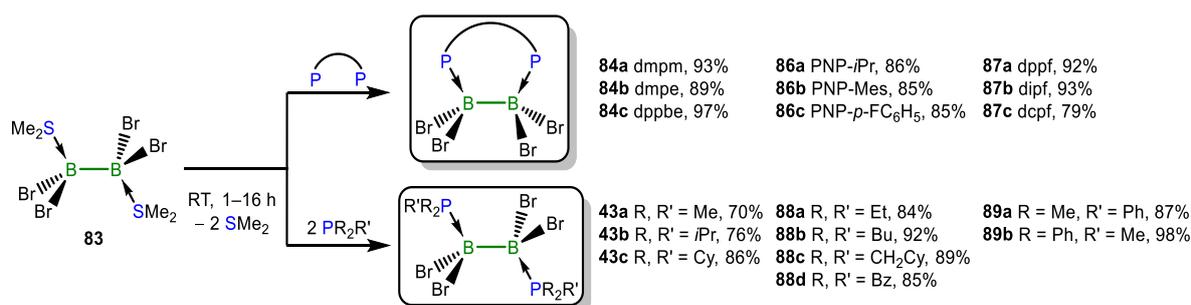
Analog zu den Borylenintermediaten **Int12a–c** wären ähnliche Elementarschritte für die Bildung von **133** möglich (Schema 60). Bei erhöhten Temperaturen könnte ein Phosphan freigesetzt werden, sodass das reaktive Intermediat **Int3** generiert wird (siehe Kapitel 3.3.5). Dieses initiiert eine 1,2-Migration eines Mesitylrests, wie es bereits für Basen-induzierte Diboran(4)-Umlagerungen beschrieben wurde.^[139,398] Dadurch würde ein Monophosphan-stabilisiertes Zwitterion **Int13a** gebildet werden. Das Borylen **Int13b** stellt in diesem Zusammenhang eine mögliche mesomere Grenzstruktur zu **Int13a** dar (vgl. **55c**^[145]; Kapitel 1.4.3), wobei beide Intermediate **Int13a/b** in der Lage wären eine intramolekulare C–H-Aktivierung der *ortho*-Methylgruppe einzugehen, um so das Produkt **133** zu bilden (siehe Schema 59).



Schema 60: Möglicher Reaktionsmechanismus für die Bildung von **133**.

4 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Reaktivität von Phosphan-stabilisierten Diborenen. Der erste Teil beschreibt die Darstellung von Tetrabromdiboran(4)-Addukten mit zweizähligen (**84a–87c**) und einzähligen Phosphanen (**43a–c**; **88a–89b**) (Schema **61**). Diese wurden ausgehend von $B_2Br_4(SMe_2)_2$ (**83**) in einer Substitutionsreaktion in sehr guten Ausbeuten erhalten. Die Phosphanaddukte zeigen ^{11}B -NMR-Signale zwischen $\delta = -3.4$ bis -9.6 ppm und die Bildung charakteristischer AA'BB'XX'MM'-Spinsysteme im 1H - und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum, welche stellvertretend am Beispiel von $B_2Br_4(PEt_3)_2$ (**88a**: A/A' = CH_3 oder CH_2 , X/X' = P1/P2, M/M' = B1/B2) diskutiert wurden. Das komplexe Aufspaltungsmuster resultiert aus den Kopplungen der einzelnen Gruppen zu beiden Phosphoratomen und die Quadrupolwechselwirkungen der Boratome führt zur Bildung breiter, virtueller Signale.



Schema **61**: Darstellung Phosphan-stabilsierter Tetrabromdiboran(4)-Addukte mit verbrückenden und einzähligen Phosphanen.

In fast allen Fällen gelang es mithilfe der Molekülstrukturen im Festkörper die Verbindungen näher zu untersuchen. Dabei konnten erstmalig Phosphan-verbrückte Diboran(6)-Verbindungen **86a–87a** strukturell charakterisiert werden (Abbildung **60**, oben). Eine Besonderheit stellt in diesem Zusammenhang der P-B-B-P-Torsionswinkel α dar, der die Abwinklung zwischen den Phosphanliganden angibt. Bei den verbrückten Addukten liegt α in der Größenordnung von 22.6° (PNP-*p*-FC₆H₄) bis 55.4° (dppf) und nimmt bei den Bisphosphanaddukten in der Reihenfolge 180° (PMe₃/PMe₂Ph/PPh₂Me/PBu₃) > 170.3° (PEt₃) > 169.5° (PBz₃) > 155.4° (P(CH₂Cy)₃) ab. Entgegen der Erwartung erniedrigt sich mit steigender Sterik der Winkel α , was vermutlich auf attraktive Dispersionswechselwirkungen zwischen den organischen Resten (besonders in P(CH₂Cy)₃) zurückzuführen ist (Abbildung **60**, unten).

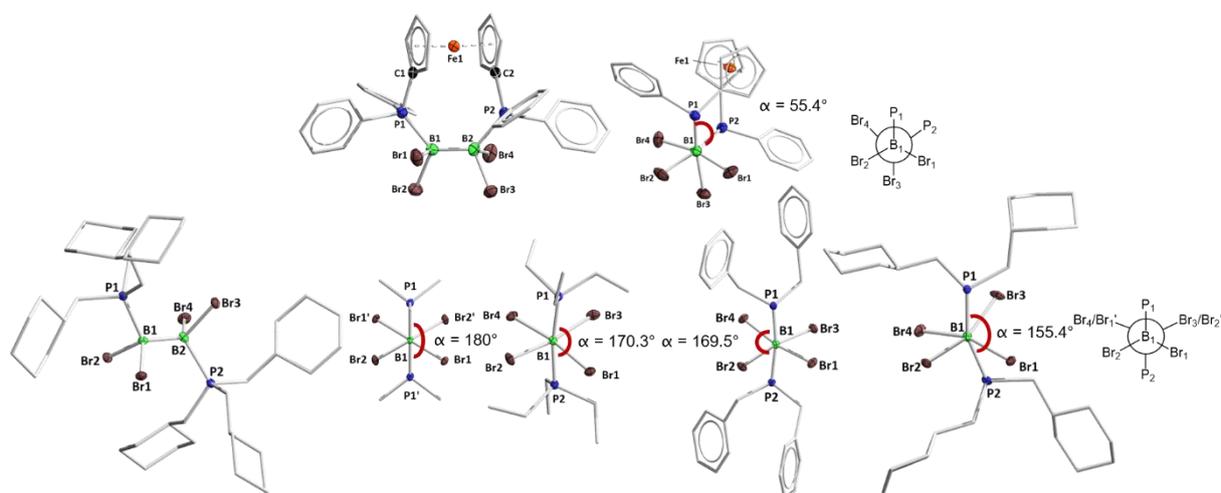
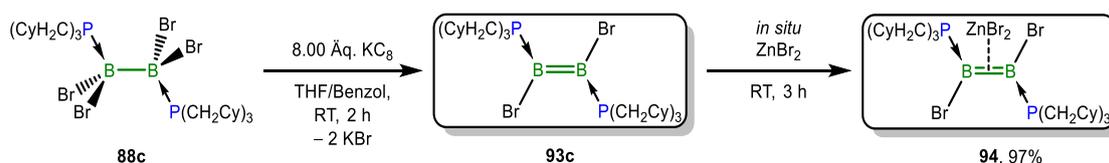


Abbildung 60: Molekülstrukturen im Festkörper von **87a** (oben links) und **88c** (unten links) sowie Blick entlang der B–B-Achse von **87a** (oben Mitte), **43a** (unten, zweite von links), **88a** (unten, dritte von links), **88d** (unten, dritte von rechts) **88c** (unten, zweite von rechts), sowie die Newman-Projektionen (oben und unten rechts).

Die Addukte **84a/b**, **85a/c**, **87a**, **88a/c/d** und **89a** wurden experimentell auf ihr Redoxverhalten hin untersucht. Obwohl bei einigen Reduktionsversuchen Diboren-typische ^{11}B -NMR-Signale beobachtet wurden, sind die meisten Produkte so instabil, dass keine weiteren Beweise für die erfolgreiche Darstellung der jeweiligen Diborene erbracht werden konnten. Deshalb gelang es nur, **88c** mit 8.0 Äquivalenten KC_8 in einem THF/Benzol-Gemisch zielgerichtet zum Diboren **93c** zu reduzieren (^{11}B -NMR: $\delta = 18.6$ ppm; Schema **62**). Die analysenreine Isolierung von **93c** gelang jedoch nicht, sodass es *in situ* mit ZnBr_2 zum Diboren-Übergangsmetall- η^2 -side-on Komplex **94** umgesetzt wurde (^{11}B -NMR: $\delta = 22.6$ ppm).

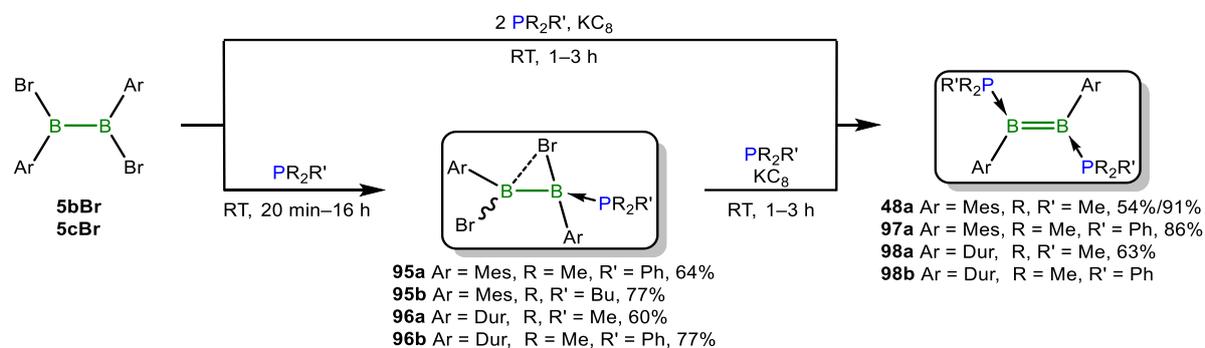


Schema 62: Darstellung des Phosphan-stabilisierten Dibromdiborens **93c** und dessen *in situ* Umsetzung zum Diboren-Übergangsmetall- η^2 -side-on Komplex **94**.

Quantenchemische Untersuchungen der Grenzorbitale zeigten, dass sehr wahrscheinlich die energetische Lage der MOs mit Anteilen auf den σ^* -Orbitalen der B–Br-Bindungen ausschlaggebend für eine erfolgreiche Reduktion von Bisphosphanaddukten zum Diboren ist. Allerdings stellt auch der räumliche Anspruch der Phosphane einen entscheidenden Stabilitätsfaktor für das entstehende Phosphan-stabilisierte Diboren dar.

Weiterhin wurde das Portfolio an Phosphan-stabilisierten 1,2-Diaryldiborenen mit den Verbindungen **97a–98b** erweitert und die Synthese derartiger Diborene in einer Eintopfsynthese

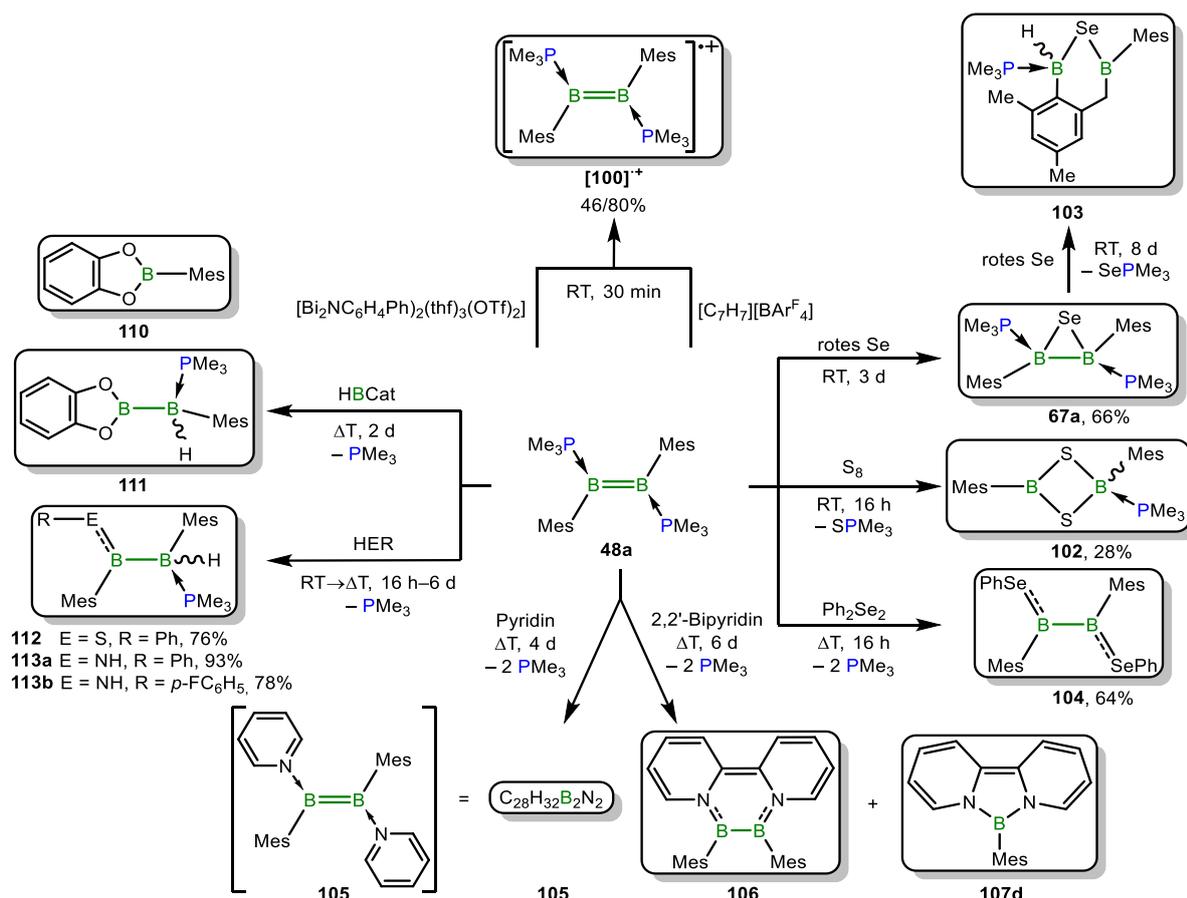
optimiert (Ausbeuten von bis zu 91%; Schema **63**). Außerdem gelang die erstmalige Darstellung Phosphan-stabilsierter Diborene mit Durylsubstituenten (**98a/b**), die sich aber, mitsamt ihren Brom-verbrückten Monoadduktvorstufen **96a/b**, als unerwartet labil erwiesen.



Schema **63**: Darstellungsmethoden von Phosphan-stabilisierten Diaryldiborenen.

Die Diborene zeigen für diese Verbindungsklasse typische NMR-spektroskopische und röntgenkristallographische Messdaten. Zusätzlich wurden **97a/b** mittels UV/Vis-Spektroskopie ($\lambda_{\text{max}} = 468$ (**97a**) und 360 nm (**97b**)) und quantenchemischen Methoden näher analysiert und mit dem literaturbekannten Diboren **48a** verglichen. Demnach liegen die berechneten HOMO-Energien auf einem ähnlichen Niveau (**48a–97b**), während das LUMO von **97a** im Vergleich zu **48a** energetisch deutlich herabgesetzt ist, woraus ein geringerer HOMO–LUMO-Abstand resultiert.

Das Hauptaugenmerk der durchgeführten Forschungsarbeiten lag auf der Untersuchung der Reaktivität des Diborens **48a**. Dessen B=B-Bindungsordnung konnte in zwei Reaktionen mit unterschiedlichen Oxidationsmitteln unter Bildung des Radikalkations **[100]⁺** herabgesetzt werden (Schema **64**, oben). Das Produkt besitzt eine große Ähnlichkeit zum literaturbekannten $[\text{B}_2\text{Mes}_2(\text{PEt}_3)_2]^+$ (**[101]⁺**). Eine Oxidation der B=B-Bindung gelang auch mit der Umsetzung von **48a** mit Chalkogenen und chalkogenhaltigen Reagenzien (Schema **64**, rechts). Beispielsweise führte die Reaktion von **48a** mit rotem Selen zum Diboraseleniran **67a**, welches analog zur Literatur mit weiterem Selen bei Raumtemperatur zum C–H-Aktivierungsprodukt **103** weiterumgesetzt werden konnte. Mit Schwefel wurde das asymmetrische 1,3-Dithia-2,4-diboret **102** in moderater Ausbeute isoliert. Des Weiteren gelang mit der Darstellung des 1,2-Dimesityl-1,2-di(phenylseleno)diborans(4) (**104**) die Synthese eines seltenen Beispiels für ein strukturell aufgeklärtes, selenhaltiges Diboran(4). Dabei konnte außerdem erstmals die vollständige Freisetzung beider Lewis-Basen aus einem Diboren unter gleichzeitiger Reduktion der Bindungsordnung beobachtet werden.



Schema 64: Verschiedene Reaktivitäten von **48a** mit Oxidationsmitteln (oben), Chalkogenen und chalkogenhaltigen Reagenzien (rechts), N-Heteroaromaten (unten) und Element-Wasserstoffverbindungen (links).

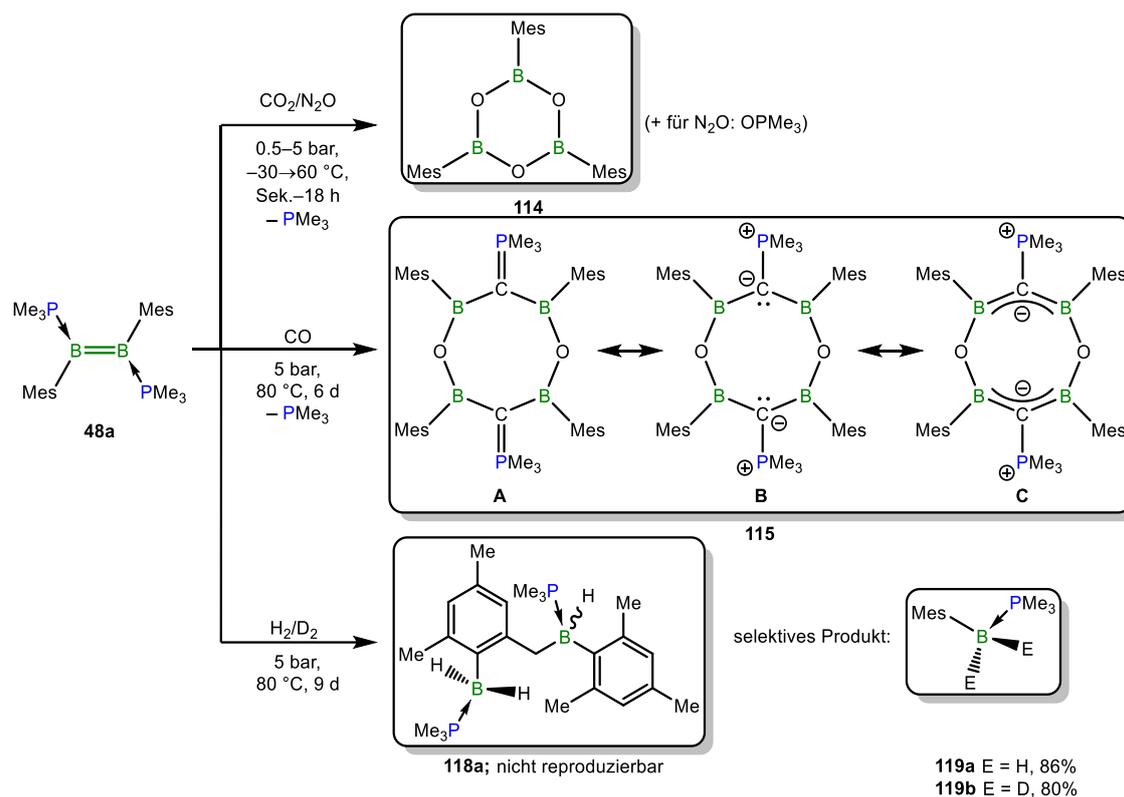
Weiterhin wurde **48a** mit stickstoffhaltigen Heteroaromaten umgesetzt (Schema 64, unten links). Zwar konnte bei der Reaktion von **48a** mit Pyridin die Konnektivität der erhaltenen Substanz nicht im Festkörper ermittelt werden, allerdings deuten die spektroskopischen und quantenchemischen Daten auf eine elementare Produktzusammensetzung von C₂₈H₃₂B₂N₂ (**105**) hin, die ein Pyridin-stabilisiertes Diboren **105** vermuten lassen.

In weiteren Versuchen wurde die Reaktivität von **48a** gegenüber 2,2'-Bipyridin untersucht. Unter doppelter Phosphanfreisetzung wurden das Monoboran **107d** und das 1,4-Diaza-2,3-diborin **106** erhalten, welche jedoch nicht analysenrein isoliert werden konnten (Schema 64, unten rechts). Die Strukturbestimmung von **106** im Festkörper und quantenchemische Untersuchungen legen eine zu Kohlenstoffanaloga vergleichbare Bindungssituation nahe. Außerdem bescheinigt eine NICS-Analyse dem zentralen B₂N₂C₂-Ring des Diborans(4) **106** ein außerordentliches Maß an Aromatizität, die deutlich höher als bei literaturbekannten 1,4-Diaza-2,3-diborinen ausfällt.

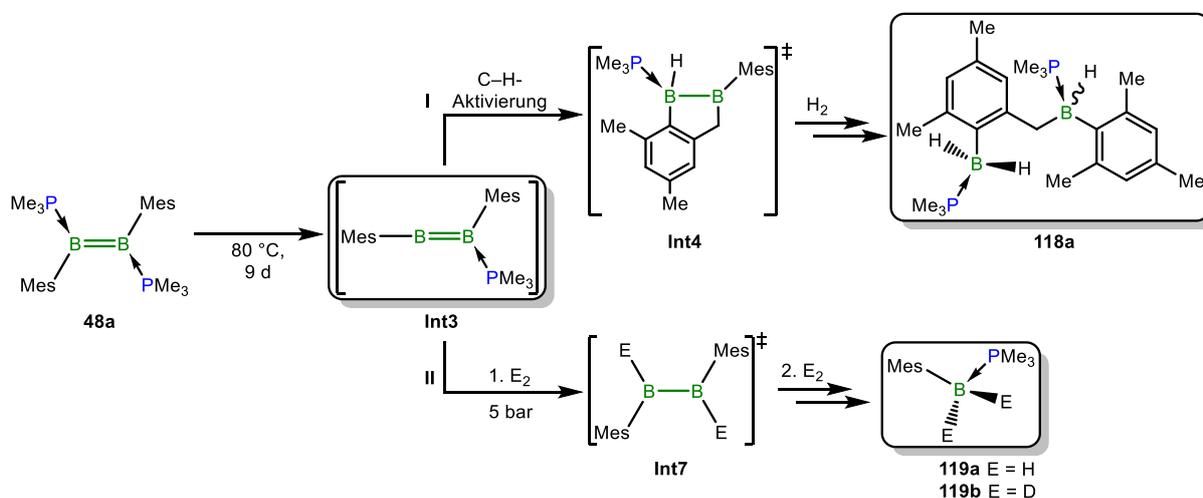
Ferner war **48a** in der Lage, Element-Wasserstoffbindungen zu aktivieren (E = B, Si, N, S; Schema **64**, links). Während für die Umsetzungen mit diversen Silanen nur über die Reaktionszusammensetzung spekuliert werden konnte, gelang die Strukturaufklärung zweier Produkte der Reaktion mit HBCat (**110** und **111**) mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse. In diesem Zusammenhang gelang die Darstellung der sp^2 - sp^3 -Diborane(5) **112–113b** in Umsetzungen von **48a** mit einem Thiol bzw. mit Anilinderivaten in guten Ausbeuten. Die NMR-spektroskopischen und kristallographischen Daten der Produkte sind miteinander vergleichbar und liegen im erwarteten Bereich derartiger Verbindungen. Zusätzlich konnte in den stickstoffhaltigen Produkten **113a/b** die *trans*-Konfiguration der B=N-Doppelbindung mittels ^1H – ^1H -NOESY-NMR-Experimenten bestätigt werden.

Das Diboren **48a** zeigt auch ein reichhaltiges Reaktivitätsverhalten gegenüber kleinen Molekülen. Nach dem Austausch der Schutzgasatmosphäre gegen N_2O oder CO_2 konnte die oxidative Zersetzung von **48a** zum literaturbekannten Boroxinderivat **114** festgestellt werden (Schema **65**, oben).

Gänzlich anders verlief die Reaktion von **48a** mit CO , wobei ein interessanter, achtgliedriger Heterocyclus **115** gebildet wurde, der formal aus zwei gespaltenen CO -Molekülen und zwei Diborenen besteht (Schema **65**, Mitte). Die genaue Beschreibung der Bindungssituation innerhalb der BC(P)B-Einheit kann, anhand der Festkörperstruktur von **115** und DFT-Berechnungen, mit literaturbekannten α -borylierten Phosphoryliden verglichen werden. Mit hoher Wahrscheinlichkeit liegt eine Mischform der mesomeren Grenzstrukturen **115-A**, **115-B** und **115-C** vor, da für alle drei Strukturvorschläge experimentelle Hinweise gefunden werden können.

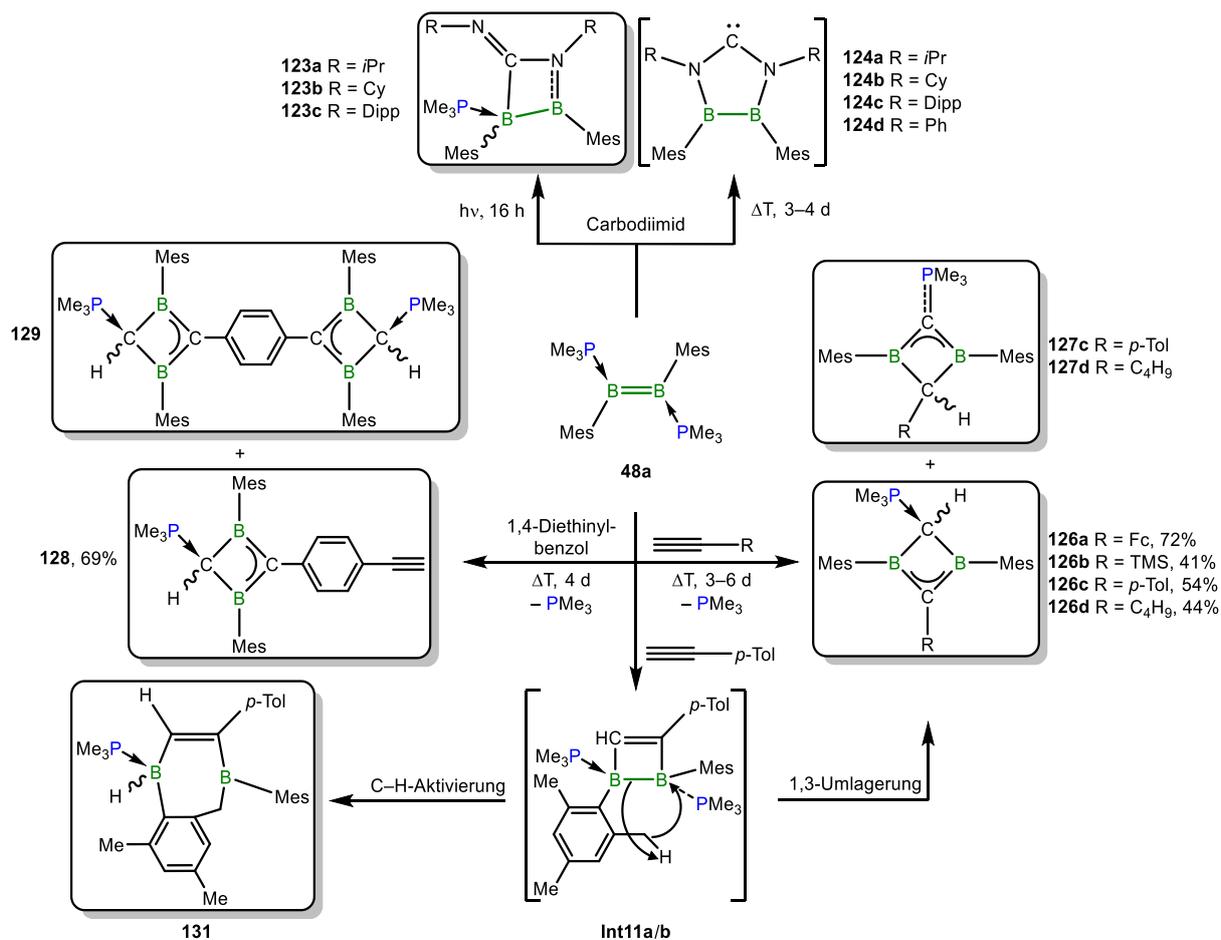
Schema 65: Umsetzung von **48a** mit kleinen Molekülen.

Das Diborene **48a** reagierte mit H_2 ohne Katalysator, unter thermischer Belastung, erhöhtem Druck und langer Reaktionszeit zu unterschiedlichen Produkten. Erste Umsetzungen führten hierbei zum Produkt **118a** (Schema 65, unten), das in folgenden Hydrierungen aber nicht mehr reproduziert werden konnte. Stattdessen wurde die selektive Bildung der Monoborane **119a/b** beobachtet. Für beide Reaktivitäten wurde je ein Reaktionsmechanismus quantenchemisch untersucht, welche in Schema 66 stark vereinfacht dargestellt sind. Das Schlüsselintermediat ist dabei jeweils das hochreaktive Intermediat **Int3**, welches vermutlich für eine Vielzahl an Reaktivitäten von **48a** verantwortlich ist.

Schema 66: Stark vereinfachte, postulierte Reaktionsmechanismen zur Bildung der Produkte **118a** und **119a**.

Das letzte Kapitel widmete sich unterschiedlichen Cycloadditionen von **48a** mit verschiedenen ungesättigten Substraten. Die Reaktivität gegenüber Aziden konnte hierbei nicht vollständig aufgeklärt werden. Allerdings gelang es ein PMe_3 -stabilisiertes Phosphazen **122** als Nebenprodukt nachzuweisen und gezielt in einer *Staudinger*-Reaktion darzustellen.

Mit Carbodiimiden reagierte das Diboren **48a** unter photolytischen Bedingungen zu den 1,2,3-Azadiboretidinen **123a–c** (Schema **67**, oben), wobei die Reaktionsgeschwindigkeit stark vom sterischen Anspruch des Carbodiimids abhängig war. Das Azadiboretidin **123a** konnte im Festkörper näher untersucht werden und stellt ein seltenes Beispiel für einen solchen Heterocyclus dar. Die thermische Umsetzung von **48a** mit den Carbodiimiden lieferte hingegen ein noch nicht vollständig aufgeklärtes Produkt. Anhand der spektroskopischen Daten (^{11}B -NMR: $\delta = 51.4\text{--}49.3$ ppm) wird die Darstellung eines NHCs mit Diboran(4)-Rückgrat der Art $\text{B}_2\text{Mes}_2(\text{N}i\text{Pr})_2\text{C}$: (**124a**; oben rechts) vermutet. Quantenchemische Untersuchungen sagen für **124a** ähnliche Bindungsparameter wie für ein literaturbekanntes π -acides NHC voraus.



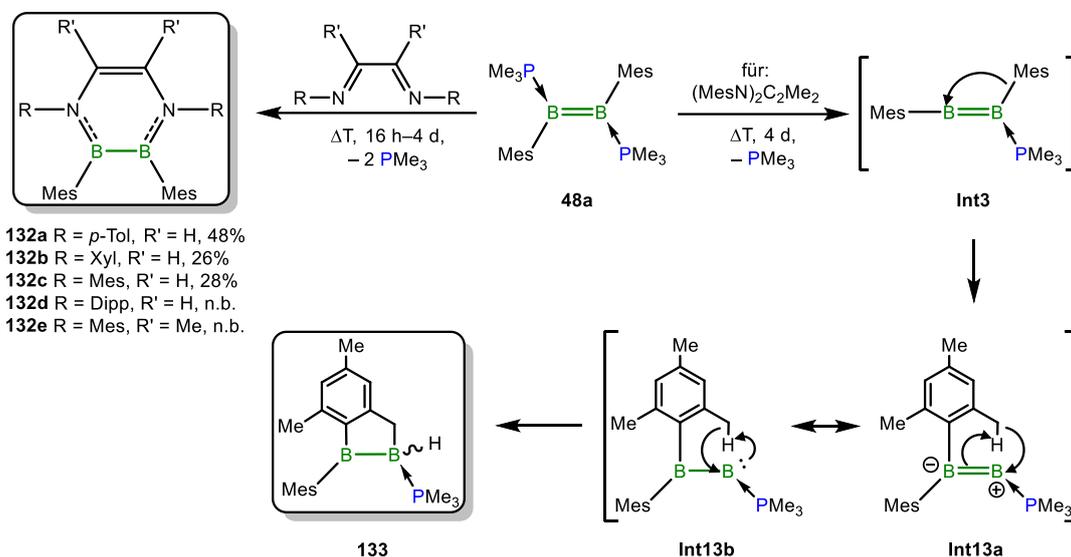
Schema **67**: Cycloreaktionen von **48a** mit Carbodiimiden und terminalen Alkinen.

Die Reaktion von **48a** mit terminalen Alkinen führte zielgerichtet zu PMe_3 -stabilisierten 1,3-Dihydro-1,3-diboreten **126a–d** (^{11}B -NMR: $\delta = 33.9\text{--}29.8$ ppm; Schema **67**, rechts). In Lösung konnten für **126c/d** zusätzlich die jeweiligen Konstitutionsisomere **127c/d** mit Anteilen von unter 10% NMR-spektroskopisch beobachtet werden (^{11}B -NMR: $\delta = 51.4$ und 54.7 ppm). Im Festkörper wird hingegen nicht das Diboret **126d**, sondern ausschließlich das Konstitutionsisomer **127d** beobachtet. Die Lewis-Formel der Diborete legt nahe, dass ein elektronenarmes, dreifach koordiniertes Kohlenstoffatom in der BCB-Einheit vorliegt, was im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit den entsprechenden Signalen bei $\delta = 172.6\text{--}156.8$ ppm bestätigt wird. Eine elektronische Delokalisation wird mit den ermittelten B–C-Atomabständen (ca. 1.48 Å) innerhalb der $\text{BC}_{\text{sp}2}\text{B}$ -Einheiten von **126a–c** und **127d** unterstützt. Die P– $\text{C}_{\text{sp}2}$ -Bindung in **127d** weist zudem einen kurzen P=C-Bindungsabstand auf ($1.698(2)$ Å), was einen sehr hohen π -Anteil vermuten lässt. Die einmalige Beschreibung des C–H-Aktivierungsprodukts **131** im Festkörper gibt einen Hinweis auf eine anfängliche [2+2]-Cycloaddition zwischen der B=B-Doppelbindung und dem terminalen Alkin, die über eine 1,3-Umlagerung zur Bildung der 1,3-Diborete führt (Schema **67**, unten).

Ferner gelang unter den identischen Reaktionsbedingungen aus **48a** und 1,4-Diethinylbenzol die Darstellung der Mono- und Bis(1,3-dihydro-1,3-diborete) **128** und **129**, wobei **129** nur im Festkörper genauer untersucht werden konnte (Schema **67**, links). Die Umsetzung von **48a** mit 1,3,5-Triethinylbenzol ergab ein Produktgemisch der Form $(\text{B}_2\text{Me}_2(\text{PMe}_3)\text{HCC})_n(\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CCH})_{3-n}$ (**130-n**; $n = 1, 2, 3$), welches Hinweise auf die zweifache bzw. dreifache Diboretbildung lieferte. DFT-Berechnungen sagen für das Bisdiboret **129** eine Kommunikation zwischen beiden Heterocyclen über den zentralen Benzolring voraus, was die Ursache für die beobachtete Fluoreszenz sein könnte.

Das Diboren **48a** reagierte zudem mit Diazabutadienen unter thermischen Bedingungen in *inversen* Diels-Alder-Reaktionen zu 1,2,3,4-Tetraaryl-1,4-diaza-2,3-diborininen **132a–e** (Schema **68**, oben). Dies stellt einen neuen Zugang zu dieser Substanzklasse dar. Dabei zeigte sich eine direkte Korrelation zwischen der Reaktionszeit und dem räumlichen Anspruch der Diazabutadiene (vgl. *p*-Tol 16 h und Dipp 4 d). Die erfolgreiche Aufarbeitung der 1,4-Diaza-2,3-diborinine ist aufgrund ihrer hohen Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln wesentlich vom Kristallisationsverhalten der Produkte abhängig. Die analoge Umsetzung unter photochemi-

schen Bedingungen gab Hinweise darauf, dass diese Reaktion dem Mechanismus einer *inversen* [4+2]-Cycloaddition folgt. Bemerkenswert ist die hohe Stabilität der Diborane(4) **132b/c** gegenüber Luft und Wasser, die vermutlich auf der kinetischen Stabilisierung durch die *ortho*-Methylgruppen der Stickstoff-gebundenen Aromaten beruht.



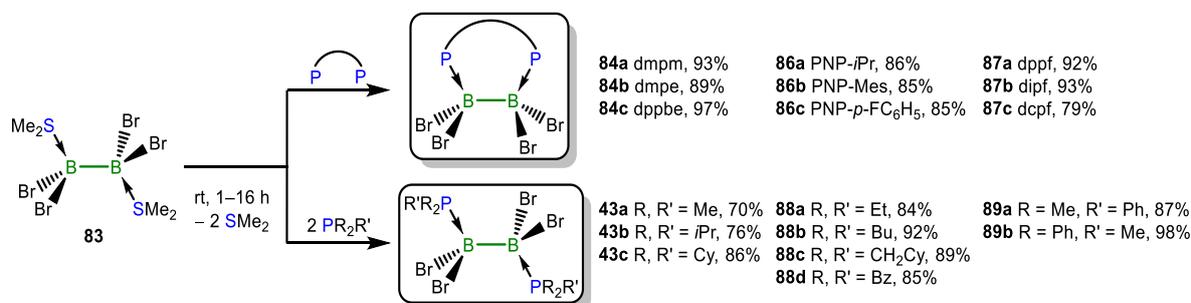
Schema 68: *Diels-Alder*-Reaktion von **48a** mit Diazabutadienen zu den Tetraaryl-1,4-diaza-2,3-diborininen **132a-d** sowie der Elementarschritt zum C-H-Aktivierungs- und Umlagerungsprodukt **133**.

Im Gegensatz dazu wurde bei der Reaktion zwischen **48a** und dem Diazabutadien $(\text{MesN})_2\text{C}_2\text{Me}_2$ das 1,2,3,4-Tetramesityl-5,6-dimethyl-1,4-diaza-2,3-diborinin **132e** nur in Spuren nachgewiesen. Unter den gewählten Bedingungen wurde stattdessen Verbindung **133** gebildet (Schema 68, unten). Die systematische, experimentelle Untersuchung dieser Reaktivität wurde jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Die Schlüsselschritte des Reaktionsmechanismus zur Bildung von **133** führen höchstwahrscheinlich wieder über das Intermediat **Int3**. Nach einer 1,2-Wanderung eines Mesitylsubstituenten wird das Monophosphan-stabilisierte Zwitterion **Int13a** gebildet, welches in seiner Grenzstruktur **Int13b** als Borylen beschrieben werden kann. Eine anschließende intramolekulare C-H-Aktivierung resultiert im Diboran(5) **133**.

Mit dieser Arbeit ist es gelungen, neue Erkenntnisse über die Chemie Phosphan-stabilsierter Diborene zu erhalten. Die labil gebundenen Phosphate eröffnen diesen Diborenen eine einzigartige Reaktivität, die bei den NHC-Vertretern nicht gefunden wird. In der Zukunft könnten neue Konzepte entwickelt werden dieses Reaktionsverhalten weiter zu nutzen. Wünschenswert wäre es die Diboren-Monomere miteinander zu Ketten zu verknüpfen.

5 Summary

The present work deals with the synthesis and reactivity of phosphine-stabilised diborenes. The first section describes the preparation of tetrabromodiborane(4) adducts with bidentate (**84a–87c**) and monodentate phosphines (**43a–c**; **88a–89b**) (Scheme 1). These were obtained from $B_2Br_4(SMe_2)_2$ (**83**) in a substitution reaction in very good yields. The phosphine adducts show ^{11}B NMR signals between $\delta = -3.4$ to -9.6 ppm and the formation of characteristic AA'BB'XX'MM' spin systems in the 1H and $^{13}C\{^1H\}$ NMR spectra, which were discussed using $B_2Br_4(PEt_3)_2$ (**88a**: A/A' = CH_3 or CH_2 , X/X' = P1/P2, M/M' = B1/B2) as an example. The complex signal pattern results from the coupling of the individual groups to both phosphorus nuclei and the quadrupolar interactions of the boron atoms lead to the formation of broad signals with virtual splitting patterns.



Scheme 1: Preparation of phosphine-stabilised tetrabromodiborane(4) adducts with bridging and monodentate phosphines.

In almost all cases, it was possible to investigate the compounds more closely based on their solid-state molecular structures. For the first time, the structures of phosphine-bridged diborane(6) compounds **86a–87a** were determined (Figure 1, top). A special feature in this context is the P-B-B-P torsion angle α , which indicates the angular deflection between the phosphine ligands. In the case of the bridged adducts, α ranges in magnitude from 22.6° (PNP-*p*-FC₆H₄) to 55.4° (dppf) and decreases for the bis(phosphine) adducts in the order 180° (PMe₃/PMe₂Ph/PPh₂Me/PBu₃) > 170.3° (PEt₃) > 169.5° (PBz₃) > 155.4° (P(CH₂Cy)₃). Contrary to expectations, the angle α decreases with increasing steric demand, which is probably due to attractive dispersion interactions between the organic residues (especially in P(CH₂Cy)₃) (Figure 1, bottom).

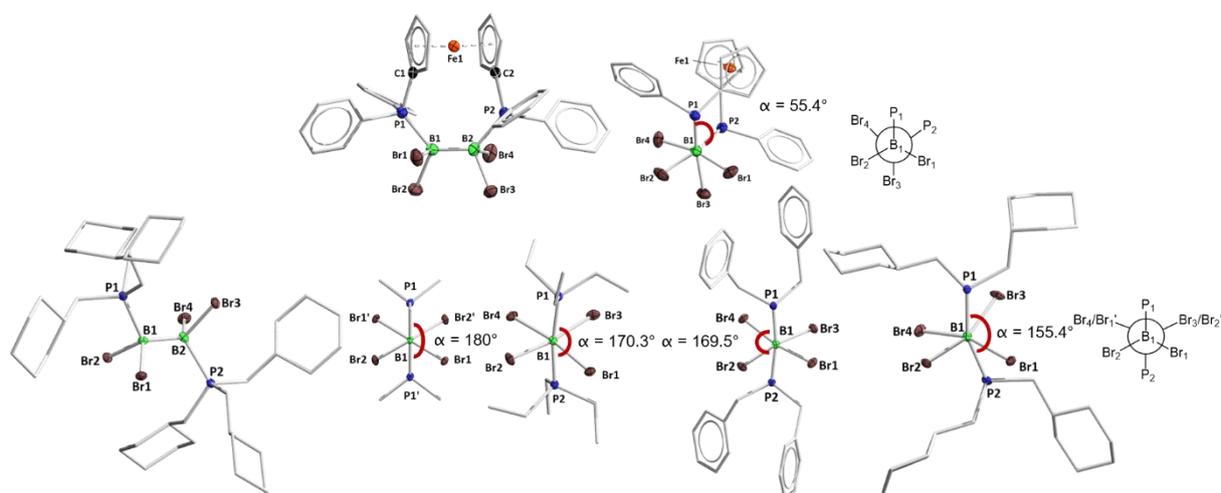
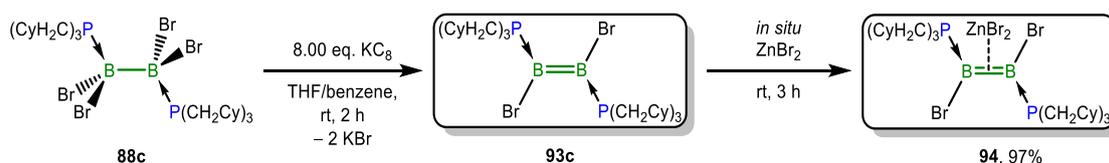


Figure 1: Solid-state molecular structures of **87a** (top left) and **88c** (bottom left). View along the B–B axis of **87a** (top centre), **43a** (bottom, second from left), **88a** (bottom, third from left), **88d** (bottom, third from right) **88c** (bottom, second from right), as well as *Newman* projections (top and bottom right).

The adducts **84a/b**, **135a/c**, **87a**, **88a/c/d** and **136a** were experimentally investigated for their redox behaviour. Although diborene-type ^{11}B NMR signals were observed in some reduction experiments, most of the products are so unstable that no further evidence for the successful preparation of the respective diborenes was obtained. Therefore, only **88c** was successfully reduced to the diborene **93c** with 8.0 equivalents of KC_8 in a THF/benzene mixture (^{11}B NMR: $\delta = 18.6$ ppm; Scheme 2). However, the isolation of **93c** was not successful, thus it was instead reacted *in situ* with ZnBr_2 to form the η^2 side-on transition metal diborene complex **94** (^{11}B NMR: $\delta = 22.6$ ppm).

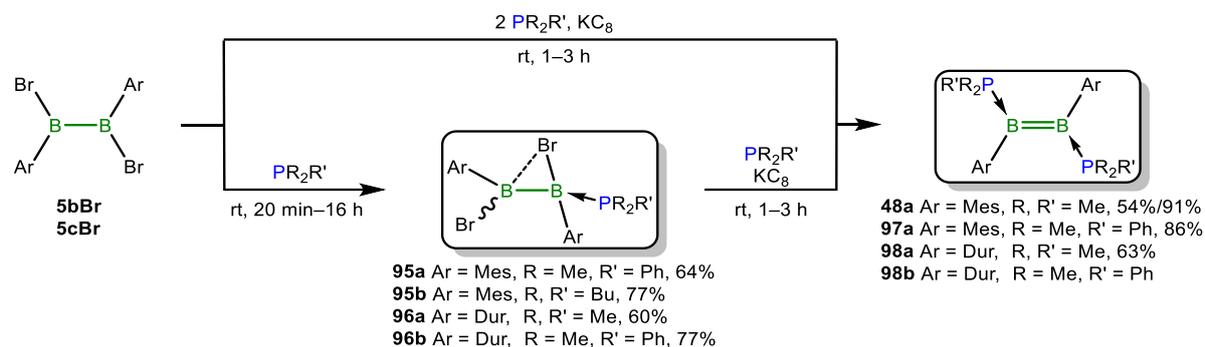


Scheme 2: Preparation of the phosphine-stabilised dibromodiborene **93c** and its *in situ* conversion to the η^2 side-on transition metal diborene complex **94**.

Quantum-chemical investigations of the frontier orbitals showed that the energy level of the MOs with lobes corresponding to the σ^* orbitals of the B–Br bonds is most likely decisive for the successful reduction of bisphosphine adducts to diborenes. However, the steric demand of the phosphines is also a crucial stabilising factor for the resulting phosphine-stabilised diborene.

Furthermore, the portfolio of phosphine-stabilised 1,2-diaryldiborenes was expanded with compounds **97a–98b** and the synthesis of these diborenes was optimised in a one-pot synthesis (yields of up to 91%; Scheme 3). In addition, phosphine-stabilised diborenes with duryl

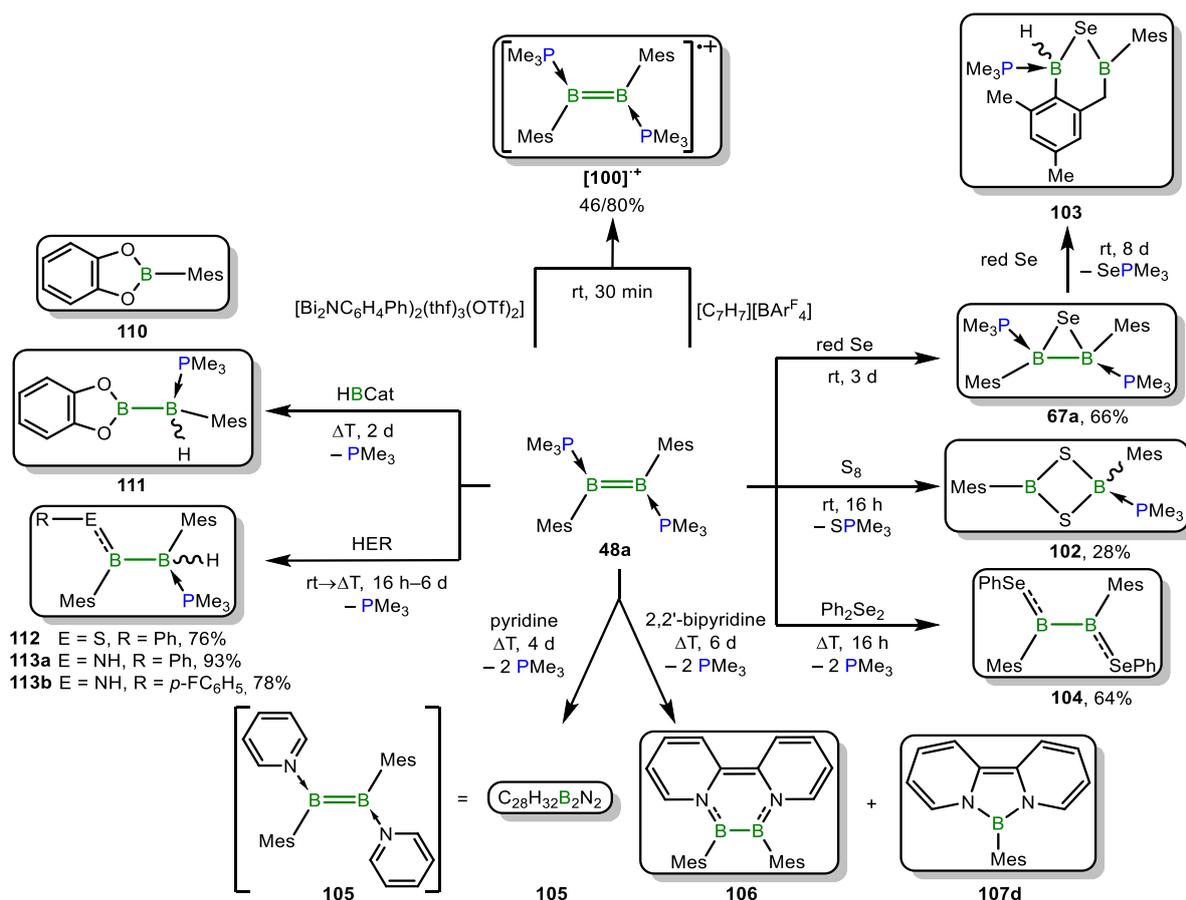
substituents (**98a/b**) were synthesised for the first time, which, together with their bromine bridged monoadduct precursors **96a/b**, proved to be unexpectedly labile.



Scheme 3: Preparation of doubly phosphine-stabilised diaryldiborenes.

The prepared diborenes provided NMR spectroscopic and X-ray crystallographic data which are typical for this class of compounds. Moreover, **97a/b** was analysed in more detail using UV/vis spectroscopy ($\lambda_{\text{max}} = 468$ (**97a**) and 360 nm (**97b**)) and quantum-chemical methods and these data were compared with those of the previously-reported diborene **48a**. According to this analysis, the calculated HOMO energies are relatively similar (**48a–97b**), while the LUMO of **97a** is significantly lower in energy than that of **48a**, resulting in a smaller HOMO-LUMO gap.

The main focus of this research lies in the investigation of the reactivity of the diborene **48a**. Its B=B bond order was reduced in two reactions with different oxidizing agents forming the radical cation **[100]⁺** (Scheme 4, top). The product is very similar to the previously-reported radical cation $[\text{B}_2\text{Mes}_2(\text{PEt}_3)_2]^+$ (**[101]⁺**). An oxidation of the B=B bond was also achieved with the reaction of **48a** with chalcogens and chalcogen-containing reagents (Scheme 4, right). For example, the reaction of **48a** with red selenium led to the diboraselenirane **67a**, which could subsequently be reacted with further selenium at room temperature to give the C–H activation product **103**, analogous to reported results. Using sulphur, the unsymmetrical 1,3-dithia-2,4-diborete **102** was isolated in moderate yield. Furthermore, with the preparation of 1,2-dimesityl-1,2-di(phenylseleno)diborane(4) (**104**), the synthesis of a rare example of a structurally elucidated selenium containing diborane(4) was achieved. In addition, the complete release of both Lewis bases from a diborene with simultaneous reduction of the B=B bond order was observed for the first time.



Scheme 4: Various reactivities of **48a** with oxidants (top), chalcogens and chalcogen containing reagents (right), N-heteroaromatics (bottom) and elemental hydrogen compounds (left).

Furthermore, **48a** was reacted with nitrogen containing heteroaromatics (Scheme 4, bottom left). Although in the reaction of **48a** with pyridine the connectivity of the obtained substance could not be determined in the solid-state, the spectroscopic and quantitative chemical data indicate an elemental product composition of C₂₈H₃₂B₂N₂ (**105**), which suggests a pyridine-stabilised diborene **105**.

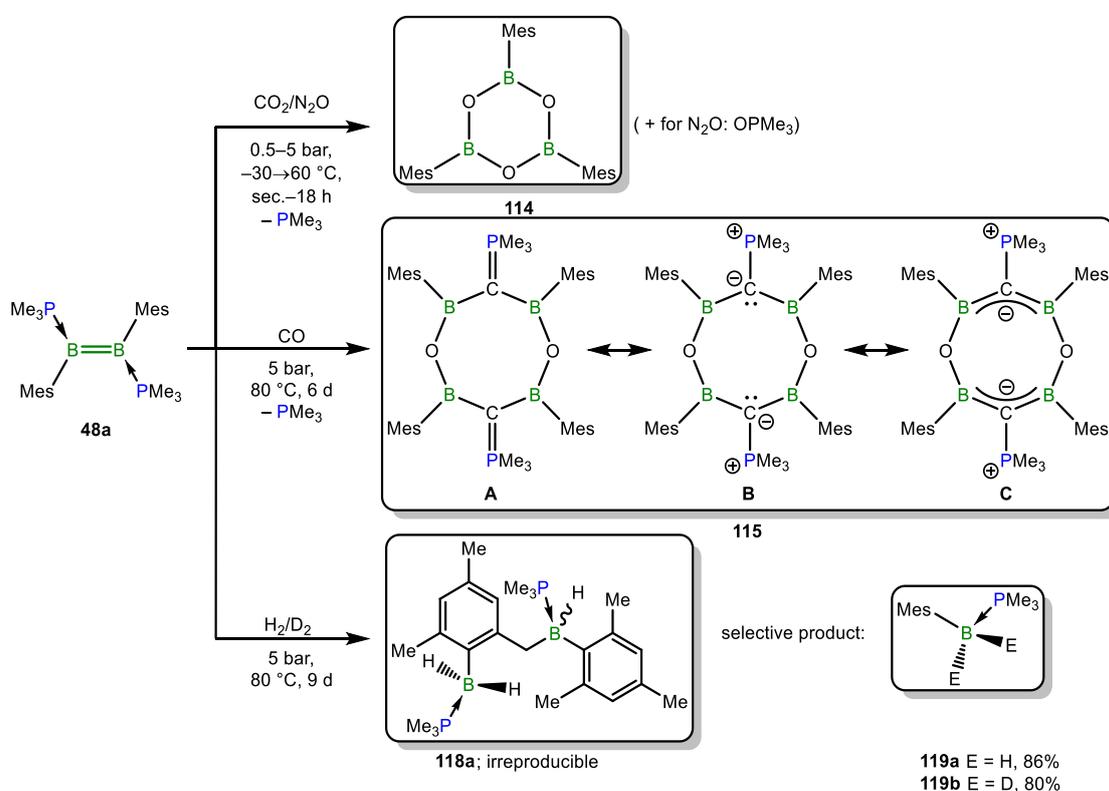
Further experiments were aimed at exploring the reactivity of **48a** towards 2,2'-bipyridine. By a double phosphine release, the monoborane **107d** and the 1,4-diaza-2,3-diborinine **106** were obtained, which could not be isolated analytically pure (Scheme 4, bottom right). The solid-state structure of **106** and quantum-chemical investigations suggested a bonding situation comparable to that of carbon analogues. In addition, a NICS analysis confirmed that the central B₂N₂C₂ ring of diborene(4) **106** has an extraordinary degree of aromaticity, which is significantly higher than that of 1,4-diaza-2,3-diborinines known from the literature.

Compound **48a** was also able to activate element-hydrogen bonds (E = B, Si, N, S; Scheme 4, left). While for the reactions with various silanes the reaction composition could only be speculated upon, the structure of two products of the reaction with HBCat (**110** and **111**) were

elucidated by means of single crystal X-ray structure analysis. In this context, the sp^2 - sp^3 diboranes(5) **112–113b** were obtained in good yields in reactions of **48a** with a thiol and with aniline derivatives, respectively. The NMR spectroscopic and crystallographic data of the products are comparable and lie within the expected range of such compounds. In addition, the *trans* configuration of the B=N double bond in the nitrogenous products **113a/b** was confirmed by ^1H - ^1H -NOESY NMR experiments.

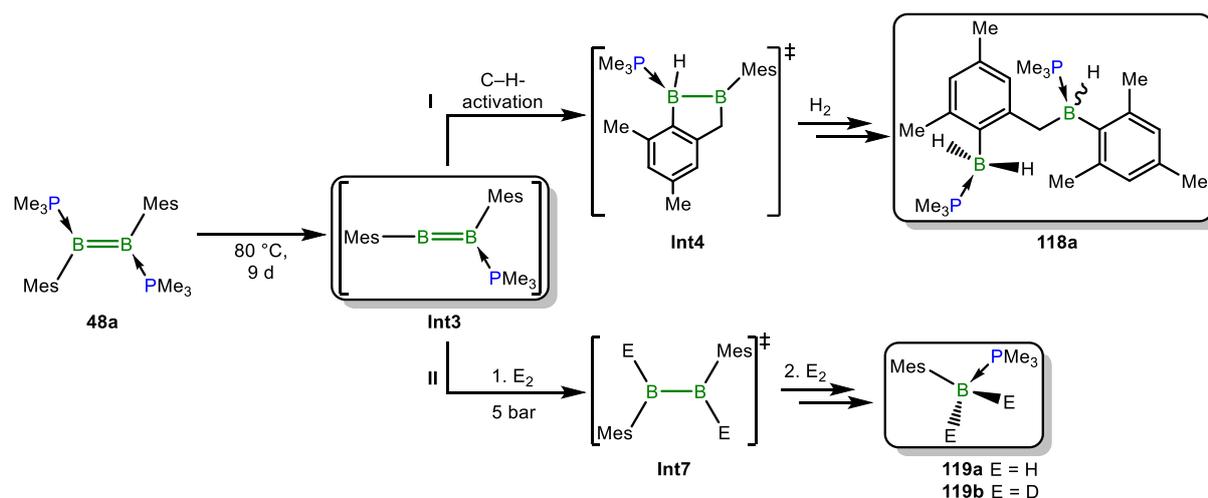
The diborene **48a** also shows a rich reactivity towards small molecules. After replacing the inert gas atmosphere with N_2O or CO_2 , the oxidative decomposition of **48a** to the literature-known boroxine derivative **114** was detected (Scheme 5, top).

The reaction of **48a** with CO was completely different, whereby an interesting, eight-membered heterocycle **115** was formed, which formally consists of two cleaved CO molecules and two diborenes (Scheme 5, middle). Based on the solid-state structure of **115** and DFT calculations, the exact description of the bonding situation within the BC(P)B unit can be compared with literature-known α -borylated phosphorus ylides. It is highly probable that a mixed form of the mesomeric structures **115-A**, **115-B** and **115-C** is present since experimental evidence can be found for all three proposed structures.



Scheme 5: Conversion of **48a** with small molecules.

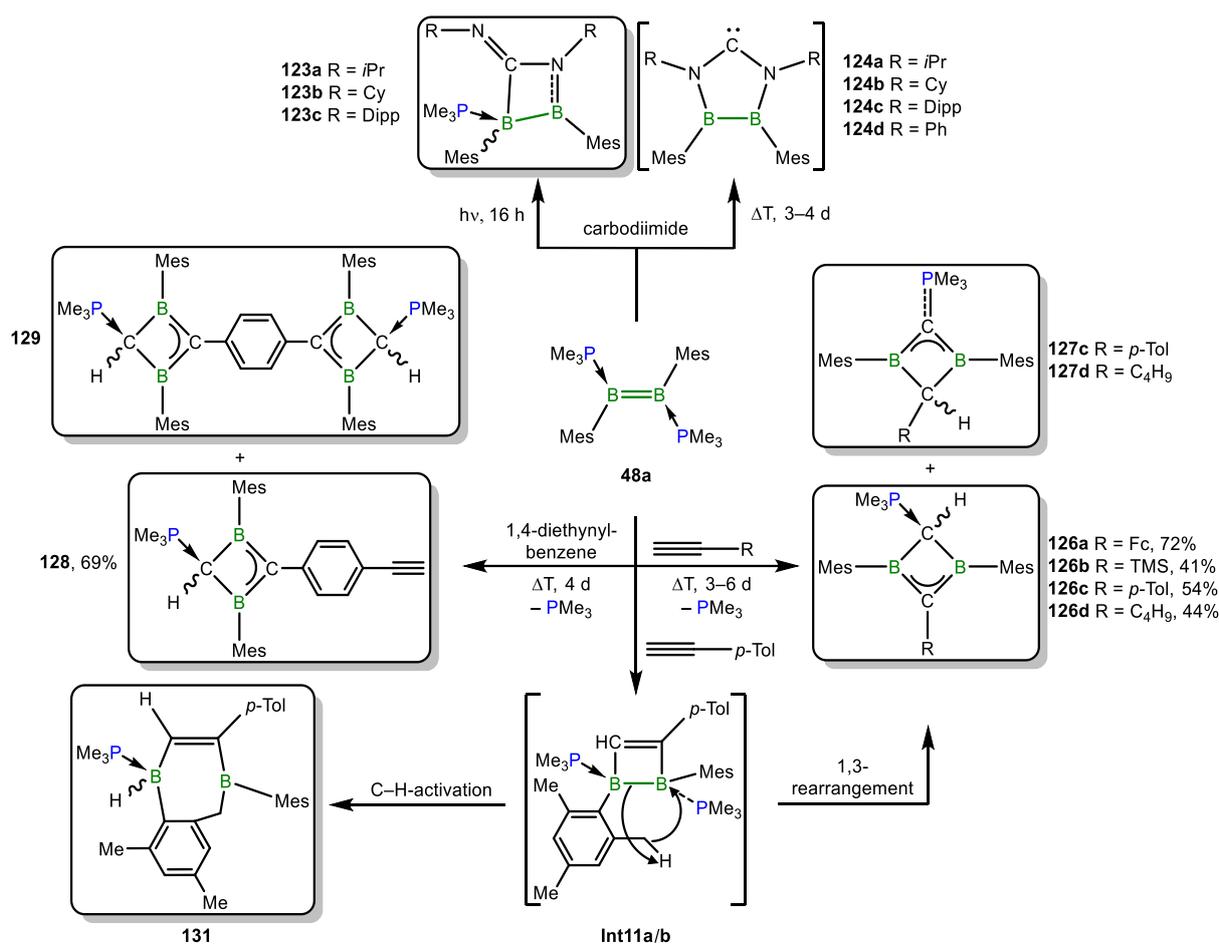
The diborene **48a** reacted with H₂ without the need for a catalyst, with heating, high pressure and long reaction times leading to different products. Initial reactions led to the product **118a** (Scheme 6, bottom), which could not be reproduced in subsequent hydrogenations. Instead, the selective formation of the monoboranes **119a/b** was observed. One reaction mechanism was computationally determined for each of the reactivities, which are shown in a highly simplified form in Scheme 6. The key intermediate in each case is the highly reactive intermediate **Int3**, which is presumably responsible for a large number of the reactivity patterns of **48a**.



Scheme 6: Highly simplified, postulated reaction mechanisms for the formation of the products **118a** and **119a**.

The last chapter is devoted to different cycloadditions of **48a** with different unsaturated substrates. The reactivity towards azides could not be fully elucidated. However, it was possible to detect a PMe₃ stabilised phosphazene **122** as a by-product, which could be independently synthesised *via* a *Staudinger* reaction.

The diborene **48a** reacted with carbodiimides under photolytic conditions to give the 1,2,3-azadiboretidines **123a–c** (Scheme 7, top), whereby the reaction rate was strongly dependent on the steric demand of the carbodiimide. The solid-state structure of azadiboretidine **123a** was determined and represents a rare example of such a heterocycle. The thermal reaction of **48a** with carbodiimides, on the other hand, yielded a product that has not yet been fully elucidated. Based on the spectroscopic data (¹¹B NMR: δ = 51.4–49.3 ppm), the preparation of a NHC with a diborane(4) backbone of the type B₂Mes₂(NiPr)₂C: (**124a**; top right) is suspected. Quantum-chemical investigations predicted similar bonding parameters for **124a** as for a literature known π-acidic NHC.

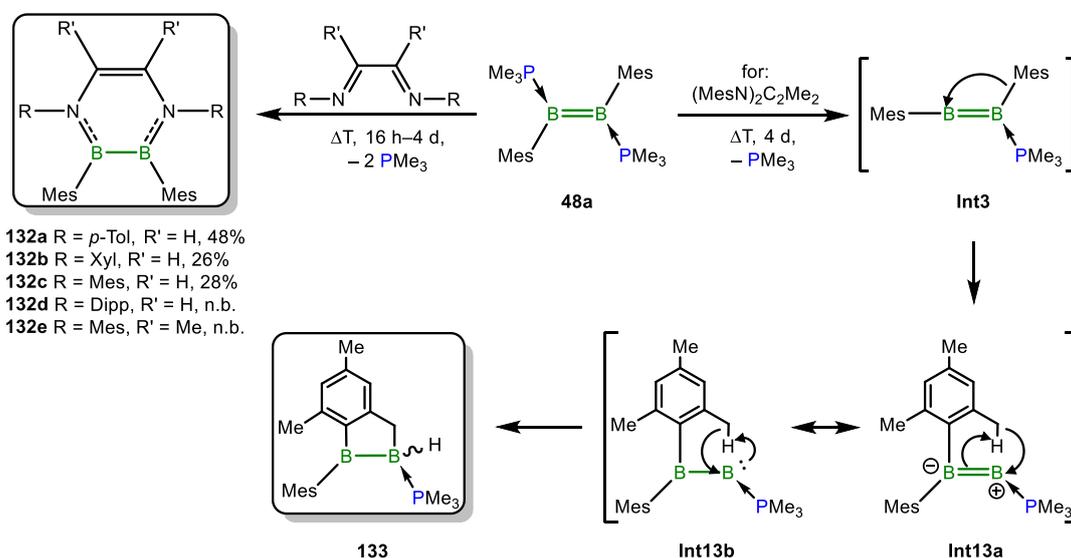
Scheme 7: Reactions of **48a** with carbodiimides and terminal alkynes.

The reaction of **48a** with terminal alkynes led to PMe₃-stabilised 1,3-dihydro-1,3-diboretes **126a–d** (¹¹B NMR: δ = 33.9–29.8 ppm; Scheme 7, right). For **126c/d** the respective constitutional isomers **127c/d** with proportions of less than 10% could additionally be observed *via* solution NMR spectroscopy (¹¹B NMR: δ = 51.4 and 54.7 ppm). In the solid state, on the other hand, not the diborete **126d** but exclusively the constitutional isomer **127d** was observed. The Lewis formulas of the diboretes suggest that an electron-deficient, tricoordinate carbon atom is present in the BCB unit, which is confirmed by its ¹³C{¹H} NMR spectrum, which contains corresponding signals at δ = 172.6–156.8 ppm. The electronic delocalisation is supported by the experimentally derived B–C atomic distances (ca. 1.48 Å) within the BC_{sp2}B units of **126a–c** and **127d**. The P–C_{sp2} bond in **127d** is short (1.698(2) Å), suggesting a high degree of π-character. The unique description of the C–H activation product **131** in the solid state suggests an initial [2+2] cycloaddition between the B=B double bond and the terminal alkyne, which leads to the formation of the 1,3-diboretes *via* a 1,3 rearrangement (Scheme 7, bottom).

Using the identical reaction conditions as the reaction between **48a** and 1,4-diethylbenzene, the preparation of the mono- and bis(1,3-dihydro-1,3-diboretes) **128** and **129** was achieved,

whereby **129** could only be structurally authenticated (Scheme 7, left). The reaction of **48a** with 1,3,5-triethynylbenzene gave a mixture of products of the type $(\text{B}_2\text{Mes}_2(\text{PMe}_3)\text{HCC})_n\text{-(C}_6\text{H}_3)(\text{CCH})_{3-n}$ (**130-n**; $n = 1, 2, 3$), which provided evidence for the two- and threefold diborete formation, respectively. DFT calculations predict some degree of communication between the two heterocycles *via* the central benzene ring in the bisdiborete **129**, which could be the cause of the observed fluorescence.

The diborene **48a** also reacted with diazabutadienes under thermal conditions in inverse *Diels-Alder* reactions to give 1,2,3,4-tetraaryl-1,4-diaza-2,3-diborinines **132a–e** (Scheme 8, top). This represents a new approach to this substance class. Thereby, a direct correlation between the reaction time and the steric demand of the diazabutadienes was observed (*p*-Tol: 16 h; Dipp: 4 d). The successful work-up of the 1,4-diaza-2,3-diborinines is essentially dependent on the crystallisation behaviour of the products due to their high solubility in common solvents. The analogous conversion under photochemical conditions indicated that this reaction follows the mechanism of an inverse electron demand [4+2] cycloaddition. The high stability of the diborane(4) **132b/c** against air and water is remarkable, which is probably due to the kinetic stabilisation by the *ortho*-methyl groups of the nitrogen-bound aryl groups.



Scheme 8: *Diels-Alder* reaction of **48a** with diazabutadienes to the tetraaryl-1,4-diaza-2,3-diborinines **132a–d** and the elementary step of the formation of the C–H activation and rearrangement product **133**.

In contrast, the reaction between **48a** and the diazabutadiene $(\text{MesN})_2\text{C}_2\text{Me}_2$ gave the 1,2,3,4-tetramesityl-5,6-dimethyl-1,4-diaza-2,3-diborinine **132e**, but only in small amounts. Instead, compound **133** was formed under the chosen conditions (Scheme 8, below). However, the systematic, experimental investigation of this reactivity was not carried out within

the scope of this work. The key intermediate of the reaction mechanism for the formation of **133** is most probably again the intermediate **Int3**. After a 1,2-migration of a mesityl substituent, the monophosphine-stabilised zwitterion **Int13a** is formed, which can be described as a borylene in its mesomeric structure **Int13b**. A subsequent intramolecular C–H activation results in the diborane(5) **133**.

This work provides new insights into the chemistry of phosphine-stabilised diborenes. The labile phosphine groups provide a unique reactivity to the diborenes that is not found in the NHC-bound derivatives. In the future, new concepts could be developed to further exploit this reaction behaviour. Along these lines, it would be desirable to link diborenes with each other to create chains.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeines und Arbeitstechnik

Alle Reaktionen, soweit nicht anders angegeben, wurden unter Argon-Schutzgasatmosphäre, in trockenen und entgasten Lösungsmitteln unter Verwendung von Schlenktechniken oder in einer Glovebox (*Inert, M Braun, Innovative Technology*) durchgeführt. Verwendete Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet, entgast und über Molekularsieb (3 Å bzw. 4 Å) unter Argon-Schutzgas gelagert (Benzol/Toluol über Natrium, *n*-Pentan/*n*-Hexan über Natrium/Kalium-Legierung, Et₂O über Natrium und THF über Kalium, Methanol über Magnesium/Iod). Weiterhin wurden Et₂O, *n*-Hexan, THF und Toluol mit dem Lösungsmittelreinigungs- und Trockensystem *SPS-800* der Firma *M Braun* absolutiert. Deuterierte Lösungsmittel (C₆D₆, CD₂Cl₂, CDCl₃, THF-d₈, Toluol-d₈) wurden durch mehrere *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast und über Molekularsieb (4 Å) unter Argon gelagert.

6.2 Analytikmethoden

Die ¹H-, ²H-, ¹¹B-, ¹³C-, ¹⁹F und ³¹P-NMR-Spektren wurden an einem *AVANCE 400* (¹H: 400.1 MHz, ²H: 76.8 MHz, ¹¹B: 128.4 MHz, ¹³C: 100.6 MHz, ¹⁹F: 376.5 MHz, ³¹P: 162.0 MHz) oder einem *AVANCE 500* FT-NMR-Spektrometer (¹H: 500.1 MHz, ¹¹B: 160.5 MHz, ¹³C: 125.8 MHz, ¹⁹F: 470.6 MHz, ³¹P: 202.5 MHz) der Firma *Bruker* bei Standardbedingungen aufgenommen. Die chemische Verschiebung (δ) bezieht sich für ¹H-, ²H- und ¹³C- auf TMS, für ¹¹B- auf BF₃·OEt₂, für ¹⁹F- auf Cl₃CF und für ³¹P-Messungen auf 85% H₃PO₄ als externe Standards.

Die **Kristalldaten** wurde an einem *Bruker κ-Apex²* Diffraktometer mit einem *APEX2-CCD* Detektor und einem *HELIOS* Mehrschichtspiegelmonochromator unter Verwendung von MoK α -Strahlung ($\lambda_{\text{Mo}} = 71.073$ pm, Rotierende Anode mit Mo Target [FR-591]) oder einem *D8-Quest* Diffraktometer mit einem *D8 Photon2-CMOS* Detektor und Mehrschichtspiegelmonochromator unter Verwendung von MoK α -Strahlung ($\lambda_{\text{Mo}} = 71.073$ pm, μS Microfocus Quelle mit Mo Target) aufgezeichnet. Des Weiteren wurden ebenfalls Festkörperstrukturen an einem *XtaLAB-Synergy* Diffraktometer mit einem *HyPix6000HE-Hybrid-Pixel-Array* Detektor und Mehrschichtspiegelmonochromator des Herstellers *Rigaku* mit CuK α - bzw. MoK α -Röntgenstrahlung ($\lambda_{\text{Cu}} = 154.06$ pm bzw. $\lambda_{\text{Mo}} = 71.073$ pm), die durch eine Doppelquelle mit jeweils einer *PhotonJet-Microfocus* Röntgenröhre mit Cu- bzw. Mo-Target erzeugt wird, durchgeführt. Die Struktur im Festkörper wurde durch Verwendung direkter Methoden gelöst

(*ShelXT*),^[400] durch die „*full-matrix-least squares on F²*“-Methode verfeinert (*ShelXL-Softwareumgebung*) und mit Fourier-Techniken entwickelt.^[401] Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden in die Berechnung der Strukturparameter einbezogen und idealisierten Positionen im Molekül zugewiesen, oder wenn möglich, direkt gefunden. Die veröffentlichten kristallographischen Datensätze wurden beim *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) hinterlegt. Die Abbildungen des Molekülstrukturen im Festkörper wurden mit der *Pov-Ray-Software* generiert und die wichtigsten Kristallparameter sowie CCDC-Nummern der veröffentlichten Verbindungen, können in den Tabellen in Kapitel 8 eingesehen werden.

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

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

Die **IR-Spektren** wurden an einem Bruker Alpha-Spektrometer mit Diamant-ATR-Probenkopf im Spektralbereich von 4000–400 cm⁻¹ mit einer Auflösung von 2 cm⁻¹ als Reinsubstanz aufgenommen.

Die **UV/Vis-Spektroskopie** wurde an einem *UV5* Spektrometer der Firma *Mettler Toledo* mit Quarzglasküvetten ($d = 10$ mm) aufgenommen.

Cyclovoltammetrische Messungen wurden an einem *Gamry Instruments Reference 600* Potentiostaten durchgeführt. Hierfür wurde ein Standard-Dreielektroden Aufbau genutzt, welcher eine Platin-Arbeits Elektrode, einen Platindraht als Gegenelektrode sowie einen Silberdraht, welcher durch eine Vycor-Membran vom Medium getrennt wird, verwendet. Die Proben wurden in THF oder DCM mit [Bu₄N][PF₆] (0.1 M) als Leitsalz vermessen. Als interner Standard zur Referenzierung des gemessenen Potentials wurde das Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc⁺) bzw. Deacmethylferrocen/Deacmethylferrocenium (dmFc/dmFc⁺)-Redoxpaar benutzt und gegebenenfalls umgerechnet.^[402] Die Cyclovoltammogramme wurden qualitativ aufgenommen, d. h. eine genaue Einwaage der gemessenen Substanz erfolgte hierbei nicht.

ESR-spektroskopischen Messungen (X-band (9.37 GHz)) wurden von *Dr. Ivo Krummenacher* mit einem *ELEXSYS E580 CW ESR-Spektrometer* der Firma *Bruker* durchgeführt. Die Simulation der Spektren wurde mit *MATLAB 8.6.0.267246 (R2015b)* und der *EasySpin 5.2.25 toolbox* durchgeführt.^[403] Experimentelle Parameter: Mikrowellenfrequenz: 9.37 GHz; Mikrowellenenergie: 0.2 mW; Modulationsamplitude: 0.2–0.5 G; Conversionszeit: 20 ms; Modulationsfrequenz: 100 kHz. Simulationsparameter: $g_{\text{iso}} = 2.0022$, $a(^{31}\text{P}) = 61$ MHz, $a(^{11}\text{B}) < 2.0$ MHz.

6.3 Ausgangsverbindungen

Käuflich erworbenes BBr_3 wurde zur Reinigung über elementarem Quecksilber gerührt und anschließend filtriert und im statischen Vakuum umkondensiert.

Für Kaliumgraphit (KC_8) wurden ausgeheiztes Graphit und gereinigtes Kalium in einem Molverhältnis von 1:8 unter Rühren für 2 d auf 180 °C erhitzt und anschließend durch ein Sieb zerstäubt.

Metallisches Selen wurde in konzentrierter H_2SO_4 gekocht und das grüne Reaktionsgemisch auf Eis abgeschreckt, wobei sofort rotes Selen als Niederschlag ausfiel. Das Rohprodukt wurde mit Wasser und Ethanol gewaschen, im Vakuum getrocknet und unter Argon-Schutzgasatmosphäre gelagert.

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften oder in Anlehnung an diese dargestellt:

$\text{B}_2\text{Br}_2\text{Mes}_2$ (**5bBr**),^[34] $\text{B}_2\text{Br}_2\text{Dur}_2$ (**5cBr**),^[35] $\text{B}_2\text{Mes}_2(\text{PMe}_3)_2$ (**48a**),^[141] $\text{B}_2\text{Br}_4(\text{SMe}_2)_2$ (**83**),^[173] PNP-*i*Pr (**85a**),^[180,185] PNP-*p*- FC_6H_4 (**85c**),^[186] dppf,^[196,404] PMe_3 ,^[405] PMe_2Ph ,^[405] $\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy})_3$,^[216,405] NaNaph ,^[108] $\text{Na}_2[\text{Ph}_4\text{C}_2]$,^[222-223] Ethinylferrocen,^[406] *N,N'*-Bis(4-methylphenyl)-1,4-diazabutadiene.^[407]

Folgende Chemikalien wurden von Mitgliedern des AK Braunschweigs oder des Instituts für Anorganische Chemie zur Verfügung gestellt:

PEt_3 , PiPr_3 , PCy_3 , PPh_2Me , dcpf, HBCat, *N,N'*-Bis(Xyl; Mes; Dipp)-1,4-diazabutadiene,^[407] *N,N'*-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadien,^[407] $[\text{Cp}^*\text{Zr}(\eta^2\text{-btmsa})]$,^[220] $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-btmsa})]$,^[220] $[(\text{EBTHI})\text{Zr}(\eta^2\text{-btmsa})]$,^[220] Na/NaCl ,^[224-225] K/KI ,^[225] $[\text{C}_7\text{H}_7][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$,^[140] $[\text{Bi}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Ph}]_2(\text{thf})_3(\text{OTf})_2$,^[239-240] getrocknetes Pyridin, PhN_3 , MesN_3 , 2,6-Mes₂-C₆H₃-N₃, 2,6-Ph₂-C₆H₃-N₃, 2,6-Br₂-4-Me-C₆H₂-N₃, *p*-CF₃C₆H₄-N₃, 2-CF₃-4-F-C₆H₃-N₃.^[408-409]

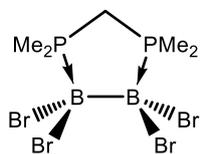
Alle weiteren Chemikalien wurden käuflich erworben und, wenn nicht anders erwähnt, ohne weitere Aufarbeitungen in den Reaktionen eingesetzt.

6.4 Synthesen und Charakterisierung

6.4.1 Synthese Phosphan-stabilsierter Tetrabromdiboran(4)-Bisaddukte

In den NMR-Spektren der Phosphan-stabilisierten Tetrabromdiboran(4)-Addukten **84a–89b** werden Kopplungseffekte höherer Ordnung beobachtet. In den ^1H -NMR-Spektren führt dies zu breiten, sekundären Resonanzen, welche mit den Verschiebungen der Protonenkopplungen zu den ^{31}P -Phosphorkernen (bezeichnet als $m+br$) überlagern. Ebenso treten im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die Kopplungen zwischen den Kohlenstoffkernen und den Phosphoratomen entweder als breite, virtuelle Triplets (vt), oder als scharfe Doublets mit einer zentralen breiten Resonanz ($d+br$) auf. Daraus resultieren für die gemessenen ^1H - ^{31}P - und ^{13}C - ^{31}P -Kopplungskonstanten virtuelle Werte (nN), welche der Summe aus den absoluten Werten der Kopplungen über wenige oder mehrere Bindungen zu den beiden Phosphorkernen entsprechen: $^nN = |^nJ_{\text{XP1}}| + |^{n+3}J_{\text{XP2}}|$ mit $X = ^1\text{H}$ - oder ^{13}C -Kern, $\text{P1} = \text{naher}$ und $\text{P2} = \text{entfernter } ^{31}\text{P}$ -Kern.

6.4.1.1 Verbrückte Addukte

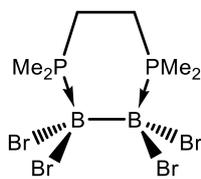


Darstellung von $\text{B}_2\text{Br}_4(\text{dmpm})$ (**84a**): 1.00 g (2.15 mmol) **83** wurden in 15 mL Benzol bei RT vorgelegt und unter Rühren mit 292 mg (2.15 mmol, 1.00 Äq.) dmpm versetzt. Die weiße Suspension wurde für 2 h bei RT gerührt. Im Anschluss wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene, farblose Feststoff 4-mal mit je 15 mL *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 956 mg (2.00 mmol, 93%) farbloser, amorpher Feststoff.

^1H -NMR (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.28$ (t, 2H, $^2J_{\text{PH}} = 11.6$ Hz, CH_2), 1.87 (vt, 12H, $^2J_{\text{PH}} = 11.4$ Hz, PCH_3) ppm. $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.28$ (s, 2H, CH_2), 1.87 (s, 12H, PCH_3) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 11.6$ (vt, $^1N = 41.1$ Hz, PCH_3) ppm. ^{11}B -NMR (160.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -7.5$ (br s, FWHM ≈ 112 Hz) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 3.28$ (br s, FWHM ≈ 245 Hz) ppm.

Anmerkung: Das Kohlenstoffatom der CH_2 -Gruppe ist aufgrund von starken Signalverbreiterungen nicht im ^{13}C -NMR-Experiment sichtbar. Im HSQC-NMR-Experiment zeigt das Protonensignal der CH_2 -Gruppe ein Kreuzsignal mit dem ^{13}C -NMR-Spektrum bei ≈ 19.5 ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für $C_5H_{14}B_2Br_4P_2$ (MW = 477.35 g·mol⁻¹): C 12.58, H 2.96, gefunden (%): C 13.58, H 3.16



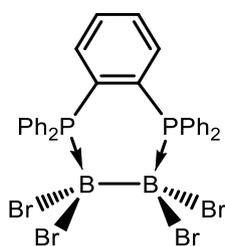
Darstellung von $B_2Br_4(dmpe)$ (**84b**): 1.00 g (2.15 mmol) **83** wurden in 15 mL Benzol bei RT vorgelegt und unter Rühren mit 323 mg (2.15 mmol, 1.00 Äq.) dmpe versetzt. Die weiße Suspension wurde für 2 h bei RT gerührt. Im Anschluss wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene, farblose Feststoff 4-mal mit je 15 mL *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 942 mg (1.92 mmol, 89%) farbloser, amorpher Feststoff.

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.34–2.10 (br m, 4H, CH₂), 1.90–1.62 (br m, 12H, PCH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 16.8 (d, ¹N = 38.8 Hz, CH₂), 8.7–7.9 (br t, PCH₃) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = -9.6 (br s, FWHM ≈ 180 Hz) ppm. ³¹P{¹H}-NMR (202.2 MHz, CD₂Cl₂): δ = -8.92 (br s, FWHM ≈ 231 Hz) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für $C_6H_{16}B_2Br_4P_2$ (MW = 491.38 g·mol⁻¹): C 14.67, H 3.28, gefunden (%): C 16.43, H 3.64.



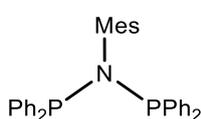
Darstellung von $B_2Br_4(dppbe)$ (**84c**): 300 mg (644 μmol) **83** und 288 mg (644 μmol, 1.00 Äq.) dppbe wurden bei RT in 7 mL Benzol gelöst und die weiße Suspension für 2 h bei RT gerührt. Im Anschluss wurde die überstehende Lösung abgenommen und der zurückgebliebene Feststoff 1-mal mit 10 mL Benzol und 4-mal mit je 10 mL *n*-Hexan gewaschen und im

Vakuum getrocknet. Ausbeute: 491 mg (623 μmol, 97%) farbloser, amorpher Feststoff.

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.81–7.72 (m, 9H, *ortho*-Ph-CH + Aryl-C^{4/5}H), 7.65–7.55 (m, 7H, *para*-Ph-CH + Aryl-C^{3/6}H), 7.47–7.42 (m, 8H, *meta*-Ph-CH) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 139.3 (d+br, ²J_{PC} = 12.4 Hz, Aryl-C^{3/6}H), 135.5 (d, ¹N = 7.8 Hz, *ortho*-Ph-CH), 133.0 (d, J = 4.8 Hz, Aryl-C^{4/5}H), 132.5 (m, *para*-Ph-CH), 128.8 (s, *meta*-Ph-CH), 125.9 (d, J_{PC} = 61.3 Hz, *ipso*-Ph-C_q) ppm. ¹¹B-NMR (128.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = -8.3 (br s, FWHM ≈ 255 Hz) ppm. ³¹P{¹H}-

NMR (162.0 MHz, CD₂Cl₂): δ = -0.82 (br s, FWHM ≈ 80 Hz) ppm.

Anmerkung: Die ipso-Kohlenstoffatome der verbrückenden Arylgruppe konnten aufgrund der starken Signalverbreiterungen auch in 2D-NMR-Experimenten nicht gefunden werden.

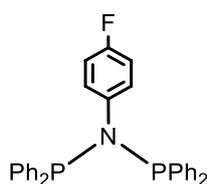


Darstellung von PNP-Mes (**85b**): 1.39 mL (1.34 g, 9.93 mmol) 2,4,6-Trime-thylphenylamin wurde in 20 mL THF vorgelegt und 3.00 mL (2.21 g,

21.84 mmol, 2.20 Äq.) Triethylamin dazugegeben. Eine Lösung von 3.70 mL (4.40 g, 20.0 mmol, 2.01 Äq.) Chlordiphenylphosphan in 15 mL THF wurde bei 0 °C unter Rühren zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 1.5 h bei dieser Temperatur gerührt und über Nacht auf RT erwärmt. Der ausgefallene farblose Feststoff wurde über Celite abfiltriert, mehrmals mit DCM gewaschen und alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde in 50 mL DCM gelöst und mit 30 mL *n*-Hexan überschichtet, wodurch ein farbloser Feststoff (NEt₃·HCl) ausfiel. Dieser Feststoff wurde von der übrigen Lösung abgetrennt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Extraktion mit Toluol wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der farblose Feststoff aus einem Acetonitril/DCM(10/3)-Gemisch umkristallisiert. Bei -30 °C wurde die Kristallisation vervollständigt. Das Produkt wurde durch Filtration isoliert und mit kaltem *n*-Pentan gewaschen. Durch mehrfache Kristallisation konnte die Ausbeute gesteigert werden. Aus dem Lösungsmittelgemisch (Acetonitril/DCM) fielen bei -30 °C Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse aus. Ausbeute: 1.77 g (3.51 mmol, 35%) farbloser, kristalliner Feststoff.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.43–7.38 (m, 8H, *ortho*-Ph-CH), 7.28–7.24 (m, 4H, *para*-Ph-CH), 7.22–7.18 (m, 8H, *meta*-Ph-CH), 6.63 (s, 2H, *meta*-Mes-CH), 2.18 (s, 3H, *para*-CH₃), 1.37 (s, 6H, *ortho*-CH₃) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 143.4 (t, ²J_{PC} = 10.3 Hz, *ipso*-Mes-C_q), 139.8 (dd, ³J_{PC} = 3.2 Hz, ¹J_{PC} = 23.3 Hz, *ipso*-Ph-C_q), 138.2 (t, ³N = 5.0 Hz, *ortho*-Mes-C_q), 135.7 (t, ⁵N = 3.4 Hz, *para*-Mes-C_q), 134.6 (dd, ²N = 28.0 Hz, *ortho*-Ph-CH), 129.8 (vt br, ³N = 2.6 Hz, *meta*-Mes-CH), 129.4 (s, *para*-Ph-CH), 128.0 (d, ³J_{PC} = 8.2 Hz, *meta*-Ph-CH), 20.9 (s, *para*-Mes-CH₃), 20.5 (s, *ortho*-Mes-CH₃) ppm. **³¹P{¹H}-NMR** (202.4 MHz, CDCl₃): δ = 56.19 (br s, FWHM ≈ 24 Hz) ppm. **¹H-NMR** (400.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.53–7.49 (m, 8H, *ortho*-Ph-CH), 7.39–7.36 (m, 4H, *para*-Ph-CH), 7.33–7.29 (m, 8H, *meta*-Ph-CH), 6.76 (s, 2H, *meta*-Mes-CH), 2.29 (s, 3H, *para*-CH₃), 1.47 (s, 6H, *ortho*-CH₃) ppm. **³¹P{¹H}-NMR** (162.0 MHz, CD₂Cl₂): δ = 56.07 (br s, FWHM ≈ 19 Hz) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für C₃₃H₃₁NP₂ (MW = 503.57 g·mol⁻¹): C 78.71, H 6.21, N 2.78, gefunden (%): C 78.56, H 6.18, N 2.77.

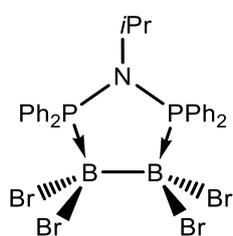


Darstellung von PNP-*p*-FC₆H₄ (**85c**): Die Synthese erfolgte aus 20.9 mmol frisch destilliertem *para*-Fluoranilin und 41.9 mmol Ph₂PCl in einer Ausbeute von 7.27 g (15.2 mmol, 73%) als farblos kristalliner Feststoff. Aus dem

Lösungsmittelgemisch (Acetonitril/ DCM) fielen bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse aus.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.36\text{--}7.25$ (m, 20H, Ph-CH), 6.62–6.56 (m, 2H, *meta-p*- C_6H_4 -CH) 6.53–6.48 (m, 2H, *ortho-p*- C_6H_4 -CH) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3): $\delta = 70.37$ (s) ppm. $^{19}\text{F-NMR}$ (376.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -117.31$ (m) ppm. $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.38\text{--}7.29$ (m, 20H, Ph-CH), 6.66–6.59 (m, 2H, *meta-p*- C_6H_4 -CH), 6.57–6.52 (m, 2H, *ortho-p*- C_6H_4 -CH) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 70.29$ (s) ppm. $^{19}\text{F-NMR}$ (376.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -117.96$ (t, $J = 1.19$ Hz) ppm.

Anmerkung: Die gefundenen spektroskopischen Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.^[186]

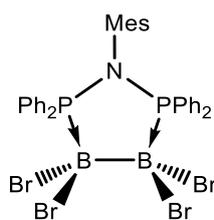


Darstellung von $\text{B}_2\text{Br}_4(\text{PNP-}i\text{Pr})$ (**86a**): 500 mg (1.07 mmol) **83** und 459 mg (1.07 mmol, 1.00 Äq.) **85a** wurden bei RT in 10 mL Benzol aufgenommen und die farblose Suspension für 4 h bei RT gerührt. Im Anschluss wurde die überstehende Lösung abgenommen und der zurückgebliebene Feststoff 1-mal mit 5 mL Benzol und 2-mal mit je 10 mL *n*-Hexan gewaschen

und im Vakuum getrocknet. Das Abdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten *ortho*-Difluorbenzollösung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ lieferte Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse. Ausbeute: 710 mg (923 μmol , 86%) farbloser, amorpher Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.14\text{--}8.10$ (m, 8H, *ortho*-Ph-CH), 7.70–7.67 (m, 4H, *para*-Ph-CH), 7.58–7.54 (m, 8H, *meta*-Ph-CH), 4.25 (t von sept, $^3J_{\text{PH}} = 12.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 1H, *iPr*-CH), 0.68 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6H, *iPr*- CH_3) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 135.9$ (vt, $^2N = 10.0$ Hz, *ortho*-Ph-CH), 133.7 (vt, $^4N = 1.3$ Hz, *para*-Ph-CH), 128.7 (vt, $^3N = 5.6$ Hz, *meta*-Ph-CH), 125.8 (d+br, $^1N = 64.9$ Hz, *ipso*-Ph- C_q), 55.7 (t, $^2J_{\text{PC}} = 2.1$ Hz, *iPr*-CH), 23.8 (s, *iPr*- CH_3) ppm. $^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -6.6$ (br s, FWHM ≈ 296 Hz) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 50.60$ (br s, FWHM ≈ 115 Hz) ppm.

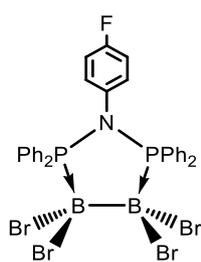
Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{B}_2\text{Br}_4\text{NP}_2$ (MW = $768.70\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 42.19, H 3.54, N 1.82, gefunden (%): C 41.54, H 3.55, N 2.23.



Darstellung von $B_2Br_4(PNP-Mes)$ (**86b**): 500 mg (1.07 mmol) **83** wurden in 10 mL Benzol bei RT vorgelegt und unter Rühren mit einer Lösung aus 541 mg (1.07 mmol, 1.00 Äq.) **85b** in 5 mL Benzol versetzt. Die farblose Suspension wurde für 1 h bei RT gerührt. Im Anschluss wurde die überstehende Lösung abgenommen und der zurückgebliebene Feststoff 1-mal mit 5 mL Benzol und 5-mal mit je 10 mL *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Abdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten *ortho*-Difluorbenzollösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ lieferte Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse. Ausbeute: 771 mg (905 μmol , 85%) farbloser, amorpher Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.92\text{--}7.82$ (m, 8H, *ortho*-Ph-CH), 7.52–7.48 (m, 4H, *para*-Ph-CH), 7.33–7.29 (m, 8H, *meta*-Ph-CH), 6.69 (s, 2H, *meta*-Mes-CH), 2.24 (s, 3H, *para*-Mes-CH₃), 1.43 (s, 6H, *ortho*-Mes-CH₃) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 140.4$ (t, $^2J_{\text{PC}} = 0.8$ Hz, *ipso*-Mes-C_q), 140.4 (t, $^3J_{\text{PC}} = 0.6$ Hz, *ortho*-Mes-C_q), 136.4 (br s, *meta*-Ph-CH), 133.1 (br s, *para*-Ph-CH), 131.6 (br s, *meta/para*-Mes-CH), 128.0 (vt, $^2N = 11.5$ Hz, *ortho*-Ph-CH), 127.5 (d+br, $^1N = 64.6$ Hz, *ipso*-Ph-C_q), 21.7 (*ortho*-Mes-CH₃), 20.8 (*para*-Mes-CH₃) ppm. $^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -7.0$ (br s, FWHM ≈ 275 Hz) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 48.32$ (br s, FWHM ≈ 98 Hz) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{B}_2\text{Br}_4\text{NP}_2$ (MW = 844.80 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 46.92, H 3.70, N 1.66, gefunden (%): C 47.17, H 3.72, N 2.10.

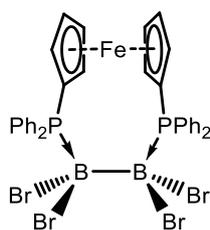


Darstellung von $B_2Br_4(PNP-p-FC_6H_4)$ (**86b**): 500 mg (1.07 mmol) **83** wurden in 10 mL Benzol bei RT vorgelegt und unter Rühren mit einer Lösung aus 515 mg (1.07 mmol, 1.00 Äq.) **85b** in 5 mL Benzol versetzt. Die farblose Suspension wurde für 1 h bei RT gerührt. Im Anschluss wurde die überstehende Lösung abgenommen und der zurückgebliebene Feststoff 1-mal mit 10 mL Benzol und 5-mal mit je 10 mL *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Abdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten *ortho*-Difluorbenzollösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ lieferte Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse. Ausbeute: 750 mg (914 μmol , 85%) farbloser, amorpher Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.89\text{--}7.84$ (m, 8H, *ortho*-Ph-CH), 7.60–7.56 (m, 4H, *para*-Ph-CH), 7.45–7.40 (m, 8H, *meta*-Ph-CH), 6.70–6.62 (m, 4H, *ortho-p-C}_6\text{H}_4\text{-CH} + *meta*-Ph-CH) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 162.3$ (d, $^1J_{\text{CF}} = 251$ Hz, CF), 135.6 (vt, $^3N = 10.1$ Hz,*

meta-Ph-CH), 133.7 (dt, $^3J_{CF} = 8.8$ Hz, $^3J_{PC} = 3.0$ Hz, *ortho*-*p*-FC₆H₄-CH), 133.4 (vt, $^4N = 1.2$ Hz, *para*-Ph-CH), 132.1 (dt, $^4J_{CF} = 3.4$ Hz, $^2J_{PC} = 5.0$ Hz, *ipso*-*p*-FC₆H₄-C_q), 128.7 (vt, $^2N = 11.4$ Hz, *ortho*-Ph-CH), 126.4 (d+br, $^1N = 64.6$ Hz, *ipso*-Ph-C_q), 116.4 (d, $^2J_{CF} = 22.9$ Hz, *meta*-*p*-FC₆H₄-CH) ppm. **$^{11}\text{B-NMR}$** (160.5 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -7.2$ (br s, FWHM ≈ 240 Hz) ppm. **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (202.4 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 51.91$ (br s, FWHM ≈ 95 Hz) ppm. **$^{19}\text{F-NMR}$** (470.6 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -111.34$ (m) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für C₃₀H₂₄B₂Br₄FNP₂ (MW = 820.70 g·mol⁻¹): C 43.90, H 2.95, N 1.71, gefunden (%): C 44.03, H 2.94, N 2.21.

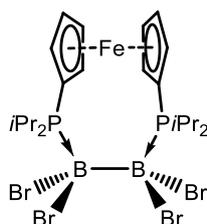


Darstellung von B₂Br₄(dppf) (**87a**): 1.00 g (2.15 mmol) **83** wurden in 10 mL Benzol bei RT vorgelegt und unter Rühren mit einer Lösung aus 1.19 g (2.15 mmol, 1.00 Äq.) dppf in 15 mL Benzol versetzt. Die gelbe Suspension wurde für 2 h bei RT gerührt. Im Anschluss wurde die überstehende Lösung abgenommen und der zurückgebliebene Feststoff 4-mal mit je 15 mL

n-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Abdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten DCM-Lösung bei RT lieferte Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse. Ausbeute: 1.78 g (1.99 mmol, 92%) gelber, amorpher Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 8.41$ – 8.37 (br m, 4H, *meta*-Ph-CH), 7.65 – 7.63 (br m, 2H, *para*-Ph-CH), 7.56 – 7.53 (br m, 8H, *ortho*-/*meta*-Ph-CH), 7.50 – 7.47 (br m, 2H, *para*-Ph-CH), 7.36 – 7.33 (br m, 4H, *ortho*-Ph-CH), 5.58 (s, 2H, Cp-C^{2/5}H), 4.49 (s, 2H, Cp-C^{3/4}H), 4.31 (s, 2H, Cp-C^{2/5}H), 4.15 (s, 2H, Cp-C^{3/4}H) ppm. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 136.9$ (d, $^3J_{CP} = 8.5$ Hz, *meta*-Ph-CH), 134.5 (d, $^3J_{CP} = 5.6$ Hz, *meta*-Ph-CH), 132.2 (s, *para*-Ph-CH), 132.1 (d, $^1J_{CP} = 71.3$ Hz, *ipso*-Ph-C_q), 131.1 (s, *para*-Ph-CH), 128.2 (d, $^2J_{CP} = 11.2$ Hz, *ortho*-Ph-CH), 127.3 (d, $^2J_{CP} = 10.8$ Hz, *ortho*-Ph-CH), 125.6 (d, $^1J_{CP} = 66.0$ Hz, *ipso*-Ph-C_q), 76.8 (br d, $^2J_{CP} = 12.8$ Hz, Cp-C^{2/5}H), 74.9 (br d $^2J_{CP} = 6.0$ Hz, Cp-C^{2/5}H), 73.8 (br s, Cp-C^{3/4}H), 65.4 (d, $^1J_{CP} = 67.8$ Hz, *ipso*-Cp-C_q) ppm. **$^{11}\text{B-NMR}$** (160.5 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -5.0$ (br s, FWHM ≈ 341 Hz) ppm. **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (202.5 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 3.29$ (br s, FWHM ≈ 107 Hz) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für C₃₄H₂₈B₂Br₄FeP₂ (MW = 895.63 g·mol⁻¹): C 45.60, H 3.15, gefunden (%): C 46.38, H 3.41.

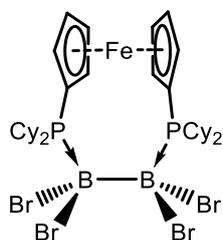


Darstellung von $B_2Br_4(\text{dipf})$ (**87b**): 500 mg (1.07 mmol) **83** und 449 mg (1.07 mmol, 1.00 Äq.) dipf wurden bei RT in 10 mL Benzol aufgenommen und die orangefarbene Suspension für 2 h bei RT gerührt. Im Anschluss wurde die überstehende Lösung abgenommen und der zurückgebliebene Feststoff 4-mal mit je 5 mL *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 752 mg (990 μmol , 93%) oranger, amorpher Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): δ = 4.60 (s, 8H, Cp-CH), 2.68 (s, 4H, PCH), 1.67 (br s, 24H, CH_3) ppm. $^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, CD_2Cl_2): δ = -4.0 (br s, FWHM \approx 120 Hz) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2): δ = 4.87 (br s, FWHM \approx 152 Hz) ppm.

Anmerkung: Es konnten keine $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten der Verbindung gesammelt werden, da das erhaltene Produkt in fast allen gängigen Lösungsmitteln zu schlecht löslich ist (z. B. CD_2Cl_2) oder mit diesen unter Zersetzung reagiert.

HRMS (ASAP): m/z : berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{Br}_4\text{P}_2$ $[\text{M}]^+$: 755.8561; $\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{B}_2\text{Br}_4\text{P}_2$ $[\text{M}-\text{H}]^-$: 758.8442, gefunden: 758.8456.

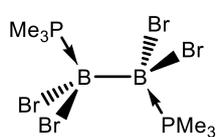


Darstellung von $B_2Br_4(\text{dcpf})$ (**87c**): 300 mg (644 μmol) **83** und 373 mg (644 μmol , 1.00 Äq.) dcpf wurden bei RT in 7 mL Benzol aufgenommen und die orangefarbene Suspension für 2 h bei RT gerührt. Im Anschluss wurde die überstehende Lösung abgenommen und der zurückgebliebene Feststoff 2-mal mit je 10 mL Benzol und 4-mal mit je 10 mL *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 467 mg (508 μmol , 79%) oranger, amorpher Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): δ = 5.43 (s, 2H, Cp- $\text{C}^{2/5}\text{H}$), 4.57 (s, 4H, Cp- $\text{C}^{3/4}\text{H}$), 4.46 (s, 2H, Cp- $\text{C}^{2/5}\text{H}$), 3.30 (vq, $^3J_{\text{HH}} = 12.0$ Hz, $^2N = 36.0$ Hz, 2H, PCH), 3.03–3.01 (m, 2H, Cy- CH_2), 2.73–2.64 (m, 4H, PCH + Cy- CH_2), 2.51–2.49 (m, 2H, Cy- CH_2), 1.92–1.35 (m, 30H, Cy- CH_2), 1.18–1.09 (m, 4H, Cy- CH_2) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2): δ = 76.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.5$ Hz, Cp- $\text{C}^{2/5}\text{H}$), 74.7 (s, Cp- $\text{C}^{2/5}\text{H}$), 73.6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.9$ Hz, Cp- $\text{C}^{3/4}\text{H}$), 72.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5.2$ Hz, Cp- $\text{C}^{3/4}\text{H}$), 67.7 (d, $^1J_{\text{PC}} = 54.8$ Hz, *ipso*-Cp- C_q), 40.8 (d, $^1N = 33.1$ Hz, PCH), 36.8 (vd, $^1N = 29.4$ Hz, PCH), 31.7 (d, $J_{\text{PC}} = 5.5$ Hz, Cy- CH_2), 31.5 (s, Cy- CH_2), 30.5 (d, $J_{\text{PC}} = 3.1$ Hz, Cy- CH_2), 28.9 (d, $J_{\text{PC}} = 4.8$ Hz, Cy- CH_2), 28.3 (d, $J_{\text{PC}} = 10.1$ Hz, Cy- CH_2), 28.0 (s, Cy- CH_2), 27.9 (d, $J_{\text{PC}} = 2.9$ Hz, Cy- CH_2), 27.7 (d, $J_{\text{PC}} = 11.1$ Hz, Cy- CH_2), 26.4 (d, $J_{\text{PC}} = 5.5$ Hz, Cy- CH_2) ppm. $^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, CD_2Cl_2): δ = -4.3 (br s, FWHM \approx 318 Hz) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202.5 MHz, CD_2Cl_2): δ = -0.90 (br s, FWHM \approx 98 Hz) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{34}H_{52}B_2Br_4FeP_2$ (MW = 919.82 g·mol⁻¹): C 44.40, H 5.70, gefunden (%): C 43.84, H 6.14.

6.4.1.2 Bisaddukte

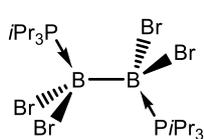


Darstellung von $B_2Br_4(PMe_3)_2$ (**43a**): 500 mg (1.07 mmol) **83** wurden in 13 mL Benzol bei RT vorgelegt und unter Rühren mit 226 μ L (2.20 mmol, 2.05 Äq.) PMe_3 versetzt. Die entstandene weiße Suspension wurde für 3 h

bei RT gerührt. Im Anschluss wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene, farblose Feststoff 4-mal mit je 10 mL *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 367 mg (744 μ mol, 70%) farbloser, amorpher Feststoff.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.23 (vt, ²N = 11.6 Hz, 18H, PCH₃) ppm. ¹H{³¹P}-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.23 (s, 18H, PCH₃) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 9.2 (vt, ¹N = 44.9 Hz, PCH₃) ppm. ¹¹B-NMR (128.4 MHz, C₆D₆): δ = -6.9 (br s, FWHM \approx 178 Hz) ppm. ³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, C₆D₆): δ = -8.63 bis -9.13 (br m, FWHM \approx 263 Hz) ppm.

Die gefundenen spektroskopischen Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.^[97,174]

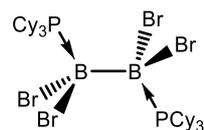


Darstellung von $B_2Br_4(PiPr_3)_2$ (**43b**): 500 mg (1.07 mmol) **83** wurden in 15 mL Benzol bei RT vorgelegt und unter Rühren mit 414 μ L (348 mg, 2.17 mmol, 2.02 Äq.) $PiPr_3$ versetzt. Die entstandene weiße Suspension wurde für 2 h bei

RT gerührt. Im Anschluss wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene, farblose Feststoff 3-mal mit je 10 mL *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 422 mg (642 μ mol, 76%) farbloser, amorpher Feststoff.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 3.25–3.17 (br m, 6H, PCH), 1.56–1.47 (m, 36H, CH₃) ppm. ¹¹B-NMR (128.4 MHz, C₆D₆): δ = -3.8 (br s, FWHM \approx 385 Hz) ppm. ³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, C₆D₆): δ = 5.28 (br s, FWHM \approx 153 Hz) ppm.

Die gefundenen spektroskopischen Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.^[97,174]



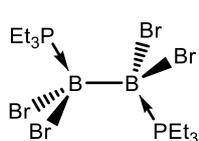
Darstellung von $B_2Br_4(PCy_3)_2$ (**43c**): 500 mg (1.07 mmol) **83** und 603 mg (2.15 mmol, 2.01 Äq.) PCy_3 wurden vorgelegt und in 13 mL Benzol aufgenommen. Die entstandene weiße Suspension wurde für 16 h bei RT gerührt.

Im Anschluss wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der

erhaltene, farblose Feststoff 5-mal mit je 10 mL *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 830 mg (920 μmol , 86%) farbloser, amorpher Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.09\text{--}3.06$ (br m, 6H, PCH), 2.58–2.55 (m, 12H, Cy- CH_2), 1.93–1.84 (m, 12H, Cy- CH_2), 1.75–1.72 (m, 12H, Cy- CH_2), 1.57–1.55 (m, 6H, Cy-CH), 1.37–1.21 (m, 18H, Cy- CH_2) ppm. $^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -3.4$ (br s, FWHM ≈ 401 Hz) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -1.54$ (br s, FWHM ≈ 49 Hz) ppm.

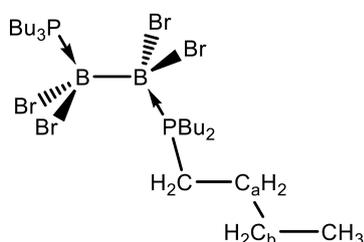
Die gefundenen spektroskopischen Daten stimmen mit den aus der Literatur überein.^[133-134]



Darstellung von $\text{B}_2\text{Br}_4(\text{PEt}_3)_2$ (**88a**): 1.00 g (2.15 mmol) **83** wurden in 15 mL Benzol bei RT vorgelegt und unter Rühren mit 630 μL (4.32 mmol, 2.01 Äq.) PEt_3 versetzt. Die entstandene weiße Suspension wurde für 3 h bei RT gerührt. Im Anschluss wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene, farblose Feststoff 4-mal mit je 10 mL *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte Benzollösung bei RT lieferte Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse. Ausbeute: 1.04 g (1.81 mmol, 84%) farbloser, amorpher Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.09$ (dq+br, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^2N = 10.9$ Hz, 12H, PCH₂), 0.95 (dt+br, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^3N = 14.7$ Hz, 18H, CH₃) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 13.5$ (d+br, $^1N = 38.6$ Hz, PCH₂), 7.6 (vt, $^2N = 2.8$ Hz, CH₃) ppm. $^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -5.0$ (br s, FWHM ≈ 230 Hz) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.19$ (br s, FWHM ≈ 184 Hz) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{Br}_4\text{P}_2$ (MW = 577.56 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 24.95, H 5.24, gefunden (%): C 24.89, H 5.33.

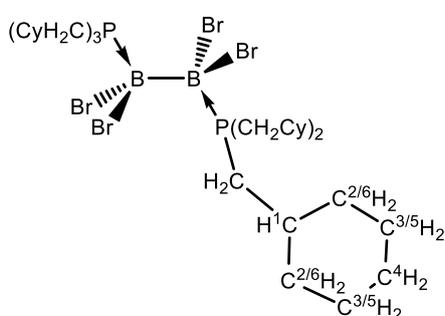


Darstellung von $\text{B}_2\text{Br}_4(\text{PBu}_3)_2$ (**88b**): 500 mg (1.07 mmol) **83** wurden in 10 mL Benzol bei RT vorgelegt und unter Rühren mit 540 μL (2.16 mmol, 2.01 Äq.) PBu_3 versetzt. Die entstandene weiße Suspension wurde für 16 h bei RT gerührt. Im Anschluss wurde die überstehende farblose Lösung abgenommen und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene, farblose Feststoff wurde 4-mal mit je 10 mL *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Abdampfen

des Lösungsmittels einer gesättigten *ortho*-Difluorbenzollösung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ lieferte Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse. Ausbeute: 733 mg (982 μmol , 92%) farbloser, amorpher Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.22\text{--}2.17$ (m, 12H, PCH_2), $1.67\text{--}1.59$ (m, 12H, CH_{2a}), 1.42 (sex, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 12H, CH_{2b}), 0.94 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 18H, CH_3) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 25.6$ (vt, $^2N = 4.8$ Hz, CH_{2a}), 24.9 (d+br, $^3N = 13.1$ Hz, CH_{2b}), 20.6 (d+br, $^1N = 37.6$ Hz, PCH_2), 13.7 (s, CH_3) ppm. $^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -6.6$ (br s, FWHM ≈ 288 Hz) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -3.40$ (br s, FWHM ≈ 92 Hz) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{B}_2\text{Br}_4\text{P}_2$ (MW = $745.88\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 38.65, H 7.30, gefunden (%): C 38.95, H 7.45.



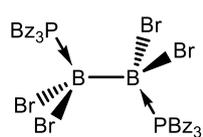
Darstellung von $\text{B}_2\text{Br}_4(\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy})_3)_2$ (**88b**): 1.50 g (3.22 mmol) **83** und 2.08 g (6.44 mmol, 2.00 Äq.) $\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy})_3$ wurden in 15 mL Benzol gelöst und die entstandene weiße Suspension für 16 h bei RT gerührt. Im Anschluss wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene, farblose Feststoff

wurde 4-mal mit je 10 mL *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Abdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten *ortho*-Difluorbenzollösung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ lieferte Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse.

Ausbeute: 2.82 g (2.86 mmol, 89%) farbloser, amorpher Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.53$ (q, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz, $^2N = 16.9$ Hz, 12H, PCH_2), $2.25\text{--}2.21$ (m, 6H, C^1H), 1.99 (br d, 10.5 Hz, 12H, $\text{C}^{2/6}\text{H}_2$), $1.64\text{--}1.60$ (m, 12H, $\text{C}^{3/5}\text{H}_2$), $1.53\text{--}1.49$ (m, 6H, C^4H_2), $1.32\text{--}1.23$ (m, 12H, $\text{C}^{3/5}\text{H}_2$), $1.09\text{--}0.98$ (m, 18H, $\text{C}^4/\text{C}^{2/6}\text{H}_2$) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 36.2$ (br t, $^3N = 3.4$ Hz, $\text{C}^{2/6}\text{H}_2$), 33.7 (br t, $^2N = 4.7$ Hz, C^1H), 29.9 (d+br, $^1N = 33.0$ Hz, PCH_2), 26.6 (s, $\text{C}^{3/5}\text{H}_2$), 26.2 (s, C_4H_2) ppm. $^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -5.4$ (br s, FWHM ≈ 677 Hz) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -0.18$ (br s, FWHM ≈ 70 Hz) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{42}\text{H}_{78}\text{B}_2\text{Br}_4\text{P}_2$ (MW = $986.27\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 51.15, H 7.97, gefunden (%): C 51.27, H 8.03.

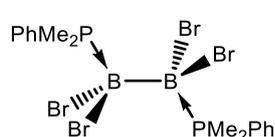


Darstellung von $B_2Br_4(PBz_3)_2$ (**88c**): 450 mg (967 μmol) **83** und 589 mg (1.93 mmol, 2.00 Äq.) PBz_3 wurden in 10 mL Benzol bei RT aufgenommen und die entstandene weiße Suspension wurde für 3 h bei RT gerührt. Im Anschluss

wurde die überstehende farblose Lösung abgenommen und der erhaltene, farblose Feststoff 4-mal mit je 10 mL *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aus einer gesättigten DCM-Lösung fielen bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse aus. Ausbeute: 780 mg (821 mmol, 85%) farbloser, amorpher Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.29\text{--}7.26$ (m, 6H, *para*-Ph-CH), 7.22–7.19 (m, 12H, *meta*-Ph-CH), 6.50 (d+br, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 12H, *ortho*-Ph-CH), 3.86 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, $^2N = 10.3$ Hz, 12H, PCH₂) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 132.6$ (vt, $^2N = 9.6$ Hz, *ipso*-Ph-C_q), 131.4 (vt, $^4N = 4.2$ Hz, *meta*-Ph-CH), 129.2 (vt br, $^3N = 2.0$ Hz, *ortho*-Ph-CH), 127.7 (vt br, $^5N = 2.4$ Hz, *para*-Ph-CH), 27.2 (d+br, $^1N = 31.8$ Hz, PCH₂) ppm. $^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -5.2$ (br s, FWHM ≈ 319 Hz) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -3.12$ (br s, FWHM ≈ 70 Hz) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{42}H_{42}B_2Br_4P_2$ (MW = 949.98 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 53.10, H 4.46, gefunden (%): C 52.85, H 4.87.



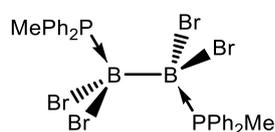
Darstellung von $B_2Br_4(PMe_2Ph)_2$ (**89a**): 1.00 g (2.15 mmol) **83** wurden in 10 mL Benzol bei RT vorgelegt und unter Rühren mit 614 μL (597 mg, 4.32 mmol, 2.01 Äq.) PMe_2Ph versetzt. Die weiße Suspension wurde für

3 h bei RT gerührt. Im Anschluss wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, der erhaltene, farblose Feststoff 4-mal mit je 10 mL *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aus einer gesättigten DCM-Lösung fielen bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse aus. Ausbeute: 1.16 g (1.87 mmol, 87%) farbloser, amorpher Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.60\text{--}7.56$ (m, 2H, *ortho*-Ph-CH), 7.06–6.99 (m, 3H, *meta/para*-Ph-CH), 1.65 (vt, $^2N = 11.4$ Hz, 6H, CH₃) ppm. $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}\text{-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.60\text{--}7.56$ (m, 2H, *ortho*-Ph-CH), 7.06–6.99 (m, 3H, *meta/para*-Ph-CH), 1.65 (br s, 6H, CH₃) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 132.8$ (vt, $^2N = 7.3$ Hz, *ortho*-Ph-CH), 131.2 (vt, $^3N = 1.3$ Hz, *meta*-Ph-CH), 127.9 (m, *para*-Ph-CH), 9.2 (d+br, $^1N = 45.0$ Hz, CH₃) ppm. $^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.8$ (br s, FWHM ≈ 207 Hz) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -8.72$ (br s, FWHM ≈ 170 Hz) ppm.

Anmerkung: Die ipso-Kohlenstoffatome der Phenylgruppen konnten aufgrund der starken Signalverbreiterung auch in 2D-NMR-Experimenten nicht gefunden werden.

Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{16}H_{22}B_2Br_4P_2$ (MW = 617.54 g·mol⁻¹): C 31.12, H 3.59, gefunden (%): C 31.17, H 3.53.



Darstellung von $B_2Br_4(PPh_2Me)_2$ (**89b**) 500 mg (1.07 mmol) **83** wurden in 10 mL Benzol bei RT vorgelegt und unter Rühren mit 0.40 mL (430 mg, 2.16 mmol, 2.00 Äq.) PPh_2Me versetzt. Die farblose Lösung

wurde für 16 h bei RT gerührt. Im Anschluss wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene, farblose Feststoff wurde 4-mal mit je 10 mL *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Abdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten Benzollösung bei RT lieferte Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse.

Ausbeute: 781 mg (1.05 mmol, 98%) farbloser, amorpher Feststoff.

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.93–7.89 (m, 8H, *meta*-Ph-CH), 7.54–7.50 (m, 4H, *para*-Ph-CH), 7.44–7.40 (m, 8H, *ortho*-Ph-CH), 2.42 (vt, ²N = 11.2 Hz, 3H, CH₃) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 134.5 (vt, ³N = 7.7 Hz, *meta*-Ph-CH), 131.9–131.9 (m, *para*-Ph-CH), 128.5 (d+br, ²N = 10.3 Hz, *ortho*-Ph-CH) (11.59 (d+br, ¹N = 43.7 Hz, PCH₃) ppm. ¹¹B{¹H}-NMR (128.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = -7.3 (br s, FWHM ≈ 403 Hz) ppm. ³¹P-NMR (162.0 MHz, CD₂Cl₂): δ = -7.46 (br s, FWHM ≈ 106 Hz) ppm.

Anmerkung: Die ipso-Kohlenstoffatome der Phenylgruppen konnten aufgrund der starken Signalverbreiterung auch in 2D-NMR-Experimenten nicht gefunden werden.

Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{26}H_{26}B_2Br_4P_2$ (MW = 741.68 g·mol⁻¹): C 42.11, H 3.53, gefunden (%): C 42.70, H 4.41.

6.4.1.3 Reduktionsversuche

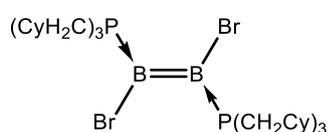
Reduktionsversuche von $B_2Br_4(dppf)$ (**87a**): 30–150 mg (44.66–167.5 μmol) **87a** und KC_8 (3.00/8.00 Äq.)/Mg (1.00 Äq.)/Na (2.20/3.00/4.00 Äq.)/K/KI (2.00 Äq.)/[Cp*₂Zr(btmsa)] (1.00 Äq.) wurden in THF, Benzol, Et₂O, Toluol, DME oder einem 1:1-Gemisch aus C₆H₆/THF gelöst und zur Reaktion gebracht. Für die Umsetzung mit den flüssigen Reduktionsmitteln NaNaph (2.05 Äq.)/Na₂[Ph₄C₂] (2.00 Äq.) wurde **87a** in THF vorgelegt und mit dem Reduktionsmittel versetzt. (siehe Tabelle 3, Kapitel 3.1.3).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, Lösungsmittel der Reaktion): $\delta = 30.8$ (br s), 18.6 ppm. ^{31}P -NMR (162.0 MHz, Lösungsmittel der Reaktion): $\delta = 4.30$ (s), -17.00 (s, dppf) ppm.

Reduktionsversuche von $\text{B}_2\text{Br}_4(\text{PEt}_3)_2$ (**88a**): 30–150 mg (44.66–167.5 μmol) **88a** und $[(\text{EBTHI})\text{Zr}(\text{btmsa})]$ (2.02 Äq.)/ KC_8 (2.50/4.00/4.50/ 5.00/6.50 Äq.)/Mg (1.00 Äq.) wurden in THF gelöst und zur Reaktion gebracht. Für die Umsetzung mit den flüssigen Reduktionsmitteln NaNaph (2.10 Äq.)/ $\text{Na}_2[\text{Ph}_4\text{C}_2]$ (1.00/1.10 Äq.) wurde **88a** in THF oder DME vorgelegt und mit dem Reduktionsmittel versetzt, wobei mit beiden Reduktionsmitteln keine Reaktion beobachtet werden konnte.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, THF): $\delta = 17.6$ (br s), -51.8 (d, $J_{\text{BH}} = 210$ Hz) ppm. ^{31}P -NMR (162.0 MHz, THF): $\delta = 7.60$ (br s), -19.10 (s, PEt_3) ppm.

Reduktionsversuche von $\text{B}_2\text{Br}_4(\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy})_3)_2$ (**88c**): 30–70 mg (31.58–73.69 μmol) **88c** und KC_8 (3.20/3.50/4.00/8.00 Äq.)/Na (2.20 Äq.)/(Na/NaCl) (3.20 Äq.)/(K/KI) (2.50 Äq.) wurden in THF, Benzol oder einem 1:1-Gemisch aus C_6H_6 /THF gelöst und zur Reaktion gebracht. Für die Umsetzung mit dem flüssigen Reduktionsmittel NaNaph (2.10 Äq.) wurde **88c** in C_6H_6 /THF (1:1) vorgelegt und mit dem Reduktionsmittel versetzt (siehe Tabelle 4, Kapitel 3.1.3).



Darstellung von $\text{B}_2\text{Br}_2(\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy})_3)_2$ (**93c**): 50 mg (50.7 μmol) **88c** und 55 mg (406 μmol , 8.00 Äq.) KC_8 wurden in 4 mL eines 1:1-Gemisch aus C_6H_6 /THF Benzol suspendiert und für 2 h in einer Glovebox ge-

rührt. Die schwarze Suspension wurde filtriert und alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Der gelbe, ölige Rückstand wurde mit *n*-Pentan, *n*-Hexan, Toluol, Benzol, DCM, THF, Et_2O oder *ortho*-Difluorbenzol gewaschen und versucht aus diesen oder Gemischen aus diesen umzukristallisieren. Im Rahmen dieser Arbeit gelang es nicht ein analysenreines Produkt zu erhalten. Die Diffusion von *n*-Hexan in eine gesättigte Benzollösung bei RT lieferte wenige Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 18.6$ (br s, FWHM ≈ 432 Hz) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.11$ (br s, FWHM ≈ 124 Hz), -49.76 ($\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy}_3)_3$) ppm.

HRMS (LIFDI): m/z : berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{78}\text{B}_2\text{Br}_2\text{P}_2$ $[\text{M}]^+$: 826.4111, gefunden: 826.4093.

Reduktionsversuche von $\text{B}_2\text{Br}_4(\text{PBz}_3)_2$ (**88d**): 30–70 mg (31.58–73.69 μmol) **88d** und KC_8 (3.50/5.00/8.00 Äq.)/Li (2.00 Äq.) wurden in THF, Benzol oder einem 1:1-Gemisch aus

C₆H₆/THF gelöst und zur Reaktion gebracht. Für die Umsetzung mit dem flüssigen Reduktionsmittel NaNaph (1.10 Äq.) wurde **88d** in C₆H₆/THF (1:1) vorgelegt und mit dem Reduktionsmittel versetzt. Bei keiner Umsetzung konnte eine Reaktion beobachtet werden.

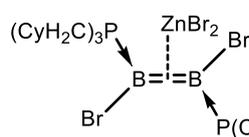
¹¹B{¹H}-NMR (128.4 MHz, Lösungsmittel der Reaktion): Startmaterial. ³¹P-NMR (162.0 MHz, Lösungsmittel der Reaktion): Startmaterial.

Reduktionsversuche von B₂Br₄(PMe₂Ph)₂ (**89a**)

20–100 mg (32.39–161.9 μmol) **89a** und [Cp₂Ti(btmsa)] (1.00 Äq.)/[Cp*₂Zr(btmsa)] (1.00 Äq.)/[(EBTHI)Zr(btmsa)] (1.50/2.02 Äq.)/KC₈ (2.50/3.20/8.00 Äq.)/Li-Sand (2.10 Äq.)/Na (2.25 Äq.) wurden in THF, Benzol oder einem 1:1-Gemisch aus C₆H₆/THF gelöst und zur Reaktion gebracht. Für die Umsetzung mit den flüssigen Reduktionsmitteln NaNaph (2.10/4.20 Äq.)/Na₂[Ph₄C₂] (2.20 Äq.) wurde **89a** in THF vorgelegt und mit dem Reduktionsmittel versetzt.

¹¹B{¹H}-NMR (128.4 MHz, THF): δ = 18.7 (br s) ppm. ³¹P-NMR (162.0 MHz, THF): δ = –10.88 (br s), –45.95 (s, PMe₂Ph) ppm.

Anmerkung: Die Signale wurden nur aus der Reaktionslösung mit [(EBTHI)Zr(btmsa)] beobachtet.



Darstellung des η²-side-on Komplexes B₂Br₂(P(CH₂Cy)₃)₂·ZnBr₂ (**94**):

50 mg (50.7 μmol) **88c** und 55 mg (406 μmol, 8.00 Äq.) KC₈ wurden

in 4 mL eines 1:1-Gemisch aus C₆H₆/THF Benzol suspendiert und für 2 h in einer Glovebox gerührt. Die schwarze Suspension wurde filtriert und zu einer Lösung von 12 mg (55.1 μmol, 1.09 Äq.) ZnBr₂ in 1 mL THF gegeben und für 3 h gerührt, bis das gelbe Reaktionsgemisch fast farblos war. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene, farblose Feststoff 3-mal mit je 1 mL *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Abdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten Et₂O-Lösung bei –30 °C lieferte farblose Kristalle geeignet zur Einkristallstrukturanalyse.

Ausbeute: 52 mg (49.0 μmol, 97%) farbloser, amorpher Feststoff.

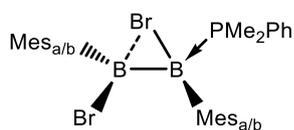
¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = 22.6 (br s) ppm. ³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, C₆D₆): δ = 3.93 (br s) ppm.

Anmerkung: Aufgrund von Zersetzung in Lösung konnte kein analysenreines, aussagekräftiges ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen werden.

Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{42}H_{78}B_2Br_4P_2Zn$ (MW = 1051.65 g·mol⁻¹): C 47.97, H 7.48, gefunden (%): C 47.98, H 7.74.

6.4.2 Synthese neuer Phosphan-stabilsierter Diborene

6.4.2.1 Monoaddukte



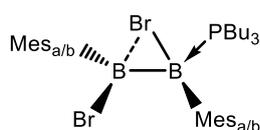
$B_2Mes_2Br_2(PMe_2Ph)$ (**95a**): 500 mg (1.19 mmol) **5bBr** wurden in 10 mL *n*-Hexan bei RT vorgelegt und unter Rühren mit 171 μ L (166 mg, 1.20 mmol, 1.01 Äq.) PMe_2Ph versetzt. Die weiße Suspension wurde für 1 h bei RT gerührt. Im Anschluss wurde die überstehende farblose Lösung ab-

genommen und der erhaltene, farblose Feststoff 4-mal mit je 10 mL *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 426 mg (764 μ mol, 64%) farbloser, amorpher Feststoff.

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.52–7.48 (m, 1H, *para*-Ph-CH), 7.36–7.32 (m, 2H, *meta*-Ph-CH), 7.14–7.10 (m, 2H, *ortho*-Ph-CH), 6.81 (s, 2H, *meta*-Mes_a-CH), 6.78 (s, 2H, *meta*-Mes_b-CH), 2.48 (s, 6H, *ortho*-Mes_a-CH₃), 2.27 (s, 6H, *para*-Mes_{a/b}-CH₃), 2.18 (s, 6H, *ortho*-Mes_b-CH₃), 1.63 (d, ²J_{PH} = 12.0 Hz, 6H, PCH₃) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 143.8 (br s, *ipso*-Mes_b-C_q), 140.9 (br s, *ipso*-Mes_a-C_q), 136.6 (s, *para*-Mes_{a/b}-C_q), 136.6 (s, *para*-Mes_{a/b}-C_q), 131.9 (d, ⁴N = 2.7 Hz, *para*-Ph-CH), 131.7 (d, ²N = 7.2 Hz, *ortho*-Ph-CH), 130.3 (br s, *meta*-Mes_b-CH), 129.8 (s, *ortho*-Mes_b-C_q), 128.8 (s, *ortho*-Mes_a-C_q), 128.1 (s, *meta*-Ph-CH), 128.9 (s, *meta*-Mes_a-CH), 127.8 (s, *ipso*-Ph-C_q), 26.9 (s, *ortho*-Mes_b-CH₃), 25.5 (s, *ortho*-Mes_a-CH₃), 20.9 (d, *para*-Mes_{a/b}-CH₃), 9.2 (d, ¹J_{PC} = 39.6 Hz, PCH₃) ppm. ¹¹B-NMR (128.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = 56.3 (br s, FWHM \approx 833 Hz, B_{sp2}), -0.2 (br s, FWHM \approx 495 Hz, B_{sp3}) ppm. ³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = -9.62 (br s, FWHM \approx 65 Hz) ppm.

Anmerkung: Die unterschiedlichen Spinsysteme der Mesitylgruppen wurden mit Mes_a bzw. Mes_b gekennzeichnet. Die vollständige Zuordnung der Mesitylgruppen ist nicht möglich.

Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{36}H_{33}B_2Br_2P$ (MW = 557.95 g·mol⁻¹): C 55.97, H 5.96, gefunden (%): C 54.35, H 5.90.



$B_2Mes_2Br_2(PBu_3)$ (**95a**): 500 mg (1.19 mmol) **5bBr** wurden in 15 mL *n*-Hexan bei RT vorgelegt und unter Rühren mit 330 μ L (265 mg, 1.31 mmol, 1.10 Äq.) PBu_3 versetzt. Das farblose Reaktionsgemisch wurde für 2 h bei RT gerührt. Im Anschluss wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, der erhaltene, farblose Feststoff 4-mal mit je 15 mL *n*-Pentan gewaschen

und im Vakuum getrocknet. Das Abdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten DCM-Lösung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ lieferte Kristalle geeignet zur Einkristallstrukturanalyse.

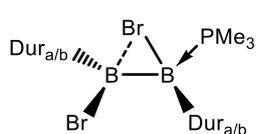
Ausbeute: 573 mg (921 μmol , 77%) farbloser, amorpher Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.89$ (s, 2H, *meta*-Mes_a-CH), 6.80 (s, 2H, *meta*-Mes_b-CH), 2.86 (s, 6H, *ortho*-Mes_a-CH₃), 2.81 (s, 6H, *ortho*-Mes_b-CH₃), 2.19 (s, 3H, *para*-Mes_b-CH₃), 2.18 (s, 3H, *para*-Mes_a-CH₃), 1.73–1.66 (m, 6H, PCH₂), 0.95–0.94 (m, 12H, Bu-CH₂), 0.67–0.64 (m, 9H, Bu-CH₃) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 143.2$ (br s, *ipso*-Mes_a-C_q), 139.5 (s, *ortho*-Mes_b-C_q), 137.1 (s, *para*-Mes_b-C_q), 136.1 (s, *ortho*-Mes_a-C_q), 130.7 (br s, *meta*-Mes_a-CH), 129.1 (br s, *meta*-Mes_b-CH), 28.1 (s, *ortho*-Mes_a-CH₃), 25.1 (d, $^4J = 5.4$ Hz, *ortho*-Mes_b-CH₃), 24.7 (s, Bu-CH₂), 24.6 (s, Bu-CH₂), 20.7 (s, *para*-Mes-CH₃), 20.7 (s, *para*-Mes-CH₃), 20.5 (s, PCH₂), 13.5 (s, Bu-CH₃) ppm. $^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 55.5$ (br s, B_{sp2}), -0.3 (br s, FWHM ≈ 315 Hz, B_{sp3}) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -3.79$ (br s, FWHM ≈ 38 Hz) ppm.

Anmerkung: Die unterschiedlichen Spinsysteme der Mesitylgruppen wurden mit Mes_a bzw. Mes_b gekennzeichnet. Die vollständige Zuordnung der Mesitylgruppen ist nicht möglich. Das para-Kohlenstoffatom von Mes_a und das ipso-Kohlenstoffatom von Mes_b konnten aufgrund der starken Signalverbreiterung nicht gefunden werden.

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{30}\text{H}_{49}\text{B}_2\text{Br}_2\text{P}$ (MW = 622.12 g·mol⁻¹): C 57.92, H 7.94, gefunden (%): C 56.90, H 8.01.

HRMS (LIFDI): m/z : berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{49}\text{B}_2\text{Br}_2\text{P}$ [M]⁺: 622.2104; $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{B}_2\text{Br}_2\text{P}$ [M-CH₃]⁺ 605.1890, gefunden: 607.1850, $\text{C}_{30}\text{H}_{49}\text{B}_2\text{BrP}$ [M-Br]⁺ 541.2941, gefunden :541.2928.



$\text{B}_2\text{Dur}_2\text{Br}_2(\text{PMe}_3)$ (**96a**): 200 mg (670 μmol) **5cBr** wurden in 15 mL *n*-Hexan bei RT vorgelegt und unter Rühren mit 52.0 μL (51.0 mg, 670 μmol , 1.00 Äq.) PMe_3 versetzt. Die weiße Suspension wurde für 16 h

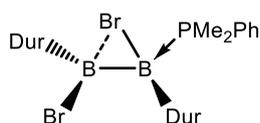
bei RT gerührt. Im Anschluss wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, der erhaltene, farblose Feststoff 4-mal mit je 15 mL *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 209 mg (399 μmol , 60%) farbloser, amorpher Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.94$ (s, 1H, *para*-Dur_a-CH), 6.89 (s, 1H, *para*-Dur_b-CH), 2.59 (s, 6H, *ortho*-Dur_a-CH₃), 2.52 (s, 6H, *ortho*-Dur_b-CH₃), 2.19 (s, 6H, *meta*-Dur_a-CH₃), 2.09 (s, 6H, *meta*-Dur_b-CH₃), 0.80 (s, 9H, PCH₃) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 139.2$ (d, $J_{\text{PC}} = 5.2$ Hz, *ortho*-Dur_a-C_q), 134.8 (s, *ortho*-Dur_b-C_q), 133.9 (s, *meta*-Dur_a-C_q), 133.5 (s, *meta*-

Dur_b-C_q), 131.9 (s, *para*-Dur_b-CH₃), 131.5 (d, $J = 3.2$ Hz, *para*-Dur_a-CH), 24.1 (s, *ortho*-Dur_a-CH₃), 22.2 (s, *ortho*-Dur_b-CH₃), 21.4 (s, *meta*-Dur_a-CH₃), 20.3 (s, *meta*-Dur_b-CH₃), 16.4 (d, $^1N = 11.8$ Hz, PCH₃) ppm. $^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, C₆D₆): $\delta = 69.6$ (br s, FWHM ≈ 734 Hz, $B_{\text{sp}2}$), -1.5 (br s, FWHM ≈ 462 Hz, $B_{\text{sp}3}$) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, C₆D₆): $\delta = -11.75$ (br s, FWHM ≈ 80 Hz) ppm.

Anmerkung: Die unterschiedlichen Spinsysteme der Durylgruppen wurden mit Dur_a bzw. Dur_b gekennzeichnet. Die vollständige Zuordnung der Durylgruppen ist nicht möglich. Die ipso-Kohlenstoffatome beider Durylgruppen konnten aufgrund der starken Signalverbreiterung nicht gefunden werden.

Elementaranalyse berechnet (%) für C₂₃H₃₅B₂Br₂P (MW = 523.93 g·mol⁻¹): C 52.73, H 6.73, gefunden (%): C 50.39, H 7.48.

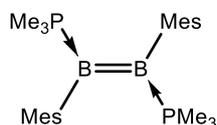


Darstellung von B₂Dur₂Br₂(PMe₂Ph) (**96b**): 400 mg (893 μmol) **5cBr** wurden in 15 mL *n*-Hexan bei RT vorgelegt und unter Rühren mit 127 μL (123 mg, 893 μmol , 1.00 Äq.) PMe₂Ph versetzt, wobei sofort ein farbloser Feststoff ausfiel. Die weiße Suspension wurde für 20 min bei RT gerührt. Im Anschluss wurde die überstehende Lösung abgenommen und der zurückgebliebene Feststoff 3-mal mit je 10 mL *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 402 mg (686 μmol , 77%) farbloser, amorpher Feststoff.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, C₆D₆): $\delta = 66.2$ (br s, FWHM ≈ 885 Hz, $B_{\text{sp}2}$), -0.5 (br s, FWHM ≈ 590 Hz, $B_{\text{sp}3}$) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, C₆D₆): $\delta = -9.72$ (br s, FWHM ≈ 63 Hz) ppm.

6.4.2.2 Diborene



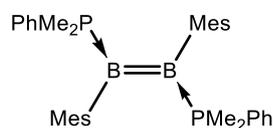
Eintopfsynthese für B₂Mes₂(PMe₃)₂ (**48a**): 1.00 mg (2.38 mmol) **5bBr** und 1.13 g (8.34 mmol, 3.50 Äq.) KC₈ wurden in 25 mL Benzol bei RT vorgelegt und 485 μL (362 mg, 4.76 mmol, 2.00 Äq.) PMe₃ dazu getropft. Das dunkle Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei RT gerührt, über Celite filtriert, alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und anschließend aus Benzol gefriergetrocknet.

Ausbeute: 890 mg (2.16 mmol, 91%) gelber, amorpher Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.11$ (s, 4H, *para*-Mes-CH), 2.74 (s, 12H, *ortho*-Mes-CH₃), 2.37 (s, 6H, *para*-Mes-CH₃), 0.71 (vt, $^2J_{\text{P-H}} = 4.9$ Hz, 18H, PCH₃) ppm. $^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, C₆D₆): $\delta =$

17.6 (br s, FWHM \approx 256 Hz) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = -24.52$ (br s, FWHM \approx 87 Hz) ppm.

Die gefundenen spektroskopischen Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.^[141,143]



Darstellung von $\text{B}_2\text{Mes}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$ (**97a**): 200 mg (358 μmol) **95a** und 144 mg (1.08 mmol, 3.00 Äq.) KC_8 wurden in 6 mL Benzol bei RT vorgelegt und 51.0 μL (50 mg, 358 μmol , 1.00 Äq.) PMe_2Ph dazu getropft.

Das dunkle Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei RT gerührt und anschließend alle Feststoffe über Celite abfiltriert. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in wenig Benzol aufgenommen und gefriergetrocknet. Das Abdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten Toluollösung bei -30°C lieferte Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse. Ausbeute: 165 mg (308 μmol , 86%) oranger, amorpher Feststoff.

Eintopfsynthese von **97a**: 200 mg (476 μmol) **5bBr** und 225 mg (1.67 mmol, 3.50 Äq.) KC_8 wurden in 12 mL Benzol bei RT vorgelegt und 140 μL (135 mg, 976 μmol , 2.05 Äq.) PMe_2Ph dazu getropft. Das dunkle Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei RT gerührt, über Celite filtriert, alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und anschließend aus Benzol gefriergetrocknet. Ausbeute: 212 mg (395 μmol , 83%) oranger, amorpher Feststoff.

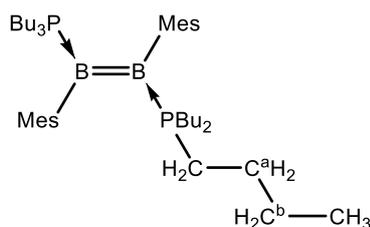
^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.06$ (s, 4H, *meta*-Mes-CH), 6.98–6.93 (m, 10H, Ph-CH), 2.48 (s, 12H, *ortho*-Mes- CH_3), 2.40 (s, 6H, *para*-Mes- CH_3), 1.03 (vt, $^2N = 9.8$ Hz, 12H, PCH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 147.8$ (br s, *ipso*-Mes- C_q), 142.3 (vt, $^3N = 5.0$ Hz, *ortho*-Mes- C_q), 136.1 (vt, $^1N = 48.0$ Hz, *ipso*-Ph- C_q), 133.2 (t, $J = 2.3$ Hz, *para*-Mes- C_q), 129.7 (vt, $^2N = 8.4$ Hz, *ortho*-Ph-CH), 128.7 (vt+br, $^3N = 1.9$ Hz, *meta*-Ph-CH), 128.1 (s, *para*-Ph-CH), 127.4 (vt, $^4N = 3.2$ Hz, *meta*-Mes-CH), 25.8 (vt, $^3N = 2.7$ Hz, *ortho*-Mes- CH_3), 21.6 (s, *para*-Mes- CH_3), 12.0 (vt, $^1N = 36.8$ Hz, PCH_3) ppm. ^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 18.2$ (br s, FWHM \approx 386 Hz) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -18.00$ (br s, FWHM \approx 52 Hz) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{B}_2\text{P}_2$ (MW = 536.29 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 76.15, H 8.27, gefunden (%): C 75.58, H 8.50.

HRMS (LIFDI): m/z : berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{B}_2\text{P}_2$ $[\text{M}]^+$: 536.3104, gefunden: 536.3093.

UV/Vis (*n*-Hexan): $\lambda = 468$ (max), 333 nm.



Eintopfsynthese für $B_2Mes_2(PBu_3)_2$ (**97b**): 200 mg (476 μ mol) **5bBr** und 225 mg (1.67 mmol, 3.50 Äq.) KC_8 wurden in 14 mL Benzol bei RT vorgelegt und 244 μ L (198 mg, 976 μ mol, 2.05 Äq.) PBu_3 dazu getropft. Das dunkle Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei RT gerührt und anschließend das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Benzol aufgenommen, zweimal filtriert und anschließend aus Benzol gefriergetrocknet. Das Abdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten *n*-Pentanolösung bei -30 °C lieferte Kristalle geeignet für die Einkristallröntgenstrukturanalyse.

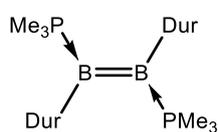
Ausbeute: 252 mg (379 μ mol, 80%) gelber, amorpher Feststoff.

1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 7.09 (s, 4H, *meta*-Mes-CH), 2.97 (s, 12H, *ortho*-Mes-CH₃), 2.34 (s, 6H, *para*-Mes-CH₃), 1.43–1.38 (m, 12H, PCH₂), 1.26–1.20 (m, 12H, Bu-C^aH₂), 1.20–1.12 (m, 12H, Bu-C^bH₂), 0.80 (t, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, 18H, Bu-CH₃) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): δ = 149.9 (br s, *ipso*-Mes-C_q), 141.9 (s, *ortho*-Mes-C_q), 133.0 (s, *para*-Mes-C_q), 133.0 (s, *para*-Mes-C_q), 127.3 (s, *meta*-Mes-CH), 26.7 (s, *ortho*-Mes-CH₃), 25.6 (s, Bu-C_aH₂), 25.0 (br s, Bu-C^bH₂), 23.9 (t, $^1J_{PC}$ = 15.3 Hz, PCH₂), 21.4 (s, *para*-Mes-CH₃), 13.8 (s, Bu-CH₃) ppm. ^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): δ = 17.5 (br s, FWHM \approx 372 Hz) ppm. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (202.5 MHz, C_6D_6): δ = -7.98 (br s, FWHM \approx 50 Hz) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{42}H_{76}B_2P_2$ (MW = 664.64 g·mol⁻¹): C 75.90, H 11.53, gefunden (%): C 75.60, H 11.23.

UV/Vis (*n*-Hexan): λ = 460 (max), 398 nm.

HRMS (LIFDI): m/z : berechnet für $C_{42}H_{76}B_2P_2$ [M]⁺: 664.5608, gefunden: 664.5590.

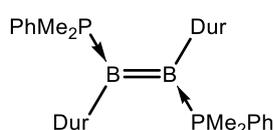


Darstellung von $B_2Dur_2(PMe_3)_2$ (**98a**): 119 mg (228 μ mol) **96a** und 210 mg (797 μ mol, 3.50 Äq.) KC_8 wurden in 8 ml Benzol vorgelegt und 23.0 μ L (228 μ mol, 1.00 Äq.) PMe_3 dazu getropft. Das dunkle Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei RT gerührt und anschließend alle Feststoffe abfiltriert. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und der gelbe Rückstand in Benzol aufgenommen und gefriergetrocknet. Es konnten 67 mg eines gelben Feststoffs isoliert werden, der mit einem Zersetzungsprodukt verunreinigt ist. Der Feststoff wurde in 2 mL Toluol aufgenommen und über Nacht bei tiefen Temperaturen (-30 °C)

gelagert, wodurch 11 mg gelbe Kristalle isoliert wurden. Die Mutterlauge verlor nach 30 Minuten ihre gelbe Farbe und wurde verworfen. Die, mit dem Nebenprodukt, verunreinigten Kristalle konnten NMR-spektroskopisch analysiert werden. Das Abdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten Toluollösung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ lieferte Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.97$ (s, 2H, *para*-Dur-CH), 2.80 (s, 12H, *ortho*-Dur- CH_3), 2.41 (s, 6H, *meta*-Dur- CH_3), 0.68 (vt, $^2N = 9.8$ Hz, 18H, PCH_3) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 137.2$ (vt, $^3N = 4.9$ Hz, *ortho*-Dur- C_q), 132.1 (vt, $^4N = 1.6$ Hz, *meta*-Dur- C_q), 128.4 (s, *para*-Dur-CH), 23.2 (vt, $^3N = 2.9$ Hz, *ortho*-Dur- CH_3), 21.4 (s, *meta*-Dur- CH_3), 13.7 (vt, $^1N = 35.0$ Hz, PCH_3) ppm. $^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 17.7$ (br s, FWHM ≈ 216 Hz) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = -24.03$ (br s, FWHM ≈ 86 Hz) ppm.

Anmerkung: Die ipso-Kohlenstoffatome der Durylgruppen konnten aufgrund der starken Signalverbreiterung nicht gefunden werden. Im HMBC-NMR-Experiment ist ein Kreuzsignal der ortho-Durylgruppen zu einem Signal bei ca. 153 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum zu beobachten.

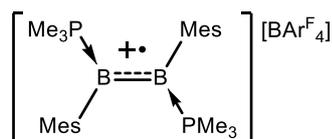


$\text{B}_2\text{Dur}_2(\text{PMe}_3)_2$ (**96b**): 200 mg (341 μmol) **96b** und 148 mg (1.09 mmol, 3.20 Äq.) KC_8 wurden in 8 mL Benzol vorgelegt und 51 μL (358 μmol , 1.00 Äq.) PMe_2Ph dazu getropft. Das dunkle Reaktionsgemisch wurde

für 3 h bei RT gerührt und anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der rote Feststoff wurde in wenig Toluol aufgenommen und filtriert. Das Abdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten *n*-Hexanlösung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ lieferte Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse. $^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, C_6H_6): $\delta = 19.3$ (br s) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.5 MHz, C_6H_6): $\delta = -31.68$ (br s) ppm.

6.4.3 Reaktivitätsstudien von $\text{B}_2\text{Mes}_2(\text{PMe}_3)_2$ (**48a**)

6.4.3.1 Oxidationen



Darstellung von $[\text{B}_2\text{Mes}_2(\text{PMe}_3)_2][\text{BAR}^{\text{F}}]$ (**[100][BAR^F₄]**): 20 mg (48.5 μmol) **48a** und 46 mg (48.5 μmol , 1.00 Äq.) $[\text{C}_7\text{H}_7][\text{BAR}^{\text{F}}]$ wurden in 4 mL Benzol gelöst und das gelb/grüne Reaktionsgemisch für 30 min bei RT gerührt. Im Anschluss wurde die überstehende gelbe Lösung abge-

nommen und der erhaltene, grüne Feststoff 1-mal mit 1 mL Benzol und 3-mal mit je 1 mL *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aus einer gesättigten Et_2O -Lösung fielen bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ Kristalle geeignet zur Einkristallstrukturanalyse aus.

Ausbeute: 50 mg (38.8 μmol , 80%) grüner, amorpher Feststoff.

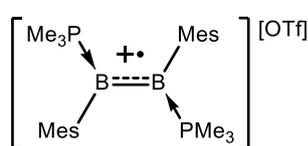
$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.0$ (s, $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$) ppm. $^{19}\text{F-NMR}$ (376.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -61.97$ (br s, $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$) ppm.

Anmerkung: Aufgrund des radikalischen Charakters der Verbindung können keine Signale für die Boratome, für die Protonen oder die Phosphoratome beobachtet werden.

ESR (THF, RT): $g_{\text{iso}} = 2.0022$ (Peak-to-Peak-Linienbreite: 4 G).

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{56}\text{H}_{52}\text{B}_3\text{F}_{24}\text{P}_2$ (MW = 1275.34 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 52.74, H 4.11, gefunden (%): C 51.16, H 4.23.

UV/Vis (Et_2O): $\lambda = 408$ (max), 278, 270 nm.



Darstellung von $[\text{B}_2\text{Mes}_2(\text{PMe}_3)_2][\text{OTf}]$ (**[100][OTf]**): 20 mg (48.5 μmol) **48a** und 60 mg (48.5 μmol , 1.00 Äq.) **99** wurden in 4 mL THF gelöst und das gelb/bräunliche Reaktionsgemisch für

30 min bei RT gerührt. Im Anschluss wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene, bräunliche Feststoff in 4 mL Benzol aufgenommen. Die überstehende bräunliche Lösung wurde abgenommen und der erhaltene, grüne Feststoff 1-mal mit 1 mL Benzol und 2-mal mit je 2 mL *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Diffusion von *n*-Hexan in eine gesättigte THF-Lösung bei -30 °C lieferte Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse. Ausbeute: 13 mg (22.3 μmol , 46%) grüner, amorpher Feststoff.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.5 MHz, THF- d_3): $\delta = -78.48$ (br s, OTf^-) ppm.

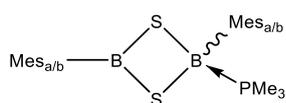
Anmerkung: Aufgrund des radikalischen Charakters der Verbindung können keine Signale für die Boratome, für die Protonen oder die Phosphoratome beobachtet werden.

ESR (THF, RT): $g_{\text{iso}} = 2.0022$ (Peak-to-Peak-Linienbreite: 4 G).

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{F}_3\text{O}_3\text{P}_2\text{S}$ (MW = 561.23 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 53.50, H 7.18, S 5.71 gefunden (%): C 42.21, H 5.85, S 5.04.

UV/Vis (Et_2O): $\lambda = 408$ (max), 275 nm.

6.4.3.2 Gegenüber Chalkogenen



Vollcharakterisierung von $B_2Mes_2(PMe_3)_2S_2$ (**104**): 50 mg (121 μ mol)

48a und 8 mg (243 μ mol, 0.25 Äq.) S_8 wurden in 8 mL Benzol gelöst. Das gelbe Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei RT gerührt. Anschließend

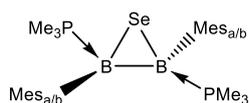
wurden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der leicht gelbliche Rückstand wurde 3-mal mit je 5 mL *n*-Pentan gewaschen und das Rohprodukt im Vakuum getrocknet. Der isolierte Feststoff enthält eine zum Produkt äquivalente Menge an $SPMe_3$, welches nicht abgetrennt werden kann. Das Abdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten *n*-Hexanlösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ lieferte Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse.

Ausbeute (bezogen auf **104**+ $SPMe_3$): 17 mg (33.4 μ mol, 28%) leicht gelber, amorpher Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 6.83 (s, 2H, *meta*- Mes_a -CH), 6.81 (s, 2H, *meta*- Mes_b -CH), 2.69 (s, 6H, *ortho*- Mes_b - CH_3), 2.67 (s, 6H, *ortho*- Mes_a - CH_3), 2.19–2.18 (m, 6H, *para*- $Mes_{a/b}$ - CH_3), 1.04 (d, $^2J_{PH}$ = 13.0 Hz, 9H, $SPCH_3$), 0.79 (d, $^2J_{PH}$ = 10.8 Hz, 9H, PCH_3) ppm. $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 6.83 (s, 2H, *meta*- Mes_a -CH), 6.81 (s, 2H, *meta*- Mes_b -CH), 2.69 (s, 6H, *ortho*- Mes_b - CH_3), 2.67 (s, 6H, *ortho*- Mes_a - CH_3), 2.19 (s, 3H, *para*- Mes_a - CH_3), 2.18 (s, 3H, *para*- Mes_b - CH_3), 1.04 (s, 9H, $SPCH_3$), 0.79 (s, 9H, PCH_3) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): δ = 143.0 (d, $^3J_{BC}$ = 4.6 Hz, *ortho*- Mes_a - C_q), 139.2 (s, *ortho*- Mes_b - C_q), 137.7 (s, *para*- Mes_b - C_q), 136.3 (d, J = 4.3 Hz, *para*- Mes_a - C_q), 130.4 (s, *meta*- Mes_a -CH), 128.3 (s, *meta*- Mes_b -CH), 26.4 (s, *ortho*- Mes_a - CH_3), 23.7 (s, *ortho*- Mes_b - CH_3), 22.4 (d, $^1J_{PC}$ = 55.2 Hz, $SPCH_3$), 21.3 (s, *para*- Mes_b - CH_3), 20.9 (s, *para*- Mes_a - CH_3), 8.2 (d, $^1J_{PC}$ = 38.2 Hz, PCH_3) ppm. $^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6): δ = 69.2 (br s, FWHM \approx 580 Hz, B_{sp2}), -6.5 (d, $^1J_{BP}$ = 62.6 Hz, FWHM \approx 161 Hz, B_{sp3}) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, C_6D_6): δ = 27.21 (s, $SPMe_3$), -11.01 (d, $^1J_{BP}$ = 92.4 Hz, FWHM \approx 223 Hz, $BPMe_3$) ppm.

Anmerkung: Die unterschiedlichen Spinsysteme der Mesitylgruppen wurden mit Mes_a bzw. Mes_b gekennzeichnet. Wobei es sich bei Mes_a um die Mesitylgruppe am tetraedrischen Boratom handelt. Die ipso-Kohlenstoffatome von $Mes_{a/b}$ konnten aufgrund der starken Signalverbreiterung nicht gefunden werden.

Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{24}H_{40}B_2P_2S_3$ (MW = 508.33 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 56.71, H 7.93, S 18.92 gefunden (%): C 57.16, H 7.95, S 16.30.



Vollcharakterisierung von $B_2Mes_2Se(PMe_3)_2$ (**67a**): 102 mg (247 μ mol)

48a wurden in 5 mL Benzol gelöst und 29 mg (371 μ mol, 1.50 Äq.) rotes

Selen dazugegeben. Das gelbe Reaktionsgemisch wurde über 3 d ab-

wechselnd mit Ultraschall suspendiert und bei RT gerührt. Anschließend wurden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der gelbliche Rückstand wurde 3-mal mit je 5 mL *n*-Hexan gewaschen und das Rohprodukt durch Abdampfen einer Benzollösung bei RT kristallisiert. Die Kristalle wurden 3-mal mit je 5 mL *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Abdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten *n*-Hexanlösung bei RT lieferte Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse.

Ausbeute: 53 mg (108 μ mol, 43%) farbloser, kristalliner Feststoff.

Alternative Syntheseroute für **67a**: 100 mg (243 μ mol) **48a** wurden in 5 mL Benzol gelöst und 46 mg (243 μ mol, 1.00 Äq.) Me_2Se_2 dazugegeben. Das gelbe Reaktionsgemisch wurde für 3.5 h auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der gelbliche Rückstand wurde 3-mal mit je 5 mL *n*-Hexan gewaschen und das Rohprodukt durch Abdampfen des Lösungsmittels einer Benzollösung bei RT kristallisiert. Die Kristalle wurden 3-mal mit je 1 mL *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

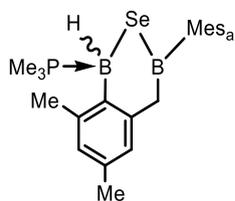
Ausbeute: 79 mg (161 μ mol, 66%) farbloser kristalliner Feststoff.

1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 7.00 (s, 2H, *meta*-Mes_a-CH), 6.97 (s, 2H, *meta*-Mes_b-CH), 3.19 (s, 6H, *ortho*-Mes_a-CH₃), 2.84 (s, 6H, *ortho*-Mes_b-CH₃), 2.27 (s, 6H, *para*-Mes_{a/b}-CH₃), 0.74 (d, $^2J_{PH}$ = 9.8 Hz, 18H, PCH₃) ppm. $^1H\{^{31}P\}$ -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 7.00 (s, 2H, *meta*-Mes-CH), 6.97 (s, 2H, *meta*-Mes-CH), 3.19 (s, 6H, *ortho*-Mes_a-CH₃), 2.84 (s, 6H, *ortho*-Mes_b-CH₃), 2.27 (s, 6H, *para*-Mes_{a/b}-CH₃), 0.74 (s, 18H, PCH₃) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): δ = 146.5 (vm, *ortho*-Mes_a-C_q), 142.2 (vm, *ortho*-Mes_b-C_q), 141.0 (br s, *ipso*-Mes_{a/b}-C_q), 134.1 (m, *para*-Mes_{a/b}-C_q), 130.9 (s, *meta*-Mes_a-CH), 128.3 (s, *meta*-Mes_b-CH), 28.5 (s, *ortho*-Mes_b-CH₃), 28.0 (s, *ortho*-Mes_a-CH₃), 21.0 (s, *para*-Mes_{a/b}-CH₃), 11.6 (d, $^1J_{PC}$ = 40.9 Hz, PCH₃) ppm. ^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): δ = -18.2 (br s, FWHM \approx 205 Hz) ppm. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (202.5 MHz, C_6D_6): δ = -9.18 (br s, FWHM \approx 156 Hz) ppm.

Anmerkung: In den NMR-spektroskopischen Untersuchungen können unabhängige Spinsysteme für die Mesitylsubstituenten ermittelt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch die

Zugehörigkeit nicht näher untersucht und die Systeme willkürlich mit Mes_a bzw. Mes_b bezeichnet, um eine einfachere Zuordnung zu ermöglichen.

Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{24}H_{40}B_2P_2Se$ (MW = 491.12 g·mol⁻¹): C 58.69, H 8.21, gefunden (%): C 58.95, H 8.21.



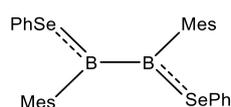
Darstellung von $B_2Mes_2Se(PMe_3)$ (**103a**): 13 mg (25.45 μ mol) **137a** und 3 mg (38.2 μ mol, 1.50 Äq.) rotes Selen wurden in 0.6 mL C_6D_6 in einem Young-NMR-Rohr gelöst und 8 d bei RT geschüttelt. Anschließend wurden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der leicht gelbliche Rückstand mit *n*-Pentan extrahiert.

Ausbeute: wenige Milligramm eines gelblichen Feststoffs.

¹H-NMR (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 6.80 (br s, 2H, *meta*- Mes_b -CH), 6.71 (s, 2H, *meta*- Mes_a -CH), 2.67 (s, 3H, *para*- Mes_b -CH₃), 2.63 (s, 3H, *ortho*- Mes_b -CH₃), 2.51 (s, 2H, CH₂), 2.32 (s, 12H, *ortho*- Mes_a -CH₃), 2.12 (s, 6H, *para*- Mes_a -CH₃), 1.18 (d, ² J_{PH} = 13.2 Hz, SePCH₃), 0.87 (d, ² J_{PH} = 10.9 Hz, 9H, PCH₃) ppm. **¹H{³¹P}-NMR** (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 6.80 (br s, 2H, *meta*- Mes_b -CH), 6.71 (s, 2H, *meta*- Mes_a -CH), 2.67 (s, 3H, *para*- Mes_b -CH₃), 2.63 (s, 3H, *ortho*- Mes_b -CH₃), 2.51 (s, 2H, CH₂), 2.32 (s, 12H, *ortho*- Mes_a -CH₃), 2.12 (s, 6H, *para*- Mes_a -CH₃), 1.18 (s, SePCH₃), 0.87 (s, 9H, PCH₃) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 143.3 (d, J = 4.9 Hz, *ortho*- Mes_b -C_q), 142.6 (s, *ortho*- Mes_b -C_q(CH₂)), 139.4 (s, *para*- Mes_a -C_q), 138.4 (s, *ortho*- Mes_a -C_q), 137.2 (d, J = 1.0 Hz, *para*- Mes_b -C_q), 130.5 (d, J = 3.0 Hz, *meta*- Mes_b -CH), 128.4 (s, *meta*- Mes_a -CH), 128.1 (s, *meta*- Mes_b -CH), 26.9 (d, J = 1.62 Hz, *ortho*- Mes_b -CH₃), 23.3 (s, *ortho*- Mes_a -CH₃), 23.1 (s, *para*- Mes_b -CH₃), 23.0 (s, CH₂), 22.7 (d, ¹ J_{PC} = 48.6 Hz, SePCH₃), 21.2 (s, *para*- Mes_a -CH₃), 8.8 (d, ¹ J_{PC} = 40.3 Hz, PCH₃) ppm. **¹¹B-NMR** (128.4 MHz, C_6D_6): δ = 77.8 (br s, FWHM \approx 639 Hz, B_{sp2}), -18.1 (s, FWHM \approx 181 Hz, B_{sp3}) ppm. **³¹P{¹H}-NMR** (162.0 MHz, C_6D_6): δ = 5.81 (s, ¹ J_{SeP} = 717 Hz, SePMe₃), -10.85 (br s, FWHM \approx 120 Hz, BPMe₃) ppm.

Anmerkung: In den NMR-spektroskopischen Untersuchungen können unabhängige Spinsysteme für die Mesitylsubstituenten ermittelt werden. Mit Mes_b wird der verbrückende Aromat bezeichnet. Die ipso-Kohlenstoffatome der beiden Aromaten konnten im ¹³C-{¹H}-NMR-Spektrum nicht beobachtet werden, allerdings lassen sich Kreuzsignale im HMBC-Experiment für beide $Mes_{a/b}$ bei $\delta \approx 140$ – 142 ppm detektierbar.

HRMS (LIFDI): m/z : berechnet für $C_{21}H_{31}B_2PSe$ [M]⁺: 416.1515, gefunden: 416.1506.



Darstellung von $B_2Mes_2(SePh)_2$ (**102**): 50 mg (121 μ mol) **48a** und 38 mg (121 μ mol, 1.00 Äq.) Ph_2Se_2 wurden in 5 mL Benzol gelöst und das gelbe

Reaktionsgemisch für 16 h auf 60 °C erhitzt. Anschließend wurden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der gelbliche, ölige Rückstand wurde mit 2 mL *n*-Pentan versetzt, wobei sich ein farbloser Feststoff bildete. Nach Filtration und waschen mit *n*-Pentan wurde die Lösung eingeeengt und zur Kristallisation bei –30 °C über Nacht gelagert. Die gelben Kristalle wurden 3-mal mit je 1 mL *n*-Pentan gewaschen, im Vakuum getrocknet, die Mutterlauge erneut eingeeengt und zur Kristallisation bei –30 °C gelagert. Das Abdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten *n*-Hexanlösung bei –30 °C lieferte Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse.

Kombinierte Ausbeute: 44 mg (77.6 μ mol, 64%) gelber, kristalliner Feststoff.

1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 7.21 (br s, 4H, *ortho*-Ph-CH), 6.75 (s, 6H, *meta*-/*para*-Ph-CH), 6.54 (s, 4H, *meta*-Mes-CH), 2.16 (s, 12H, *ortho*-Mes-CH₃), 2.03 (s, 6H, *para*-Mes-CH₃) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): δ = 139.4 (br s, *ipso*-Mes-C_q), 137.1 (s, *para*-Mes-C_q), 135.1 (s, *ortho*-Mes-C_q), 133.2 (s, *ortho*-Ph-CH), 131.1 (s, *ipso*-Ph-C_q), 128.9 (s, *meta*-/*para*-Ph-CH), 127.7 (s, *meta*-Mes-CH + *meta*- + *para*-Ph-CH), 22.5 (s, *ortho*-Mes-CH₃), 21.1 (s, *para*-Mes-CH₃) ppm. ^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): δ = 87.8 (br s, FWHM \approx 1390 Hz) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{30}H_{32}B_2Se_2$ (MW = 572.15 g·mol⁻¹): C 62.98, H 5.64, gefunden (%): C 62.91, H 5.86.

6.4.3.3 Gegenüber stickstoffhaltigen Aromaten

Versuch zur Darstellung von $B_2Mes_2Pyr_2$ (**105**): 30 mg (72.8 μ mol) **48a** und 12 mg (155.6 μ mol, 2.00 Äq.) Pyridin wurden in 0.6 mL Benzol gelöst und das gelbe Reaktionsgemisch wurde für 4 d bei 80 °C erhitzt. Anschließend wurden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der rote Rückstand wurde in 2 mL *n*-Pentan aufgenommen und filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht.

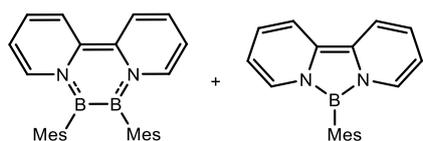
Ausbeute: wenige Milligramm eines roten Feststoffs.

1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 6.75 (s, 2H, *meta*-Mes_a-CH), 6.52 (s, 2H, *meta*-Mes_b-CH), 6.32 (d, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, 2H, *ortho*-Py_b-CH), 5.76–5.72 (m, 2H, *para*-Pyr_{a/b}-CH), 5.17 (dt, $^2J_{HH}$ = 10.0 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.1 Hz, 2H, *meta*-Pyr_a-CH), 4.99 (br s, 2H, *ortho*-Pyr_a-CH), 4.92–4.88 (m, 2H, *meta*-Pyr_b-

CH), 2.21 (s, 6H, *ortho*-Mes_a-CH₃), 2.09 (s, 6H, *para*-Mes_{a/b}-CH₃), 1.95 (s, 6H, *ortho*-Mes_b-CH₃) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 139.8 (br s, *ipso*-Mes_{a/b}-C_q), 138.9 (s, *ortho*-Mes_b-C_q), 137.9 (s, *ortho*-Mes_a-C_q), 136.6 (s, *para*-Mes_{a/b}-C_q), 134.2 (s, *ortho*-Py_b-CH), 127.9 (s, *meta*-Mes_b-CH), 127.6 (s, *meta*-Mes_a-CH), 124.9 (s, *para*-Pyr_{a/b}-CH), 119.1 (s, *meta*-Pyr_a-CH), 107.1 (s, *meta*-Py_b-CH), 60.9 (s, *ortho*-Pyr_a-CH), 21.8 (s, *ortho*-Mes_b-CH₃), 21.7 (s, *ortho*-Mes_a-CH₃), 21.2 (s, *para*-Mes_{a/b}-CH₃) ppm. ¹¹B-NMR (128.4 MHz, C₆D₆): δ = 50.9 (br s, FWHM ≈ 862 Hz) ppm.

Anmerkung: In den NMR-spektroskopischen Untersuchungen können unabhängige Spinsysteme für die Mesityl- und Pyridinsubstituenten ermittelt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch die Zugehörigkeit nicht näher untersucht und die Systeme willkürlich mit Mes_a bzw. Mes_b und Pyr_a bzw. Pyr_b bezeichnet, um eine einfachere Zuordnung zu ermöglichen.

HRMS (LIFDI): *m/z*: berechnet für C₂₈H₃₂B₂N₂ [M]⁺: 418.2752, gefunden: 418.2743.



Darstellung von B₂Mes₂(bipy) (**106**) und BMesbipy (**107d**):
30 mg (72.8 μmol) **48a** und 11 mg (72.8 μmol, 1.00 Äq.)
bipy wurden in 0.6 mL C₆D₆ gelöst und das rote Reaktions-

gemisch wurde für 6 d bei 80 °C erhitzt. Anschließend wurden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Es wurde mehrfach auf unterschiedlichen Arten versucht den roten Rückstand aufzuarbeiten und die Produkte zu trennen, was im Rahmen dieser Arbeit nicht gelang. Das Abdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten *n*-Pentanolösung bei RT lieferte Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse.

Alternativer Ansatz zur Darstellung von **106/107d**: 30 mg (72.8 μmol) **48a** und 11 mg (72.8 μmol, 1.00 Äq.) bipy wurden in 0.6 mL Toluol-*d*₈ gelöst und das rote Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei 105 °C erhitzt. Gleiche Probleme bei der Aufarbeitung.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.80 (dt, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ⁵J_{HH} = 1.1 Hz, 2H, bipy-CH), 7.48 (dt, *J* = 9.6 Hz, 1.1 Hz, 2H, bipy-CH), 6.78 (s, 4H, *meta*-Mes-CH), 6.20 (Überlappend, 1H, bipy-CH), 5.84 (dddd, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ³J_{HH} = 6.0 Hz, ⁵J_{HH} = 1.3 Hz, 2H, bipy-CH), 2.15 (s, 6H, *para*-Mes-CH₃), 2.04 (s, 12H, *ortho*-Mes-CH₃) ppm. ¹¹B-NMR (128.4 MHz, C₆D₆): δ = 46.2 (br s, FWHM ≈ 833 Hz, **106**), 22.8 (br s, FWHM ≈ 250 Hz, **107d**) ppm.

HRMS (LIFDI): *m/z*: berechnet für C₂₈H₃₀B₂N₂ (**106**) [M]⁺: 416.2595, gefunden: 416.2587.

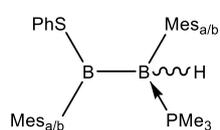
HRMS (LIFDI): *m/z*: berechnet für C₁₉H₁₉BN₂ (**107d**) [M]⁺: 286.1641, gefunden: 286.1634.

6.4.3.4 Element-H Bindungsaktivierungen

Versuch zur Darstellung von $(\text{BMesh}(\text{PMe}_3)\text{SiH}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4)$ (**109**): 10 mg (24.3 μmol) **48a** wurden in einem Young-NMR-Rohr in 0.6 mL C_6D_6 gelöst und 7 mg (43.4 μmol , 2.00 Äq.) 1,4-Disilylbenzol dazugegeben. Das gelbe Reaktionsgemisch wurde für 2 d bei 60 °C erhitzt. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und der farblose Rückstand mit *n*-Pentan, *n*-Hexan und Benzol extrahiert und filtriert.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 7.84 (d, J = 1.2 Hz, 1H, Startmaterial), 7.78 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.9 Hz, 2H, Aryl-CH), 7.40 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.9 Hz, 2H, Aryl-CH), 7.02 (s, 2H, *meta*-Mes-CH), 6.89 (s, 2H, *meta*-Mes-CH), 4.79–4.73 (m, 2H, SiH_2), 4.65–4.60 (m, 2H, SiH_2), 4.23 (s, 3H, SiH_3 , Startmaterial), 2.57–2.57 (m, 6H, Mes- CH_3), 2.46–2.45 (m, 6H, Mes- CH_3), 2.27–2.26 (m, 6H, Mes- CH_3), 0.56 (d, $^2J_{\text{PH}}$ = 10.4 Hz, 9H, PCH_3), 0.54 (d, $^2J_{\text{PH}}$ = 10.4 Hz, 9H, PCH_3) ppm. $^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, C_6D_6): δ = -31.3 (d, $^1J_{\text{BH}}$ = 58.4 Hz) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): δ = -5.90 (d, $^1J_{\text{PB}}$ = 74.5 Hz) ppm.

Versuch zur Darstellung von $\text{BHMes}(\text{PMe}_3)\text{BBCat}$ (**111**): 20 mg (48.5 μmol) **48a** wurden in einem Young-NMR-Rohr in 0.6 mL C_6D_6 gelöst und 12 mg (97.1 μmol , 2.00 Äq.) HBCat dazugegeben. Das gelbe Reaktionsgemisch wurde für 2 d bei 60 °C erhitzt. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und der farblose Rückstand mit *n*-Pentan, *n*-Hexan, Toluol und Benzol extrahiert und filtriert. Das Abdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten *n*-Hexanlösung bei -30 °C lieferte Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse. $^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, C_6D_6): δ = 42.8 (br s, **111**), 33.4 (br s, **110**), 28.8 (s), 22.3 (br s), -28.3 (d, $^1J_{\text{BH}}$ = 49.3 Hz), -31.8 (br s), -36.6 (d, $^1J_{\text{BH}}$ = 58.6 Hz), -40.8 (br s), -44.1 (br s) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): δ = 0.55 bis -2.75 (m), -5.30 (br s), -7.10 (d, J = 57.4 Hz) ppm.



Vollcharakterisierung von $\text{B}_2\text{Mes}_2(\text{PMe}_3)\text{HSPH}$ (**112**): 15 mg (36.4 μmol) **48a** und 8 mg (36.4 μmol , 1.00 Äq.) Ph_2S_2 wurden in 0.6 mL C_6D_6 gelöst und 18 h auf 60 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der feste Rückstand in *n*-Hexan und Benzol aufgenommen. Das Abdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten *n*-Hexanlösung bei -30 °C lieferte farblose Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse.

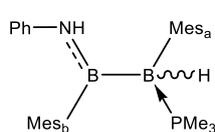
Alternative Synthesemethode für **112**: 122 mg (296 μmol) **48a** wurden in 2 mL Benzol gelöst und 30.3 μL (33 mg, 296 μmol , 1.00 Äq.) Thiophenol dazugegeben, das Reaktionsgemisch entfärbte sich spontan und wurde für 16 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und der amorphe Rückstand in Benzol aufgenommen. Das Abdampfen des Lösungsmittels der Benzollösung bei RT lieferte ein kristallines Produkt. Die erhaltene, farblosen Kristalle wurden 3-mal mit je 5 mL *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 100 mg (224 μmol , 76%) farbloser, kristalliner Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.23\text{--}7.22$ (m, 2H, *ortho*-Ph-CH), 7.04 (br s, 2H, *meta*-Mes_a-CH), 6.82–6.78 (m, 2H, *meta*-Ph-CH), 6.74–6.71 (m, 1H, *para*-Ph-CH), 6.64–6.63 (m, 2H, *meta*-Mes_b-CH), 2.89 (br s, 1H, BH), 2.66 (s, 3H, *ortho*-Mes_a-CH₃), 2.61 (s, 3H, *ortho*-Mes_a-CH₃), 2.37 (s, 3H, *ortho*-Mes_b-CH₃), 2.34 (s, 3H, *ortho*-Mes_b-CH₃), 2.33–2.33 (m, 3H, *para*-Mes_a-CH₃), 2.10 (s, 3H, *para*-Mes_b-CH₃), 0.55 (d, $^2J_{\text{PH}} = 10.2$ Hz, 9H, PCH₃) ppm. $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.23\text{--}7.22$ (m, 2H, *ortho*-Ph-CH), 7.04 (br s, 2H, *meta*-Mes_a-CH), 6.82–6.78 (m, 2H, *meta*-Ph-CH), 6.74–6.71 (m, 1H, *para*-Ph-CH), 6.64–6.63 (m, 2H, *meta*-Mes_b-CH), 2.87 (d, $^1J_{\text{PH}} = 38.9$ Hz, 1H, BH), 2.66 (s, 3H, *ortho*-Mes_a-CH₃), 2.61 (s, 3H, *ortho*-Mes_a-CH₃), 2.37 (s, 3H, *ortho*-Mes_b-CH₃), 2.34 (s, 3H, *ortho*-Mes_b-CH₃), 2.33–2.33 (m, 3H, *para*-Mes_a-CH₃), 2.10 (s, 3H, *para*-Mes_b-CH₃), 0.55 (d, $^2J_{\text{PH}} = 10.2$ Hz, 9H, PCH₃) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 144.6$ (br s, *ipso*-Mes_b-C_q), 143.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 8.8$ Hz, *ortho*-Mes_a-C_q), 141.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.7$ Hz, *ortho*-Mes_a-C_q), 141.1 (br s, *ipso*-Mes_a-C_q), 137.6 (br s, *ipso*-Ph-C_q), 135.6 (s, *ortho*-Mes_b-C_q), 135.3 (s, *para*-Mes_b-C_q), 134.0 (s, *ortho*-Mes_b-C_q), 133.8 (s, *para*-Mes_a-C_q), 133.7 (s, *para*-Mes_a-C_q), 132.1 (s, *ortho*-Ph-CH), 128.3 (m, *meta*-Mes_a-CH), 127.9 (s, *meta*-Ph-CH), 127.4 (s, *meta*-Mes_b-CH), 126.4 (s, *para*-Ph-CH), 26.5 (s, *ortho*-Mes_a-CH₃), 25.7 (m, *ortho*-Mes_a-CH₃), 23.2 (s, *ortho*-Mes_b-CH₃), 22.9 (s, *ortho*-Mes_b-CH₃), 21.3 (m, *para*-Mes_a-CH₃), 21.2 (s, *para*-Mes_b-CH₃), 12.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 36.5$ Hz, PCH₃) ppm. $^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 86.5$ (br s, FWHM ≈ 893 Hz, $B_{\text{sp}2}$), -23.3 (br s, FWHM ≈ 196 Hz, $B_{\text{sp}3}$) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -8.92$ (br s, FWHM ≈ 124 Hz) ppm.

Anmerkung: In den NMR-spektroskopischen Untersuchungen können unabhängige Spinsysteme für die Mesitylsubstituenten ermittelt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch die Zugehörigkeit nicht näher untersucht und die Systeme willkürlich mit Mes_a bzw. Mes_b bezeichnet, um eine einfachere Zuordnung zu ermöglichen.

Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{27}H_{37}B_2PS$ (MW = 446.25 g·mol⁻¹): C 72.67, H 8.36, S 7.18 gefunden (%): C 72.77, H 8.42, S 6.85.



Darstellung von $B_2Mes_2(PMe_3)H_2NPh$ (**113a**): 50 mg (121 μ mol) **48a** wurden in 5 mL Benzol gelöst und 33 mg (242 μ mol, 2.00 Äq.) Anilin hinzugegeben und für 4 d bei 60 °C gerührt. Das Lösungsmittel und alle

flüchtigen Bestandteile der farblosen Reaktionslösung wurden unter vermindertem Druck entfernt und der amorphe farblose Rückstand gefriergetrocknet. Das Abdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten *n*-Hexanlösung bei -30 °C lieferte farblose Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse.

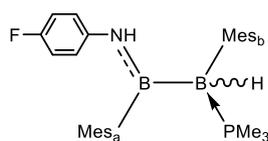
Ausbeute: 48 mg (112 μ mol, 93%) farbloser, amorpher Feststoff.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.14 (s, 1H, *meta*-Mes_a-CH), 7.11 (s, 1H, *meta*-Mes_a-CH), 6.89 (s, 1H, *meta*-Mes_b-CH), 6.83–6.80 (m, 3H, *meta*-Mes_b-CH + *ortho*-Ph-CH), 6.71 (br s, 1H, NH), 6.68–6.62 (m, 3H, *meta*-/*para*-Ph-CH), 2.65 (br s, 3H, *ortho*-Mes_a-CH₃), 2.60 (br s, 1H, Mes-CH₃, Isomer), 2.58 (s, 3H, *ortho*-Mes_b-CH₃), 2.55 (br s, 3H, *ortho*-Mes_a-CH₃), 2.38–2.37 (m, 3H, *para*-Mes_a-CH₃), 2.31 (s, 3H, *ortho*-Mes_b-CH₃), 2.27 (s, 3H, *para*-Mes_b-CH₃), 0.54 (d, ²J_{PH} = 10.0 Hz, 1H, PCH₃, Isomer), 0.49 (d, ²J_{PH} = 10.1 Hz, 9H, PCH₃) ppm. **¹H{¹¹B}-NMR** (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.14 (s, 1H, *meta*-Mes_a-CH), 7.11 (s, 1H, *meta*-Mes_a-CH), 6.89 (s, 1H, *meta*-Mes_b-CH), 6.83–6.80 (m, 3H, *meta*-Mes_b-CH + *ortho*-Ph-CH), 6.71 (br s, 1H, NH), 6.68–6.62 (m, 3H, *meta*-/*para*-Ph-CH), 2.71 (d, ¹J_{PH} = 42.5 Hz, BH), 2.65 (br s, 3H, *ortho*-Mes_a-CH₃), 2.60 (br s, 1H, Mes-CH₃, Isomer), 2.58 (s, 3H, *ortho*-Mes_b-CH₃), 2.55 (br s, 3H, *ortho*-Mes_a-CH₃), 2.38–2.37 (m, 3H, *para*-Mes_a-CH₃), 2.31 (s, 3H, *ortho*-Mes_b-CH₃), 2.27 (s, 3H, *para*-Mes_b-CH₃), 0.54 (d, ²J_{PH} = 10.0 Hz, 1H, PCH₃, Isomer), 0.49 (d, ²J_{PH} = 10.1 Hz, 9H, PCH₃) ppm. **¹H{³¹P}-NMR** (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.14 (s, 1H, *meta*-Mes_a-CH), 7.11 (s, 1H, *meta*-Mes_a-CH), 6.89 (s, 1H, *meta*-Mes_b-CH), 6.83–6.80 (m, 3H, *meta*-Mes_b-CH + *ortho*-Ph-CH), 6.71 (br s, 1H, NH), 6.68–6.62 (m, 3H, *meta*-/*para*-Ph-CH), 2.65 (br s, 3H, *ortho*-Mes_a-CH₃), 2.60 (br s, 1H, Mes-CH₃, Isomer), 2.58 (s, 3H, *ortho*-Mes_b-CH₃), 2.55 (s, 3H, *ortho*-Mes_a-CH₃), 2.38 (s, 3H, *para*-Mes_a-CH₃), 2.31 (s, 3H, *ortho*-Mes_b-CH₃), 2.27 (s, 3H, *para*-Mes_b-CH₃), 0.54 (s, 1H, PCH₃, Isomer), 0.49 (s, 9H, PCH₃) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 146.4 (br s, *ipso*-Mes_b-C_q), 146.0 (s, *ipso*-Ph-C_q), 144.3 (d, ²J_{BC} = 9.2 Hz, *ortho*-Mes_a-C_q), 142.8 (d, ²J_{PC} = 6.7 Hz, *ipso*-Mes_a-C_q), 141.4 (d, ²J_{BC} = 4.8 Hz, *ortho*-Mes_a-C_q), 137.7 (s, *ortho*-Mes_b-C_q), 135.2 (s, *para*-Mes_b-C_q), 135.1 (s, *ortho*-Mes_b-C_q), 133.9 (d, J = 3.6 Hz, *para*-Mes_a-C_q), 129.2 (s, *meta*-Mes_a-CH), 129.2 (s,

meta-Mes_a-CH), 129.1 (s, *ortho*-Ph-CH), 128.7 (s, *meta*-Mes_a-CH), 128.7 (s, *meta*-Mes_a-CH), 128.3 (s, *meta*-Mes_b-CH), 127.8 (s, *meta*-Mes_b-CH), 121.5 (s, *para*-Ph-CH), 119.6 (s, *meta*-Ph-CH), 26.7 (s, *ortho*-Mes_a-CH₃), 25.0 (m, *ortho*-Mes_a-CH₃), 22.6 (s, *ortho*-Mes_b-CH₃), 22.5 (s, *ortho*-Mes_b-CH₃), 21.4 (s, *para*-Mes_b-CH₃), 21.3 (s, *para*-Mes_a-CH₃), 12.8 (d, ¹J_{PC} = 36.2 Hz, PCH₃) ppm. ¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = 58.2 (br s, FWHM ≈ 633 Hz, B_{sp2}), -25.8 (br s, FWHM ≈ 223 Hz, B_{sp3}), -27.5 bis -29.8 (m, B_{sp3}, Isomer) ppm. ¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = 58.2 (br s, FWHM ≈ 648 Hz, B_{sp2}), -25.8 (br s, FWHM ≈ 186 Hz, B_{sp3}), -28.3 (d, ¹J_{BH} = 50.2 Hz, B_{sp3}, Isomer) ppm. ³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, C₆D₆): δ = -6.99 (br s, FWHM ≈ 135 Hz) ppm.

Anmerkung: In den NMR-Spektren sind wenige Signale detektierbar, welche zum *cis*-Isomer des Produkts **113a** gehören.

Elementaranalyse berechnet (%) für C₂₇H₃₈B₂NP (MW = 429.20 g·mol⁻¹): C 75.56, H 8.92, N 3.26 gefunden (%): C 75.26, H 8.97, N 3.02.



Darstellung von B₂Mes₂(PMe₃)H₂N-*p*-FC₆H₄ (**113b**): 30 mg (72.8 μmol)

48a wurden in 5 mL Benzol gelöst und 24 mg (218 μmol, 3.00 Äq.) *p*-F-

Anilin hinzugegeben und für 6 d bei 60 °C gerührt. Das Lösungsmittel

und alle flüchtigen Bestandteile der farblosen Reaktionslösung wurden unter vermindertem Druck entfernt und der farblose Rückstand in *n*-Pentan und Benzol aufgenommen. Das Abdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten *n*-Pentanlösung bei -30 °C lieferte farblose Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse.

Ausbeute: 35 mg (78.3 μmol, 78%) farbloser kristalliner Feststoff.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.14 (s, 1H, *meta*-Mes_b-CH), 7.11 (s, 1H, *meta*-Mes_b-CH), 7.05 (s, 1H, *meta*-Mes-CH, Isomer), 6.88 (s, 1H, *meta*-Mes_a-CH), 6.79 (s, 1H, *meta*-Mes_a-CH), 6.55 (br s, 1H, NH), 6.45–6.44 (m, 2H, *meta*-Aryl-CH), 6.43–6.43 (m, 2H, *ortho*-Aryl-CH), 2.65 (s, 3H, *ortho*-Mes_b-CH₃), 2.59 (br s, 2H, Mes-CH₃, Isomer), 2.55 (s, 3H, *ortho*-Mes_a-CH₃), 2.53 (br s, 3H, *ortho*-Mes_b-CH₃), 2.38–2.37 (m, 3H, *para*-Mes_b-CH₃), 2.33 (br s, 1H, Mes-CH₃, Isomer), 2.27 (s, 3H, *ortho*-Mes_a-CH₃), 2.26 (s, 3H, *para*-Mes_a-CH₃), 0.54 (d, ²J_{PH} = 10.0 Hz, 2H, PCH₃, Isomer) 0.48 (d, ²J_{PH} = 10.1 Hz, 9H, PCH₃) ppm. ¹H{¹¹B}-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.14 (s, 1H, *meta*-Mes_b-CH), 7.11 (s, 1H, *meta*-Mes_b-CH), 7.05 (s, 1H, *meta*-Mes-CH, Isomer), 6.88 (s, 1H, *meta*-Mes_a-CH), 6.79 (s, 1H, *meta*-Mes_a-CH), 6.55 (br s, 1H, NH), 6.45–6.44 (m, 2H, *meta*-Aryl-CH), 6.43–6.43 (m, 2H, *ortho*-Aryl-CH), 2.68 (d, ¹J_{PH} = 42.0 Hz, 1H, BH), 2.65 (s, 3H, *ortho*-Mes_b-CH₃),

2.59 (br s, 2H, Mes-CH₃, Isomer), 2.55 (s, 3H, *ortho*-Mes_a-CH₃), 2.53 (s, 3H, *ortho*-Mes_b-CH₃), 2.38–2.37 (m, 3H, *para*-Mes_b-CH₃), 2.33 (br s, 1H, Mes-CH₃, Isomer), 2.27 (s, 3H, *ortho*-Mes_a-CH₃), 2.26 (s, 3H, *para*-Mes_a-CH₃), 0.54 (d, ²J_{PH} = 10.0 Hz, 2H, PCH₃, Isomer), 0.48 (d, ²J_{PH} = 10.1 Hz, 9H, PCH₃) ppm. ¹H{³¹P}-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.14 (s, 1H, *meta*-Mes_b-CH), 7.11 (s, 1H, *meta*-Mes_b-CH), 7.05 (s, 1H, *meta*-Mes-CH, Isomer), 6.88 (s, 1H, *meta*-Mes_a-CH), 6.79 (s, 1H, *meta*-Mes_a-CH), 6.55 (br s, 1H, NH), 6.45–6.44 (m, 2H, *meta*-Aryl-CH), 6.43–6.43 (m, 2H, *ortho*-Aryl-CH), 2.65 (s, 3H, *ortho*-Mes_b-CH₃), 2.60 (s, 1H, Mes-CH₃, Isomer), 2.55 (s, 3H, *ortho*-Mes_a-CH₃), 2.53 (s, 3H, *ortho*-Mes_b-CH₃), 2.38 (s, 3H, *para*-Mes_b-CH₃), 2.33 (br s, 1H, Mes-CH₃, Isomer), 2.27 (s, 3H, *ortho*-Mes_a-CH₃), 2.26 (s, 3H, *para*-Mes_a-CH₃), 0.54 (s, 2H, PCH₃, Isomer), 0.48 (s, 9H, PCH₃) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 158.3 (d, ¹J_{FC} = 239 Hz, *para*-Aryl-C_qF), 145.9 (br s, *ipso*-Mes_a-C_q), 144.3 (d, ²J_{BC} = 9.1 Hz, *ortho*-Mes_b-C_q), 142.1 (br s, *ipso*-Aryl-C_q), 141.4 (d, ²J_{BC} = 4.8 Hz, *ortho*-Mes_b-C_q), 137.7 (s, *ortho*-Mes_a-C_q), 135.4 (s, *para*-Mes_a-C_q), 135.1 (s, *ortho*-Mes_a-C_q), 134.0 (s, *para*-Mes_b-C_q), 129.2 (d, J = 2.3 Hz, *meta*-Mes_b-CH), 128.7 (s, *meta*-Mes_b-CH), 128.7 (s, *meta*-Mes_b-CH), 128.3 (s, *meta*-Mes_a-CH), 127.8 (s, *meta*-Mes_a-CH), 120.7 (d, ³J_{FC} = 7.5 Hz, *ortho*-Aryl-CH), 115.4 (d, ²J_{FC} = 22.0 Hz, *meta*-Aryl-CH), 26.6 (s, *ortho*-Mes_b-CH₃), 25.1 (br s, Mes-CH₃, Isomer), 24.9 (br s, *ortho*-Mes_b-CH₃), 22.6 (br s, *ortho*-Mes_a-CH₃), 22.5 (s, *ortho*-Mes_a-CH₃), 21.3 (br s, *para*-Mes_a-CH₃), 21.2 (s, *para*-Mes_b-CH₃), 12.8 (d, ¹J_{PC} = 36.3 Hz, PCH₃), 11.2 (d, ¹J_{PC} = 34.3 Hz, PCH₃, Isomer) ppm. ¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = 58.4 (br s, FWHM ≈ 504 Hz, B_{sp2}), -25.9 (br s, FWHM ≈ 206 Hz, B_{sp3}), -27.5 bis -29.0 (m, B_{sp3}, Isomer) ppm. ¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = 58.4 (br s, FWHM ≈ 504 Hz, B_{sp2}), -25.9 (br s, FWHM ≈ 194 Hz, B_{sp3}), -28.3 (d, ¹J_{BH} = 50.7 Hz, B_{sp3}, Isomer) ppm. ³¹P-NMR (202.5 MHz, C₆D₆): δ = -6.98 (br s, FWHM ≈ 121 Hz) ppm. ¹⁹F-NMR (470.6 MHz, C₆D₆): δ = -123.1 (m) ppm.

Anmerkung: In den NMR-Spektren sind wenige Signale detektierbar, welche zum cis-Isomer des Produkts 113b gehören. Weiterhin können unabhängige Spinsysteme für die Mesitylsubstituenten ermittelt werden. Mes_a ist an das sp²-hybridisierte Boratom gebunden, wie ein gemeinsames Kreuzsignal der meta-Mes_a-CH und NH im HMBC-Experiment zeigen. Das ipso-Mes_b-C_q konnte nicht gefunden werden.

6.4.3.5 Gegenüber kleinen Molekülen

Darstellung von $B_3Mes_3O_3$ (**114**): 30–80 mg (72.8–194 μmol) **48a** wurden in einem Hochdruck-Young-NMR-Rohr in 0.6 mL C_6D_6 gelöst und bei tiefen Temperaturen ($-30\text{ }^\circ\text{C}$) ausgefroren. Anschließend wurde die Schutzgasatmosphäre gegen eine 0.5 bzw. 5 bar CO_2 -Atmosphäre ausgetauscht. Während das Reaktionsgemisch auftaute war eine spontane Entfärbung und das Ausfallen eines weißen Feststoffs zu beobachten. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und der farblose Rückstand mit *n*-Pentan extrahiert und filtriert. Das Abdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten *n*-Pentanlösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ lieferte Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse.

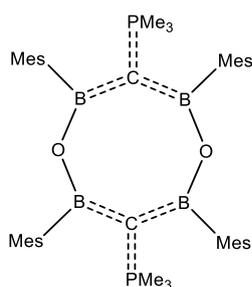
Ausbeute: wenige Milligramm eines farblosen amorphen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.78$ (s, 6H, *meta*-Mes-CH), 2.51 (s, 18H, *ortho*-Mes-CH₃), 2.33 (s, 6H, *para*-Mes-CH₃) ppm. $^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 32.7$ (br s,) ppm.

Umsetzung von **48a** mit N_2O zu **114**: 30–80 mg (72.8–194 μmol) **48a** wurden in einem Hochdruck-Young-NMR-Rohr in 0.6 mL C_6D_6 gelöst und bei tiefen Temperaturen ($-30\text{ }^\circ\text{C}$) ausgefroren. Anschließend wurde die Schutzgasatmosphäre gegen eine 0.5 bzw. 5 bar N_2O -Atmosphäre ausgetauscht. Die Reaktion bei niedrigem Druck wurde 18 h auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, die bei hohem Druck zeigte quantitativen Umsatz nach 18 h bei RT. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und der farblose Rückstand mit *n*-Pentan extrahiert und filtriert. Das Abdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten *n*-Pentanlösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ lieferte $OPMe_3$ -Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse.

Ausbeute: wenige Milligramm eines farblosen Feststoffs.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 32.7$ (br s) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 30.78$ (s, $OPMe_3$) ppm.



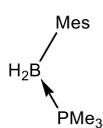
Darstellung von $B_4Mes_4C_2O_2(PMe_3)_2$ (**115**): 50 mg (119 μmol) **48a** wurden in einem Hochdruck-Young-NMR-Rohr in 0.6 mL C_6D_6 gelöst und in flüssigem Stickstoff ausgefroren. Anschließend wurde die Schutzgasatmosphäre gegen eine 5 bar CO -Atmosphäre ausgetauscht und das Reaktionsgemisch für 6 d bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und

der dunkle Reaktionsrückstand wurde mit *n*-Pentan extrahiert und filtriert. Das gelbe Filtrat wurde im Vakuum getrocknet. Das Abdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten *n*-Pentanolösung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ lieferte Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse.

Ausbeute: 46 mg (ca. 63.1 μmol , 53%) leicht verunreinigter, gelblicher amorpher Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.83$ (s, 8H, *meta*-Mes-CH), 2.54 (s, 24H, *ortho*-Mes-CH₃), 2.24 (s, 12H, *para*-Mes-CH₃), 0.66 (d, $^2J_{\text{PH}} = 12.4$ Hz, 18H, PCH₃) ppm. **$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}\text{-NMR}$** (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.83$ (s, 8H, *meta*-Mes-CH), 2.54 (s, 24H, *ortho*-Mes-CH₃), 2.24 (s, 12H, *para*-Mes-CH₃), 0.66 (s, 18H, PCH₃) ppm. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 145.2$ (s, *ipso*-Mes-C_q), 139.3 (s, *ortho*-Mes-C_q), 135.6 (s, *para*-Mes-C_q), 127.5 (s, *meta*-Mes-CH), 54.3 (br d, $^1J_{\text{PC}} = 66.8$ Hz, CPCH₃), 23.2 (s, *ortho*-Mes-CH₃), 21.4 (s, *para*-Mes-CH₃), 16.4 (d, $J_{\text{PC}} = 57.5$ Hz, PCH₃) ppm. **$^{11}\text{B-NMR}$** (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 44.7$ (br s, FWHM ≈ 867 Hz) ppm. **$^{31}\text{P-NMR}$** (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.35$ (s) ppm.

HRMS (LIFDI): m/z : berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{62}\text{B}_4\text{O}_2\text{P}_2$ [M]⁺: 728.4597, gefunden: 728.4580.



Darstellung von $\text{BH}_2\text{Mes}(\text{PMe}_3)$ (**119a**): 50 mg (121 μmol) **48a** wurden in einem Hochdruck-Young-NMR-Rohr in 0.6 mL Benzol gelöst und in flüssigem Stickstoff ausgefroren. Anschließend wurde die Schutzgasatmosphäre gegen eine 5 bar H_2 -Atmosphäre ausgetauscht und das gelbe Reaktionsgemisch wurde für 9 d bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile der farblosen Reaktionslösung wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt von 4 identischen Ansätzen wurde bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ und bei einem Druck von 10^{-3} bar sublimiert.

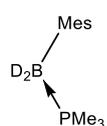
Ausbeute ausgehend von 4 Ansätzen: 86 mg (41 μmol , 85%) farbloser, kristalliner Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.04$ (s, 2H, *meta*-Mes-CH), 2.59 (d, $^5J_{\text{PH}} = 1.7$ Hz, 6H, *ortho*-Mes-CH₃), 2.33 (d, $^7J_{\text{PH}} = 3.2$ Hz, 3H, *para*-Mes-CH₃), 0.54 (d, $^2J_{\text{PH}} = 10.1$ Hz, 9H, PCH₃) ppm. **$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-NMR}$** (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.04$ (s, 2H, *meta*-Mes-CH), 2.59 (d, $^5J_{\text{PH}} = 1.7$ Hz, 6H, *ortho*-Mes-CH₃), 2.46 (d, $^1J_{\text{BH}} = 18.5$ Hz, 2H, BH₂), 2.33 (d, $^7J_{\text{PH}} = 3.2$ Hz, 3H, *para*-Mes-CH₃), 0.54 (d, $^2J_{\text{PH}} = 10.1$ Hz, 9H, PCH₃) ppm. **$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}\text{-NMR}$** (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.04$ (s, 2H, *meta*-Mes-CH), 2.59 (s, 6H, *ortho*-Mes-CH₃), 2.33 (s, 3H, *para*-Mes-CH₃), 0.54 (s, 9H, PCH₃) ppm. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 142.8$ (d, $^3J_{\text{PC}} = 6.8$ Hz, *ortho*-Mes-C_q), 140.0 (br s, *ipso*-Mes-C_q), 133.8 (d, $J = 5.2$ Hz, *para*-Mes-C_q), 128.3–128.4 (m, *meta*-Mes-CH), 25.1–25.1 (m, *ortho*-Mes-CH₃), 21.3 (d, $J_{\text{PC}} = 2.0$ Hz, *para*-Mes-CH₃), 11.2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 34.3$ Hz, PCH₃) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -28.3$ (m) ppm. **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -28.3$ (d, $^1J_{\text{PH}} = 49.9$ Hz, FWHM ≈ 86 Hz) ppm. **^{31}P -NMR** (202.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -7.12$ (br q, $^2J_{\text{PH}} = 57.5$ Hz, 42.2 Hz, FWHM ≈ 158 Hz) ppm. **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (202.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -7.13$ (br s, FWHM ≈ 163 Hz) ppm.

FT-IR (ATR, als Reinsubstanz): $\nu = 2309$ (B–H), 2353 (B–H) cm^{-1} .

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{BP}$ (MW = 208.09 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 69.26, H 10.66, gefunden (%): C 69.27, H 10.65.



Darstellung von $\text{BD}_2\text{Mes}(\text{PMe}_3)$ (**119b**): 50 mg (121 μmol) **48a** wurden in einem Hochdruck-Young-NMR-Rohr in 0.6 mL Benzol gelöst und in flüssigem Stickstoff ausgefroren. Anschließend wurde die Schutzgasatmosphäre gegen eine 5 bar D_2 -Atmosphäre ausgetauscht und das gelbe Reaktionsgemisch wurde für 9 d bei 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile der farblosen Reaktionslösung wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt von 4 identischen Ansätzen wurde bei 60 °C und bei einem Druck von 10^{-3} bar sublimiert.

Ausbeute ausgehend von 4 Ansätzen: 82 mg (390 μmol , 80%) farbloser, kristalliner Feststoff.

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.05$ – 7.04 (m, 2H, *meta*-Mes-CH), 2.59 (d, $^5J_{\text{PD}} = 1.7$ Hz, 6H, *ortho*-Mes- CH_3), 2.33 (vd, $^7J_{\text{PD}} = 3.2$ Hz, 3H, *para*-Mes- CH_3), 0.54 (d, $^2J_{\text{PH}} = 10.0$ Hz, 9H, PCH₃) ppm. **^2H -NMR** (76.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.44$ (br s) ppm. **$^2\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR** (76.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.44$ (d, $^1J_{\text{BD}} = 2.7$ Hz) ppm. **$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR** (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.05$ (s, 2H, *meta*-Mes-CH), 2.59 (s, 6H, *ortho*-Mes- CH_3), 2.33 (s, 3H, *para*-Mes- CH_3), 0.54 (s, 9H, PCH₃) ppm. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 142.8$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.6$ Hz, *ortho*-Mes- C_q), 140.0 (br s, *ipso*-Mes- C_q), 133.8 (d, $J = 5.1$ Hz, *para*-Mes- C_q), 128.4–128.3 (m, *meta*-Mes-CH), 25.0 (s, *ortho*-Mes- CH_3), 21.3 (s, *para*-Mes- CH_3), 11.2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 34.2$ Hz, PCH₃) ppm. **^{11}B -NMR** (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -28.5$ (br s, FWHM ≈ 110 Hz) ppm. **^{31}P -NMR** (202.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -7.09$ (br s, FWHM ≈ 156 Hz) ppm.

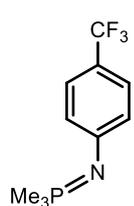
Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{D}_2\text{BP}$ (MW = 210.10 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 68.60, H 11.51, gefunden (%): C 68.73, H 10.69.

6.4.3.6 Cycloreaktionen

Versuch zur Umsetzung von **48a** mit $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-N}_3$: 25 mg (60.1 μmol) **48a** wurden in einem Young-NMR-Rohr in 0.6 mL C_6D_6 gelöst und 45 mg (242.6 μmol , 4.00 Äq.) $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-N}_3$ dazu

getropft, wobei ein sofortiger Farbumschlag von gelb nach orange und eine leichte Gasentwicklung zu beobachten war. Nach 16 h bei RT wurden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der orangefarbene Rückstand wurde mit *n*-Pentan, *n*-Hexan, Toluol und Benzol gewaschen, was jedoch keinen Reinigungserfolg brachte.

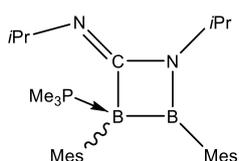
$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 31.1$ (br s) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.78$ (s) ppm.



Darstellung von *p*- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{PMe}_3)$ (**122**): 20 mg (107 μmol) *p*- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-N}_3$ wurden in 4 mL DCM vorgelegt und 11.0 μL (8 mg, 107 μmol , 1.00 Äq.) PMe_3 dazugegeben, wobei eine sofortige Gelbfärbung eintrat und nach kurzer Zeit eine leichte Gasentwicklung zu beobachten war. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 min bei RT bis zur Entfärbung gerührt. Anschließend wurden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der farblose Rückstand wurde aus Argon gefriergetrocknet. Das Abdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten *n*-Hexanlösung bei -30°C lieferte aus der Reaktion zwischen **48a** und *p*- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-N}_3$, bei der das gleiche Produkt beobachtet wurde, Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse. Ausbeute: 15 mg (65.1 μmol , 61%) farbloser, amorpher Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.49$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 2H, *ortho*-Ph-CH), 6.71 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 2H, *meta*-Ph-CH), 0.77 (d, $^2J_{\text{PH}} = 12.5$ Hz, 9H, CH_3) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 157.1$ (br s, *ipso*-Ph-CN), 128.4 (s, CF_3), 126.7–126.6 (m, *ortho*-Ph-CH), 122.1 (d, $J = 20.6$ Hz, *meta*-Ph-CH), 118.1 (q, $^2J_{\text{FC}} = 32.1$ Hz, *para*-Ph- C_q), 15.3 (d, $J = 67.3$ Hz, CH_3) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.78$ (s) ppm. $^{19}\text{F-NMR}$ (376.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -60.05$ (s) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{NP}$ (MW = 235.19 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 51.07, H 5.57, N 5.96 gefunden (%): C 51.03, H 5.69, N 5.86.



Darstellung von $\text{B}_2\text{Mes}_2(\text{PMe}_3)\text{CN}_2(i\text{Pr})_2$ (**123a**): 100 mg (243 μmol) **48a** wurden in 5 mL Benzol gelöst und 31 mg (243 μmol , 1.00 Äq.) DIC dazugegeben. Das rote Reaktionsgemisch wurde für 16 h mit UV-Licht bestrahlt. Anschließend wurden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der gelbliche Rückstand wurde in *n*-Pentan aufgenommen, unlös-

liche Bestandteile abfiltriert, getrocknet und aus wenig Benzol gefriergetrocknet. Das Abdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten *n*-Pentanlösung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ lieferte Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse.

Ausbeute: 58 mg (ca. 126 μmol , 52%) verunreinigter, gelblicher amorpher Feststoff.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 61.5$ (br s, FWHM ≈ 455 Hz, $B_{\text{sp}2}$, **A/B**), -15.1 (br s, FWHM ≈ 255 Hz, $B_{\text{sp}3}$, **A**), -17.3 (br s, $B_{\text{sp}3}$, **B**) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = -9.80$ (**B**), -15.40 (br s, FWHM ≈ 132 Hz, **A**) ppm.

Anmerkung: In den NMR-Spektren können zwei unterschiedliche Isomere A/B des Produkts beobachtet werden.

HRMS (LIFDI): m/z : berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{45}\text{B}_2\text{N}_2\text{P}$ $[\text{M}]^+$: 462.3506, gefunden: 462.3491.

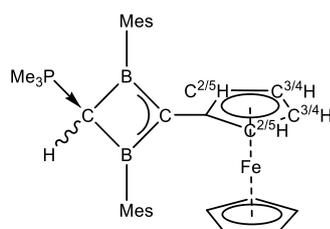
Versuch zur Darstellung von $\text{B}_2\text{Mes}_2(\text{PMe}_3)\text{CN}_2\text{Cy}_2$ (**123b**): 100 mg (243 μmol) **48a** wurden in 5 mL *n*-Hexan gelöst und 31 mg (243 μmol , 1.00 Äq.) DCC dazugegeben. Das rote Reaktionsgemisch wurde für 16 h mit UV-Licht bestrahlt. Anschließend wurden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der gelbliche Rückstand wurde in *n*-Pentan aufgenommen, unlösliche Bestandteile abfiltriert, das Filtrat getrocknet und aus wenig Benzol gefriergetrocknet.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 62.3$ (br s, $B_{\text{sp}2}$, **A/B**), -15.0 (br s, $B_{\text{sp}3}$, **A**), -17.1 (br s, $B_{\text{sp}3}$, **B**) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = -8.85$ (br s, **A** oder **B**), -14.00 (br s, **A** oder **B**) ppm.

Anmerkung: In den NMR-Spektren können zwei unterschiedliche Isomere A/B des Produkts beobachtet werden.

Thermische Umsetzung von **48a** mit Carbodiimiden: 30–100 mg (72.8–243 μmol) **48a** wurden in Toluol gelöst und 1.00 Äq. DIC, DCC, DDC oder DPC dazugegeben. Das rote Reaktionsgemisch wurde für 3–4 d auf $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Anschließend wurden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der rötlich-gelbe Rückstand wurde erfolglos versucht aufzuarbeiten.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 51.4\text{--}49.3$ (br s) ppm

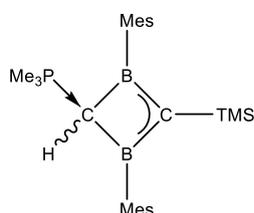


Darstellung von $B_2Mes_2(PMe_3)HCCFc$ (**126a**): 200 mg (485 μ mol) **48a** und 102 mg (485 μ mol, 1.00 Äq.) Ethynylferrocen wurden in 10 mL Benzol gelöst und das rote Reaktionsgemisch für 6 d bei 80 °C erhitzt. Anschließend wurden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der

orange Rückstand wurde 3-mal mit je 5 mL *n*-Pentan gewaschen und das resultierende orange Pulver im Vakuum getrocknet. Das Abdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten Benzollösung bei RT lieferte Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse. Ausbeute: 191 mg (349 μ mol, 72%) oranger, amorpher Feststoff.

1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 6.98 (s, 4H, *meta*-Mes-CH), 4.42–4.41 (m, 2H, Cp- $C^{3/4}H$), 4.10 (s, 5H, Cp- $C^{1-5}H$), 4.04–4.04 (m, 2H, Cp- $C^{2/5}H$), 2.62 (s, 12H, *ortho*-Mes- CH_3), 2.33 (s, 6H, *para*-Mes- CH_3), 1.58 (d, $^2J_{PH}$ = 5.6 Hz, 1H, CH), 0.58 (d, $^2J_{PH}$ = 12.5 Hz, 9H, PCH_3) ppm. $^1H\{^{31}P\}$ -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 6.98 (s, 4H, *meta*-Mes-CH), 4.42–4.41 (m, 2H, Cp- $C^{3/4}H$), 4.10 (s, 5H, Cp- $C^{1-5}H$), 4.04–4.04 (m, 2H, Cp- $C^{2/5}H$), 2.62 (s, 12H, *ortho*-Mes- CH_3), 2.33 (s, 6H, *para*-Mes- CH_3), 1.58 (s, 1H, CH), 0.58 (s, 9H, PCH_3) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): δ = 156.8 (br s, BCB), 142.1 (br s, *ipso*-Mes- C_q), 139.2 (s, *ortho*-Mes- C_q), 135.4 (s, *para*-Mes- C_q), 127.9 (s, *meta*-Mes-CH), 89.7 (d, J = 4.0 Hz, *ipso*-Cp- C_q), 69.0 (s, Cp- $C^{1-5}H$), 68.4 (d, J = 1.5 Hz, Cp- $C^{3/4}H$), 67.4 (s, Cp- $C^{2/5}H$), 23.9 (s, *ortho*-Mes- CH_3), 22.7 (d, $^1J_{PC}$ = 65.5 Hz, CH), 21.4 (s, *para*-Mes- CH_3), 12.1 (d, $^1J_{PC}$ = 58.1 Hz, PCH_3) ppm. ^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): δ = 33.9 (br s, FWHM \approx 454 Hz) ppm. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (202.5 MHz, C_6D_6): δ = 17.18 (s) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{33}H_{41}B_2FeP$ (MW = 546.13 $g \cdot mol^{-1}$): C 72.58, H 7.57, gefunden (%): C 72.48, H 7.47.



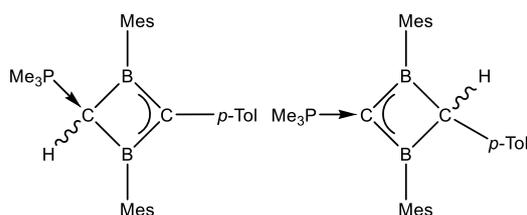
Darstellung von $B_2Mes_2(PMe_3)HCCTMS$ (**126b**): 50 mg (121 μ mol) **48a** wurden in 5 mL Benzol gelöst und 17.3 μ L (12 mg, 121 μ mol, 1.00 Äq.) Trimethylsilylacetylen dazugegeben. Das gelbe Reaktionsgemisch wurde für 6 d bei 80 °C erhitzt. Anschließend wurden das Lösungsmittel und alle

flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der farblose Rückstand wurde 3-mal mit je 5 mL *n*-Pentan gewaschen und das resultierende farblose Pulver im Vakuum getrocknet. Das Abdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten Toluollösung bei –30 °C lieferte

Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse. Ausbeute: 22 mg (50.2 μmol , 41%) farbloser, amorpher Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.93$ (s, 4H, *meta*-Mes-CH), 2.59 (s, 12H, *ortho*-Mes-CH₃), 2.28 (s, 6H, *para*-Mes-CH₃), 1.79 (d, $^2J_{\text{PH}} = 6.9$ Hz, 1H, CH), 0.57 (d, $^2J_{\text{PH}} = 12.5$ Hz, 9H, PCH₃), 0.30 (s, 9H, SiCH₃) ppm. $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}\text{-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.93$ (s, 4H, *meta*-Mes-CH), 2.59 (s, 12H, *ortho*-Mes-CH₃), 2.28 (s, 6H, *para*-Mes-CH₃), 1.79 (s, 1H, CH), 0.57 (s, 9H, PCH₃), 0.30 (s, 9H, SiCH₃) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 159.4$ (br s, BCB), 143.0 (br s, *ipso*-Mes-C_q), 138.4 (s, *ortho*-Mes-C_q), 135.0 (s, *para*-Mes-C_q), 127.9 (s, *meta*-Mes-CH), 26.3 (d, $^1J_{\text{PC}} = 69.0$ Hz, CH), 24.0 (s, *ortho*-Mes-CH₃), 21.3 (s, *para*-Mes-CH₃), 12.4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 59.0$ Hz, PCH₃), 1.4 (d, $J = 2.2$ Hz, SiCH₃) ppm. $^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 38.4$ (br s, FWHM ≈ 440 Hz) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 15.62$ (s) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{B}_2\text{PSi}$ (MW = 434.29 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 71.91, H 9.52, gefunden (%): C 71.65, H 9.81.



Darstellung von $\text{B}_2\text{Mes}_2(\text{PMe}_3)\text{HCCTMS}$ (**126c/127c**): 50 mg (121 μmol) **48a** wurden in 15 mL Benzol gelöst und 15.4 μL (14 mg, 121 μmol , 1.00 Äq.) *p*-Tolylacetylen dazugegeben. Das gelbe Reaktionsgemisch wurde für 6 d

bei 80 °C erhitzt. Anschließend wurden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der farblose Rückstand wurde 3-mal mit je 5 mL *n*-Pentan gewaschen und das resultierende farblose Pulver im Vakuum getrocknet. Die Diffusion von *n*-Hexan in eine gesättigte Toluollösung bei -30 °C lieferte Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse. Ausbeute: 30 mg (65.0 μmol , 54%) farbloser, amorpher Feststoff.

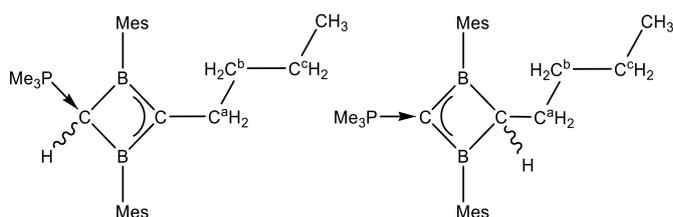
Die NMR-Daten zeigen, dass die Isomere **126c/127c** in Lösung bei RT in einem Verhältnis von 92:8 vorliegen (bestimmt durch Integration der $^{31}\text{P-NMR}$ -Resonanzen).

Isomer 126c: $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.55$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2H, *meta*-Tol-CH), 7.01 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H, *ortho*-Tol-CH), 6.94 (s, 4H, *meta*-Mes-CH), 2.55 (s, 12H, *ortho*-Mes-CH₃), 2.30 (s, 6H, *para*-Mes-CH₃), 2.13 (s, 3H, *para*-Tol-CH₃), 1.65 (d, $^2J_{\text{PH}} = 3.2$ Hz, 1H, CH), 0.50 (d, $^2J_{\text{PH}} = 12.5$ Hz, 9H, PCH₃) ppm. $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}\text{-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.55$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H, *meta*-Tol-CH), 7.01 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 2H, *ortho*-Tol-CH), 6.94 (s, 4H, *meta*-Mes-CH), 2.55 (s, 12H, *ortho*-Mes-CH₃), 2.30 (s, 6H, *para*-Mes-CH₃), 2.13 (s, 3H, *para*-Tol-CH₃), 1.65 (s, 1H, CH),

0.50 (s, 9H, PCH₃) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 162.9 (br s, BCB), 141.7 (s, ipso-Tol-C_q), 141.4 (br s, ipso-Mes-C_q), 139.9 (s, ortho-Mes-C_q), 135.6 (s, para-Mes-C_q), 132.6 (d, J = 1.8 Hz, para-Tol-C_q), 129.1 (s, ortho-Tol-CH), 128.4 (s, meta-Tol-CH), 128.2 (s, meta-Mes-CH), 23.6 (s, ortho-Mes-CH₃), 21.7 (br d, ¹J_{PC} = 59.8 Hz, CH), 21.4 (s, para-Mes-CH₃), 21.3 (s, para-Tol-CH₃), 11.7 (d, ¹J_{PC} = 56.9 Hz, PCH₃) ppm. ¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = 33.6 (br s, FWHM ≈ 357 Hz) ppm. ³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, C₆D₆): δ = 18.68 (s) ppm.

Isomer 127c: ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.31 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, meta-Tol-CH), 6.89 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H, ortho-Tol-CH), 6.87 (s, 4H, meta-Mes-CH), 3.43 (d, ⁴J_{HP} = 4.6 Hz, 1H, CH), 2.53 (br s, 12H, ortho-Mes-CH₃), 2.26 (s, 6H, para-Mes-CH₃), 2.07 (s, 3H, para-Tol-CH₃), 0.56 (d, J_{PH} = 13.0 Hz, 9H, PCH₃) ppm. ¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = 51.4 (br s) ppm. ³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, C₆D₆): δ = -2.74 (s) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für C₃₀H₃₉B₂P (MW = 452.24 g·mol⁻¹): C 79.68, H 8.69, gefunden (%): C 78.66, H 8.74.



Darstellung von B₂Mes₂(PMe₃)HCC(C₄H₉) (**126d/127d**): 100 mg (243 μmol) **48a** wurden in 5 mL Benzol gelöst und 30.0 μL (21 mg,

260 μmol, 1.07 Äq.) 1-Hexin dazugegeben. Das gelbe Reaktionsgemisch wurde für 3 d bei 80 °C erhitzt. Anschließend wurden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der farblose Rückstand wurde 3-mal mit je 5 mL *n*-Pentan gewaschen und das resultierende farblose Pulver im Vakuum getrocknet. Das Abdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten *n*-Pentanlösung bei RT lieferte Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse.

Ausbeute: 45 mg (107 μmol, 44%) farbloser, amorpher Feststoff.

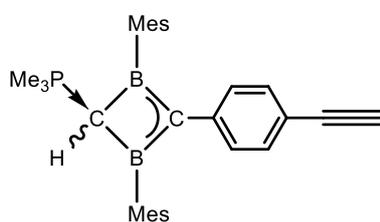
Die NMR-Daten zeigen, dass die Isomere **126d/127d** in Lösung bei RT in einem Verhältnis von 95:5 vorliegen (bestimmt durch Integration der ³¹P-NMR-Resonanzen).

Isomer126d: ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 6.96 (s, 4H, meta-Mes-CH), 2.86–2.81 (m, 2H, C_aH₂), 2.59 (s, 12H, ortho-Mes-CH₃), 2.30 (s, 6H, para-Mes-CH₃), 1.72–1.66 (m, 3H, C^bH₂ + CH), 1.45 (t von q, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 2H, C^cH₂), 0.89 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 3H, CH₃), 0.60 (d, ²J_{PH} = 12.3 Hz, 9H, PCH₃) ppm. ¹H{³¹P}-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 6.96 (s, 4H, meta-Mes-CH),

2.85–2.82 (m, 2H, CH₂), 2.59 (s, 12H, *ortho*-Mes-CH₃), 2.30 (s, 6H, *para*-Mes-CH₃), 1.72–1.66 (m, 3H, CH₂, CH), 1.45 (t von q, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 2H, CH₂), 0.89 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 3H, CH₃), 0.60 (s, 9H, PCH₃) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 172.6 (br s, BCB), 141.7 (s, *ipso*-Mes-C_q), 139.7 (s, *ortho*-Mes-C_q), 135.0 (s, *para*-Mes-C_q), 127.9 (s, *meta*-Mes-CH), 34.3 (d, J = 5.6 Hz, C^bH₂), 32.9 (d, J = 4.1 Hz, C^aH₂), 24.3 (br s, CH), 23.7 (s, *ortho*-Mes-CH₃), 23.5 (s, C^cH₂), 21.3 (s, *para*-Mes-CH₃), 14.4 (s, CH₃), 12.5 (d, ¹J_{PC} = 59.5 Hz, PCH₃) ppm. ¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = 29.8 (br s, FWHM ≈ 398 Hz) ppm. ³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, C₆D₆): δ = 19.21 (s) ppm.

Isomer 127d (rechts): ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 6.93 (s, 4H, *meta*-Mes-CH), 2.60 (s, 1H, BCH), 2.56 (br s, 12H, *ortho*-Mes-CH₃), 2.30 (s, 6H, *para*-Mes-CH₃), 1.95–1.85 (m, 3H, CH₂), 1.60–1.53 (m, 2H, CH₂), 1.43–1.34 (m, 2H, CH₂), 0.85–0.80 (m, 3H, CH₃), 0.55 (d, ²J_{PH} = 13.0 Hz, 9H, PCH₃) ppm. ¹¹B-NMR (128.4 MHz, C₆D₆): δ = 54.7 (br s, FWHM ≈ 642 Hz) ppm. ³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, C₆D₆): δ = -3.61 (s) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für C₂₇H₄₁B₂P (MW = 418.22 g·mol⁻¹): C 77.54, H 9.88, gefunden (%): C 77.23, H 10.10.

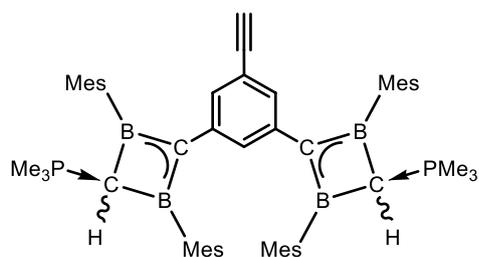


Darstellung von B₂Mes₂(PMe₃)HCC(C₆H₄CCH) (**128**): 100 mg (243 μmol) **48a** und 31 mg (243 μmol, 1.00 Äq.) 1,4-Diethynylbenzol wurden in 8 mL Benzol gelöst. Das gelbe Reaktionsgemisch wurde für 4 d bei 80 °C erhitzt. Anschließend wurden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile unter ver-

mindertem Druck entfernt. Der gelblich/braune Rückstand wurde in *n*-Pentan aufgenommen und über Celite filtriert und der Filterkuchen wurde in Benzol aufgenommen, gewaschen und das Filtrat im Vakuum getrocknet. Das Abdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten *n*-Pentan- (**128**) bzw. THF-Lösung (**129**) bei -30 °C lieferte Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse. Ausbeute: 77 mg (167 μmol, 69%) gelb/oranger, amorpher Feststoff.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.48–7.39 (m, 4H, Ar-CH), 6.92 (s, 4H, *meta*-Mes-CH), 2.71 (s, CCH), 2.48 (s, 12H, *ortho*-Mes-CH₃), 2.28 (s, 6H, *para*-Mes-CH₃), 1.59 (d, ²J_{PH} = 5.19 Hz, 1H, CH), 0.45 (d, ²J_{PH} = 12.6 Hz, 9H, PCH₃) ppm. ¹¹B-NMR (128.5 MHz, C₆D₆): δ = 36.5 (br s, FWHM ≈ 555 Hz) ppm. ³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, C₆D₆): δ = 18.54 (s) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für C₃₁H₃₇B₂P (MW = 462.23 g·mol⁻¹): C 80.55, H 8.07, gefunden (%): C 77.44, H 8.11.



Darstellung von $(\text{B}_2\text{Mes}_2(\text{PMe}_3)\text{HCC})_2(\text{C}_6\text{H}_3\text{CCH})$ (**130-2**): 100 mg (243 μmol) **48a** und 13 mg (85.0 μmol , 0.35 Äq.) 1,3,5-Triethynylbenzol wurden in 8 mL Benzol gelöst. Das gelbe Reaktionsgemisch wurde für 2 d bei 80 °C erhitzt. Anschließend wurden weitere 24 mg

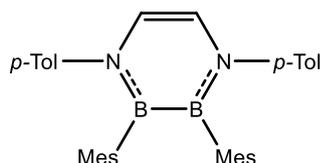
(158 μmol , 0.65 Äq.) des Alkins hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 5 d bei 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der gelblich/bräunliche Rückstand wurde in *n*-Pentan aufgenommen und über Celite filtriert. Der Filterkuchen wurde mit Benzol gewaschen und gefriergetrocknet. Ausbeute: 64 mg eines gelb/orangen Pulvers.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 7.82 (s, 2H, Aryl-CH), 7.55–7.53 (m, 2H, Aryl-CH), 7.36 (s, 1H, Aryl-CH), 6.90 (s, 3H, *meta*-Mes-CH, **B**), 6.87 (s, 4H, *meta*-Mes-CH, **A**), 2.45 (s, 12H, *ortho*-Mes-CH₃, **A** + 2H, CCH), 2.40 (s, 9H, *ortho*-Mes-CH₃, **B**), 2.35 (s, 5H, *para*-Mes-CH₃, **B**), 2.25 (s, 6H, *para*-Mes-CH₃, **A**), 1.63 (d, $^2J_{\text{PH}} = 1.8$ Hz, 0.7H, CH, **B**), 1.58 (d, $^2J_{\text{PH}} = 5.3$ Hz, 1H, CH, **A**), 0.50 (d, $^2J_{\text{PH}} = 12.4$ Hz, 7H, PCH₃, **B**), 0.44 (d, $^2J_{\text{PH}} = 12.6$ Hz, 9H, PCH₃, **A**) ppm. (Verhältnis ca. 43:57)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 145.1 (s, *ipso*-Aryl-C_q-C(B₂)), 140.0 (s, *ortho*-Mes-C_q, **B**), 139.6 (s, *ortho*-Mes-C_q, **A**), 136.0 (s, *para*-Mes-C_q, **A**), 135.0 (s, *para*-Mes-C_q, **B**), 132.2 (d, $J = 2.9$ Hz, Aryl-CH), 130.9 (d, $J = 1.5$ Hz, Aryl-CH), 128.6 (s, *meta*-Mes-CH, **A**), 128.0 (s, *meta*-Mes-CH, **B**), 122.7 (s, Aryl-C_qCCH), 84.4 (s, CCH), 76.9 (s, CCH), 23.6 (s, *ortho*-Mes-CH₃, **B**), 23.4 (s, *ortho*-Mes-CH₃, **A**), 21.5 (s, *para*-Mes-CH₃, **B**), 21.3 (s, *para*-Mes-CH₃, **A**), 12.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 56.9$ Hz, PCH₃, **B**), 11.6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 56.9$ Hz, PCH₃, **A**) ppm. **$^{11}\text{B-NMR}$** (128.4 MHz, C_6D_6): δ = 35.4 (br s, FWHM \approx 450 Hz) ppm. **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (162.0 MHz, C_6D_6): δ = 19.29 (s), 18.93 (s) ppm. (Verhältnis 43:57)

*Anmerkung: Das isolierte Produkt enthält mehrere Moleküle mit unterschiedlichen Anteilen des Diborets, welche willkürlich als Isomer **A** bzw. **B** bezeichnet werden und die die Zusammengehörigkeit der Signale verdeutlicht. Die *ipso*-Mesityl-C_q und das BCB-C_q konnten im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht beobachtet werden, sind allerdings als Kreuzsignale im HMBC-Experiment für *ipso*-Mes **A/B** bei $\delta \approx 140\text{--}142$ ppm und BCB-C_q $\delta \approx 157$ (**A**)/166 ppm (**B**) detektierbar.*

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{75}\text{H}_{99}\text{B}_6\text{P}_3$ (MW = 1158.40 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 77.76, H 8.61, gefunden (%): C 77.69, H 8.35.



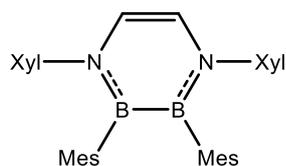
Darstellung von $B_2Mes_2C_2H_2N_2(p-Tol)_2$ (**132a**): 100 mg (243 μ mol) **48a** und 57 mg (243 μ mol, 1.00 Äq.) *N,N'*-Bis(4-methylphenyl)-1,4-diazabutadien wurden in 10 mL Toluol gelöst und das gelbe Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei 100 °C erhitzt. Anschließend wurden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der gelbe Rückstand wurde in 2 mL *n*-Pentan aufgenommen und für 5 h bei 0 °C gelagert. Der ausgefallene farblose Feststoff wurde vom Lösungsmittel abfiltriert, 2-mal mit je 0.5 mL *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Abdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten Benzollösung bei RT lieferte Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse.

Ausbeute: 58 mg (117 μ mol, 48%) farbloser, amorpher Feststoff.

1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 7.10–7.07 (m, 4H, *ortho*-Tol-CH), 6.75–6.70 (m, 4H, *meta*-Tol-CH), 6.58 (s, 2H, CH), 6.54 (s, 4H, *meta*-Mes-CH), 2.20 (s, 12H, *ortho*-Mes-CH₃), 1.97 (s, 6H, *para*-Mes-CH₃), 1.88 (s, 6H, *para*-Tol-CH₃) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): δ = 147.1 (s, *ipso*-Tol-C_q), 141.2 (br s, *ipso*-Mes-C_q), 138.3 (s, *ortho*-Mes-C_q), 136.0 (s, *para*-Mes-C_q), 135.5 (s, *para*-Tol-C_q), 129.3 (s, *meta*-Tol-CH), 127.6 (s, *meta*-Mes-CH), 125.6 (s, *ortho*-Tol-CH), 122.7 (s, CH), 22.8 (s, *ortho*-Mes-CH₃), 21.2 (s, *para*-Mes-CH₃), 20.7 (s, *para*-Tol-CH₃) ppm. ^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): δ = 49.0 (br s, FWHM \approx 557 Hz) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{34}H_{38}B_2N_2$ (MW = 496.31 $g \cdot mol^{-1}$): C 82.28, H 7.72, N 5.64, gefunden (%): C 82.08, H 7.74, N 5.37.

HRMS (LIFDI): m/z : berechnet für $C_{34}H_{38}B_2N_2 [M]^+$: 496.3221, gefunden: 496.3221.



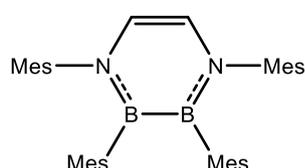
Darstellung von $B_2Mes_2C_2H_2N_2Xyl_2$ (**132b**): 100 mg (243 μ mol) **48a** und 64 mg (243 μ mol, 1.00 Äq.) *N,N'*-Bis(2,6-dimethylphenyl)-1,4-diazabutadien wurden in 10 mL Toluol gelöst und das gelbe Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei 100 °C erhitzt. Anschließend wurden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der gelbe Rückstand wurde in 2 mL *n*-Pentan aufgenommen, der ausgefallene farblose Feststoff vom Lösungsmittel abfiltriert, 2-mal mit je 0.5 mL *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Abdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten Benzollösung bei RT lieferte farblose Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse.

Ausbeute: 32 mg (61.7 μ mol, 26%) farbloser, amorpher Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.90\text{--}6.87$ (m, 2H, *para*-Xyl-CH), 6.82–6.81 (m, 4H, *meta*-Xyl-CH), 6.50 (s, 4H, *meta*-Mes-CH), 5.78 (s, 2H, CH), 2.20 (s, 12H, *ortho*-Mes-CH₃), 2.14 (s, 12H, *ortho*-Xyl-CH₃), 1.91 (s, 6H, *para*-Mes-CH₃) ppm. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 147.6$ (s, *ipso*-Xyl-C_q), 139.8 (br s, *ipso*-Mes-C_q), 139.4 (s, *ortho*-Mes-C_q), 136.2 (s, *para*-Mes-C_q), 133.9 (s, *ortho*-Xyl-C_q), 128.8 (s, *meta*-Xyl-CH), 127.9 (s, *meta*-Mes-CH), 126.8 (s, *para*-Xyl-CH), 121.8 (s, CH), 23.6 (s, *ortho*-Mes-CH₃), 21.0 (s, *para*-Mes-CH₃), 19.5 (s, *ortho*-Xyl-CH₃) ppm. **$^{11}\text{B-NMR}$** (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 48.5$ (br s, FWHM ≈ 176 Hz) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{N}_2$ (MW = 528.78 g·mol⁻¹): C 82.46, H 8.07, N 5.34, gefunden (%): C 82.38, H 8.22, N 5.15.

HRMS (LIFDI): *m/z*: berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{N}_2$ [M]⁺: 524.3534, gefunden: 524.3522.



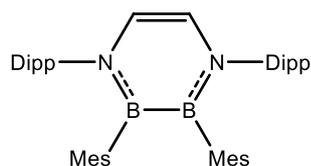
Darstellung von $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{Mes}_2$ (**132c**): 100 mg (243 μmol) **48a** und 71 mg (243 μmol , 1.00 Äq.) *N,N'*-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-1,4-diazabutadien wurden in 10 mL Toluol gelöst und das gelbe Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei 100 °C erhitzt. Anschließend wurden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der gelbe Rückstand wurde in 2 mL *n*-Pentan aufgenommen und für 8 h bei 0 °C gelagert. Der ausgefallene farblose Feststoff wurde vom Lösungsmittel abfiltriert, 2-mal mit je 0.5 mL *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Abdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten Et₂O-Lösung bei -30 °C lieferte Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse.

Ausbeute: 37 mg (67.2 μmol , 28%) farbloser, amorpher Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.63$ (s, 4H, *meta*-Mes_b-CH), 6.51 (s, 4H, *meta*-Mes_a-CH), 5.87 (s, 2H, CH), 2.25 (s, 12H, *ortho*-Mes_a-CH₃), 2.16 (s, 12H, *ortho*-Mes_b-CH₃), 2.02 (s, 6H, *para*-Mes_b-CH₃), 1.91 (s, 6H, *para*-Mes_a-CH₃) ppm. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 145.3$ (s, *ipso*-Mes_b-C_q), 140.1 (br s, *ipso*-Mes_a-C_q), 139.4 (s, *ortho*-Mes_a-C_q), 136.1 (s, *para*-Mes_a-C_q), 135.6 (s, *para*-Mes_b-C_q), 133.5 (s, *ortho*-Mes_b-C_q), 129.5 (s, *meta*-Mes_b-CH), 127.9 (s, *meta*-Mes_a-CH), 122.1 (s, CH), 23.6 (s, *ortho*-Mes_a-CH₃), 21.0 (s, *para*-Mes_a-CH₃), 20.8 (s, *para*-Mes_b-CH₃), 19.5 (s, *ortho*-Mes_b-CH₃) ppm. **$^{11}\text{B-NMR}$** (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 48.9$ (br s, FWHM ≈ 544 Hz) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{B}_2\text{N}_2$ (MW = 552.42 g·mol⁻¹): C 82.62, H 8.39, N 5.07, gefunden (%): C 82.54, H 8.57, N 4.88.

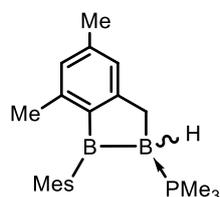
HRMS (LIFDI): m/z : berechnet für $C_{38}H_{46}B_2N_2 [M]^+$: 552.3847, gefunden: 552.3839.



Versuch zur Darstellung von $B_2Mes_2C_2H_2N_2(Dipp)_2$ (**132d**): 100 mg (243 μ mol) **48a** und 91 mg (243 μ mol, 1.00 Äq.) *N,N'*-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diazabutadien wurden in 10 mL Toluol gelöst und das gelbe Reaktionsgemisch für 3 d bei 100 °C erhitzt. Anschließend wurden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der gelbe Rückstand konnte bisher nicht analysenrein aufgearbeitet werden. ^{11}B -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): δ = 49.2 (br s, FWHM \approx 770 Hz) ppm.

HRMS (LIFDI): m/z : berechnet für $C_{44}H_{58}B_2N_2 [M]^+$: 636.4786, gefunden: 636.4776.

Photochemische Umsetzung von **48a** mit DABDs: 30 mg (72.8 μ mol) **48a** und 1.00 Äq. (72.8 μ mol) des DADB wurden in 0.6 mL Benzol gelöst und das gelbe Reaktionsgemisch für 2–6 d mit UV-Licht bestrahlt. Anschließend wurden neben neuen Nebenprodukten die gleichen NMR-spektroskopischen Daten wie für **132a–c** erhalten. Die Ansätze wurden nicht weiter aufgearbeitet.



Nachweis von $B_2Mes_2(PMe_3)$ (**133**): 100 mg (243 μ mol) **48a** und 78 mg (243 μ mol, 1.00 Äq.) *N,N'*-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadien wurden in 10 mL Toluol gelöst und das gelbe Reaktionsgemisch wurde für 4 d bei 100 °C erhitzt. Anschließend wurden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der gelbe Rückstand konnte bisher nicht analysenrein aufgearbeitet werden. Das Abdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten *n*-Hexanlösung bei –30 °C lieferte Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): δ = 100.6 (br s, FWHM \approx 665 Hz, B_{sp2}), –24.8 (t, $^1J_{BH}$ = 76.6 Hz, FWHM \approx 145 Hz, B_{sp3}) ppm. ^{31}P -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): δ = –5.35 (d, $^2J_{PH}$ = 90.9 Hz, FWHM \approx 217 Hz) ppm.

HRMS (LIFDI): m/z : berechnet für $C_{40}H_{50}B_2N_2$ (**132e**) $[M]^+$: 580.4160, gefunden: 580.4149.

HRMS (LIFDI): m/z : berechnet für $C_{21}H_{31}B_2P$ (**133**) $[M]^+$: 336.1249, gefunden: 336.2338.

7 Anhang zu den quantenmechanischen Rechnungen

Quantenchemischer Anhang zu Kapitel 3.1.3^[221]

Die Berechnung der relativen energetischen Lage der Grenzorbitale von **87a**, **88a/c/d** und **89a** erfolgte auf B3LYP/Def2SVP (grid = 97700) Niveau mit dem Gaussian-Softwarepaket (Gaussian 16, Revision B.01).^[410] Hierbei erfolgte die Strukturoptimierung in der Gasphase, wobei das energetische Minimum über eine Frequenzberechnung bestätigt wurde.

Die Berechnung der chemischen ¹¹B-NMR-Verschiebungen von **92** und **93c** erfolgte auf B3LYP/6-311G(d,p) (grid = 97700) Niveau mit dem Gaussian-Softwarepaket (Gaussian 09, Revision A.02^[411] und Gaussian 16, Revision B.01).^[410] Hierbei erfolgte die Strukturoptimierung in der Gasphase, wobei das energetische Minimum über eine Frequenzberechnung bestätigt wurde. Die ¹¹B-NMR-Signale wurden über die literaturbekannte B₂H₆ Referenz ($\delta_{\text{ber}}(^{11}\text{B}) = 84.2 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{exp}}(^{11}\text{B}) = 16.6 \text{ ppm}$) in die entsprechenden chemischen Verschiebungen $\delta(^{11}\text{B})$ umgerechnet.^[412]

Quantenchemischer Anhang zu Kapitel 3.2^[221]

Die Berechnung der relativen energetischen Lage der Grenzorbitale der Diborene **48a** und **97a** erfolgte auf B3LYP/6-311G(d,p) Niveau mit dem Gaussian-Softwarepaket (Gaussian 16, Revision A.03),^[413] wohingegen für das Diboren **97b** die Berechnung mit Gaussian 16, Revision B.01 durchgeführt wurde.^[410] Die Strukturoptimierung erfolgte in der Gasphase, wobei das energetische Minimum über eine Frequenzberechnung bestätigt wurde. Des Weiteren wurden die (TD)-DFT-Rechnungen für die Diborene **48a** und **97a/b** auf B3LYP/6-311G(d,p) (grid = 97700) Niveau durchgeführt und Dispersionswechselwirkungen durch das GD3BJ-Modell von *Grimme* berücksichtigt.^[414-415]

Quantenchemischer Anhang zu Kapitel 3.3.1^[221]

Die (TD)-DFT-Rechnungen für das Radikalkation **[100]⁺** wurde auf UB3LYP/6-311G(d,p) (grid = 97700) Niveau mit dem Gaussian-Softwarepaket (Gaussian 16, Revision B.01) durchgeführt.^[410] Hierbei erfolgte die Strukturoptimierung in der Gasphase, wobei das energetische Minimum über eine Frequenzberechnung bestätigt und Dispersionswechselwirkungen durch das GD3BJ-Modell von *Grimme* berücksichtigt wurden.^[414-415]

Quantenchemischer Anhang zu Kapitel 3.3.2^[221]

Die Berechnung der chemischen ^{11}B -NMR-Verschiebung von **103** erfolgte auf B3LYP/6-311G(d) (grid = 97700) Niveau mit dem Gaussian-Softwarepaket (Gaussian 16, Revision B.01).^[410] Hierbei erfolgte die Strukturoptimierung in der Gasphase, wobei das energetische Minimum über eine Frequenzberechnung bestätigt wurde. Die ^{11}B -NMR-Signale wurden über die literaturbekannte B_2H_6 Referenz ($\delta_{\text{ber}}(^{11}\text{B}) = 85.8 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{exp}}(^{11}\text{B}) = 16.6 \text{ ppm}$) in die entsprechenden chemischen Verschiebungen $\delta(^{11}\text{B})$ umgerechnet.^[412]

Die Berechnung der chemischen ^{11}B -NMR-Verschiebung von **104** erfolgte auf B3LYP/6-311G(d) (grid = 97700) Niveau mit dem Gaussian-Softwarepaket (Gaussian 09, Revision E.01).^[416] Hierbei erfolgte die Strukturoptimierung in der Gasphase, wobei das energetische Minimum über eine Frequenzberechnung bestätigt wurde. Die ^{11}B -NMR-Signale wurden über die literaturbekannte B_2H_6 Referenz ($\delta_{\text{ber}}(^{11}\text{B}) = 85.8 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{exp}}(^{11}\text{B}) = 16.6 \text{ ppm}$) in die entsprechenden chemischen Verschiebungen $\delta(^{11}\text{B})$ umgerechnet.^[412]

Quantenchemischer Anhang zu Kapitel 3.3.3^[221,394]

Die Berechnung der relativen energetischen Lage der Grenzorbitale von **105** erfolgte auf B3LYP/6-31G(d,p) (grid = 97700) Niveau mit dem Gaussian-Softwarepaket (Gaussian 16, Revision B.01).^[410] Hierbei erfolgte die Strukturoptimierung in der Gasphase, wobei das energetische Minimum über eine Frequenzberechnung bestätigt wurde.

Die Berechnung der NRT-Analyse erfolgte mit dem NBO 7.0.2-Programm.^[417] Hierbei erfolgte die Strukturoptimierung in der Gasphase, wobei das energetische Minimum über eine Frequenzberechnung bestätigt wurde.

Die Berechnung der chemischen ^{11}B -NMR-Verschiebungen von **105** erfolgte auf B3LYP/6-311G(d,p) (grid = 97700) Niveau mit dem Gaussian-Softwarepaket (Gaussian 16, Revision B.01).^[410] Hierbei erfolgte die Strukturoptimierung in der Gasphase, wobei das energetische Minimum über eine Frequenzberechnung bestätigt wurde. Die ^{11}B -NMR-Signale wurden über die literaturbekannte B_2H_6 Referenz ($\delta_{\text{ber}}(^{11}\text{B}) = 84.2 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{exp}}(^{11}\text{B}) = 16.6 \text{ ppm}$) in die entsprechenden chemischen Verschiebungen $\delta(^{11}\text{B})$ umgerechnet.^[412]

Des Weiteren erfolgte die Berechnung der relativen energetischen Lage der Grenzorbitale und der chemischen ^{11}B -NMR-Verschiebung von **106** auf B3LYP/6-311+G** (grid = 97700) Niveau

mit dem Gaussian-Softwarepaket (Gaussian 09, Revision E.01).^[416] Hierbei erfolgte die Strukturoptimierung in der Gasphase, wobei das energetische Minimum über eine Frequenzberechnung bestätigt wurde. Die ^{11}B -NMR-Signale wurden über die literaturbekannte B_2H_6 Referenz ($\delta_{\text{ber}}(^{11}\text{B}) = 85.8 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{exp}}(^{11}\text{B}) = 16.6 \text{ ppm}$) in die entsprechenden chemischen Verschiebungen $\delta(^{11}\text{B})$ umgerechnet.^[412] Die angegebenen NICS-Werte wurden auf identischem Niveau berechnet und mit, unter gleichen Bedingungen berechnetes, C_6H_6 und 2,2'-Bipyridin verglichen. Der jeweiligen NICS-Wert entspricht der idealisierten Position oberhalb der zugehörigen Ringebene in einem Abstand von 0–5 Å. Die Ringebenen wurden als planare Fläche angenähert und senkrecht über der Mitte die NICS-Werte errechnet.^[274-277] Die Berechnung der NRT-Analyse erfolgte mit dem NBO 7.0.2-Programm.^[417] Hierbei erfolgte die Strukturoptimierung ebenfalls in der Gasphase, wobei das energetische Minimum über eine Frequenzberechnung bestätigt wurde.

Quantenchemischer Anhang zu Kapitel 3.3.5^[221]

Die Berechnung der chemischen ^{11}B -NMR-Verschiebung von **114** erfolgte auf pbe/bpbe/Def2TZVP (grid = 97700) Niveau mit dem Gaussian-Softwarepaket (Gaussian 09, Revision E.01).^[416] Hierbei erfolgte die Strukturoptimierung in der Gasphase, wobei das energetische Minimum über eine Frequenzberechnung bestätigt wurde. Die ^{11}B -NMR-Signale wurden über die literaturbekannte B_2H_6 Referenz ($\delta_{\text{ber}}(^{11}\text{B}) = 84.3 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{exp}}(^{11}\text{B}) = 16.6 \text{ ppm}$) in die entsprechenden chemischen Verschiebungen $\delta(^{11}\text{B})$ umgerechnet.^[412]

Die Berechnung der chemischen ^{11}B -NMR-Verschiebung von **115** erfolgte auf B3LYP/Def2SVP (grid = 97700) Niveau mit dem Gaussian-Softwarepaket (Gaussian 16, Revision B.01).^[410] Hierbei erfolgte die Strukturoptimierung in der Gasphase, wobei das energetische Minimum über eine Frequenzberechnung bestätigt wurde. Die ^{11}B -NMR-Signale wurden über die literaturbekannte B_2H_6 Referenz ($\delta_{\text{ber}}(^{11}\text{B}) = 90.5 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{exp}}(^{11}\text{B}) = 16.6 \text{ ppm}$) in die entsprechenden chemischen Verschiebungen $\delta(^{11}\text{B})$ umgerechnet.^[412]

Quantenchemischer Anhang zu Kapitel 3.3.5^[332]

Alle Berechnungen für die Reaktionsmechanismen von **118a–c** und **119a** wurden mit dem Gaussian-Softwarepaket (Gaussian 09, Revision E.01)^[416] durchgeführt. Die Geometrieoptimierungen und Frequenzberechnungen wurden mit dem hybriden DFT-Funktional auf B3LYP-Niveau angefertigt,^[418-419] das mit den Näherungen für die Dispersionskorrektur (GD3)^[420] nach *Grimme* erweitert wurde. Der split-valence double-zeta Basissatz beruht auf 6-31G**.

Die Geometrieoptimierung aller stationären Punkte wurde ohne Symmetriebeschränkung durchgeführt. Die Geometrien der Übergangszustände (TS) wurden mittels opt = (TS, noeigen-test, calcfc) Algorithmus ermittelt^[421-422] und alle optimierten Übergangszustandsstrukturen wurden als Maxima mit nur einer imaginären Frequenz überprüft. Die Beiträge aller Frequenzen waren dabei größer als die Restfrequenzen bezüglich ihrer Rotation und Translation.

Zusätzlich wurde jeder lokalisierte Übergangszustand des Reaktionswegs mittels „Puls-und-Minus-Auslenkung“-Berechnung minimiert.^[423-425] Dies beinhaltet die Auslenkung der Übergangszustände um 0.05 Å oder 5°–10° entlang einer imaginären Frequenznormalen in beide Richtungen und die Austauschgeometrie wurde schrittweise zum Minimum optimiert. Die Nullpunktenergien und die thermischen Korrekturen wurden ausgehend von Frequenzberechnungen bei einem Standardzustand von 298 K und 1 atm berechnet. Die Single-point Energien wurden auf B3LYP-D3/6-31G(d,p) Niveau optimierten Geometrien beruhend mit B3LYP-D3/6-31++G** als Level der Theorie mit dem SMD-Solvatationsmodell (SCRF = SMD) für die Berücksichtigung des Lösungseffektes von Benzol kombiniert.^[426] Die Energie ΔG sind auf Basis der Nullpunktenergien (ZPVEs) korrigiert.

Quantenchemischer Anhang zu Kapitel 3.3.6^[221]

Die Berechnung der relativen energetischen Lage der Grenzorbitale von **124a** erfolgte auf B3LYP/6-31G(d,p) (grid = 97700) Niveau mit dem Gaussian-Softwarepaket (Gaussian 16, Revision B.01).^[410] Hierbei erfolgte die Strukturoptimierung in der Gasphase, wobei das energetische Minimum über eine Frequenzberechnung bestätigt wurde.

Die Berechnung der chemischen ¹¹B-NMR-Verschiebungen von **124a** erfolgte auf B3LYP/6-311G(d,p) (grid = 97700) Niveau mit dem Gaussian-Softwarepaket (Gaussian 16, Revision B.01).^[410] Hierbei erfolgte die Strukturoptimierung in der Gasphase, wobei das energetische Minimum über eine Frequenzberechnung bestätigt wurde. Die ¹¹B-NMR-Signale wurden über die literaturbekannte B₂H₆ Referenz ($\delta_{\text{ber}}(^{11}\text{B}) = 84.2$ ppm, $\delta_{\text{exp}}(^{11}\text{B}) = 16.6$ ppm) in die entsprechenden chemischen Verschiebungen $\delta(^{11}\text{B})$ umgerechnet.^[412]

Die Berechnung der chemischen ¹¹B-NMR-Verschiebung von **131** erfolgte auf B3LYP/Def2SVP (grid = 97700) Niveau mit dem Gaussian-Softwarepaket (Gaussian 16, Revision B.01).^[410] Hierbei erfolgte die Strukturoptimierung in der Gasphase, wobei das energetische Minimum über

eine Frequenzberechnung bestätigt wurde. Die ^{11}B -NMR-Signale wurden über die literaturbekannte B_2H_6 Referenz ($\delta_{\text{ber}}(^{11}\text{B}) = 90.5 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{exp}}(^{11}\text{B}) = 16.6 \text{ ppm}$) in die entsprechenden chemischen Verschiebungen $\delta(^{11}\text{B})$ umgerechnet.^[412]

Quantenchemischer Anhang zu Kapitel 3.3.6^[377,394]

Die Berechnung der relativen energetischen Lage der Moleküle, sowie der Grenzorbitale von **126a–d**, **127a–d** und **129** erfolgte auf B3LYP/Def2SVP (grid = 99590) Niveau mit dem Gaussian-Softwarepaket (Gaussian 16, Revision B.01).^[410] Hierbei erfolgte die Strukturoptimierung in der Gasphase, wobei das energetische Minimum über eine Frequenzberechnung bestätigt wurde.

Die Berechnung der chemischen ^{11}B -NMR-Verschiebungen von **133** erfolgte auf B3LYP/ChkBas (grid = 9770) Niveau mit dem Gaussian-Softwarepaket (Gaussian 16, Revision B.01).^[410] Hierbei erfolgte die Strukturoptimierung in der Gasphase, wobei das energetische Minimum über eine Frequenzberechnung bestätigt wurde. Die ^{11}B -NMR-Signale wurden über die literaturbekannte B_2H_6 Referenz ($\delta_{\text{ber}}(^{11}\text{B}) = 90.5 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{exp}}(^{11}\text{B}) = 16.6 \text{ ppm}$) in die entsprechenden chemischen Verschiebungen $\delta(^{11}\text{B})$ umgerechnet.^[412]

8 Anhang zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen

Tabelle 8: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **85b/c** und **86a/b**.

Verbindung	PNP-Mes (85b)	PNP- <i>p</i> -FC ₆ H ₄ (85c)	B ₂ Br ₄ (PNP- <i>i</i> Pr) (86a)	B ₂ Br ₄ (PNP-Mes) (86b)
CCDC-Nummer	-	-	1904798	-
Empirische Formel	C ₃₃ H ₃₁ NP ₂	C ₃₃ H ₃₁ NP ₂	C ₂₇ H ₂₇ B ₂ Br ₄ NP ₂	C ₃₃ H ₃₁ B ₂ Br ₄ NP ₂
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	503.53	503.53	768.69	844.79
Temperatur [K]	100.00(10)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Triclinic	Triclinic	Orthorhombic	Orthorhombic
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pbca</i>	<i>Pbcn</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>				
<i>a</i> [Å]	9.77525(13)	9.904(4)	16.216(11)	11.891(3)
<i>b</i> [Å]	11.44980(16)	11.615(5)	17.992(4)	16.086(6)
<i>c</i> [Å]	13.57316(18)	13.626(6)	20.489(17)	17.529(7)
α [°]	105.9621(12)	105.807(12)	90	90
β [°]	91.5472(11)	92.103(8)	90	90
γ [°]	112.4166(13)	112.984(8)	90	90
Volume [Å ³]	1335.28(3)	1370.2(10)	5978(7)	3353(2)
<i>Z</i>	2	2	8	4
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.252	1.220	1.708	1.674
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.636	0.181	5.511	4.921
<i>F</i> (000)	532	532	3008	1664
Beugungsbereich	3.442–77.300°	2.316–26.020°	1.988–26.020°	2.324–26.021°
Gemessene Reflexe	28324	28934	37492	16234
Unabhängige Reflexe	5593	5355	5882	3312
Minimale/maximale Transmission	0.7257/1.0000	0.1368/0.1670	0.2034/0.2944	0.4788/0.7457
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	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/Einschränkungen	5593 / 328 / 0	5355 / 383 / 482	5882 / 327 / 0	3312 / 194 / 0
GOF (Goodness of fit) von <i>F</i> ²	1.063	1.002	0.962	0.961
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0380, ωR ² = 0.1011	R ₁ = 0.0391, ωR ² = 0.1140	R ₁ = 0.0371, ωR ² = 0.0802	R ₁ = 0.0298, ωR ² = 0.0748
R-Werte (gesamter Datensatz)	R ₁ = 0.0397, ωR ² = 0.1029	R ₁ = 0.0506, ωR ² = 0.1268	R ₁ = 0.0693, ωR ² = 0.0914	R ₁ = 0.0404, ωR ² = 0.0807
Restelektronendichte [e·Å ³]	0.459 / –0.445	0.259 / –0.244	0.394 / –0.543	0.503 / –0.471

Tabelle 9: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **86c**, **87a** und **88a/b**.

Verbindung	B₂Br₄(PNP-<i>p</i>-FC₆H₄) (86c)	B₂Br₄(dppf) (87a)	B₂Br₄(PEt₃)₂ (88a)	B₂Br₄(PBU₃)₂ (88b)
CCDC-Nummer	1904800	1904818	1904804	-
Empirische Formel	C ₃₀ H ₂₄ B ₂ Br ₄ FNP ₂	C ₃₄ H ₂₈ B ₂ Br ₄ FeP ₂	C ₁₂ H ₃₀ B ₂ Br ₄ P ₂	C ₂₄ H ₅₄ B ₂ Br ₄ P ₂
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	820.70	895.61	577.56	745.87
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)	101(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Orthorhombic	Orthorhombic	Triclinic
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	<i>Pbca</i>	<i>Pca21</i>	<i>P1</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>				
<i>a</i> [Å]	11.007(3)	19.185(5)	10.631(5)	8.344(4)
<i>b</i> [Å]	14.365(3)	17.338(5)	13.671(3)	12.125(6)
<i>c</i> [Å]	19.312(9)	19.871(5)	14.262(3)	17.897(9)
α [°]	90	90	90	96.634(18)
β [°]	99.726(11)	90	90	93.032(17)
γ [°]	90	90	90	103.70(2)
Volume [Å ³]	3009.6(18)	6610(3)	2072.8(11)	1741.3(15)
Z	4	8	4	2
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.811	1.800	1.851	1.423
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	5.484	5.414	7.910	4.726
<i>F</i> (000)	1600	3504	1128	756
Beugungsbereich	2.353–26.018°	2.050–26.021°	2.427–26.018°	2.683–26.022°
Gemessene Reflexe	26957	44329	24079	104593
Unabhängige Reflexe	5926	6515	4065	6820
Minimale/maximale Transmission	0.2713/0.3877	0.0709/0.1525	0.2034/0.3222	0.2591/0.4030
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	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/Einschränkungen	5926 / 361 / 0	6515 / 388 / 0	4065 / 187 / 1	6820 / 334 / 6 3
GOF (Goodness of fit) von <i>F</i> ²	1.025	1.033	1.039	1.087
Finale R-Werte [>2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0187, ωR ² = 0.0395	R ₁ = 0.0333, ωR ² = 0.0677	R ₁ = 0.0189, ωR ² = 0.0356	R ₁ = 0.0407, ωR ² = 0.1145
R-Werte (gesamter Datensatz)	R ₁ = 0.0228, ωR ² = 0.0406	R ₁ = 0.0542, ωR ² = 0.0752	R ₁ = 0.0213, ωR ² = 0.0363	R ₁ = 0.0424, ωR ² = 0.1159
Maximale/Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.362 / -0.296	0.476 / -0.679	0.317 / -0.278	1.678 / -2.034

Tabelle 10: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **88c/d** und **89a/b**.

Verbindung	B₂Br₄(P(CH₂Cy)₃)₂ (88c)	B₂Br₄(PBenz₃)₂ (88d)	B₂Br₄(PMe₂Ph)₂ (89a)	B₂Br₄(PPH₂Me)₂ (89b)
CCDC-Nummer	-	-	1904805	-
Empirische Formel	C ₄₂ H ₇₈ B ₂ Br ₄ P ₂	C ₄₂ H ₄₂ B ₂ Br ₄ P ₂	C ₁₆ H ₂₂ B ₂ Br ₄ P ₂	C ₃₂ H ₃₂ B ₂ Br ₄ P ₂
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	986.24	949.95	617.53	819.77
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	CuKα 1.54184	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>				
<i>a</i> [Å]	14.655(7)	9.48883(12)	18.731(6)	13.7019(6)
<i>b</i> [Å]	16.055(8)	13.05369(17)	9.3916(19)	8.1962(3)
<i>c</i> [Å]	19.643(13)	16.37562(18)	13.962(8)	15.0885(6)
α [°]	90	82.2778(10)	90	90
β [°]	102.128(18)	83.9871(10)	120.372(13)	105.297(2)
γ [°]	90	82.3968(10)	90	90
Volume [Å ³]	4519(4)	1984.46(4)	2119.1(15)	1634.46(11)
Z	4	2	4	2
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.450	1.590	1.936	1.666
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.662	5.931	7.745	5.044
<i>F</i> (000)	2040	948	1192	808
Beugungsbereich	1.585–26.022°	2.734–77.457°	2.508–26.019°	2.339–26.021°
Gemessene Reflexe	36483	67898	7729	14179
Unabhängige Reflexe	8902	8301	2075	3212
Minimale/maximale Transmission	0.2180/0.3130	0.605/0.990	0.1815/0.3092	0.0798/0.2612
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	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/ Einschränkungen	8902 / 506 / 315	8301 / 451 / 0	2075 / 121 / 0	3212 / 182 / 0
GOF (Goodness of fit) von <i>F</i> ²	1.017	1.128	1.066	1.053
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0322, ωR ² = 0.0749	R ₁ = 0.0253, ωR ² = 0.0661	R ₁ = 0.0179, ωR ² = 0.0419	R ₁ = 0.0328, ωR ² = 0.0681
R-Werte (gesamter Datensatz)	R ₁ = 0.0442, ωR ² = 0.0793	R ₁ = 0.0270, ωR ² = 0.0672	R ₁ = 0.0199, ωR ² = 0.0428	R ₁ = 0.0462, ωR ² = 0.0717
Maximale/ Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.926 / -0.694	0.419 / -0.536	0.608 / -0.410	0.787 / -0.844

Tabelle 11: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **93c**, **94** und **95b**.

Verbindung	$B_2Br_2(P(CH_2Cy)_3)_2$ (93c)	$B_2Br_2(P(CH_2Cy)_3)_2 \cdot ZnBr_2$ (94)	$B_2Br_2Mes_2(PBu_3)$ (95b)
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	$C_{54}H_{90}B_2Br_2P_2$	$C_{42}H_{78}B_2Br_4P_2Zn$	$C_{31}H_{51}B_2Br_2Cl_2P$
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	982.63	1051.61	707.02
Temperatur [K]	100(2)	100.00(10)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	Mo K_{α} 0.71073	Cu K_{α} 1.54184	Mo K_{α} 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$C2/c$
Abmessung der Einheitszelle			
a [Å]	14.884(5)	13.92490(10)	41.603(12)
b [Å]	15.046(7)	21.7714(2)	7.840(3)
c [Å]	12.110(7)	15.35170(10)	24.833(10)
α [°]	90	90	90
β [°]	101.252(15)	90.2150(10)	121.176(10)
γ [°]	90	90	90
Volume [Å ³]	2660(2)	4654.06(6)	6930(4)
Z	2	4	8
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.227	1.501	1.355
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.617	5.600	2.559
$F(000)$	1048	2160	2928
Beugungsbereich	1.944–26.019°	3.174–77.379°	2.660–26.020°
Gemessene Reflexe	23622	173752	25609
Unabhängige Reflexe	5190	9809	6829
Minimale/maximale Transmission	0.5016/0.6471	0.595/0.989	0.4783/0.5633
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least- squares on F^2	Full-matrix least- squares on F^2	Full-matrix least- squares on F^2
Daten/Parameter/ Einschränkungen	5190 / 513 / 842	9809 / 460 / 0	6829 / 390 / 167
GOF (Goodness of fit) von F^2	1.093	1.108	1.009
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0941,$ $\omega R^2 = 0.2299$	$R_1 = 0.0359,$ $\omega R^2 = 0.0968$	$R_1 = 0.0328,$ $\omega R^2 = 0.0635$
R-Werte (gesamter Datensatz)	$R_1 = 0.1254,$ $\omega R^2 = 0.2479$	$R_1 = 0.0373,$ $\omega R^2 = 0.0976$	$R_1 = 0.0496,$ $\omega R^2 = 0.0680$
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.338 / -1.066	1.946 / -0.818	0.384 / -0.324

Tabelle 12: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **97a/b** und **98a/b**.

Verbindung	B₂Mes₂(PMe₂Ph)₂ (97a)	B₂Mes₂(PBU₃)₂ (97b)	B₂Dur₂(PMe₃)₂ (98a)	B₂Dur₂(PMe₂Ph)₂ (98b)
CCDC-Nummer	-	-	-	-
Empirische Formel	C ₃₄ H ₄₄ B ₂ P ₂	C ₄₂ H ₇₆ B ₂ P ₂	C ₂₆ H ₄₄ B ₂ P ₂	C ₃₆ H ₄₈ B ₂ P ₂
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	536.25	664.58	440.17	564.30
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	101(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	CuKα 1.54184	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic	Triclinic
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>				
a [Å]	12.842(6)	8.897(3)	8.0267(2)	8.300(3)
b [Å]	8.492(5)	23.274(9)	8.4747(3)	8.493(3)
c [Å]	15.525(6)	21.920(9)	21.3622(9)	12.998(4)
α [°]	90	90	85.014(3)	89.561(7)
β [°]	113.693(13)	94.45(2)	88.461(3)	74.860(7)
γ [°]	90	90	68.513(3)	67.010(6)
Volume [Å ³]	1550.4(13)	4525(3)	1347.00(9)	809.6(4)
Z	2	4	2	1
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.149	0.975	1.085	1.157
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.161	0.121	1.516	0.158
F(000)	576	1472	480	304
Beugungsbereich	2.655–26.022°	1.278–26.021°	4.155–77.781°	2.620–26.022°
Gemessene Reflexe	17513	44842	8726	23426
Unabhängige Reflexe	3033	8906	8726	3196
Minimale/maximale Transmission	0.6307/0.7457	0.3299/0.4311	0.89632/1.000 00	0.5536/0.6031
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least- squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least- squares on F ²
Daten/Parameter/ Einschränkungen	3033 / 177 / 0	8906 / 656 / 1 074	8726 / 286 / 0	3196 / 187 / 0
GOF (Goodness of fit) von F ²	1.034	1.036	1.056	1.049
Finale R-Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0432, ωR ² = 0.1091	R ₁ = 0.0495, ωR ² = 0.1184	R ₁ = 0.0760, ωR ² = 0.1978	R ₁ = 0.0339, ωR ² = 0.0846
R-Werte (gesamter Datensatz)	R ₁ = 0.0558, ωR ² = 0.1164	R ₁ = 0.0782, ωR ² = 0.1334	R ₁ = 0.0780, ωR ² = 0.1994	R ₁ = 0.0382, ωR ² = 0.0872
Maximale/ Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.486 / -0.344	0.499 / -0.368	1.008 / -0.772	0.319 / -0.272

Tabelle 13: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von $[\mathbf{100}][\mathbf{BAr}^{\mathbf{F}_4}]/[\mathbf{OTf}]$ und **102**.

Verbindung	$[\mathbf{B}_2\mathbf{Mes}_2(\mathbf{PMe}_3)_2][\mathbf{BAr}^{\mathbf{F}_4}]$ ($[\mathbf{100}][\mathbf{BAr}^{\mathbf{F}_4}]$)	$[\mathbf{B}_2\mathbf{Mes}_2(\mathbf{PMe}_3)_2][\mathbf{OTf}]$ ($[\mathbf{100}][\mathbf{OTf}]$)	$\mathbf{B}_2\mathbf{Mes}_2(\mathbf{SePh})_2$ (102)
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	$\text{C}_{56}\text{H}_{52}\text{B}_3\text{F}_{24}\text{P}_2$	$\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{F}_3\text{O}_3\text{P}_2\text{S}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{Se}_2$
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	1275.34	561.19	572.09
Temperatur [K]	100.00(10)	100.00(10)	296(2)
Strahlung, λ [Å]	$\text{Cu}_{\text{K}\alpha}1.54184$	$\text{Cu}_{\text{K}\alpha}1.54184$	$\text{Mo}_{\text{K}\alpha}0.71073$
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	$C2/c$	$P2/n$	$P2_1/n$
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> [Å]	19.08440(10)	14.60635(14)	10.408(3)
<i>b</i> [Å]	17.50230(10)	11.93058(15)	11.254(4)
<i>c</i> [Å]	19.06310(10)	16.81657(17)	12.327(2)
α [°]	90	90	90
β [°]	100.8440(10)	90.3810(9)	113.310(15)
γ [°]	90	90	90
Volume [Å ³]	6253.77(6)	2930.43(5)	1325.9(7)
Z	4	4	2
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.355	1.272	1.433
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.593	2.386	2.805
<i>F</i> (000)	2596	2596	580
Beugungsbereich	3.455–77.612°	2.6276–77.2960	2.552–26.449°
Gemessene Reflexe	46265	32077	28289
Unabhängige Reflexe	6583	6133	2707
Minimale/maximale Transmission	0.704/1.000	0.753/1.000	0.5181/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Parameter/ Einschränkungen	6583 / 530 / 737	6133 / 374 / 246	2707 / 157 / 0
GOF (Goodness of fit) von F^2	1.036	1.038	1.061
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0447,$ $\omega R^2 = 0.1141$	$R_1 = 0.0861,$ $\omega R^2 = 0.2427$	$R_1 = 0.0198,$ $\omega R^2 = 0.0479$
R-Werte (gesamter Datensatz)	$R_1 = 0.0466,$ $\omega R^2 = 0.1156$	$R_1 = 0.0924,$ $\omega R^2 = 0.2501$	$R_1 = 0.0230,$ $\omega R^2 = 0.0492$
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.794 / -0.611	1.577 / -0.856	0.335 / -0.276

Tabelle 14: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **106**, **110** und **111**.

Verbindung	B ₂ Mes ₂ (bipy) (106)	BCatMes (110)	BHMes(PMe ₃)BBCat (111)
CCDC-Nummer	1986162	-	-
Empirische Formel	C ₂₈ H ₃₀ B ₂ N ₂	C ₁₅ H ₁₅ BO ₂	C ₁₈ H ₂₅ B ₂ O ₂ P
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	416.16	238.08	325.97
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> ₂ / <i>c</i>	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> [Å]	8.669(4)	11.843(4)	12.1619(6)
<i>b</i> [Å]	15.103(8)	14.116(5)	12.6988(5)
<i>c</i> [Å]	17.642(9)	7.4806(16)	23.8845(11)
α [°]	90	90	90
β [°]	92.228(14)	100.905(14)	101.081(3)
γ [°]	90	90	90
Volume [Å ³]	2308(2)	1228.0(6)	3620.0(3)
Z	4	4	8
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.198	1.288	1.196
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.068	0.083	0.157
<i>F</i> (000)	888	504	1392
Beugungsbereich	1.776–26.019°	2.886–26.013°	2.342–26.020°
Gemessene Reflexe	35145	7149	33053
Unabhängige Reflexe	4553	1218	7122
Minimale/maximale Transmission	0.5420/0.7457	0.2468/0.3343	0.4166/0.4912
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	4553 / 295 / 0	1218 / 86 / 0	7122 / 435 / 0
GOF (Goodness of fit) von <i>F</i> ²	1.022	1.065	1.042
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0460, ωR ² = 0.0988	R ₁ = 0.0370, ωR ² = 0.0920	R ₁ = 0.0505, ωR ² = 0.1037
R-Werte (gesamter Datensatz)	R ₁ = 0.0738, ωR ² = 0.1117	R ₁ = 0.0442, ωR ² = 0.0993	R ₁ = 0.1116, ωR ² = 0.1354
Maximale/ Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.244 / –0.201	0.304 / –0.172	0.338 / –0.417

Tabelle 15: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **113a/b** und **115**.

Verbindung	$B_2Mes_2(PMe_3)H_2Np$ (113a)	$B_2Mes_2(PMe_3)H_2Np-FC_5H_4$ (113b)	$B_4Mes_4O_2C_2(PMe_3)_2$ (115)
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	$C_{27}H_{38}B_2NP$	$C_{27}H_{37}B_2FNP$	$C_{10}H_{18}MoO_4P_2$
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	429.17	447.16	360.12
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	Mo K_{α} 0.71073	Mo K_{α} 0.71073	Mo K_{α} 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/n$
Abmessung der Einheitszelle			
a [Å]	14.748(4)	14.834(8)	9.594(5)
b [Å]	12.020(3)	12.096(7)	11.876(6)
c [Å]	14.982(4)	15.279(8)	13.757(8)
α [°]	90	90	90
β [°]	107.463(10)	106.91(2)	95.818(17)
γ [°]	90	90	90
Volume [Å ³]	2533.6(12)	2623(3)	1559.4(15)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.125	1.132	1.534
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.123	0.126	1.046
$F(000)$	928	960	728
Beugungsbereich	2.214–26.021°	2.382–26.019°	2.270–26.021°
Gemessene Reflexe	30082	14291	22692
Unabhängige Reflexe	4987	5076	3069
Minimale/maximale Transmission	0.7281/0.7455	0.5375/0.6940	0.3213/0.4920
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least- squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least- squares on F^2
Daten/Parameter/ Einschränkungen	4987 / 297 / 0	5076 / 377 / 465	3069 / 159 / 6
GOF (Goodness of fit) von F^2	1.045	1.069	1.053
Finale R-Werte [$ >2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0361,$ $\omega R^2 = 0.0892$	$R_1 = 0.0438,$ $\omega R^2 = 0.1178$	$R_1 = 0.0529,$ $\omega R^2 = 0.1303$
R-Werte (gesamter Datensatz)	$R_1 = 0.0420,$ $\omega R^2 = 0.0942$	$R_1 = 0.0631,$ $\omega R^2 = 0.1305$	$R_1 = 0.0649,$ $\omega R^2 = 0.1404$
Maximale/ Restelektronendichte [e·Å ³]	0.296 / –0.248	0.252 / –0.279	1.085 / –1.643

Tabelle 16: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von 118a/b, 119a und 122.

Verbindung	B ₂ Mes ₂ (PMe ₃) ₂ H ₂ (118a)	B ₂ Mes ₂ (PMe ₂ Ph) ₂ H ₂ (118b)	BMesH ₂ (PMe ₃) (119a)	p-CF ₃ C ₆ H ₄ - N=PMe ₃ (122)
CCDC-Nummer	-	-	-	-
Empirische Formel	C ₂₈ H ₄₅ B ₂ N ₂ P	C ₃₄ H ₄₆ B ₂ P ₂	C ₁₂ H ₂₂ BP	C ₁₀ H ₁₃ F ₃ NP
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	462.25	538.27	208.07	235.18
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100.00(10)
Strahlung, λ [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	CuK _α 1.54184
Kristallsystem	Monoclinic	Triclinic	Tetragonal	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>I</i> 4 ₁ / <i>a</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>				
<i>a</i> [Å]	8.094(2)	11.781(5)	13.697(2)	11.3576(2)
<i>b</i> [Å]	29.430(5)	13.183(6)	13.697(2)	9.67094(12)
<i>c</i> [Å]	12.345(3)	13.961(5)	28.327(9)	11.3755(2)
α [°]	90	67.382(10)	90	90
β [°]	99.57(3)	86.079(9)	90	114.194(2)
γ [°]	90	71.474(8)	90	90
Volume [Å ³]	2899.8(13)	1894.1(13)	5315(3)	1139.71(4)
Z	4	2	16	4
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.059	0.944	1.040	1.371
Absorptionsko- effizient [mm ⁻¹]	0.112	0.132	0.171	2.265
<i>F</i> (000)	1008	580	1824	488
Beugungsbereich	1.384–26.021°	1.827–26.022°	2.548–26.018°	4.634– 77.353°
Gemessene Reflexe	44572	36169	20912	7660
Unabhängige Reflexe	5700	7454	2614	2321
Minimale/maximal e Transmission	0.6705/0.7455	0.1453/0.1760	0.6903/0.7454	0.459/1.000
Verfeinerungs- methode	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	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/ Einschränkungen	5700 / 371 / 144	7454 / 419 / 356	2614 / 141 / 0	2321 / 139 / 0
GOF (Goodness of fit) von <i>F</i> ²	0.993	1.019	1.062	1.080
Finale R-Werte [>2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0595, ωR ² = 0.1451	R ₁ = 0.0434, ωR ² = 0.1031	R ₁ = 0.0344, ωR ² = 0.0838	R ₁ = 0.0304, ωR ² = 0.0795
R-Werte (gesamter Datensatz)	R ₁ = 0.0801, ωR ² = 0.1594	R ₁ = 0.0563, ωR ² = 0.1112	R ₁ = 0.0425, ωR ² = 0.0895	R ₁ = 0.0320, ωR ² = 0.0811
Maximale/ Restelektronen- dichte [e·Å ⁻³]	0.577 / –0.413	0.339 / –0.256	0.273 / –0.234	0.316 / – 0.399

Tabelle 17: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **123a** und **126a/b**.

Verbindung	$B_2Mes_2(PMe_3)CN_2iPr_2$ (123a)	$B_2Mes_2(PMe_3)HCCFc$ (126a)	$B_2Mes_2(PMe_3)HCCTMS$ (126b)
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	$C_{24}H_{42}B_2P_2$	$C_{33}H_{41}B_2FeP$	$C_{26}H_{41}B_2PSi$
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	414.13	546.10	452.20
Temperatur [K]	103(2)	100(2)	180.00(10)
Strahlung, λ [Å]	MoK α 0.71073	CuK α 1.54184	CuK α 1.54184
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	12.928(7)	15.7588(3)	9.07205(19)
b [Å]	8.533(5)	8.14753(17)	11.8014(2)
c [Å]	23.229(12)	23.2953(4)	13.9051(3)
α [°]	90	90	77.8582(17)
β [°]	99.135(15)	102.616(2)	79.2238(17)
γ [°]	90	90	71.2414(19)
Volume [Å ³]	2530(2)	2918.78(11)	1366.61(5)
Z	4	4	2
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.087	1.243	1.099
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.180	4.791	0.978
$F(000)$	904	1160	488
Beugungsbereich	1.698–26.022°	3.098–72.127°	4.5890–77.1560
Gemessene Reflexe	42237	29997	20476
Unabhängige Reflexe	4993	5733	5445
Minimale/maximale Transmission	0.6128/0.7455	0.297/1.000	0.553/1.000
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Parameter/ Einschränkungen	4993 / 276 / 0	5733 / 343 / 0	5445 / 283 / 0
GOF (Goodness of fit) von F^2	1.052	0.984	1.083
Finale R-Werte [$ \gt 2\sigma(I) $]	$R_1 = 0.0383,$ $\omega R^2 = 0.0912$	$R_1 = 0.0441,$ $\omega R^2 = 0.1197$	$R_1 = 0.0395,$ $\omega R^2 = 0.1092$
R-Werte (gesamter Datensatz) Maximale/ Restelektronendichte [e·Å ³]	$R_1 = 0.0508,$ $\omega R^2 = 0.0975$	$R_1 = 0.0498,$ $\omega R^2 = 0.1244$	$R_1 = 0.0431,$ $\omega R^2 = 0.1125$
	0.420 / –0.300	0.583 / –0.532	0.378 / –0.351

Tabelle 18: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von 126c, 127d und 128.

Verbindung	B ₂ Mes ₂ (PMe ₃)HCC <i>p</i> -Tol (126c)	B ₂ Mes ₂ (PMe ₃)HCCC ₄ H ₉ (127d)	(B ₂ Mes ₂ (PMe ₃)HCC) (C ₆ H ₄ CCH) (128)
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₃₀ H ₃₉ B ₂ P	C ₂₇ H ₄₁ B ₂ P	C ₃₁ H ₃₇ B ₂ P
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	452.20	418.19	462.19
Temperatur [K]	180.00(10)	103(2)	100.00(10)
Strahlung, λ [Å]	Cu _{Kα} 1.54184	Mo _{Kα} 0.71073	Cu _{Kα} 1.54184
Kristallsystem	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> [Å]	9.07205(19)	8.490(4)	22.3090(4)
<i>b</i> [Å]	11.8014(2)	12.424(9)	14.3433(3)
<i>c</i> [Å]	13.9051(3)	12.896(6)	17.1538(3)
α [°]	77.8582(17)	85.23(2)	90
β [°]	79.2238(17)	89.53(3)	90.785(2)
γ [°]	71.2414(19)	73.32(2)	90
Volumen [Å ³]	1366.61(5)	1298.4(13)	5488.44(18)
<i>Z</i>	2	2	8
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.099	1.070	1.119
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.978	0.117	0.987
<i>F</i> (000)	488	456	1984
Beugungsbereich	3.290–76.896°	1.585–26.018°	3.664–77.422°
Gemessene Reflexe	18073	28231	52910
Unabhängige Reflexe	5602	5120	11336
Minimale/maximale Transmission	0.527/1.000	0.4534/0.7455	0.444/1.000
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	5602 / 308 / 0	5120 / 281 / 0	11336 / 631 / 0
GOF (Goodness of fit) von <i>F</i> ²	1.034	1.030	1.034
Finale R-Werte [>2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0528, ωR ² = 0.1494	R ₁ = 0.0539, ωR ² = 0.1327	R ₁ = 0.0725, ωR ² = 0.2014
R-Werte (gesamter Datensatz) Maximale/ Restelektronendichte [e·Å ³]	R ₁ = 0.0591, ωR ² = 0.1544	R ₁ = 0.0738, ωR ² = 0.1442	R ₁ = 0.0907, ωR ² = 0.2167
	0.305 / –0.443	0.481 / –0.621	0.647 / –0.588

Tabelle 19: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **129**, **131** und **132a**.

Verbindung	(B ₂ Mes ₂ (PMe ₃)HCC) ₂ (C ₆ H ₄) (129)	B ₂ Mes ₂ (PMe ₃)HCC(<i>p</i> -Tol)- Umlagerungsprodukt (131)	B ₂ Mes ₂ C ₂ H ₂ N ₂ (<i>p</i> - Tol) ₂ (132a)
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₆₆ H ₉₆ B ₄ O _{3.50} P ₂	C ₃₀ H ₃₉ B ₂ P	C ₃₁ H ₃₇ B ₂ P
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	1050.60	452.20	462.19
Temperatur [K]	100.00(15)	100(2)	100.00(10)
Strahlung, λ [Å]	Cu _{Kα} 1.54184	Mo _{Kα} 0.71073	Cu _{Kα} 1.54184
Kristallsystem	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> [Å]	13.4770(2)	10.2300(4)	22.3090(4)
<i>b</i> [Å]	15.8005(2)	11.4470(5)	14.3433(3)
<i>c</i> [Å]	16.5417(2)	11.7418(5)	17.1538(3)
α [°]	69.3090(10)	88.516(2)	90
β [°]	79.0980(10)	87.444(2)	90.785(2)
γ [°]	71.4730(10)	85.144(2)	90
Volume [Å ³]	3112.72(8)	1368.36(10)	5488.44(18)
<i>Z</i>	2	2	8
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.121	1.098	1.119
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.963	0.116	0.987
<i>F</i> (000)	1140	488	1984
Beugungsbereich	2.866–77.350°	2.000–26.022°	3.664–77.422°
Gemessene Reflexe	47096	31559	52910
Unabhängige Reflexe	12794	5280	11336
Minimale/maximale Transmission	0.525/1.000	0.7007/0.7455	0.444/1.000
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	12794 / 692 / 231	5280 / 311 / 0	11336 / 631 / 0
GOF (Goodness of fit) von <i>F</i> ²	1.057	1.044	1.034
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0691, ωR ² = 0.1844	R ₁ = 0.0389, ωR ² = 0.0954	R ₁ = 0.0725, ωR ² = 0.2014
R-Werte (gesamter Datensatz) Maximale/ Restelektronendichte [e·Å ³]	R ₁ = 0.0747, ωR ² = 0.1888	R ₁ = 0.0462, ωR ² = 0.0997	R ₁ = 0.0907, ωR ² = 0.2167
	1.074 / –0.836	0.301 / –0.306	0.647 / –0.588

Tabelle 20: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **132b/c** und **133**.

Verbindung	$B_2Mes_2C_2H_2N_2Xyl_2$ (132b)	$B_2Mes_2C_2H_2N_2Mes_2$ (132c)	$B_2Mes_2(PMe_3)$ (133)
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	$C_{36}H_{42}B_2N_2, 0.5(C_6H_6)$	$C_{38}H_{46}B_2N_2$	$C_{21}H_{31}B_2P$
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	563.39	552.39	336.05
Temperatur [K]	100(2)	100.00(10)	99.99(10)
Strahlung, λ [Å]	Mo K_{α} 0.71073	Cu K_{α} 1.54184	Cu K_{α} 1.54184
Kristallsystem	Triclinic	Monoclinic	Orthorhombic
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P12_1/c1$	$Pbca$
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> [Å]	8.753(3)	10.72982(11)	8.31576(8)
<i>b</i> [Å]	13.104(5)	15.37341(18)	14.04595(14)
<i>c</i> [Å]	15.395(7)	20.9674(2)	36.0752(3)
α [°]	97.526(12)	90.0	90
β [°]	97.498(12)	102.3685(10)	90
γ [°]	99.671(9)	90.0	90
Volume [Å ³]	1704.6(13)	3378.38(6)	4213.68(7)
<i>Z</i>	2	4	8
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.098	1.086	1.059
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.062	0.459	1.115
<i>F</i> (000)	606	1192	1456
Beugungsbereich	1.923–26.021°	2.1572–77.6966°	2.450–77.529°
Gemessene Reflexe	34351	35755	26255
Unabhängige Reflexe	6708	7075	4421
Minimale/maximale Transmission	0.1704/0.2075	0.56061/1.00000	0.584/1.000
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Parameter/Einschränkungen	6708 / 483 / 531	7075 / 391 / 0	4421 / 226 / 0
GOF (Goodness of fit) von F^2	1.066	1.004	1.082
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0538,$ $\omega R^2 = 0.1369$	$R_1 = 0.0461,$ $\omega R^2 = 0.1122$	$R_1 = 0.0416,$ $\omega R^2 = 0.1131$
R-Werte (gesamter Datensatz)	$R_1 = 0.0786,$ $\omega R^2 = 0.1547$	$R_1 = 0.0602,$ $\omega R^2 = 0.1177$	$R_1 = 0.0430,$ $\omega R^2 = 0.1141$
Maximale/Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.243 / -0.281	0.313 / -0.215	0.275 / -0.267

9 Literaturverzeichnis

- [1] U. Baudis, R. Fichte, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**, 205–217.
- [2] M. Binnewies, M. Finze, M. Jäckel, P. Schmidt, H. Willner, G. Rayner-Canham, in *Allgemeine und Anorganische Chemie*, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, **2016**, 451–479.
- [3] N. Wiberg, A. F. Holleman, in *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, De Gruyter, **2020**, 1042–1214.
- [4] H. Moissan, *J. Chem. Soc. Abstr.* **1895**, 6, 296–300.
- [5] E. Weintraub, *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **1910**, 16, 165–184.
- [6] P. Paetzold, *Chem. unserer Zeit* **1975**, 9, 67–78.
- [7] E. Wiberg, *Chem. Ber.* **1950**, 83, XIX–LXXVI.
- [8] A. Stock, C. Massenez, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, 45, 3539–3568.
- [9] H. C. Longuet-Higgins, R. P. Bell, *J. Chem. Soc.* **1943**, 250–255.
- [10] K. Hedberg, V. Schomaker, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 1482–1487.
- [11] A. Stock, A. Brandt, H. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, 58, 643–657.
- [12] T. Wartik, R. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 3265–3266.
- [13] G. Urry, T. Wartik, R. E. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 5293–5298.
- [14] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Petterson, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 6242–6245.
- [15] H. Nöth, W. Meister, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 509–514.
- [16] W. Biffar, H. Nöth, H. Pommerening, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, 19, 56–57.
- [17] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 3574–3583.
- [18] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, S. Mozo, *ChemCatChem* **2015**, 7, 1630–1638.
- [19] 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.
- [20] H. Nöth, H. Pommerening, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 398–399.
- [21] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, J. L. Boone, H. M. Manasevit, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 6245–6248.
- [22] C. N. Welch, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 225–230.
- [23] P. Nguyen, G. Lesley, N. J. Taylor, T. B. Marder, N. L. Pickett, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4623–4624.
- [24] W. Biffar, H. Nöth, H. Pommerening, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 333–341.
- [25] T. Ishiyama, M. Murata, T.-A. Ahiko, N. Miyaura, *Org. Synth.* **2000**, 77, 176–185.
- [26] A. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 6722–6737.
- [27] H. Nöth, H. Schick, W. Meister, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 1, 401–410.
- [28] H. Braunschweig, M. Koster, K. W. Klinkhammer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2229–2231.
- [29] H. Schick, *Dissertation*, Ludwigs-Maximilians-Universität München, **1966**.
- [30] R. Hunold, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **1988**.
- [31] A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2429–2434.
- [32] 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.
- [33] K. Schlüter, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, 19, 57–58.
- [34] H. Hommer, H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, H. Schwenk-Kircher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1519–1527.

-
- [35] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 115–121.
- [36] H. Nöth, H. Pommerening, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3044–3055.
- [37] A. Moezzi, M. M. Olmstead, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Organometallics* **1992**, *11*, 2383–2388.
- [38] R. Hunold, J. Allwohn, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 961–963.
- [39] A. Höfner, B. Ziegler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 186–187.
- [40] J. H. Müssig, D. Prieschl, A. Deissenberger, R. D. Dewhurst, M. Dietz, J. O. C. Jiménez-Halla, A. Trumpp, S. R. Wang, C. Brünecker, A. Häfner, A. Gärtner, T. Thiess, J. Böhnke, K. Radacki, R. Bertermann, T. B. Marder, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13056–13063.
- [41] A. Damme, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2013**.
- [42] K. H. Hermannsdorfer, E. Matejčikova, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 516–527.
- [43] H. Nöth, H. Pommerening, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 482–483.
- [44] N. Wiberg, A. F. Holleman, in *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, De Gruyter, **2020**, 112–185.
- [45] E. Osorio, J. K. Olson, W. Tiznado, A. I. Boldyrev, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9677–9681.
- [46] A. L. Shi Shun, R. R. Tykwinski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1034–1057.
- [47] Z. Lin, S. Zhong, D. Grierson, *J. Exp. Bot.* **2009**, *60*, 3311–3336.
- [48] F. ten Brink, in *The Metal-Driven Biogeochemistry of Gaseous Compounds in the Environment. Metal Ions in Life Sciences, Vol. 14* (Eds.: P. Kroneck, M. Torres), Springer, Dordrecht, **2014**, 15–35.
- [49] A. P. Simopoulos, *Exp. Biol. Med.* **2008**, *233*, 674–688.
- [50] S. C. Cascon, W. B. Mors, B. M. Tursch, R. T. Aplin, L. J. Durham, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 5237–5241.
- [51] K. Kaiser, L. M. Scriven, F. Schulz, P. Gawel, L. Gross, H. L. Anderson, *Science* **2019**, *365*, 1299–1301.
- [52] K. Hunger, P. Mischke, W. Rieper, R. Raue, K. Kunde, A. Engel, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**, 1–93.
- [53] S. Brase, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5188–5240.
- [54] D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 261–262.
- [55] P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2939–2951.
- [56] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343–1344.
- [57] M. J. Fink, M. J. Michalczyk, K. J. Haller, R. West, J. Michl, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1010–1011.
- [58] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. J. Miles, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 480–482.
- [59] J. T. Snow, S. Murakami, S. Masamune, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4191–4194.
- [60] K. W. Klinkhammer, T. F. Fässler, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 124–126.
- [61] L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3524–3525.
- [62] A. D. Phillips, R. J. Wright, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5930–5931.
- [63] M. Stender, A. D. Phillips, R. J. Wright, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1785–1787.
- [64] A. Sekiguchi, R. Kinjo, M. Ichinohe, *Science* **2004**, *305*, 1755–1757.
-

- [65] N. J. Hardman, R. J. Wright, A. D. Phillips, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2842–2844.
- [66] R. J. Wright, A. D. Phillips, N. J. Hardman, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8538–8539.
- [67] R. J. Wright, A. D. Phillips, S. Hino, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4794–4799.
- [68] T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, in *Orbital Interactions In Chemistry*, Second Edition ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2013**, 204–240.
- [69] B. M. Gimarc, *Molecular Structure and Bonding. The Qualitative Molecular Orbital approach*, Academic Press, INC., New York, San Francisco, London, **1979**, 127–152.
- [70] J. D. Dill, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3402–3409.
- [71] J. H. Müssig, P. Lisinetskaya, R. D. Dewhurst, R. Bertermann, M. Thaler, R. Mitrić, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5531–5535.
- [72] E. Kaufmann, P. v. R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3987–3992.
- [73] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, *20*, 870–871.
- [74] H. Klusik, A. Berndt, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *234*, 17–19.
- [75] T. Mennekes, P. Paetzold, R. Boese, D. Bläser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 173–175.
- [76] A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2715–2717.
- [77] P. P. Power, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198-200*, 443–447.
- [78] S. Akiyama, K. Yamada, M. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 11806–11810.
- [79] A. Moezzi, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1082–1083.
- [80] W. J. Grigsby, P. P. Power, *Chem. Commun.* **1996**, 2235–2236.
- [81] W. J. Grigsby, P. Power, *Chem. Eur. J.* **2006**, *3*, 368–375.
- [82] H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1931–1937.
- [83] A. Wakamiya, K. Mori, T. Araki, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10850–10851.
- [84] Y. Shoji, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8258–8260.
- [85] M. Zhou, N. Tsumori, Z. Li, K. Fan, L. Andrews, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12936–12937.
- [86] A. Papakondylis, E. Miliordos, A. Mavridis, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 4335–4340.
- [87] S. D. Li, H. J. Zhai, L. S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2573–2579.
- [88] L. C. Ducati, N. Takagi, G. Frenking, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 11693–11698.
- [89] M. P. Mitoraj, A. Michalak, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2168–2174.
- [90] N. Holzmann, A. Stasch, C. Jones, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13517–13525.
- [91] G. Treboux, J. C. Barthelat, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4870–4878.
- [92] C. Jouany, J. C. Barthelat, J. P. Daudey, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *136*, 52–56.
- [93] L. B. Knight, K. Kerr, P. K. Miller, C. A. Arrington, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16842–16848.
- [94] B. M. Gimarc, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 266–275.
- [95] N. Holzmann, A. Stasch, C. Jones, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13517–13525.
- [96] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, III, P. V. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412–12413.
- [97] J. Mies, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2013**.
- [98] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939–2947.
- [99] N. Arnold, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 76–79.
- [100] W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290–1309.
- [101] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122–3172.
- [102] T. Droge, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940–6952.
- [103] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 42–43.
-

-
- [104] A. J. Arduengo, III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [105] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953–956.
- [106] F. Breher, in *Anorganische Chemie* (Eds.: J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter), De Gruyter, **2014**, 822–825.
- [107] U. Radius, F. M. Bickelhaupt, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 678–686.
- [108] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422.
- [109] J. Böhnke, H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, W. C. Ewing, I. Fischer, K. Hammond, F. Hupp, J. Mies, H.-C. Schmitt, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1766–1769.
- [110] J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. Jiménez-Halla, T. Kramer, J. Mies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13801–13805.
- [111] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, T. Dellermann, K. Hammond, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17169–17172.
- [112] T. Brückner, R. D. Dewhurst, T. Dellermann, M. Müller, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 7375–7378.
- [113] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9931–9934.
- [114] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, A. K. Phukan, F. Pinzner, S. Ullrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3241–3244.
- [115] 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.
- [116] 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.
- [117] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, C. Hörl, I. Krummenacher, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 359–362.
- [118] 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.
- [119] H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 4423–4426.
- [120] H. Braunschweig, F. Seeler, R. Sigrütz, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2354–2356.
- [121] 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.
- [122] 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.
- [123] V. Lavallo, Y. Canac, C. Prasang, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705–5709.
- [124] J. Böhnke, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2018**.
- [125] J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4469–4473.
- [126] W. Lu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5047–5050.
- [127] 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.
- [128] J. H. Downing, M. B. Smith, in *Comprehensive Coordination Chemistry II* (Eds.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Pergamon, Oxford, **2003**, 253–296.
- [129] P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2039–2041.
-

- [130] P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100–110.
- [131] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- [132] K. Bunten, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233-234*, 41–51.
- [133] J. Seufert, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2018**.
- [134] J. H. Müssig, M. Thaler, R. D. Dewhurst, V. Paprocki, J. Seufert, J. D. Mattock, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 4405–4409.
- [135] M. Kaupp, O. L. Malkina, V. G. Malkin, P. Pyykkö, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 118–126.
- [136] M. Kaupp, O. L. Malkina, V. G. Malkin, *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 1304–1313.
- [137] J. Vicha, S. Komorovsky, M. Repisky, R. Marek, M. Straka, *J. Chem. Theory. Comput.* **2018**, *14*, 3025–3039.
- [138] H. Braunschweig, A. Damme, J. O. Jiménez-Halla, T. Kupfer, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6267–6271.
- [139] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kramer, T. Kupfer, K. Radacki, E. Siedler, A. Trumpp, K. Wagner, C. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8702–8707.
- [140] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5689–5693.
- [141] 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.
- [142] A. Vargas, *DFT-Berechnungen verschiedener Diborensysteme. AK Braunschweig interne Auflistung*, **Stand 2020**.
- [143] C. Claes, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2016**.
- [144] T. E. Stennett, J. D. Mattock, L. Pentecost, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15276–15281.
- [145] T. E. Stennett, J. D. Mattock, I. Vollert, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4098–4102.
- [146] W. Lu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 9829–9832.
- [147] W. Lu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1255–1258.
- [148] P. Bissinger, A. Steffen, A. Vargas, R. D. Dewhurst, A. Damme, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4362–4366.
- [149] S. R. Wang, M. Arrowsmith, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, M. Dömling, J. D. Mattock, C. Prankevicus, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 10661–10664.
- [150] S. Rixin Wang, M. Arrowsmith, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, V. Paprocki, L. Winner, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 11945–11947.
- [151] H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, C. Schneider, S. Ullrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10271–10275.
- [152] 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.
- [153] R. Criegee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, *14*, 745–752.
- [154] L. Englert, *Masterarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2016**.
- [155] D. Auerhammer, M. Arrowsmith, R. D. Dewhurst, T. Kupfer, J. Böhnke, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 2252–2260.
- [156] H. C. Brown, *Tetrahedron* **1961**, *12*, 117–138.
- [157] H. Braunschweig, C. Hörl, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10983–10985.
- [158] T. Brückner, T. E. Stennett, M. Hess, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 14898–14903.
- [159] T. E. Stennett, R. Bertermann, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15896–15901.

-
- [160] T. E. Stennett, A. Jayaraman, T. Brückner, L. Schneider, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 1335–1341.
- [161] W. Lu, K. Xu, Y. Li, H. Hirao, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15691–15695.
- [162] 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.
- [163] 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.
- [164] A. Stoy, J. Böhnke, J. O. C. Jiménez-Halla, R. D. Dewhurst, T. Thiess, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5947–5951.
- [165] H. Braunschweig, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jiménez-Halla, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. K. Phukan, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 1025–1028.
- [166] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14287–14292.
- [167] E. J. Corey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1650–1667.
- [168] K. C. Nicolaou, S. A. Snyder, T. Montagnon, G. Vassilikogiannakis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1668–1698.
- [169] R. Huisgen, G. Szeimies, L. Möbius, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2494–2507.
- [170] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004–2021.
- [171] 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.
- [172] W. Lu, Y. Li, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 5164–5168.
- [173] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, A. Deissenberger, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, C. Hörl, J. Mies, J. H. Müssig, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8265–8267.
- [174] L. Englert, A. Stoy, M. Arrowsmith, J. H. Müssig, M. Thaler, A. Deissenberger, A. Häfner, J. Böhnke, F. Hupp, J. Seufert, J. Mies, A. Damme, T. Dellermann, K. Hammond, T. Kupfer, K. Radacki, T. Thiess, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 8612–8622.
- [175] D. M. Hoffman, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3543–3555.
- [176] J. Elias, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 6553–6561.
- [177] H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 823–827.
- [178] P. Mäding, *Z. Chem.* **2010**, *26*, 408–409.
- [179] E. P. Kyba, M. C. Kerby, S. P. Rines, *Organometallics* **1986**, *5*, 1189–1194.
- [180] P. R. Elowe, C. McCann, P. G. Pringle, S. K. Spitzmesser, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2006**, *25*, 5255–5260.
- [181] R. J. Cross, T. H. Green, R. Keat, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1424–1428.
- [182] S. A. Bartlett, J. Moulin, M. Tromp, G. Reid, A. J. Dent, G. Cibir, D. S. McGuinness, J. Evans, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 6237–6246.
- [183] D. Hermann, M. Gandelman, H. Rozenberg, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics* **2002**, *21*, 812–818.
- [184] M. Maumela, K. Blann, H. de Bod, J. Dixon, W. Gabrielli, D. B. Williams, *Sci. Synth.* **2007**, *2007*, 3863–3867.
- [185] L. M. Broomfield, C. Alonso-Moreno, E. Martin, A. Shafir, I. Posadas, V. Cena, J. A. Castro-Osma, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 16113–16125.
- [186] S. C. Eady, T. Breault, L. Thompson, N. Lehnert, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 1138–1151.
- [187] T. Ogawa, Y. Kajita, Y. Wasada-Tsutsui, H. Wasada, H. Masuda, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 182–195.
-

- [188] R. Keat, L. Manojlović-Muir, K. W. Muir, D. S. Rycroft, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 2192–2198.
- [189] W. E. Brittin, *J. Chem. Educ.* **1945**, *22*, 145.
- [190] M. S. Newman, *J. Chem. Educ.* **1955**, *32*, 344–347.
- [191] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039–1040.
- [192] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632–635.
- [193] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125–2126.
- [194] D. Astruc, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 6–29.
- [195] M. Binnewies, M. Finze, M. Jäckel, P. Schmidt, H. Willner, G. Rayner-Canham, in *Allgemeine und Anorganische Chemie*, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, **2016**, 709–752.
- [196] J. J. Bishop, A. Davison, M. L. Katcher, D. W. Lichtenberg, R. E. Merrill, J. C. Smart, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *27*, 241–249.
- [197] K.-S. Gan, T. S. A. Hor, in *Ferrocenes* (Eds.: A. Togni, T. Hayashiy), VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1994**, 3–104.
- [198] F. Rohm, *Bachelorarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2020**.
- [199] D. L. Black, R. C. Taylor, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1975**, *31*, 1116–1120.
- [200] F. Weller, M. Möhlen, K. Dehnicke, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **1997**, *212*, 159–160.
- [201] M. S. Lube, R. L. Wells, P. S. White, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5007–5014.
- [202] U. Casellato, D. Ajó, G. Valle, B. Corain, B. Longato, R. Graziani, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1988**, *18*, 583–590.
- [203] R. Martin, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1461–1473.
- [204] F. Paul, J. Patt, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5969–5970.
- [205] A. S. Guram, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7901–7902.
- [206] A. G. Myers, P. S. Dragovich, *Org. Synth.* **1995**, *72*, 104–106.
- [207] A. S. K. Hashmi, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3180–3211.
- [208] C. H. Bushweller, H. Beall, M. Grace, W. J. Dewkett, H. S. Bilofsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2145–2149.
- [209] E. D. Becker, in *High Resolution NMR (Second Edition)* (Ed.: E. D. Becker), Academic Press, New York, **1980**, 184–221.
- [210] R. K. Harris, *Can. J. Chem.* **1964**, *42*, 2275–2281.
- [211] A. Ault, *J. Chem. Educ.* **1970**, *47*, 812.
- [212] P. S. Pregosin, in *NMR in Organometallic Chemistry, Vol. III., graph. Darst.*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, 249–255.
- [213] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2956–2965.
- [214] C. A. Tolman, W. C. Seidel, L. W. Gosser, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 53–60.
- [215] D. J. Liptrot, P. P. Power, *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 1–12.
- [216] H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, F. Guethlein, J. O. Jiménez-Halla, K. Radacki, J. Wolf, L. Zöllner, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8605–8609.
- [217] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Organometallics* **2014**, *33*, 6271–6277.
- [218] M. Arrowsmith, H. Braunschweig, T. E. Stennett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 96–115.
- [219] J. Müssig, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2019**.
- [220] U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, V. B. Shur, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 4739–4749.
- [221] A. Stoy, *DFT-Berechnungen*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2020/2021**.
-

-
- [222] D. M. Roitershtein, J. W. Ziller, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11342–11346.
- [223] U. Azzena, M. Pittalis, G. Dettori, L. Pisano, E. Azara, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3892–3900.
- [224] M. Zhang, Q. Pei, W. Chen, L. Liu, T. He, P. Chen, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 4306–4311.
- [225] J. Hicks, M. Juckel, A. Paparo, D. Dange, C. Jones, *Organometallics* **2018**, *37*, 4810–4813.
- [226] E. C. Neeve, S. J. Geier, I. A. Mkhaliid, S. A. Westcott, T. B. Marder, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9091–9161.
- [227] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, *318*, 1754–1757.
- [228] S. J. Bonyhady, C. Jones, S. Nembenna, A. Stasch, A. J. Edwards, G. J. McIntyre, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 938–955.
- [229] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- [230] A. Phillipps, *Bachelorarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2018**.
- [231] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2953–2956.
- [232] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kupfer, K. Radacki, K. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19044–19047.
- [233] H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7179–7182.
- [234] S. Grimme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3430–3434.
- [235] W. Kaim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 613–614.
- [236] T. E. Phillips, T. J. Kistenmacher, J. P. Ferraris, D. O. Cowan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 471–472.
- [237] T. J. Kistenmacher, T. E. Phillips, D. O. Cowan, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1974**, *30*, 763–768.
- [238] M. Decoster, F. Conan, J. E. Guerchais, Y. Le Mest, J. Sala Pala, J. C. Jeffery, E. Faulques, A. Leblanc, P. Molinie, *Polyhedron* **1995**, *14*, 1741–1750.
- [239] B. Ritschel, J. Poater, H. Dengel, F. M. Bickelhaupt, C. Lichtenberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3825–3829.
- [240] J. Ramler, J. Poater, F. Hirsch, B. Ritschel, I. Fischer, F. M. Bickelhaupt, C. Lichtenberg, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 4169–4176.
- [241] S. Hagspiel, M. Arrowsmith, F. Fantuzzi, A. Hermann, V. Paprocki, R. Drescher, I. Krummenacher, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 551–555.
- [242] N. Wiberg, A. F. Holleman, in *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, De Gruyter, Berlin, Boston, **2020**, 497–650.
- [243] N. Kuhn, G. Henkel, H. Schumann, R. Fröhlich, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1990**, *45*, 1010–1018.
- [244] I. Kamiya, E. Nishinaka, A. Ogawa, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 3649–3652.
- [245] B. Hermans, N. Colard, L. Hevesi, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4629–4632.
- [246] A. V. Martynov, A. R. Zhinkin, S. V. Amosova, *Russ. J. Org. Chem.* **2006**, *42*, 190–192.
- [247] J. Wang, C. Wei, X. Li, P. Zhao, C. Shan, L. Wojtas, H. Chen, X. Shi, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 5946–5950.
- [248] A. Ogawa, K. Yokoyama, H. Yokoyama, M. Sekiguchi, N. Kambe, N. Sonoda, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5931–5934.
- [249] S. Ullrich, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2016**.
- [250] J. Böhnke, T. Dellermann, M. A. Celik, I. Krummenacher, R. D. Dewhurst, S. Demeshko, W. C. Ewing, K. Hammond, M. Heß, E. Bill, E. Welz, M. I. S. Röhr, R. Mitrić, B. Engels, F. Meyer, H. Braunschweig, *Nat. Chem.* **2018**, *9*, 1197.
- [251] W. C. Ewing, T. Dellermann, Y. T. Angel Wong, J. D. Mattock, A. Vargas, D. L. Bryce, R. D. Dewhurst, H. Braunschweig, *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 1553–1557.
- [252] B. Krebs, H.-U. Hürter, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1981**, *37*, C163.
-

- [253] E. Hanecker, H. Nöth, U. Wietelmann, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1904–1910.
- [254] S. Lindøy, H. M. Seip, W. Siebert, *Acta Chem. Scand., Ser. A* **1975**, *A29*, 265–267.
- [255] J. Barluenga, M. A. Rodríguez, J. M. González, P. J. Campos, G. Asensio, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3303–3306.
- [256] J. Barluenga, M. A. Rodríguez, P. J. Campos, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3104–3106.
- [257] T. Brückner, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2020**.
- [258] A. Stoy, *Persönliche Mitteilung*, **2021**.
- [259] E. D. Glendening, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 593–609.
- [260] E. D. Glendening, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 610–627.
- [261] E. D. Glendening, J. K. Badenhop, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 628–646.
- [262] S. Liu, M.-A. Légaré, J. Seufert, D. Prieschl, A. Rempel, L. Englert, T. Dellermann, V. Paprocki, A. Stoy, H. Braunschweig, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 10866–10873.
- [263] S. M. Mansell, N. C. Norman, C. A. Russell, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5084–5086.
- [264] H. C. Söyleyici, S. Uyanık, R. Sevinçek, E. Fırıncı, B. Bursalı, O. Burgaz, M. Aygün, Y. Şahin, *Inorg. Chem. Commun.* **2015**, *61*, 214–216.
- [265] S. Uyanık, H. C. Söyleyici, A. G. Gökçe, E. Fırıncı, O. Burgaz, M. Aygün, Y. Şahin, *Polyhedron* **2017**, *123*, 145–151.
- [266] T. Araki, A. Wakamiya, K. Mori, S. Yamaguchi, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 1594–1603.
- [267] M. Sugie, H. Takeo, C. Matsumura, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *64*, 573–575.
- [268] T. Thiess, M. Ernst, T. Kupfer, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 2967–2972.
- [269] T. Thiess, G. Bélanger-Chabot, F. Fantuzzi, M. Michel, M. Ernst, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 15480–15486.
- [270] T. Thiess, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2020**.
- [271] L. L. Merritt, E. Schroeder, *Acta Crystallogr.* **1956**, *9*, 801–804.
- [272] E. G. Cox, J. A. S. Smith, *Nature* **1954**, *173*, 75–75.
- [273] J. Trotter, *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 605–608.
- [274] P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317–6318.
- [275] P. v. R. Schleyer, H. Jiao, N. J. R. v. E. Hommes, V. G. Malkin, O. L. Malkina, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12669–12670.
- [276] P. v. R. Schleyer, M. Manoharan, Z.-X. Wang, B. Kiran, H. Jiao, R. Puchta, N. J. R. van Eikema Hommes, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2465–2468.
- [277] Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842–3888.
- [278] K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1179–1191.
- [279] S. Hong, T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 673–686.
- [280] D. Parmar, E. Sugiono, S. Raja, M. Rueping, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9047–9153.
- [281] S. Streiff, F. Jérôme, *Chem. Soc. Rev.* **2021**.
- [282] M. Sengupta, S. Das, S. M. Islam, A. Bordoloi, *ChemCatChem* **2020**, *13*, 1089–1104.
- [283] L. Hintermann, in *C-X Bond Formation* (Ed.: A. Vigalok), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2010**, 123–155.
- [284] H. C. Kolb, M. S. VanNieuwenhze, K. B. Sharpless, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2483–2547.
- [285] L. D. de Almeida, H. Wang, K. Junge, X. Cui, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 550–565.
- [286] Y. Naganawa, K. Inomata, K. Sato, Y. Nakajima, *Tetrahedron Lett.* **2020**, *61*, 151513–151522.
- [287] O. Delacroix, A. C. Gaumont, *Curr. Org. Chem.* **2005**, *9*, 1851–1882.

-
- [288] D. S. Glueck, in *C-X Bond Formation* (Ed.: A. Vigalok), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2010**, 65–100.
- [289] I. Wauters, W. Debrouwer, C. V. Stevens, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 1064–1096.
- [290] P. Bichler, J. A. Love, in *C-X Bond Formation* (Ed.: A. Vigalok), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2010**, 39–64.
- [291] A. Ogawa, in *Hydrofunctionalization* (Eds.: V. P. Ananikov, M. Tanaka), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2013**, 325–360.
- [292] T. Dellermann, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2017**.
- [293] T. Umemoto, K. Adachi, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5692–5699.
- [294] A. Del Grosso, R. G. Pritchard, C. A. Muryn, M. J. Ingleson, *Organometallics* **2010**, *29*, 241–249.
- [295] M. J. Geier, C. M. Vogels, A. Decken, S. A. Westcott, *X-ray Structure Analysis Online* **2011**, *27*, 33–34.
- [296] S. Pietsch, U. Paul, I. A. Cade, M. J. Ingleson, U. Radius, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 9018–9021.
- [297] M. Eck, S. Württemberger-Pietsch, A. Eichhorn, J. H. J. Berthel, R. Bertermann, U. S. D. Paul, H. Schneider, A. Friedrich, C. Kleeberg, U. Radius, T. B. Marder, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 3661–3680.
- [298] K. L. Bamford, Z. W. Qu, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 8532–8536.
- [299] F. Zettler, H. D. Hausen, H. Hess, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1974**, *30*, 1876–1878.
- [300] P. Nguyen, C. Dai, N. J. Taylor, W. P. Power, T. B. Marder, N. L. Pickett, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4290–4291.
- [301] E. Firinci, H. Can Söyleyici, E. Giziroğlu, E. Temel, O. Büyükgüngör, Y. Şahin, *Polyhedron* **2010**, *29*, 1465–1468.
- [302] P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463–3504.
- [303] P. Sabatier, J. B. Senderens, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1899**, *128*, 1173–1176.
- [304] R. Willstätter, E. Waldschmidt-Leitz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1921**, *54*, 113–138.
- [305] H. Lindlar, *Helv. Chim. Acta* **1952**, *35*, 446–450.
- [306] N. Shigeo, O. Takeru, N. Akiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1960**, *33*, 1356–1359.
- [307] N. Shigeo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1961**, *34*, 1544–1545.
- [308] T.-K. Yang, D.-S. Lee, J. Haas, in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, **2006**.
- [309] *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [310] E. J. Kuhlmann, J. J. Alexander, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33*, 195–225.
- [311] L. Wu, Q. Liu, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6310–6320.
- [312] M. L. Lejkowski, R. Lindner, T. Kageyama, G. É. Bódizs, P. N. Plessow, I. B. Müller, A. Schäfer, F. Rominger, P. Hofmann, C. Futter, S. A. Schunk, M. Limbach, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14017–14025.
- [313] A. M. Appel, J. E. Bercaw, A. B. Bocarsly, H. Dobbek, D. L. DuBois, M. Dupuis, J. G. Ferry, E. Fujita, R. Hille, P. J. A. Kenis, C. A. Kerfeld, R. H. Morris, C. H. F. Peden, A. R. Portis, S. W. Ragsdale, T. B. Rauchfuss, J. N. H. Reek, L. C. Seefeldt, R. K. Thauer, G. L. Waldrop, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 6621–6658.
- [314] J. Klankermayer, S. Wesselbaum, K. Beydoun, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7296–7343.
- [315] J. Fan, J.-Q. Mah, M.-C. Yang, M.-D. Su, C.-W. So, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**.
- [316] R. Anulewicz-Ostrowska, S. Luliński, J. Serwatowski, K. Suwińska, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5763–5767.
-

- [317] D. L. Coombs, S. Aldridge, A. Rossin, C. Jones, D. J. Willock, *Organometallics* **2004**, *23*, 2911–2926.
- [318] H. H. Karsch, *Phosphorus Sulfur Rel. Elem.* **1982**, *12*, 217–225.
- [319] L. Engelhardt, C. Raston, C. Whitaker, A. White, *Aust. J. Chem.* **1986**, *39*, 2151–2154.
- [320] T. Lange, U. Böhme, G. Roewer, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 377–379.
- [321] M. Radius, F. Breher, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 15744–15749.
- [322] M. Radius, E. Sattler, H. Berberich, F. Breher, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 12206–12213.
- [323] H. J. Bestmann, M. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 79–81.
- [324] R. A. Bartlett, P. P. Power, *Organometallics* **1986**, *5*, 1916–1917.
- [325] M. M. Olmstead, P. P. Power, K. J. Weese, R. J. Doedens, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2541–2542.
- [326] S. Hawkeswood, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2005**, 2182–2187.
- [327] K. D. Hesp, M. A. Rankin, R. McDonald, M. Stradiotto, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7471–7473.
- [328] N. Arnold, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2015**.
- [329] Y. Kawano, K. Yamaguchi, S.-y. Miyake, T. Kakizawa, M. Shimoi, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6920–6931.
- [330] B. Pajot, A. Chari, M. Aucouturier, M. Astier, A. Chantre, *Solid State Commun.* **1988**, *67*, 855–858.
- [331] G. D. Watkins, W. B. Fowler, M. Stavola, G. G. DeLeo, D. M. Kozuch, S. J. Pearton, J. Lopata, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *64*, 467–470.
- [332] A. Jayaraman, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2021**.
- [333] D. Prieschl, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2020**.
- [334] E. Bonandi, M. S. Christodoulou, G. Fumagalli, D. Perdicchia, G. Rastelli, D. Passarella, *Drug Discovery Today* **2017**, *22*, 1572–1581.
- [335] S. M. F. Luana da, F. C. C. Mariana, T. G. G. Daniel, C. d. S. Fernando de, F. F. Vitor, *Curr. Top. Med. Chem.* **2018**, *18*, 1428–1453.
- [336] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596–2599.
- [337] C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057–3064.
- [338] A. Hermann, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2020**.
- [339] W. Fraenk, T. M. Klapötke, B. Krumm, H. Nöth, M. Suter, M. Warchhold, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4635–4638.
- [340] W. Luo, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13006–13009.
- [341] S. Kervyn, O. Fenwick, F. Di Stasio, Y. S. Shin, J. Wouters, G. Accorsi, S. Osella, D. Beljonne, F. Cacialli, D. Bonifazi, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7771–7779.
- [342] M. Schwarz, M. Garnica, F. Fasano, N. Demitri, D. Bonifazi, W. Auwärter, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 9565–9571.
- [343] M. Müller, C. Maichle-Mössmer, P. Sirsch, H. F. Bettinger, *ChemPlusChem* **2013**, *78*, 988–994.
- [344] C. Sánchez-Sánchez, S. Brüller, H. Sachdev, K. Müllen, M. Krieg, H. F. Bettinger, A. Nicolai, V. Meunier, L. Talirz, R. Fasel, P. Ruffieux, *ACS Nano* **2015**, *9*, 9228–9235.
- [345] D. Marinelli, F. Fasano, B. Najjari, N. Demitri, D. Bonifazi, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5503–5519.
- [346] M. Geschwentner, G. Elter, A. Meller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1474–1478.
- [347] M. Schäfer, J. Schäfer, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, M. Krauß, M. W. Kuntze-Fechner, M. Wehner, C. Lambert, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 8603–8609.
- [348] H. Staudinger, E. Hauser, *Helv. Chim. Acta* **1921**, *4*, 861–886.
- [349] J. Barluenga, F. Palacios, *Org. Prep. Proced. Int.* **1991**, *23*, 1–65.

-
- [350] K. A. Abboud, L. A. Villanueva, J. M. Boncella, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1993**, *49*, 1848–1850.
- [351] K. E. Aldrich, A. L. Odom, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 4403–4406.
- [352] H. Rose, *Ann. Pharm.* **1834**, *11*, 129–139.
- [353] J. Liebig, *Ann. Pharm.* **1834**, *11*, 139–150.
- [354] G. J. Bullen, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1450–1453.
- [355] K. K. Baldrige, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4204–4208.
- [356] C. A. G. N. Montalbetti, V. Falque, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 10827–10852.
- [357] H. Hogeveen, R. F. Kingma, D. M. Kok, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1909–1915.
- [358] K. Piotrowska, D. Mostowicz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 41–41.
- [359] W. T. Brady, E. F. Hoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6256–6256.
- [360] W. T. Brady, R. A. Owens, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 1553–1556.
- [361] B. A. Shainyan, L. L. Tolstikova, I. V. Sterkhova, *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 4440–4442.
- [362] H. Zhang, Y. Li, L. Gan, *Synlett* **2018**, *29*, 1167–1170.
- [363] G.-E. E. Alejandra, F.-V. Lauro, C.-L. Abelardo, R.-N. Marcela, M.-A. Virginia, D.-C. Francisco, L.-R. Maria, B.-B. Yaritza, *Heterocycl. Lett.* **2019**, *9*, 361–368.
- [364] W. Maringgele, A. Heine, M. Noltemeyer, A. Meller, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *468*, 25–35.
- [365] M. Burke-Laing, M. Laing, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1976**, *32*, 3216–3224.
- [366] K. E. Krahulic, G. D. Enright, M. Parvez, R. Roesler, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4142–4143.
- [367] T. Brückner, M. Arrowsmith, M. Heß, K. Hammond, M. Müller, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 6700–6703.
- [368] M. Hildenbrand, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 371–372.
- [369] W. Siebert, M. Hildenbrand, P. Hornbach, G. Karger, H. Pritzkow, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1989**, *44*, 1179–1186.
- [370] M. Pilz, J. Allwohn, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 399–401.
- [371] H.-J. Bestmann, T. Arenz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 381–382.
- [372] R. Wehrmann, H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 826–827.
- [373] H. Irngartinger, J. Hauck, W. Siebert, M. Hildenbrand, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1991**, *46*, 1621–1624.
- [374] H. Schmidbaur, A. Schier, B. Milewski-Mahrla, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 722–731.
- [375] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1–S19.
- [376] P. von Ragué Schleyer, P. H. M. Budzelaar, D. Cremer, E. Kraka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 374–375.
- [377] M. Härterich, *DFT-Berechnungen*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2021**.
- [378] G. Wittig, G. Geissler, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *580*, 44–57.
- [379] G. Wittig, U. Schöllkopf, *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 1318–1330.
- [380] G. Wittig, W. Haag, *Chem. Ber.* **1955**, *88*, 1654–1666.
- [381] N. A. Ahmed, A. I. Kitaigorodsky, M. I. Sirota, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1972**, *28*, 2875–2877.
- [382] M. L. McKee, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4206–4210.
- [383] C. Kojima, K.-H. Lee, Z. Lin, M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6662–6669.
- [384] D. L. Boger, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 781–793.
- [385] M. Weidenbruch, A. Lesch, K. Peters, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *407*, 31–40.
-

- [386] K. Bogdanowicz-Szwed, M. Krasodomska, *Monatsh. Chem.* **1996**, *127*, 1273–1281.
- [387] M. S. Goh, M. C. Pfrunder, J. C. McMurtrie, D. P. Arnold, *Asian J. Org. Chem.* **2014**, *3*, 856–869.
- [388] M. Haghjadi, A. Abaszade, L. Abadian, N. Nab, H. G. Bosra, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 89440–89449.
- [389] V. Srinivasulu, A. Reddy, R. Mazitschek, A. K. Lukens, D. F. Wirth, L. Li, P. Naumov, M. J. O'Connor, T. H. Al-Tel, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 4137–4148.
- [390] R. M. Ibberson, M. T. F. Telling, S. Parsons, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 512–518.
- [391] K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 57–64.
- [392] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, *8*, 781–853.
- [393] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, in *Organic Chemistry, Vol. 2. ed.*, Oxford Univ. Press, Oxford, New York, **2012**, 877–908.
- [394] K. Radacki, *DFT-Berechnungen*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2021**.
- [395] S. Pietsch, E. C. Neeve, D. C. Apperley, R. Bertermann, F. Mo, D. Qiu, M. S. Cheung, L. Dang, J. Wang, U. Radius, Z. Lin, C. Kleeberg, T. B. Marder *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 7082–7098.
- [396] N. Arnold, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, L. Pentecost, K. Radacki, S. Stellwag-Konertz, T. Thies, A. Trumpp, A. Vargas, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 4898–4901.
- [397] W. Clegg, C. Dai, F. J. Lawlor, T. B. Marder, P. Nguyen, N. C. Norman, N. L. Pickett, W. P. Power, A. J. Scott, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 839–846.
- [398] N. Arnold, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, K. Radacki, A. Trumpp, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 13927–13934.
- [399] S. R. Wang, D. Prieschl, J. D. Mattock, M. Arrowsmith, C. Pranckevicius, T. E. Stennett, R. D. Dewhurst, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6347–6351.
- [400] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2015**, *71*, 3–8.
- [401] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122.
- [402] I. Noviadri, K. N. Brown, D. S. Fleming, P. T. Gulyas, P. A. Lay, A. F. Masters, L. Phillips, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6713–6722.
- [403] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **2006**, *178*, 42–55.
- [404] M. B. Gholivand, A. Babakhanian, M. Joshaghani, *Anal. Chim. Acta* **2007**, *584*, 302–307.
- [405] W. Wolfsberger, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *317*, 167–173.
- [406] G. Doisneau, G. Balavoine, T. Fillebeen-Khan, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *425*, 113–117.
- [407] X. Bantreil, S. P. Nolan, *Nat. Protoc.* **2011**, *6*, 69–77.
- [408] L. B. Pearce, M. H. Feingold, K. F. Cerny, J. P. Anselme, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1881–1883.
- [409] H. Braunschweig, F. Hupp, I. Krummenacher, L. Mailänder, F. Rauch, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 17844–17849.
- [410] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. L. F. Ding, J. G. F. Egidi, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L.

-
- Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [411] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [412] T. Onak, H. Landesman, R. Williams, I. Shapiro, *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 1533–1535.
- [413] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, A. J. V. Ortiz, F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [414] S. Grimme, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 211–228.
- [415] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [416] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, **2013**.
- [417] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, P. Karafiloglou, C. R. Landis, F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, **2018**.
- [418] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [419] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1988**, *37*, 785–789.
- [420] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104–154119.
- [421] J. Baker, *J. Comput. Chem.* **1986**, *7*, 385–395.
- [422] C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 49–56.
-

- [423] A. Jayaraman, G. M. Berner, L. M. Mihichuk, A. L. L. East, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2011**, 351, 143–153.
- [424] A. Jayaraman, A. L. L. East, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 351–356.
- [425] A. Jayaraman, B. T. Sterenberg, *Organometallics* **2016**, 35, 2367–2377.
- [426] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 6378–6396.