

JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT

WÜRZBURG

SYNTHESE UND REAKTIVITÄT SPEZIELLER

BORHETEROCYCLLEN

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades

Felix Lindl

Würzburg 2021

JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG



SYNTHESE UND REAKTIVITÄT SPEZIELLER BORHETEROCYCLEN

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

vorgelegt von

Felix Sebastian Lindl

aus München

Würzburg 2021

Eingereicht am: 16.07.2021

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

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. *Gutachter:* Prof. Dr. Holger Braunschweig

2. *Gutachter:* Prof. Dr. Udo Radius

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. *Prüfer:* Prof. Dr. Holger Braunschweig

2. *Prüfer:* Prof. Dr. Udo Radius

3. *Prüfer:* Prof. Dr. Volker Engel

4. *Prüfer:* Prof. Dr. Maik Finze

5. *Prüfer:* PD Dr. Florian Beuerle

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums: 26.08.2021

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juli 2016 bis Juli 2021 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Herrn PROF. DR. HOLGER BRAUNSCHWEIG angefertigt.

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

„1,2,3-Diazaborinine: A BN Analogue of Pyridine Obtained by Ring Expansion of a Borole with an Organic Azide”

F. Lindl, S. Lin, I. Krummenacher, C. Lenczyk, A. Stoy, M. Müller, Z. Lin, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 338-342; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 344-348.

„Rethinking Borole Cycloaddition Reactivity“

F. Lindl, X. Guo, I. Krummenacher, F. Rauch, A. Rempel, V. Paprocki, T. Dellermann, T. E. Stennett, A. Lamprecht, T. Brückner, K. Radacki, G. Bélanger-Chabot, T. B. Marder, Z. Lin, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, DOI: 10.1002/chem.202101290.

Der Nachdruck von Text/Tabellen/Abbildungen erfolgt mit Genehmigung des jeweiligen Verlags.

Das Copyright liegt weiterhin bei dem entsprechenden Verlag.

Abkürzungsverzeichnis

| | | | |
|------------------|--|---------------------|--|
| $\tilde{\nu}$ | Wellenzahl | Cp* | Pentamethyl- |
| [18]K-6 | [18]Krone-6 (Kronenether) | | cyclopentadienyl |
| $\sum \varphi$ | Winkelsumme | CV | Cyclovoltammetrie |
| ° | Grad | Cy | Cyclohexyl |
| 2-Tn | 2-Thienyl | d | Dublett/Tag(e) |
| 4-Pic | 4-Methylpyridin | DEPT | Distortionless Enhancement by Polarization Transfer |
| Å | Angström = 10^{-10} m | DFT | Dichtefunktionaltheorie |
| a.u. | atom unit(s) | DMAP | 4-(Dimethylamino)pyridin |
| Äq. | Äquivalente | E | Element/Energie |
| Ar | Aryl | $E_{1/2}$ | Halbstufenpotential |
| Ar ^F | 3,5-(CF ₃) ₂ -C ₆ H ₃ | EN | Elektronegativität |
| as | antisymmetrisch | E_{pa} | anodisches Peakpotential |
| ASAP | Atmospheric Solid Analysis Probe | E_{pc} | kathodisches Peakpotential |
| atm | physikalische Atmosphäre | ESR | Elektronenspinresonanz |
| bzw. | beziehungsweise | Et ₂ O | Diethylether |
| ca. | circa | Et ₃ SiH | Triethylsilan |
| cm | Zentimeter | etc. | et cetera |
| cm ⁻¹ | Wellenzahl(en) | Fc | Ferrocen/Ferrocenyl |
| CO | Kohlenstoffmonoxid | Fc ⁺ | Ferrocenium |
| CO ₂ | Kohlenstoffdioxid | G | freie Gibbs-Energie |
| COSY | Correlation Spectroscopy | g | Gramm |
| Cp | Cyclopentadienyl | GC-MS | Gaschromatographie- Massenspektrometrie |

| | | | |
|---------------------------|--|------------------|--|
| h | Stunde(n) | kJ | Kilojoule |
| HMBC | Heteronuclear Multiple Bond Correlation | LB | Lewis-Base |
| HMDS | Bis(trimethylsilyl)amin | LDA | Lithiumdi- <i>iso</i> -propylamid |
| HOMO | Highest Occupied Molecular Orbital | LIFDI | Liquid Injection Field Desorption |
| HRMS | High Resolution Mass Spectrometry | LUMO | Lowest Unoccupied Molecular Orbital |
| HSQC | Heteronuclear Single Quantum Coherence Spectroscopy | <i>m</i> | meta |
| Hz | Hertz | M | Metall/Molekülonenpeak |
| h ν | (photochemische) Bestrahlung | m | Meter/Milli |
| <i>i</i> Pr ^{Me} | 1,3-Di- <i>iso</i> -propyl-4,5- dimethylimidazol-2-yliden | M | Molar |
| IMe | 1,3-Dimethylimidazol-2- yliden | m | Multiplett |
| <i>i</i> Pr | <i>iso</i> -Propyl | MeCN | Acetonitril |
| IR | Infrarot | MeLi | Methylithium |
| <i>J</i> (NMR) | Kopplungskonstante | MHz | Megahertz |
| K | Kelvin | min | Minute(n) |
| KC ₈ | Kaliumgraphit | MO | Molekülorbital |
| kcal | Kilokalorien | mol | Mol |
| K[HMDS] | Kaliumbis(trimethylsilyl)- amid | n | natürliche Zahl (mit 0) |
| | | Na[HMDS] | Natriumbis(trimethylsilyl)- amid |
| | | NBO | Natural Bond Order |
| | | NEt ₃ | Triethylamin |
| | | NHC | <i>N</i> -heterocyclisches Carben |

| | | | |
|-------------------------------|--|--------------------------|---|
| NICS | Nucleus-Independent Chemical Shift | s | Sekunde(n)/symmetrisch/ Singulett (NMR) |
| nm | Nanometer | SIMes | 1,3-Bis(2,4,6- trimethylphenyl)-4,5- dihydroimidazol-2-yliden |
| NMMO | <i>N</i> -Methylmorpholin- <i>N</i> -oxid | | |
| NMR | Kernresonanzspektroskopie | SQUID | Superconducting Quantum Interference Device |
| OTf | Triflat | | |
| <i>p</i> | para | T | Temperatur |
| P ₂ O ₅ | Phosphorpentoxid | TBAF | Tetra- <i>n</i> - butylammoniumfluorid |
| PAH | Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe | <i>t</i> Bu | <i>tert</i> -Butyl |
| Pf | Perfluorophenyl | <i>t</i> Bu ^F | C(CF ₃) ₃ |
| Ph* | 3,5-(<i>t</i> Bu) ₂ -C ₆ H ₃ | <i>t</i> BuLi | <i>tert</i> -Butyllithium |
| p <i>K</i> _a | Maß für die Stärke einer Brønsted-Säure | TD-DFT | zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie |
| pm | Pikometer | THF | Tetrahydrofuran |
| ppm | parts per million | TMEDA | <i>N,N,N',N'</i> - Tetramethylethylendiamin |
| Py | Pyridin | | |
| q | quartär | TMS | Trimethylsilyl |
| R | beliebiger organischer Substituent | TMSN ₃ | Trimethylsilylazid |
| R ^B | Bor-gebundener Rest | u. U. | unter Umständen |
| RCM | Ringschluss-Metathese- Reaktion | u. v. m. | und vieles mehr |
| R ^N | Stickstoff-gebundener Rest | u. a. | unter anderem |
| RT | Raumtemperatur | ÜM | Übergangsmetall |
| | | UV-Vis | Ultraviolett-sichtbar |
| | | V | Volt/Volumen |

| | |
|------------|--|
| VE | Valenzelektronen |
| vgl. | vergleiche |
| VT | Variable Temperatur |
| W | Watt |
| z. B. | zum Beispiel |
| α^* | Kippwinkel |
| β | Neigungswinkel |
| δ | chemische Verschiebung/ Polarisierung |
| Δ | Differenz |
| λ | Wellenlänge |

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----|--|----|
| I | EINLEITUNG | 1 |
| | <i>Borole – antiaromatische Modellverbindungen</i> | 4 |
| | <i>Synthesestrategien für Borole</i> | 7 |
| | <i>Reaktivitäten von Borolen</i> | 11 |
| | <i>Lewis-Säure-Base-Paare</i> | 11 |
| | <i>Reduktionschemie</i> | 13 |
| | <i>Borole in Cycloadditionsreaktionen</i> | 15 |
| | <i>Ringerweiterungsreaktionen</i> | 18 |
| | <i>Borole in Bindungsaktivierungsreaktionen gegenüber kleiner Moleküle</i> | 25 |
| II | DISKUSSION DER ERGEBNISSE..... | 27 |
| | 1 Das elektronisch stabilisierte Ferrocenylborol in Ringerweiterungsreaktionen | 27 |
| | 1.1 Ringerweiterungsreaktionen I: Formale Insertion von Arylnitrenen, Phenylphosphiniden, Sauerstoff und Schwefel..... | 28 |
| | <i>Synthese 2-Ferrocenyl-substituierter 1,2-Azaborinine</i> | 28 |
| | <i>Synthese von 2-Ferrocenyl-substituierten Phospha-, Oxa- und Thiaborininen</i> | 35 |
| | 1.2 Ringerweiterungsreaktionen II: Reaktivität gegenüber elektronenreichen Arylaziden.38 | |
| | 1.2.1 Reaktion von Ferrocenylborol 89 gegenüber 1-Azido-2,6-dibrom-4-methylbenzol..38 | |
| | 1.2.2 Reaktion von Ferrocenylborol 89 gegenüber 4-Azido- <i>N,N</i> -dimethylanilin | 41 |
| | 1.3 Thermische Umsetzung von Azoazaborinin 104: Synthese, Charakterisierung und Reaktivität eines 1,2,3-Diazaborinins | 44 |
| | 2 Post-synthetische Funktionalisierung von 1,2-Azaborininen | 52 |
| | 2.1 Synthese und Charakterisierung von <i>1H</i> -Azaborinin 124 | 56 |
| | 2.2 Reaktivitätsstudien von <i>1H</i> -Azaborinin 124..... | 59 |
| | 2.2.1 Reaktivität gegenüber C≡C- und B≡N-Dreifachbindungssystemen..... | 59 |
| | 2.2.2 Synthese, Isolierung und Charakterisierung der Alkalimetallsalze von 124 | 62 |
| | 2.3 Die <i>1[M]</i> -Azaborinine als potente nucleophile Substrate | 69 |

| | | |
|---------|--|-----|
| 2.3.1 | Synthese von Münzmetall(I)-substituierten 1,2-Azaborininen..... | 69 |
| 2.3.2 | Reaktivität gegenüber ausgewählten Hauptgruppenelement-Substraten..... | 76 |
| | <i>Reaktivität gegenüber (Pentamethylcyclopentadienyl)berylliumchlorid</i> | 76 |
| | <i>Reaktivität gegenüber Methyltrifluormethylsulfonat</i> | 78 |
| | <i>Reaktivität gegenüber Kohlenstoffdioxid</i> | 79 |
| | <i>Reaktivität gegenüber Dibrom(aryl)boranen</i> | 81 |
| 2.4 | Synthese von 1-Trimethylzinn-1,2-azaborinin sowie dessen Reaktivität gegenüber Trihalogenboranen..... | 84 |
| | <i>Reaktivität von 143 gegenüber Bortribromid</i> | 86 |
| | <i>Reaktivität von 143 gegenüber Bortrichlorid</i> | 87 |
| 2.5 | Reaktivitätsstudien isolierter <i>N</i> -Boryl-substituierter 1,2-Azaborinine..... | 91 |
| 2.5.1 | Intramolekulare Borylierungsreaktionen von <i>N</i> -Boryl-1,2-azaborininen zu BN- substituierten Borafluorenen..... | 91 |
| 2.5.1.1 | Triethylsilan-vermittelte Synthese BN-substituierter Borafluorene..... | 91 |
| 2.5.1.2 | Reaktionen ausgewählter <i>N</i> -Boryl-1,2-azaborinine gegenüber Pyridin..... | 100 |
| 2.5.1.3 | Reaktionen des <i>N</i> -Boryl-1,2-azaborinins 144 gegenüber K[HMDs] sowie eines Überschusses Triethylamin..... | 105 |
| 2.5.2 | Umsetzungen ausgewählter <i>N</i> -Boryl-1,2-azaborinine sowie des BN-Borafluorens 152 mit Trimethylsilylazid..... | 108 |
| 2.5.3 | Synthese eines zweifach BN-dotierten Phenanthrenderivats..... | 112 |
| 3 | <i>B</i> -funktionalisierte 2,3,4,5-Tetraphenylborole in Reaktionen mit Diphenylacetylen – Eine kritische Betrachtung anerkannter Zusammenhänge und darauf aufbauender Folgechemie | 115 |
| 3.1 | Reaktionen der Borole 9, 13, 22 mit Diphenylacetylen..... | 120 |
| 3.2 | Reaktionen der Isomerenmische gegenüber IMe sowie THF..... | 125 |
| 3.3 | DFT-Berechnungen zu den Isomerisierungsprozessen von Boranorbornadienen und Borepinen..... | 129 |
| 3.4 | Synthese von tricyclischen Boracyclohexenisomeren unter thermischer Belastung von Boranorbornadienen..... | 134 |

| | |
|---|-----|
| 3.5 DFT-Untersuchungen zur mechanistischen Bildung der tricyclischen Isomere..... | 137 |
| 3.6 Synthese und Reaktivität eines dimeren Borepins..... | 140 |
| III ZUSAMMENFASSUNG..... | 144 |
| IV SUMMARY..... | 151 |
| V EXPERIMENTELLER TEIL | 158 |
| <i>Allgemeine Arbeitstechniken</i> | 158 |
| <i>Analytische Methoden</i> | 158 |
| <i>Ausgangsverbindungen</i> | 160 |
| <i>Synthesen und Charakterisierungen</i> | 161 |
| VI ANHANG ZUR RÖNTGENSTRUKTURANALYSE | 228 |
| VII LITERATURVERZEICHNIS | 245 |

I EINLEITUNG

Als Prototyp aromatischer Verbindungen kann das Benzol gezählt werden. Anfang des 19. Jahrhunderts gelang erstmals die gezielte Synthese, auch charakteristische physikalische Eigenschaften wie beispielsweise Dichte, Schmelz- und Siedepunkt wurden zu dieser Zeit bereits treffend beschrieben.^[1] Die Wissenschaftler waren sich jedoch noch längere Zeit über die Konnektivität der Verbindung mit der empirischen Summenformel C_6H_6 uneins. KEKULÉ diskutierte 1872 in einem Aufsatz alle bisher vorgeschlagenen Strukturformeln und kam in überzeugender Weise zu dem Schluss, dass es sich bei der Konstitution des Benzols um die bis heute anerkannte Resonanzschreibweise **1a** bzw. **1b** handeln sollte (Abbildung 1, *links*).^[2] Alle sechs Kohlenstoffatome sind in gleichem Maße miteinander verknüpft, sodass eine Unterscheidung ihrer nicht möglich ist und das Benzol nicht, wie die mesomeren Grenzformeln **1a** und **1b** implizieren könnten, als 1,3,5- bzw. 2,4,6-Cyclohexatrien angesehen werden kann.

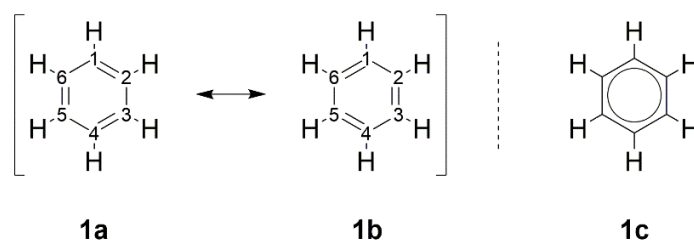


Abbildung 1. Resonanzstrukturen **1a** und **1b** (*links*) sowie delokalisierte Schreibweise **1c** (*rechts*) des Benzols.

Erste strukturelle Beweise dafür, dass das Benzol als planares, delokalisiertes System betrachtet werden sollte, erbrachte LONSDALE im Jahr 1928 mit der Röntgenstrukturanalyse des Hexamethylbenzols.^[3] Weiterführende kristallographische Arbeiten von COX an der Stammverbindung belegten schließlich im Jahr 1958 die Planarität des Benzols mit äquidistanten C–C-Abständen von 139 pm.^[4] Dieser strukturelle Wert der Bindungslängen aller Kohlenstoffatome zueinander steht im Einklang mit den Raman-spektroskopischen Untersuchungen von C_6H_6 in der Gasphase von LANGSETH und STOICHEFF.^[5] Aus diesen Befunden etablierte sich die Lewis-Schreibweise **1c**, welche eine stabile Einheit bei vollständiger Delokalisierung aller π -Elektronen illustriert (Abbildung 1, *rechts*).^[6] Diese Ausdrucksweise folgt damit auch dem ursprünglichen Prinzip des schnellen Platzwechsels an Einfach- und Doppelbindungen im Benzol von KEKULÉ. Darüber hinaus soll die formale Darstellung **1c** die Berücksichtigung der Resonanzstabilisierungsenergie ($E = -36.8$ kcal/mol) implizieren, welche das delokalisierte System im Vergleich zu den Cyclohexatrienen **1a** und **1b** erfährt.^[7]

Das Benzol, wie auch dessen Derivate (z. B. Toluol, Xylol, Mesitylen, etc.), werden aufgrund ihres Wohlgeruchs historisch als Aromaten bezeichnet.^[8] Ferner gelten aromatische Systeme, unabhängig des Geruchseindrucks, als außerordentlich stabile Verbindungen. HÜCKEL greift in seiner Habilitationsschrift „*Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem*“ aus dem Jahr 1931 die chemische Stabilität von Benzol und verwandten Verbindungen auf. Er definiert im Allgemeinen den aromatischen Charakter von cyclischen, ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen und weitet dieses Prinzip auf Heteroatom-substituierte Systeme (z. B. Pyridin, Pyrrol, Furan, etc.) aus.^[9] Einer chemischen Verbindung sagt HÜCKEL eine beachtliche thermodynamische Stabilität (*Aromatizität*) voraus, wenn das betrachtete System cyclisch konjugiert sowie planar ist und gleichzeitig über eine Anzahl von $[4n+2]$ π -Elektronen (mit $n = 0, 1, 2, \dots$) verfügt. Es sei hervorzuheben, dass in diesem Ansatz nicht die Anzahl der Ringatome oder die Ladung des Moleküls entscheidend ist, lediglich muss die Zahl der sich im π -System befindenden Elektronen berücksichtigt werden. Diesem Prinzip folgend sind beispielsweise die Verbindungen **1-4** (Abbildung 2) allesamt als *aromatisch* zu bezeichnen.

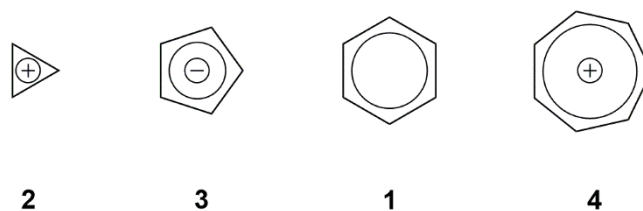


Abbildung 2. Beispiele der einfachsten aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen nach HÜCKEL.

Der systematische Antagonist der aromatischen Verbindungen ist in der Klasse der *antiaromatischen* Systeme nach BRESLOW zu finden und unterscheidet sich einzig in der Anzahl der beteiligten π -Elektronen. Diese ungesättigten Kohlenwasserstoffcyclen mit $[4n]$ π -Elektronen ($n = 0, 1, 2, \dots$) werden als „Gegenteil der Aromatizität“ beschrieben, wobei die Argumentation besonderen Wert auf den thermodynamischen Aspekt legt.^[10] Im Gegensatz zur energetischen Stabilisierung von $[4n+2]$ π -Systemen erfahren die Antiaromaten eine starke Destabilisierung, welche dieser Verbindungsklasse eine enorme Reaktivität verleiht.^[11] Die quantenchemische Beschreibung dieser Systeme erfolgt prinzipiell im Vergleich zu den offenkettigen bzw. aromatischen Analoga, um eine Einordnung der relativen Energien zu gewährleisten.^[12] Als prominente Vertreter antiaromatischer Beispiele sind das Cyclopropenylanion **5**, das Cyclobutadien **6** und das Cyclopentadienylkation **7** zu nennen (Abbildung 3).

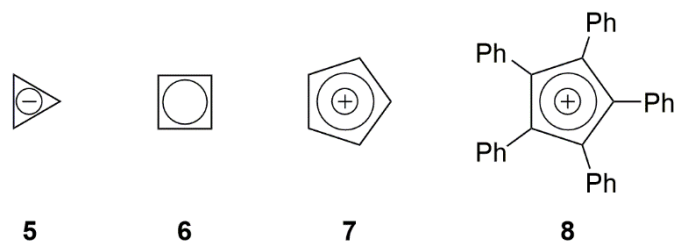


Abbildung 3. Beispielverbindungen antiaromatischer Kohlenwasserstoffverbindungen nach BRESLOW.

Während das Cyclopropenylkation **2** bereits Ende der 1960er Jahren isoliert und charakterisiert werden konnte,^[13] ist das Cyclopropenylanion **5** bis heute synthetisch nicht zugänglich. Durch das Einbringen von geeigneten Substituenten lassen sich Derivate von **5** hinreichend stabilisieren, dass diese transient generiert und deren Existenz durch Abfangreaktionen nachgewiesen werden konnten.^[14-17] Theoretische Arbeiten zeigten, dass das hypothetische, antiaromatische Cyclopropenylanion **5** eine JAHN-TELLER-Verzerrung eingeht, um dem antiaromatischen Charakter auszuweichen.^[18] So ist das planare, vollständig delokalisierte System in D_{3h} -Symmetrie energetisch höher einzuordnen, als die verzerrten Konformere in C_s - und C_{3v} -Symmetrie.^[16, 19-20] Grundsätzlich werden derartige Systeme, welche im Zuge einer geometrischen Verzerrung keine Planarität und cyclische Konjugation mehr aufweisen, als nicht-aromatische Verbindungen bezeichnet.^[21] Das Cyclobutadien **6** offenbart eine weitere Möglichkeit, dem antiaromatischen Charakter entgegenzuwirken. Matrix-isolierte IR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Befunde belegen in Kombination mit quantenchemischen Rechnungen, dass das Cyclobutadien **6** im Grundzustand nicht in D_{4h} -Symmetrie existiert.^[22] Vielmehr konnte bewiesen werden, dass die cyclische Konjugation des antiaromatischen Systems unterbrochen wird, indem zwei gegenüberliegende C–C-Bindungen aufgeweitet vorliegen, sodass eine rechteckige D_{2h} -symmetrische Struktur im Grundzustand angenommen wird. Im Zuge dieser Verzerrung ist indes noch immer von einer Planarität auszugehen, die π -Elektronen sind aber nicht mehr cyclisch konjugiert. Demnach muss das Cyclobutadien **6** vielmehr als viergliedriges System mit zwei isolierten Doppel- und Einfachbindungen beschrieben werden.^[23] Wenngleich diese Stabilisierung erfolgt, so verbleibt die Verbindung unweigerlich als ein hochreaktives Molekül, welches u. a. bereitwillig spontane Cycloadditionsreaktionen mit einer Vielzahl an Substraten eingeht.^[24-26] Eine vergleichsweise hohe Reaktivität weist das Cyclopentadienylkation **7** auf. Die Stammverbindung kann erzeugt und bei 78 K in einer Matrix ESR-spektroskopisch charakterisiert werden.^[27] Studien von SAUNDERS belegen, dass das Cyclopentadienylkation **7** unter Matrixbedingungen im Triplett-Grundzustand vorliegt. Als ein hochsubstituiertes Derivat von **7** kann das

Pentaphenylcyclopentadienylkation **8** sogar bei relativ hohen Temperaturen von $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Lösung generiert werden. Diese Verbindung ist in Lösung tiefblau und erwies sich über einen Zeitraum von 1 h als stabil. Temperaturabhängige ESR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen belegen, dass **8** im Singulett-Grundzustand vorliegt, obwohl ein angeregter Triplett-Zustand energetisch offenbar sehr nahe liegt.^[28-30] Da die antiaromatischen Systeme **5-8** allesamt extrem reaktive Verbindungen darstellen, lassen sich deren kontrollierte Reaktivitäten nur begrenzt untersuchen. Aus diesem Grund wurde in der Vergangenheit nach verwandten Verbindungen gesucht, um das Reaktionsverhalten antiaromatischer Systeme umfassender beschreiben zu können. Um dies zu realisieren, sollten solche Modellverbindungen möglichst thermodynamisch stabile und kinetisch inerte Eigenschaften bei Raumtemperatur in Lösung zeigen.

Borole – antiaromatische Modellverbindungen

Im Jahr 1969 bot EISCH mit der Synthese von 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol **9** einen aussichtsreichen Kandidaten für solch eine Modellverbindung an, um das Verständnis antiaromatischer Systeme tiefgründiger zu erforschen (Abbildung 4).^[31] Diese Verbindung erwies sich bei Raumtemperatur in Lösung unter Inertgasatmosphäre als nahezu unbegrenzt stabil. Das Pentaphenylborol **9** lässt sich ausgehend von Verbindung **8** durch den formalen Austausch eines $[\text{C-Ph}]^+$ - durch ein isoelektronisches, neutrales $[\text{B-Ph}]$ -Fragment formulieren.

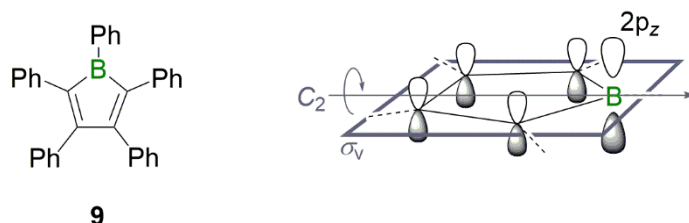


Abbildung 4. Pentaphenylborol **9** (links); schematisch räumliche Struktur eines Borols (rechts).

Obwohl die Synthese des Pentaphenylborols **9** bereits im Jahr 1969 realisiert werden konnte, war die vollständige Charakterisierung dieser Verbindung lange ausstehend. Im Jahr 2008 gelang dies BRAUNSCHWEIG, wie auch die strukturelle Aufklärung dieser Substanzklasse im Zuge dessen.^[32] Die zentrale BC_4 -Einheit der Verbindung **9** kann als planar angesehen werden. Darüber hinaus fällt die experimentelle Bestimmung der Bindungsalternanz deutlich geringer aus, als auf Grundlage von quantenchemischen Berechnungen angenommen, sodass die strukturellen Parameter auf eine cyclische Konjugation der beteiligten vier π -Elektronen

schließen lassen. Dementsprechend sind Borole nach der Kategorisierung von HÜCKEL und BRESLOW der Verbindungsklasse der Antiaromaten zuzuordnen.^[33] Weitere Untersuchungen mittels VT-NMR- und ESR-Spektroskopie, sowie SQUID-Messungen belegen, dass Borole im Allgemeinen einen Singulett-Grundzustand annehmen.^[32] Dieser Befund kann in einem qualitativen Molekülorbitalschema (MO-Schema) des hypothetischen 1*H*-Borols illustriert werden. Dieses lässt sich mit Hilfe der isoelektronischen Beziehung einer [HC]⁺- und einer neutralen [HB]-Einheit aus dem MO-Schema des Cyclopentadienylkations **7** entwickeln (Abbildung 5).^[34-36]

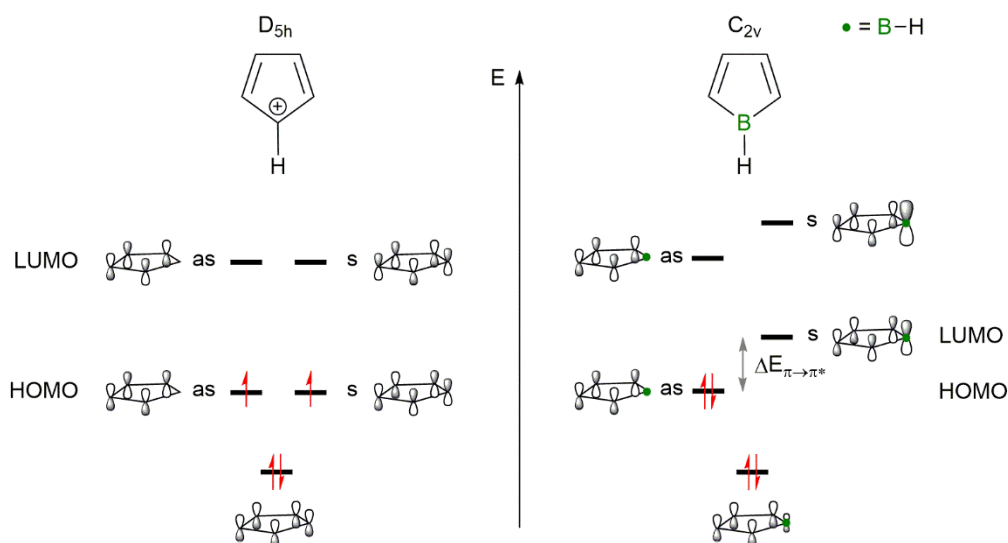
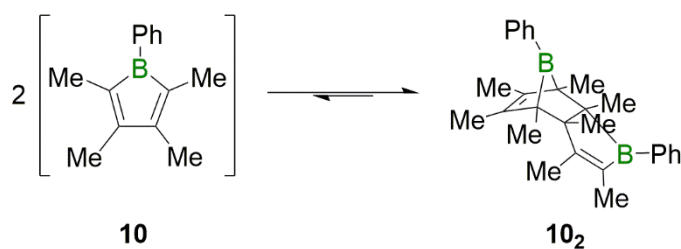


Abbildung 5. Molekülorbitalschemas des Cyclopentadienylkations (*links*) und des 1*H*-Borols (*rechts*).

Das Cyclopentadienylkation **7** liegt bei vollständiger Delokalisierung der π -Elektronen als regelmäßiges Fünfeck in der Punktgruppe D_{5h} vor und nimmt gemäß der Molekülorbitaltheorie von HÜCKEL, unter Beachtung der Multiplizitätsregel von HUND, einen Triplett-Grundzustand an.^[35] Die energetisch höchst besetzten Orbitale (HOMO) tragen aufgrund ihrer energetischen Entartung jeweils ein Elektron mit parallelem Spin, sind von π -Symmetrie und bindender Natur. Durch die Anwesenheit des Heteroatoms liegt das 1*H*-Borol in C_{2v} -Symmetrie vor. Im Zuge dieser Symmetrierniedrigung wird gemäß des JAHN-TELLER-Effekts erster Ordnung die Entartung der energiegleichen Orbitale aufgehoben. Dies wirkt sich vor allem auf die Grenzorbitale (HOMO und LUMO) aus, wobei die antisymmetrischen (as) Molekülorbitale kaum, die symmetrischen (s) jedoch beträchtlich in ihrer Energie angehoben werden.^[36] Der energetische Unterschied durch diesen Effekt ist betragsmäßig größer als die Spinpaarungsenergie, weshalb das HOMO des 1*H*-Borols hingegen von zwei Elektronen antiparallelen Spins besetzt ist und ein Singulett-Grundzustand angenommen wird.^[37] Ein

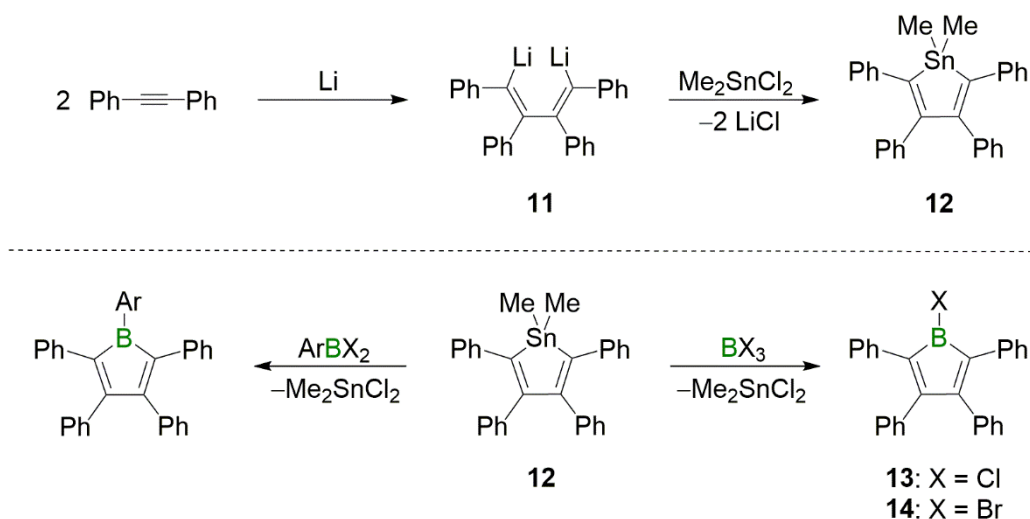
weiterer Effekt dieser energetischen Separierung der Molekülorbitale resultiert in einem geringen HOMO-LUMO-Abstand, weshalb der erste elektronische Übergang (π - π^* -Übergang) im Anregungsbereich von sichtbarem Licht liegt und infolgedessen Borole stets intensiv gefärbt in Erscheinung treten. Außerdem weist das LUMO des 1*H*-Borols einen π -bindenden Charakter auf, was vor allem in der Reduktionschemie dieser Verbindungsklasse ausschlaggebend ist.^[38] Im Einklang mit der enormen Reaktivität der Verbindungen **5-8** sind die antiaromatischen Borole ebenfalls hochreaktiv und daher ohne eine ausreichende kinetische Stabilisierung („*Inertisierung*“) in ihrer freien, monomeren Form nicht isolierbar. Dies konnte anschaulich von FAGAN bei dem Versuch der Synthese von 1-Phenyl-2,3,4,5-tetramethylborol **10** demonstriert werden (Schema 1). Aufgrund der fehlenden sterischen Abschirmung von raumerfüllenden Substituenten am Butadien-Rückgrat reagieren zwei Moleküle von **10** unmittelbar nach ihrer Bildung in einer [4+2]-Cycloaddition gemäß DIELS und ALDER zu dem entsprechenden Dimer **10₂**, um dem antiaromatischen Charakter auszuweichen.^[39-40]



Schema 1. Beobachtete Dimerisierung von *in situ* generiertem Borol **10**.

Synthesestrategien für Borole

Die Synthese des ersten freien Borols, das Pentaphenylborol **9**, stammt aus dem Jahr 1969 und beruht auf Arbeiten von EISCH.^[31] Diese etablierten eine milde und selektive Syntheseroute, mit der Borole in hohen Ausbeuten analysenrein dargestellt werden können. Bis heute ist diese Synthesestrategie die zu wählende für eine Vielzahl *B*-funktionalisierter 2,3,4,5-Tetraphenylborole (Schema 2).^[37]



Schema 2. Synthesestrategie zur Darstellung *B*-funktionalisierter 2,3,4,5-Tetraphenylborole nach EISCH. Reduktive Kupplung von Diphenylacetylen zu Dilithiobutadien **11**, das mit Dimethylzinnchlorid zum Stannol **12** umgesetzt wird (*oben*). Zinn-Bor-Austauschreaktionen von Stannol **12** zur Synthese von Arylborolen (*unten links*) bzw. Halogenborolen (*unten rechts*).

Der erste Schritt dieser Dreistufensynthese ist die reduktive Kupplung von zwei Äquivalenten Diphenylacetylen mit elementarem Lithium zum Dilithiobutadien **11**, welches als Etherat in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert werden kann.^[41-42] Im zweiten Syntheseschritt wird **11** in einer zweifachen Salzeliminierung mit Dimethylzinnchlorid (Me_2SnCl_2) umgesetzt, wobei das Stannol **12** als luft- und wasserstabile Verbindung anfällt (Schema 2, *oben*).^[43-44] Das Stannol **12** gilt als universelle Vorstufe von Borolen, da die Behandlung dieser Substanz mit Aryl(dihalogen)boranen^[45] bzw. Trihalogenboranen^[46-47] in Zinn-Bor-Austauschreaktionen zu den entsprechend substituierten Borolverbindungen führt (Schema 2, *unten*). Die Triebkraft dieser Austauschreaktionen geht auf die Bindungsenergien der Kohlenstoff-Element-Bindungen zurück. Da die Bor-Kohlenstoff-Bindung deutlich stärker ($E = 365 \text{ kJ/mol}$) als die Zinn-Kohlenstoff-Bindung ($E = 217 \text{ kJ/mol}$) ist,^[48] verläuft dieser Austausch exotherm und spontan. Heteroaromaten- sowie Ferrocenyl- bzw. Cymantrenyl-substituierte Dihalogenborane bewiesen sich ebenfalls als adäquate Substrate für Zinn-Bor-Austauschreaktionen zur Synthese

funktionalisierter Borole (Verbindungen **15-24**, Abbildung 6).^[32, 45, 49] Auch sterisch hoch überfrachtete Oligo(borolyl)benzole, wie das Trisborol **20**, konnten über die *Stannol-Route* zugänglich gemacht werden.^[50] Eine Auswahl an Borolsystemen, welche über diese Synthesesequenz realisiert werden konnten, ist in Abbildung 6 aufgeführt.

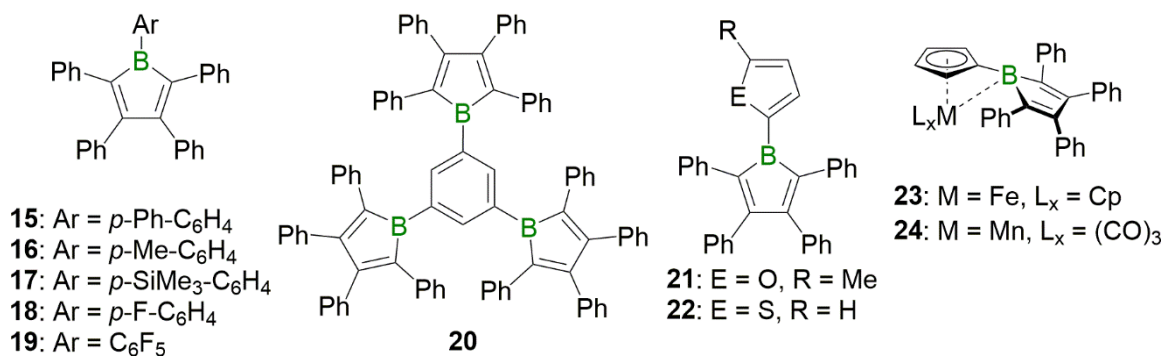
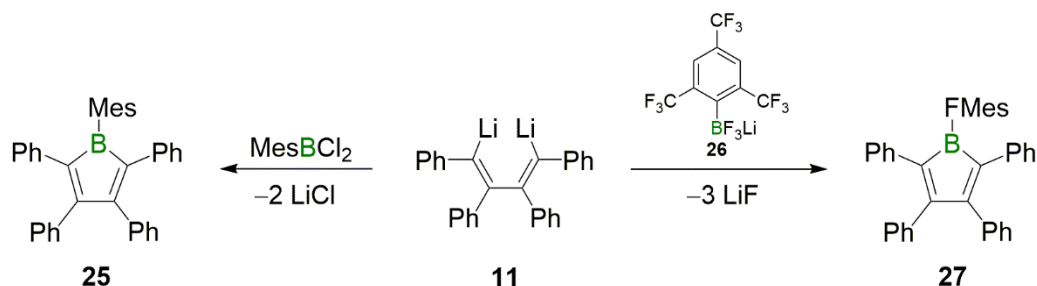


Abbildung 6. Auswahl an Borolsystemen, welche über die *Stannol-Route* realisiert werden konnten.

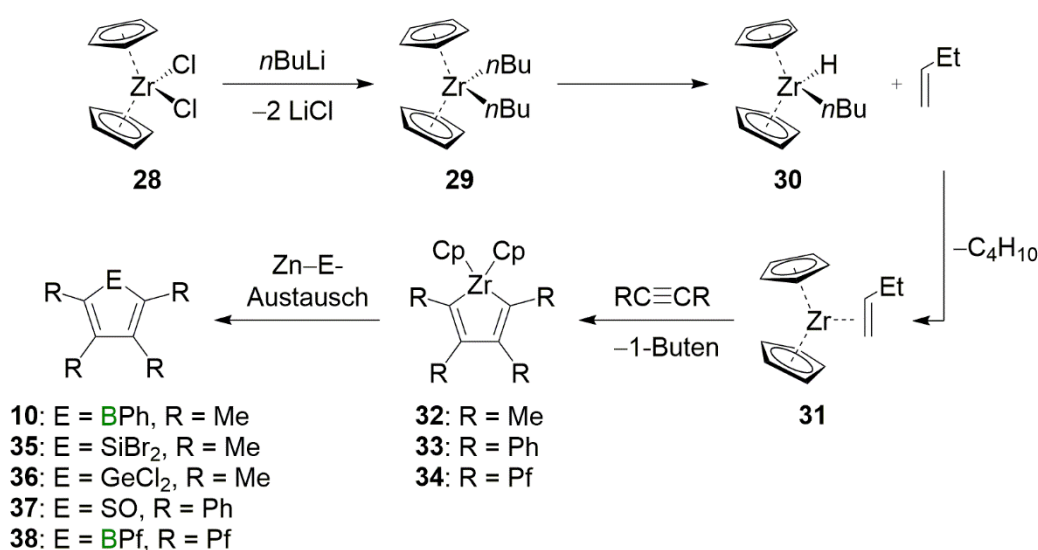
Steigt jedoch der sterische Anspruch des eingesetzten Aryl(dihalogen)borans, insbesondere in der *ortho*-Position eines Aryl(dihalogen)borans, so ist die harschere Variante der *direkten Salzeliminierung* als Synthesestrategie vorzuziehen (Schema 3). Einerseits ist die offenkettige Struktur von **11** für das eingesetzte Substrat besser zugänglich und andererseits stellt die doppelte Salzeliminierung eine höhere Triebkraft im Vergleich zur Zinn-Bor-Austauschreaktion dar. Auf diese Weise gelang es BRAUNSCHWEIG das Mesityl-substituierte Borol **25** darzustellen.^[51] Ferner konnte MARDER das FMes-substituierte Borol **27** in einer dreifachen Salzeliminierung von **11** mit dem Organofluoroborat **26** zugänglich machen. Verbindung **27** zeigt, bedingt durch den sterischen Anspruch und der Hydrophobie der CF₃-Gruppen, eine signifikant höhere Hydrolyse- und Luftstabilität.^[52]



Schema 3. Variante der *direkten Salzeliminierung* in der Synthese der Borole **25** und **27**.

Die Synthesestrategie der *Stannol-Route* bzw. *direkten Salzeliminierung* ist weitestgehend auf die symmetrische Phenylsubstitution des Butadienrückgrats limitiert, bedingt durch die reduktive Kupplung von Acetylderivaten zur Zwischenstufe **11**. Einen Zugang zu vielfältigen Heterocyclen, darunter das *in situ* generierte monomere Borol **10**, entwickelte

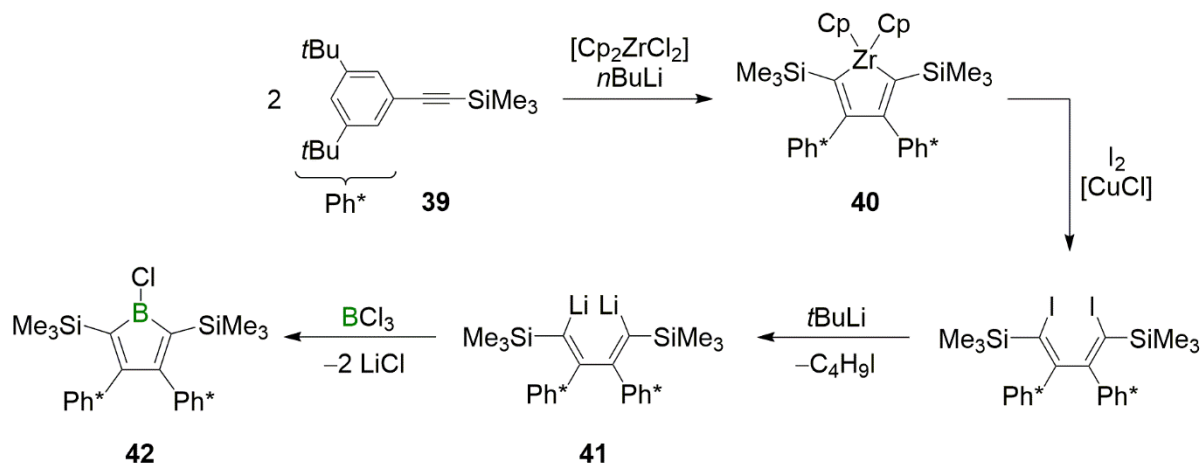
FAGAN im Jahr 1994.^[40] Das zentrale Strukturmotiv sind dabei Zirkonacyclopentadiene, welche auf Arbeiten von FARONA zurückgehen und u. a. von NEGISHI weiterentwickelt wurden.^[53-59] Dabei wird Dichlorozirkonocen **28** mit *n*BuLi zum Dialkylzirkonocen **29** umgesetzt, welches in Folge einer β -H-Eliminierung zunächst zum Hydridkomplex **30** unter Freisetzung von 1-Buten weiterreagiert. Durch reduktive Eliminierung von Butan wird ein reaktiver 14-Valenzelektronen-Komplex *in situ* generiert, welcher in Anwesenheit von 1-Buten transient als 16-Valenzelektronen-Komplex **31** stabilisiert wird. Dieser vermag Acetylderivate reduktiv zu kuppeln, wodurch in der Vergangenheit eine Vielzahl an Derivaten des Zirkonols dargestellt werden konnten (Schema 4).



Schema 4. Synthesesequenz zur Darstellung von Zirkonolen, welche als Ausgangsverbindungen zur Darstellung von vielen Heterocyclopentadienen dienen.

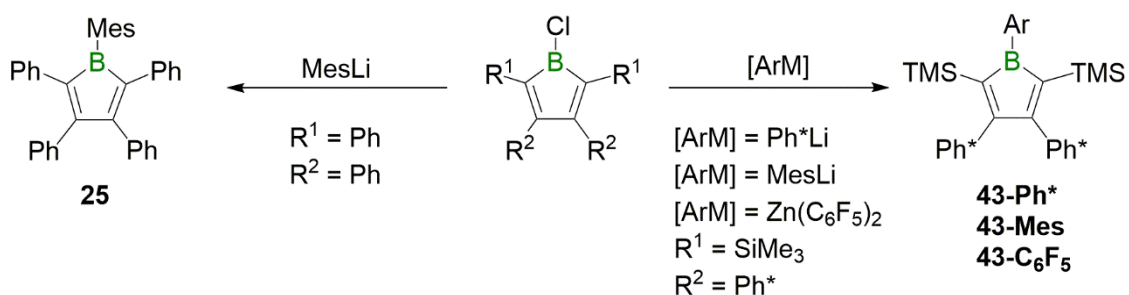
Wie das Stannol **12** dienen Zirkonolderivate als universelle synthetische Vorstufe zur Darstellung verschiedener Heterocyclopentadiene. So konnten seit dem Beginn der 1990er Jahre bereits eine große Bandbreite verschieden substituierter Heterocyclen der Gruppe 14, 15 und 16 synthetisiert, charakterisiert und hinsichtlich der Reaktivität untersucht werden.^[40] Durch eine geeignete Variante, welche auf den Zirkonolen von ROSENTHAL und der Reaktionsführung von TILLEY beruht, gelang es PIERS 2009, das perfluorierte Analogon **38** des Pentaphenylborols darzustellen, welches nicht über die herkömmlichen Wege der *Stannol-Route* bzw. der *direkten Salzeliminierung* realisiert werden kann.^[60-63] Ein aktuelles Beispiel, das Substitutionsmuster des Borolrückgrats über die *Zirkonol-Route* zu verändern, stammt aus dem Jahr 2020 von SINDLINGER. Diese Arbeiten zeigen, dass die reduktive Kupplung unsymmetrischer Alkine zum entsprechenden Zirkonol **40** ausgenutzt werden kann, um in einer weiteren Reaktionssequenz von drei Schritten (Iodolyse, Lithiierung, *direkte*

Salzeliminierung), das neuartige Chlorborol **42** zu generieren (Schema 5).^[64] Es sei an dieser Stelle hervorzuheben, dass eine reduktive Kupplung des Alkins **39** in Gegenwart von elementarem Lithium nicht zum Dilithiobutadien **41** führt.



Schema 5. Synthese des neuartigen Chlorborols **42** von SINDLINGER nach der optimierten Zirkonol-Route von PIERS und TILLEY.

Halogen-substituierte Borole wie die Verbindungen **13**, **14** und **42** erwiesen sich in der Vergangenheit als potente Ausgangsverbindungen für post-synthetische Funktionalisierungen. BRAUNSCHWEIG stellte 2008 erstmals eine direkte Funktionalisierung von Halogenborolen vor, indem das Chlorborol **13** in einer Salzeliminierungsreaktion mit K[HMDs] erfolgreich zur Reaktion gebracht wurde.^[46] Während sich diese Variante als besonders effektiv in der Einführung sterisch anspruchsvoller Reste (z. B. Mesityl, Schema 6, *links*) am Borzentrum erwies, war dieses Syntheseprotokoll unverzichtbar für die Darstellung weiterer Borolderivate **43-Ar** von SINDLINGER (Schema 6, *rechts*).^[64]



Schema 6. Direkte Funktionalisierung am Borzentrum von Halogenborolen durch Salzeliminierungsreaktionen ($\text{Ph}^* = 3,5\text{-}(t\text{Bu})_2\text{-C}_6\text{H}_3$).

Reaktivitäten von Borolen

Bedingt durch den antiaromatischen Charakter und den intrinsischen Elektronenmangel des Borzentrums zeigen Borole erwartungsgemäß vielfältige Reaktivitäten. Grundsätzlich steht in allen Reaktionen der Aspekt im Vordergrund, den antiaromatischen Charakter aufzulösen. So konnte EISCH in seinen Pionierarbeiten bereits zeigen, dass das Borolsystem Alkalimetalle zu oxidieren vermag.^[33] Darüber hinaus lassen sich drei reaktive Stellen an diesem System ausmachen, welche mit der Wahl geeigneter Substrate gezielt adressiert werden können.^[36-37] Einerseits bietet das freie $2p_z$ -Orbital des Borols, welches an der cyclischen Konjugation des π -Systems beteiligt ist, einen Angriffspunkt für Lewis-Basen bzw. Nucleophile jeglicher Art. Andererseits steht das Butadienrückgrat für Cycloadditionen als elektronenarmes Dien, vorzugsweise für inverse Diels-Alder-Reaktionen, zur Verfügung. Die endocyclische B–C-Bindung reagiert in Ringerweiterungsreaktionen mit einer Vielzahl an Substraten als Reaktivitätszentrum.^[65] Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die Diskussion zu den Reaktivitäten von Borolen im Folgenden hauptsächlich die Tetraarylsubstitution des Butadienrückgrats betreffen.

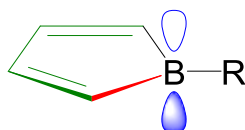
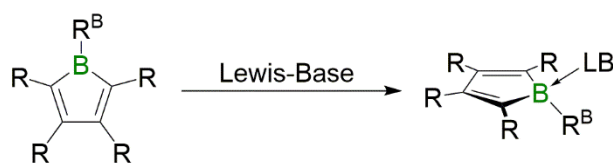


Abbildung 7. Schematische Darstellung der reaktiven Stellen eines Borols: Das vakante $2p_z$ -Orbital am Boratom (*blau*), das Butadienrückgrat (*grün*) sowie die endocyclische B–C-Bindung (*rot*). Aus Gründen der Übersicht sind die peripheren Substituenten des Butadienrückgrats nicht berücksichtigt.

Lewis-Säure-Base-Paare

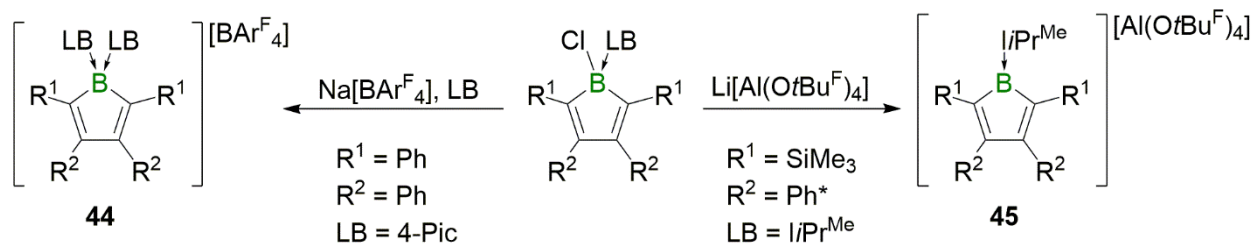
Verbindungen dreifach koordinierter Boratome (Borane) sind koordinativ ungesättigt, weisen ein Elektronensextett auf und sind folglich Elektronenmangelverbindungen. Dementsprechend reagieren diese als Elektronenpaarakzeptoren (Lewis-Säuren) in Gegenwart von Elektronenpaardonoren (Lewis-Basen), wie zum Beispiel Pyridinderivaten, Phosphanen, Aminen, unter Ausbildung eines Lewis-Paares. Dabei wechselwirken das LUMO der Lewis-Säure und das HOMO der eingesetzten Lewis-Base, wodurch das Gesamtsystem eine energetische Stabilisierung erfährt. Diese wird durch das Ausbilden einer kovalenten, koordinierenden Bindung (auch als *dative Bindung* bezeichnet) erreicht, wobei im Falle eines Borans als Lewis-Säure das Boratom durch die Vierfachkoordination ein Elektronenoktett

erreicht. Die Stärke der Lewis-sauren Eigenschaften einer Verbindung beruht generell auf zwei Aspekten: Eine Verbindung ist als stark Lewis-acide zu bezeichnen, wenn einerseits das LUMO in seiner relativen Energie möglichst niedrig liegt, und andererseits das Elektronenmangelzentrum für die Lewis-Base räumlich gut zugänglich ist. Da Borole neben dem Elektronenmangel am Borzentrum ein energetisch signifikant tiefliegendes LUMO aufweisen (Schema 5), gelten diese als eine der stärksten Lewis-Säuren.^[33] Durch die planare Anordnung des BC₄-Systems sind Borole außerdem räumlich gut zugänglich, um mit Lewis-Basen unter Ausbildung eines Lewis-Paares wechselwirken zu können. Ein weiterer Effekt, der zur gesteigerten Lewis-Acidität beiträgt, ist der energetisch ungünstige antiaromatische Charakter dieser Verbindungsklasse, der durch eine Vierfachkoordination des Boratoms aufgehoben wird. Infolgedessen reagieren Borole bereitwillig mit Lewis-Basen jeglicher Art unter Ausbildung der entsprechenden Addukte (Schema 7). Selbst schwache Lewis-Basen mit limitierter σ -Donorfähigkeit, wie Ether, Nitrile oder Isonitrile, vermögen mit Borolen unter Quarternisierung des Boratoms zu reagieren.^[33, 45-46, 49-50, 66-69]



Schema 7. Lewis-Säure-Base-Reaktion eines Borols mit einer Lewis-Base.

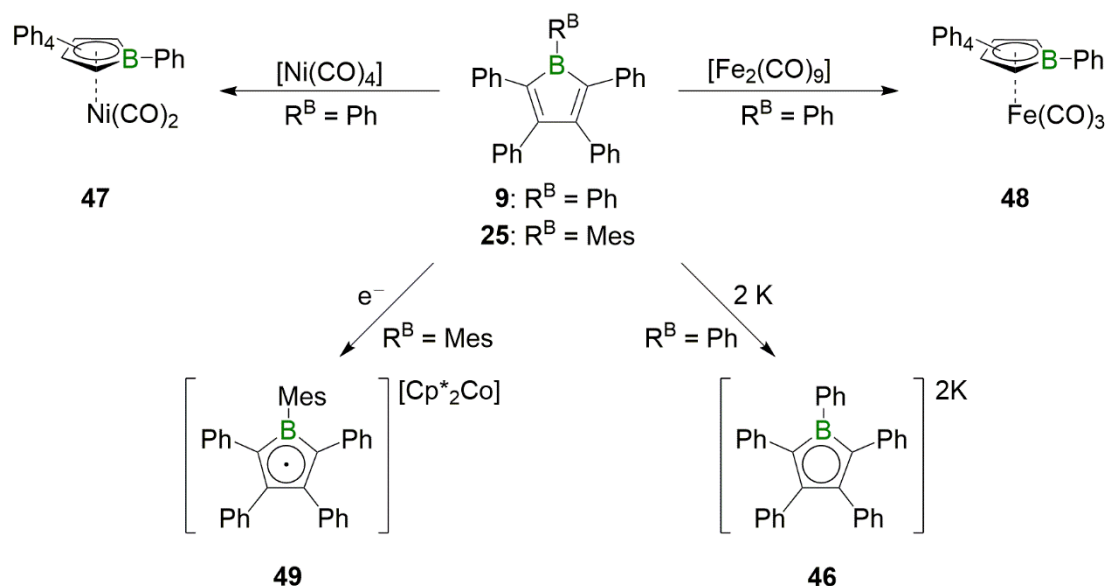
Im Zuge solcher Additionsreaktionen wird die cyclische Konjugation der vier π -Elektronen unterbrochen und es findet augenscheinlich durch die Vierfachkoordination des Boratoms eine spontane Entfärbung der stets intensiv gefärbten Lösungen der Borole statt. Diese Addukte wurden in der Regel als luft- und wasserstabile Verbindungen identifiziert. Deren Reaktivität ist jedoch im Falle einer Arylsubstitution am Boratom stark limitiert, wenn das gebildete Lewis-Paar nicht den Initialschritt für anschließende Reaktionen mit der endocyclischen B–C- σ -Bindung darstellt (siehe dazu auch RINGERWEITERUNGSREAKTIONEN, KAPITEL I). Weiterführende Reaktionen zeigen dagegen isolierbare Lewis-Basen-Addukte Chlor-substituierter Borole, wie Arbeiten von BRAUNSCHWEIG und SINDLINGER dokumentieren (Schema 8). Dabei können mit Hilfe von Halogenabstraktionsmitteln die kationischen Borolsysteme **44** und **45** generiert werden, wobei Verbindung **45** in weiterführenden Reaktionen eingesetzt werden kann.^[46, 70]



Schema 8. Halogenabstraktionsreaktionen von Addukten der Chlorborole **13**[4-Pic] und **42**[I/Pr^{Me}] (4-Pic = 4-Methylpyridin, Ar^F = 3,5-(CF₃)₂-C₆H₃, tBu^F = C(CF₃)₃).

Reduktionschemie

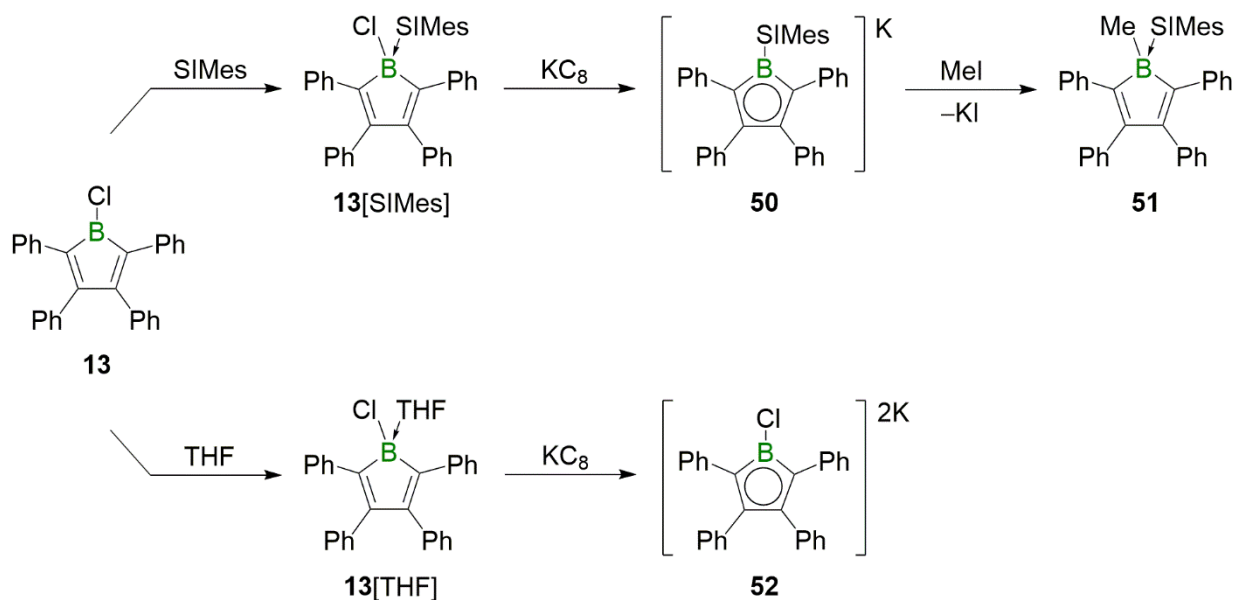
Gemäß der qualitativen MO-Betrachtung in Abbildung 5 ist das LUMO der Borole energetisch tief gelegen und weist einen bindenden Charakter auf. Schlussfolgernd wurde seit Beginn der Borolchemie angenommen, dass chemische Reduktionen einen stabilisierenden Einfluss auf diese Systeme ausüben, wobei aromatische Heterocyclen mit sechs π -Elektronen gebildet werden. Arbeiten von HERBERICH konnten diese Annahmen bereits Ende der 1970er Jahre bestätigen, indem das Pentaphenylborol **9** mit zwei Äquivalenten an elementarem Kalium erfolgreich zum Dianion **46** reduziert wurde (Schema 9).^[38] Ferner gelang ebenso eine formale Reduktion von **9** in Gegenwart von [Ni(CO)₄] bzw. [Fe₂(CO)₉], wobei die Halbsandwichkomplexe **47** und **48** gebildet wurden.^[71]



Schema 9. Ausgewählte Beispiele an Reduktionsreaktionen der Arylborole **9** und **25** (Cp* = (C₅(CH₃)₅).

Diese chemischen Reduktionsreaktionen können als stufenweise Einelektronenreduktionen verstanden werden. So gelang eine gezielte, einfache Reduktion des Mesitylborols **25** in äquimolarer Umsetzung mit Decamethylcobaltocen ($[\text{Cp}^*\text{Co}]$), wobei das Radikalanion **49** als das erste seiner Art isoliert werden konnte.^[51] Eine äquimolare Mischung bestehend aus **9** und **46** komproportioniert unter der Bildung des entsprechenden Radikalanions, jedoch ist über die ESR-spektroskopische Erfassung dessen keine vollständige Charakterisierung möglich. Dies ist gegebenenfalls der geringeren sterischen Abschirmung durch den Phenylsubstituenten im Vergleich zu **49** geschuldet.^[72]

Die Lewis-Basen-Addukte des Chlorborols **13**[SIMes] und **13**[THF] offenbaren unter reduktiven Bedingungen interessante Eigenschaften (Schema 10).



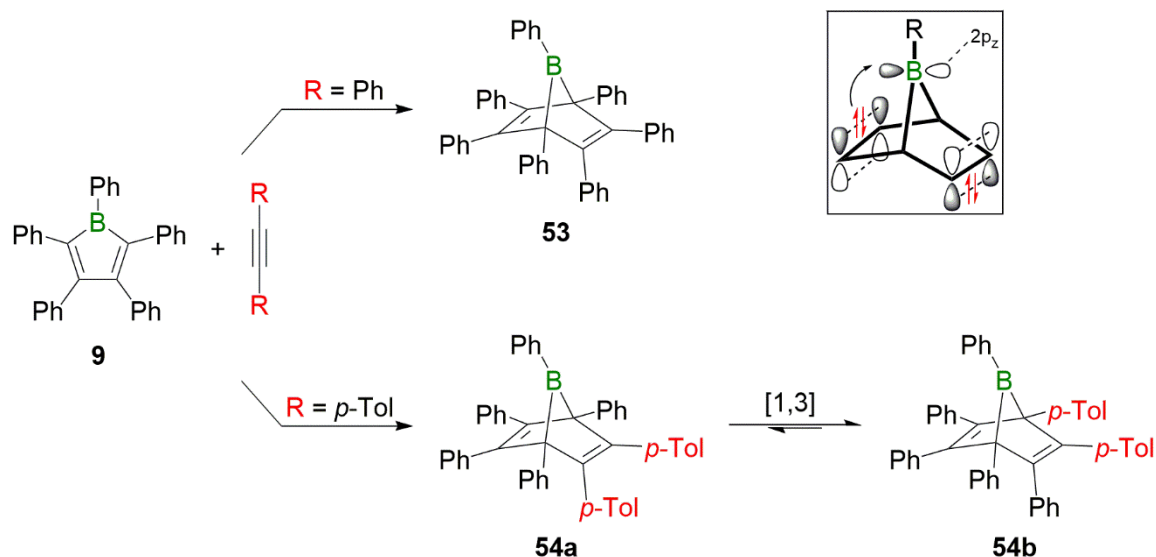
Schema 10. Reduktionsreaktionen von Lewis-Basen-Addukten des Chlorborols **13**: Reduktive Spaltung der B–Cl-Bindung unter Generierung des π -Borylanions **50** (*oben*). Zwei-Elektronen-Reduktion des π -Systems des Borols unter Erhalt der B–Cl-Bindung (*unten*).

Das NHC-Addukt **13**[SIMes] reagiert in Gegenwart von überschüssigem KC_8 unter reduktiver Spaltung der Bor-Halogen-Bindung zur isolierbaren, anionischen Verbindung **50**.^[68] Dieses System bewies sich als π -Borylanion mit Bor-zentriertem nucleophilen Charakter, welcher in der Reaktion mit Methyljodid unter Bildung von **51** nachgewiesen wurde (Schema 10, *oben*). Die Umsetzung von **13** mit drei Äquivalenten KC_8 in THF reagiert ebenfalls selektiv, jedoch unter Erhalt der Bor-Halogen-Bindung, wobei das Dianion **51** als isolierbares Reaktionsprodukt anfällt (Schema 10, *unten*).^[73] Es ist bei dieser Reaktionssequenz davon auszugehen, dass unter den gewählten Bedingungen zunächst das labile Lewis-Paar **13**[THF]

gebildet wird, welches anschließend unter Dissoziation von THF und zweifacher Besetzung des LUMOs zum aromatischen System mit sechs π -Elektronen reagiert. Da in dieser Umsetzung keine reduktive Spaltung der Bor-Halogen-Bindung beobachtet wird, erfährt das Gesamtsystem durch die doppelte Besetzung des LUMOs hinreichende elektronische Stabilisierung, sodass selbst das Reduktionspotential von überschüssigem KC_8 nicht mehr ausreichend ist, um antibindende Zustände der B–Cl-Bindung zu besetzen.

Borole in Cycloadditionsreaktionen

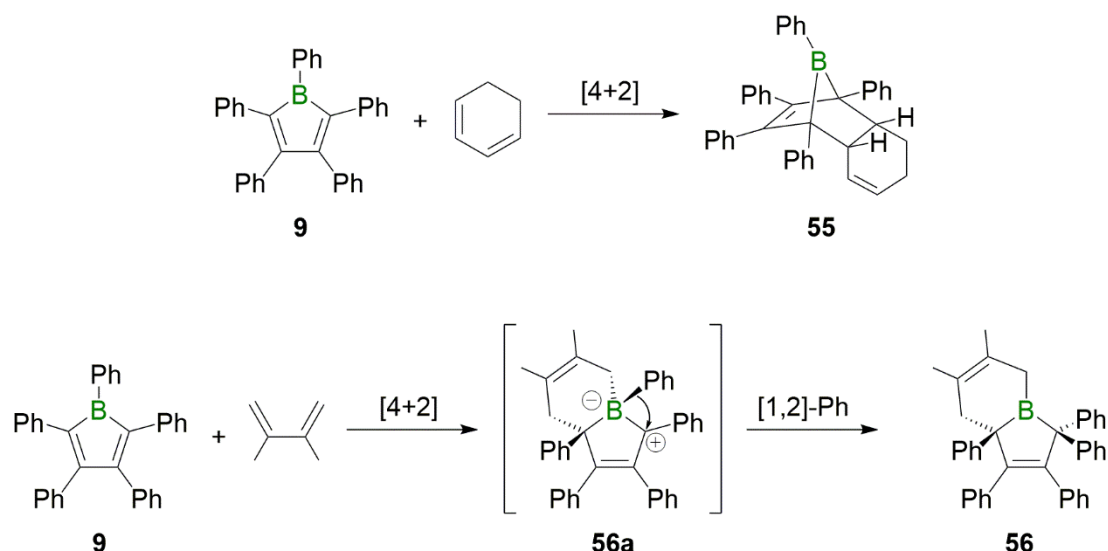
Das Butadienrückgrat der Borole kann als elektronenarmes Dien fungieren. EISCH postulierte dies bereits 1969, indem er das Pentaphenylborol **9** mit Diphenylacetylen umsetzte. Dabei wurde das 7-Boranorbornadien **53** gebildet wurde, welches mit Hilfe einer wässrigen Abbaureaktion indirekt nachgewiesen wurde (Schema 11, *oben*).^[31, 74-75] Weiterführende Arbeiten von EISCH aus dem Jahr 1990 untersuchten daraufhin die Cycloadditionschemie der Borole etwas eingehender. Dazu wurde beispielsweise das Pentaphenylborol **9** mit Di(*p*-tolyl)acetylen zur Reaktion gebracht und auf Grundlage von NMR-spektroskopischen Befunden auf das Vorliegen eines Reaktionsgemisches zweier unsymmetrischer 7-Borabornadiene (**54a** und **54b**) geschlossen. Die beiden Verbindungen lassen sich über 1,3-sigmatrope Verschiebungen der Brückenkopfeinheit ineinander überführen und liegen bei Raumtemperatur in einem dynamischen Gleichgewicht vor (Schema 11, *unten*).^[76] Neuere Arbeiten von PIERS und BRAUNSCHWEIG bestätigen diesen Sachverhalt.^[77-78] Quantenchemische Untersuchungen konnten zudem grundsätzlich belegen, dass Borole in solchen [4 + 2]-Cycloadditionen stets als elektronenarmes Dien aus dem LUMO reagieren, die eingesetzten Alkine als Dienophil aus dem HOMO. Diese Reaktionen sind folglich als *inverse Diels-Alder-Reaktionen* zu bezeichnen.^[72]



Schema 11. [4 + 2]-Cycloadditionschemie von Pentaphenylborol **9** mit Derivaten des Acetylens. *Oben rechts:* Elektronische Wechselwirkung einer C=C- π -Bindung mit dem vakanten $2p_z$ -Orbital des Boratoms in Brückenkopffposition.

Die Festkörperstruktur von 7-Boranorbornadien **53** zeigt eine Neigung des Borylfragments auf eine der Doppelbindungen der Cyclohexadieneinheit. Dabei findet eine elektronische Wechselwirkung der elektronenreichen π -Bindung mit dem freien $2p_z$ -Orbitals des Boratoms statt. Ungeachtet von dieser intramolekularen Komplexierung verbleibt das Boratom in trigonal planarer Umgebung.^[78] Isolierte 7-Boranorbornadiene können auf dieser Grundlage als anorganische, neutrale Äquivalente des nichtklassischen 2-Norbornyl-Carbokations angesehen werden. Obwohl Jahrzehnte über die Bindungsverhältnisse in diesem Carbokation diskutiert wurde, gelang es erst im Jahr 2013 diese Problematik abschließend aufzuklären.^[79] Auf Synthese, chemische Eigenschaften in Lösung sowie Reaktionsverhalten der 7-Boranorbornadiene gegenüber u. a. ausgewählter Lewis-Basen und deren Verhalten unter thermischer Belastung wird in KAPITEL 3 detaillierter eingegangen.

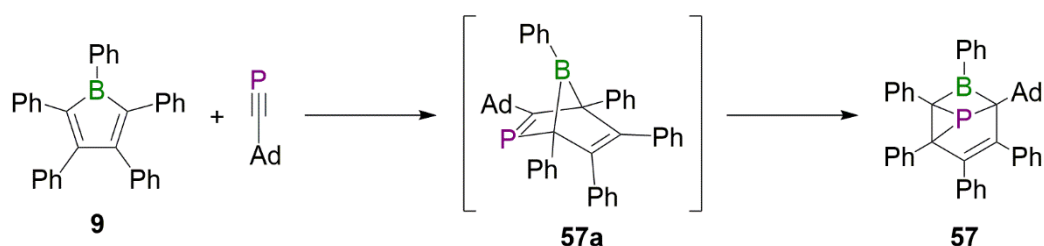
Weiterführende Studien in der Cycloadditionschemie der Borole offenbaren die vielfältigen Möglichkeiten der Reaktivität dieser Systeme. Im Gegensatz zu dem gezeigten Reaktionsprofil aus Schema 11 konnte vor kurzem demonstriert werden, dass das Pentaphenylborol **9** auch als Dienophil fungieren kann (Schema 12, *unten*).^[80] Diese systematische Untersuchung von MARTIN veranschaulicht die spezifische Substratabhängigkeit dieser Heterocyclen: So können verschiedene Reaktionspfade in Gegenwart ähnlicher Substrate für das gleiche Borol eingeschlagen werden (Schema 12).



Schema 12. [4 + 2]-Cycloadditionen im Vergleich. Das Pentaphenylborol **9** reagiert in Abhängigkeit des Substrates einerseits als Dien (*oben*) und andererseits als Dienophil (*unten*).

Während **9** in Gegenwart von 1,3-Cyclohexadien in Analogie zu den Umsetzungen mit einem Alkin zu dem 7-Boranorborenen **55** reagiert, ist das Reaktionsverhalten gegenüber 2,3-Dimethyl-1,3-butadien eher ungewöhnlich. In dieser Reaktionssequenz reagiert das Borol zunächst über die endocyclische B–C-Einheit zum bicyclischen System **56a**, welches mittels [1,2]-Phenylmigration das thermodynamisch begünstigte System **56** bildet.

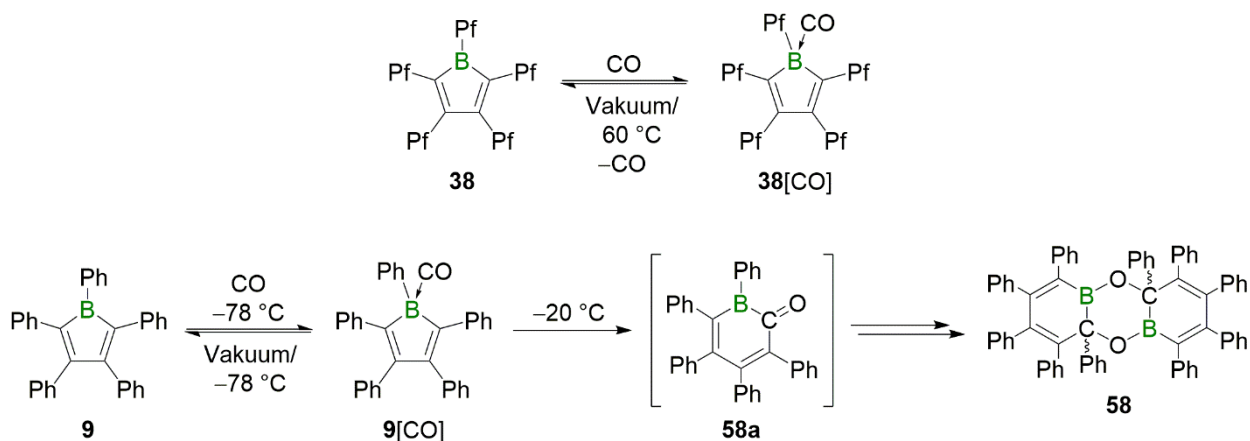
Die Cycloadditionschemie der Borole ist nicht auf Substrate ungesättigter Kohlenstoffverbindungen beschränkt. Im Jahr 2016 stellte ebenfalls MARTIN die Reaktion von Pentaphenylborol **9** mit 1-Adamantylphosphaalkin vor und beschreibt diese als Zweistufenprozess,^[81] wobei der Initialschritt eine polare [4 + 2]-Cycloaddition darstellt (Schema 13). Das bicyclische Diels-Alder-Addukt **57a** tritt hier als kurzlebiges, nicht isolierbares Intermediat auf, welches anschließend zum thermodynamisch begünstigten Reaktionsprodukt **57** transformiert.



Schema 13. [4 + 2]-Cycloadditionsreaktion von Pentaphenylborol **9** mit 1-Adamantylphosphaalkin zum Diels-Alder-Addukt **57a** und anschließender Reorganisation zum Reaktionsprodukt **57**.

Ringerweiterungsreaktionen

Die endocyclischen B–C- σ -Bindungen erwiesen sich ebenfalls als reaktive Stellen von Borolen. In Anlehnung an die Chemie von Trialkylboranen, welche in Gegenwart von CO instabile Lewis-Paare bilden und anschließend unter formaler CO-Insertion in die B–R-Bindung weiterreagieren,^[82-83] wurde auch das Reaktionsverhalten von Pentaphenylborol **9** und dem perfluorierten Derivat **38** gegenüber Kohlenstoffmonoxid untersucht.^[84] Verbindung **38** reagiert in Lösung, sowie als Feststoff unter einer CO-Atmosphäre zu dem bei Raumtemperatur stabilen, isolierbaren Lewis-Paar **38[CO]** (Schema 14, *oben*). Diese Reaktion zeigt sogar Reversibilität, wobei sich das CO-Fragment unter vermindertem Druck bzw. bei einer Temperatur von 60 °C wieder austreiben lässt. Dagegen offenbart die Reaktion von Pentaphenylborol **9** mit CO einen entscheidenden Unterschied: In der Kälte kann auch in dieser Umsetzung eine reversible Koordination von CO beobachtet werden, jedoch setzt ab einer Temperatur von –20 °C eine Folgereaktion ein (Schema 14, *unten*). Die isolierte Verbindung **58** vermag Aufschluss über die durchschrittene Reaktionssequenz geben. Durch das Erwärmen auf Raumtemperatur von **9[CO]** reagiert die endocyclische B–C-Bindung mit dem Carbonylkohlenstoffatom, wobei eine formale Insertion in den BC₄-Heterocyclus stattfindet. Das dabei gebildete Acylboran **58a** dimerisiert, durchläuft anschließend eine [1,2]-Ph-Migration und findet in **58** sein energetisches Minimum.

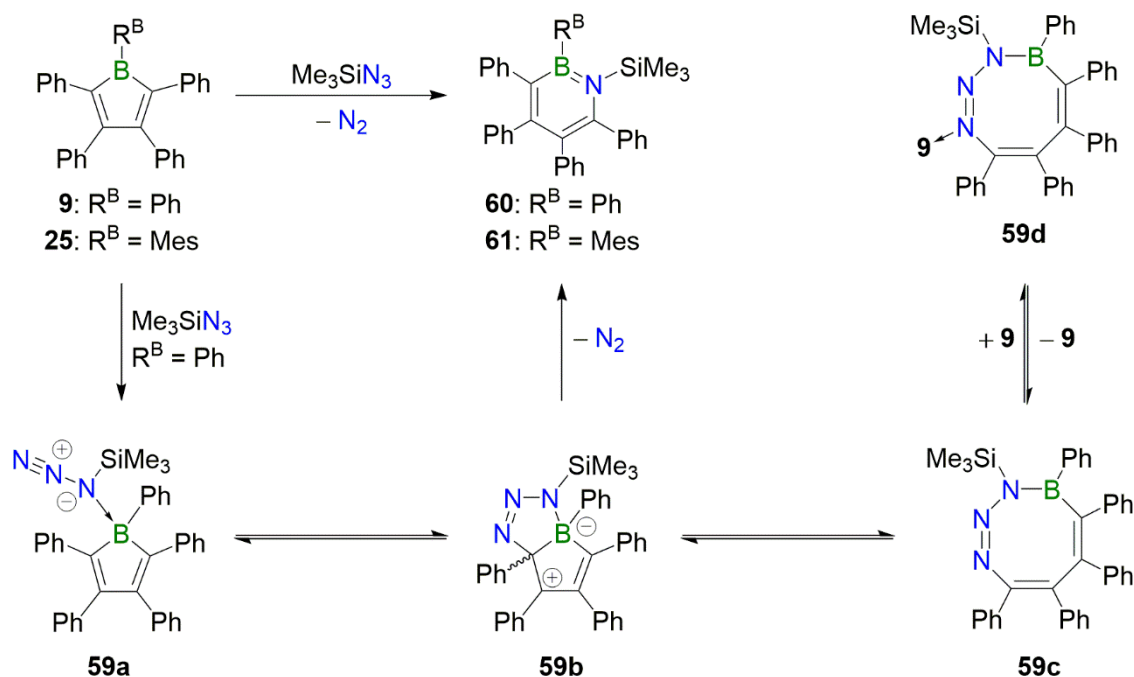


Schema 14. Reaktivität der Borole **38** und **9** gegenüber CO im Vergleich. Reversibilität von perfluoriertem Borol **38** bei Raumtemperatur bzw. 60 °C (*oben*). Irreversible Insertion von CO in die endocyclische B–C-Bindung von Pentaphenylborol **9** bei –20 °C (*unten*).

Ein Vergleich der Grenzorbitale von **9[CO]** und **38[CO]** verdeutlicht, warum eine CO-Insertion nur im Falle von Pentaphenylborol **9** stattfindet. Während quantenchemisch für beide Lewis-Paare das LUMO auf dem Butadienrückgrat und dem CO bestimmt werden konnte, liegt der

wohl entscheidende Unterschied in der Natur der HOMOs. Das am höchsten besetzte Molekülorbital von **38**[CO] ist auf den peripheren Perfluorophenylsubstituenten lokalisiert, im Gegensatz dazu ist dieses in **9**[CO] auf dem BC₄-Ringsystem zu finden. Vereinfacht lässt sich aus diesen unterschiedlichen energetischen Lagen der HOMOs ableiten, dass die Nucleophilie einer der endocyclischen B–C-Bindungen in **9**[CO] signifikant höher ist als in **38**[CO] und damit nur bei **9**[CO] eine Insertion unter Ringerweiterung stattfindet.

Im Jahr 2014 gelang BRAUNSCHWEIG ein Durchbruch in der Chemie der Ringerweiterungsreaktionen Aryl-substituierter Borole unter milden Bedingungen. Die Borole **9** und **25** reagieren in Gegenwart von Trimethylsilylazid zu den 1,2-Azaborininen **60** und **61** unter formaler Nitreninsertion in die endocyclische B–C-Bindung des entsprechenden Borols (Schema 15). Neben der einatomigen Vergrößerung des Heterocyclus zu einem planaren, sechsgliedrigen BNC₄-Ring, wird dabei auch die Anzahl des π -Systems um zwei Elektronen erweitert, sodass eine aromatische Verbindung gebildet wird.



Schema 15. Bruttoreaktion von Aryl-substituierten Borolen mit Trimethylsilylazid unter Bildung von aromatischen 1,2-Azaborininen (*oben*). Vorgeschlagener mechanistischer Ablauf auf Grundlage von DFT-Rechnungen und isolierter Verbindung **59d** (*unten*).

Die Beschreibung dieser Reaktion lässt auf einen komplexen Reaktionsmechanismus schließen, den MARTIN noch im selben Jahr näher analysieren konnte (Schema 15, *unten*). Unmittelbar nach Zugabe des Azids zu der tiefblauen Lösung aus Pentaphenylborol **9**, nimmt das Reaktionsgemisch eine intensiv rote Färbung an, welche sich unter Gasentwicklung und

einem gelben Farbeindruck schließlich vollständig entfärbt. Mit Hilfe von DFT-Rechnungen und der isolierten Verbindung **59d** kann die Bildung der 1,2-Azaborinine als mehrstufiger Gleichgewichtsprozess mit einer abschließenden, irreversiblen Verschiebung verstanden werden.^[85] Zunächst wird am Lewis-aciden Zentrum des Borols mit dem proximalen Stickstoffatom des Azids das Lewis-Paar **59a** gebildet, welches darauffolgend das BC₄-System unter Addition an die endocyclische B–C-Bindung elektrophil angreift. Dem Bicyclus **59b** stehen mechanistischen Untersuchungen zufolge nun zwei mögliche Reaktionspfade zur Verfügung. Einerseits kann durch irreversible Freisetzung von molekularem Stickstoff direkt das entsprechende 1,2-Azaborinin gebildet werden, andererseits kann dieses Intermediat in einer weiteren Gleichgewichtsreaktion in den achtgliedrigen BN₃C₄-Heterocyclus **59c** übergehen, welcher indirekt durch die Isolierung von **59d** nachgewiesen wurde. Gemäß der DFT-Studien ist die irreversible Reaktion aus **59b** zum Reaktionsprodukt am wahrscheinlichsten.

Motiviert von diesen Erkenntnissen wurden in folgenden Arbeiten die Bor-ständigen Substituenten, sowie die Reste des eingesetzten Azids systematisch variiert, sodass eine Vielzahl an hochsubstituierten 1,2-Azaborininen, sowie Bis-1,2-azaborininen zugänglich gemacht werden konnten.^[86-87] Eine Auswahl an Beispielsystemen ist in Abbildung 8 gezeigt.

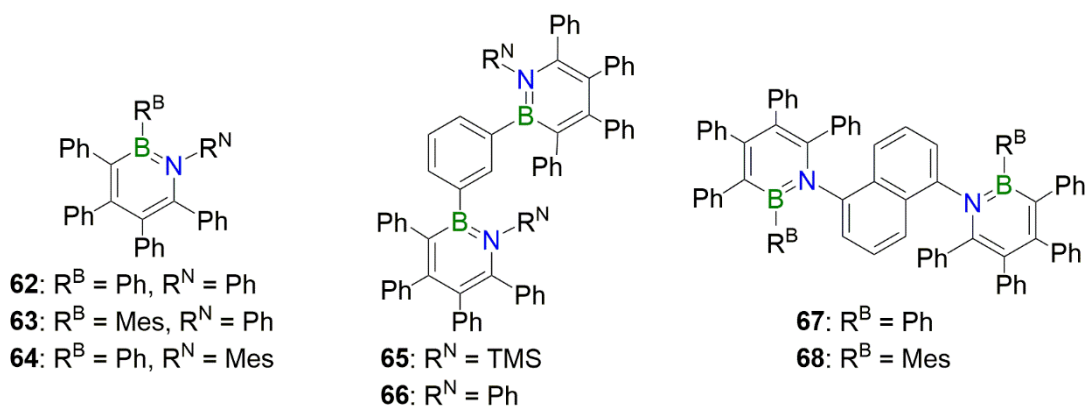
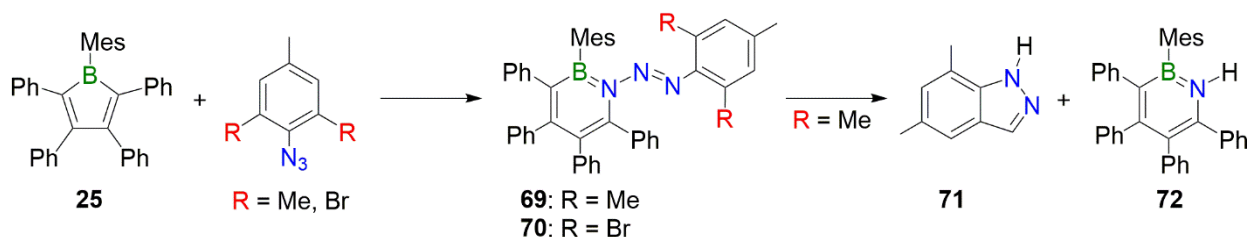


Abbildung 8. Auswahl an 1,2-Azaborininen (*links*) und Bis-1,2-azaborininen (*Mitte, rechts*), welche durch Reaktion eines Borols bzw. Bisborols mit einem Azid unter Nitreninsertion synthetisiert werden konnten.

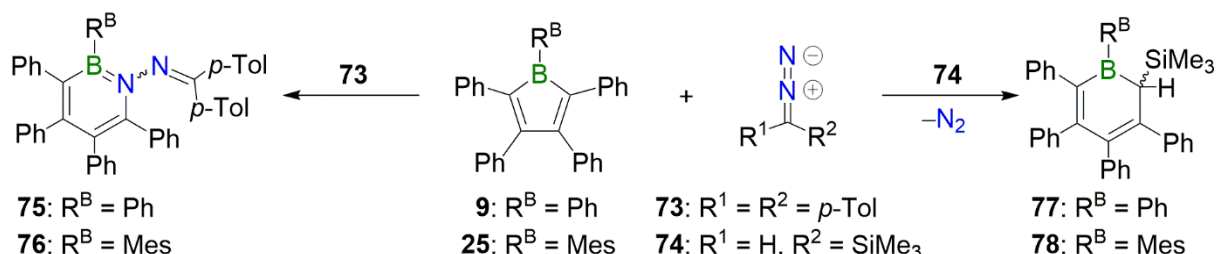
Die erfolgreichen Synthesen der 1,2-Azaborinine **62-68** belegen, dass trotz der hohen sterischen Überfrachtung dieser Systeme eine initiale Koordination des eingesetzten Azids stattfindet und schlussendlich unter Freisetzung von Distickstoff eine Insertion des Nitrenfragments möglich ist. Wird das System jedoch durch den Einsatz von Mesitylborol **25** in Kombination mit einem sterisch anspruchsvollen, *ortho*-substituierten Arylazids an seine Grenzen gebracht, so findet unter Erhalt der N₃-Einheit eine Insertion des γ -ständigen

Stickstoffatoms in die endocyclische B–C-Bindung des Borols statt (Schema 16).^[88] Im Zuge dieser Reaktionen werden BN-isostere Verbindungen von Azofarbstoffen bzw. BN-substituierte Diaryldiazene gebildet, die intensiv gelb gefärbt in Erscheinung treten. Die Verbindungen **69** und **70** liegen sowohl im Festkörper als auch in Lösung in einer *trans*-Konfiguration vor und konnten auch unter photochemischen Bedingungen nicht isomerisiert werden. Im Falle der *ortho*-Methylsubstitution in **69** wird nach einigen Tagen in Lösung, im Zuge einer intramolekularen C–H-Bindungsaktivierung, ein Jacobsen-artiger Abbauprozess beobachtet, wobei das Indazol **71** und das 1*H*-Azaborinin **72** gebildet werden.



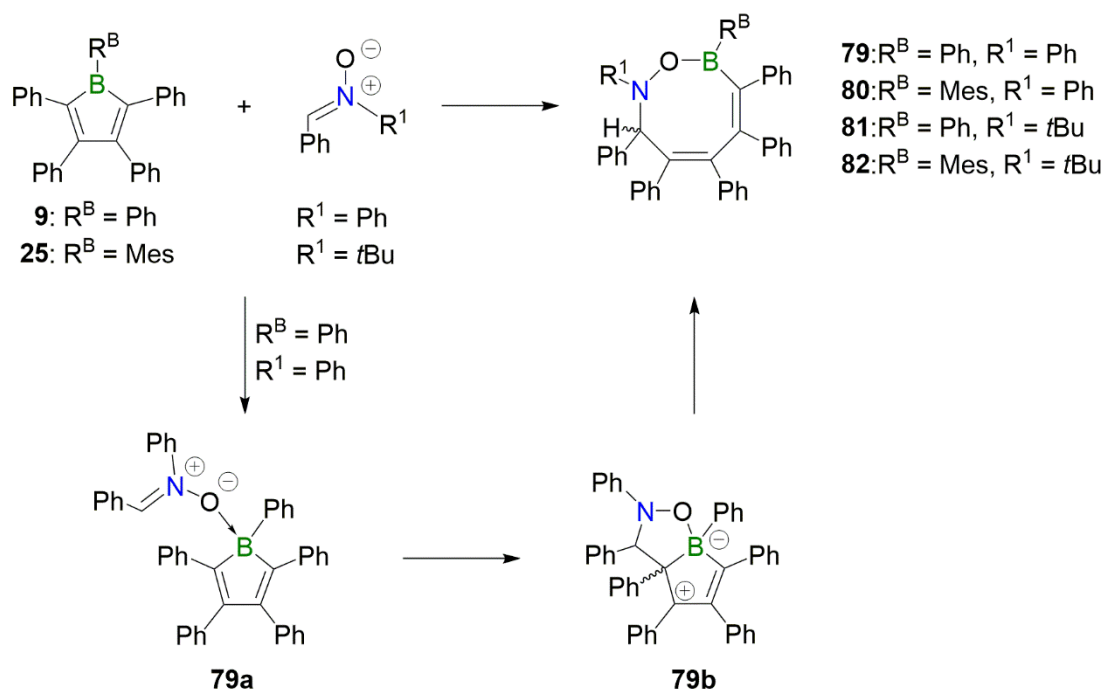
Schema 16. Reaktion des sterisch anspruchsvollen Mesitylborols **25** mit *ortho*-substituierten Arylaziden zu BN-isosteren Azofarbstoffen. Jacobsen-artige Abbaureaktion nur im Falle der *ortho*-Methylfunktion des Azosubstituenten in **69**.

Divergente Reaktionspfade werden auch bei der Umsetzung der Borole **9** und **25** gegenüber sterisch unterschiedlich substituierten Diazoalkanen beschrieben (Schema 17).^[89] Die Reaktionen des raumerfüllenden Diazomethans **73** zeigen, analog zur Bildung der BN-isosteren Azofarbstoffe **69** und **70**, eine Insertion des terminalen Stickstoffatoms in das BC₄-System, wobei die *N*-Ketimin-substituierten 1,2-Azaborinine **75** und **76** gebildet werden (Schema 17, *links*). Im Gegensatz dazu reagiert das sterisch weniger gehinderte Diazoalkanderivat **74** mit den Borolen **9** und **25** unter N₂-Freisetzung und formaler Insertion des *in situ* generierten Carbens zu den Boracyclohexa-3,5-dienen **77** und **78** (Schema 17, *rechts*).



Schema 17. Ringerweiterungsreaktionen der Borole **9** und **25** durch Umsetzungen mit Derivaten des Diazomethans. Bildung der *N*-Imin-substituierten Azaborinine **75** und **76** in Gegenwart eines sterisch anspruchsvolleren Diazomethans (*links*). Formale Carbeninsertion unter Bildung von Boracyclohexadienen bei der Umsetzung von **9** und **25** mit einem sterisch weniger anspruchsvollen Diazomethan (*rechts*).

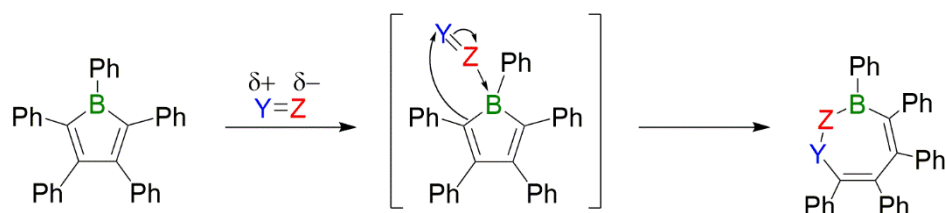
Neben den verschiedenen substituierten Aziden sowie den Diazomethanen, welche dem Propargyl-Typ von 1,3-dipolaren Reagenzien zuzuordnen sind,^[90] wurde die Reaktivität von Borolen auch gegenüber der Verbindungsklasse der Nitronen (Allyl-Typ der 1,3-dipolaren Verbindungen) untersucht.^[91] Auch diese Substrate reagieren mit den Borolen **9** und **25** in Ringerweiterungsreaktionen, jedoch unter vollständiger Insertion des dipolaren Fragments, wobei achtgliedrige BNOC₅-Heterocyclen gebildet werden, die als Oxazaborocine bezeichnet werden (Schema 18).



Schema 18. Umsetzung der Borole **9** und **25** mit Nitronen unter Bildung der Oxazaborocine **79-82** (*oben*). Postulierter mechanistischer Ablauf dieser Insertionsreaktionen (*unten*).

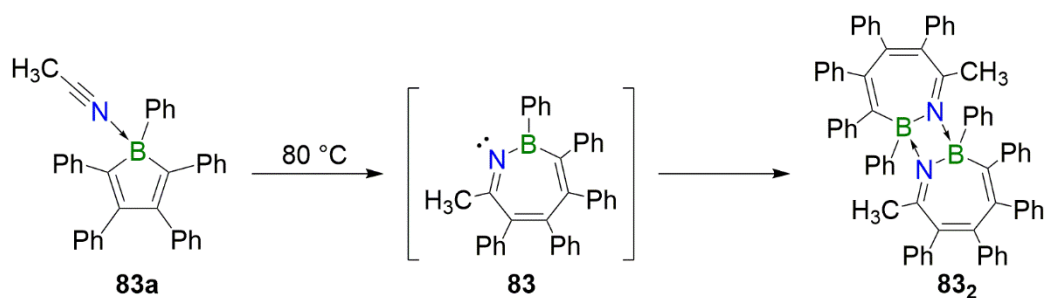
Die Dokumentationen zu der Bildung der Oxazaborocine **79-82** beschreiben ein ähnliches Bild, wie das zur Entstehung der 1,2-Azaborinine aus Schema 15, weshalb davon auszugehen ist, dass eine Analogie zu dem Mechanismus der 1,2-Azaborininsynthese vorliegt (Schema 18, *unten*). Der Initialschritt stellt auch hier eine Adduktbildung (**79a**) dar, wiederum folgt ein elektrophiler Angriff des BC₄-Systems auf das vorkoordinierte Substrat, wobei ein zu **59b** analoger Bicyclus **79b** gebildet wird. Da das Nitron nicht über eine vergleichbare Abgangsgruppe, wie das Azid mit molekularem Stickstoff verfügt, findet im finalen Schritt die Ringöffnung von **79b** zum Oxazaborocin statt. Dieser Schritt ist dem Gleichgewicht von **59b** und **59c** entsprechend, an dieser Stelle jedoch irreversibel.

Die Umsetzungen der Borole mit 1,3-dipolaren Substraten zeigen allesamt Insertionsreaktionen, wobei die Ringgröße in Abhängigkeit des gewählten Reaktionspartners um ein Atom (Azide, Diazomethane) bzw. um drei Atome (Nitrone) erweitert wird. Darüber hinaus sind ebenso Ringerweiterungsreaktionen bekannt, die das fünfgliedrige BC₄-System um zwei Atome zu vergrößern vermögen (Schema 19). Studien von MARTIN beschreiben die Reaktionen des Pentaphenylborols **9** unter Insertion einer 1,2-dipolaren Einheit. Diese Umsetzungen können wiederum als Zweistufenprozess verstanden werden, indem zunächst zwischen Borol und Substrat, gemäß der Bindungspolaritäten, ein Lewis-Paar gebildet wird und nach erfolgter Vorkoordination die Ringerweiterung stattfindet.^[65, 92]



Schema 19. Systematische Reaktionssequenz des Pentaphenylborols **9** mit einem 1,2-dipolaren Reagenz unter Ringerweiterung (Y sei positiv, Z sei negativ polarisiert).

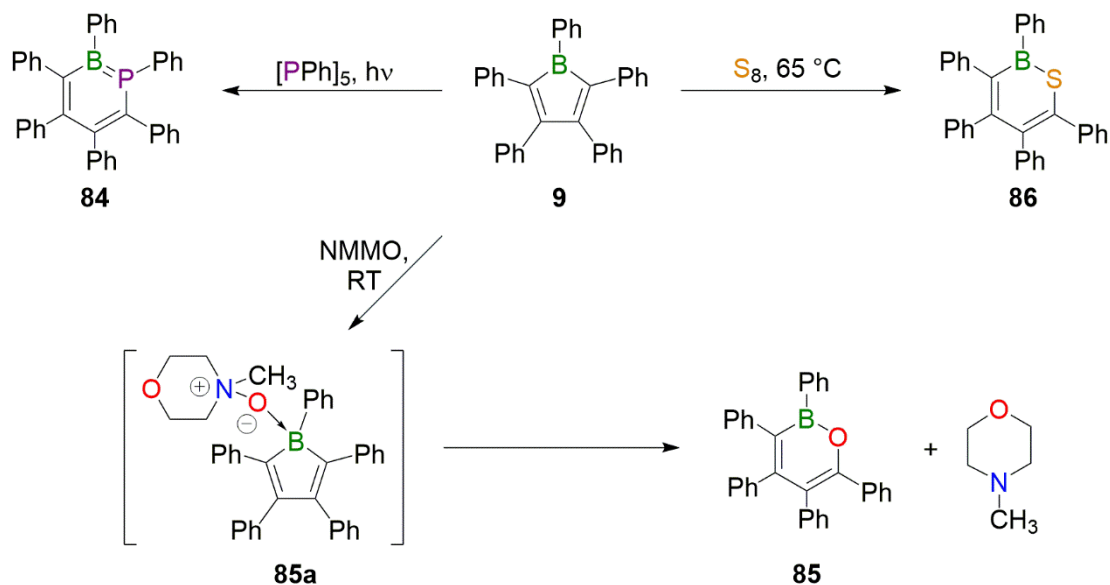
Während ausgewählte Imine, Aldehyde und Ketone bereits bei Raumtemperatur gemäß Schema 19 zu siebengliedrigen BNC₅- bzw. BOC₅-Heterocyclen reagieren, so kann in der Reaktion mit Acetonitril das Lewis-Paar **83a** isoliert werden (Schema 20). Die gefolgte Insertionsreaktion erfordert in diesem Fall eine thermische Aktivierung und findet erst bei einer Temperatur von 80 °C statt. Der im Zuge dieser Ringerweiterungsreaktion gebildete Heterocyclen **83** dimerisiert anschließend unter Ausbildung von **83₂**.^[93]



Schema 20. Ringerweiterungsreaktion von isolierbarem Lewis-Paar **83a** unter thermischen Bedingungen und anschließender Dimerisierung zu **83₂**.

Bei den bisher vorgestellten Ringerweiterungsreaktionen sind lediglich die unterschiedlich substituierten 1,2-Azaborinine **60-70**, sowie **75** und **76** als aromatische Systeme nach HÜCKEL zu kategorisieren. Neben der schematischen Nitreninsertion konnte das antiaromatische Borol **9** in jüngerer Vergangenheit ebenfalls unter formaler Phosphiniden- bzw. Sauerstoff- und

Schwefelinsertion in planare, cyclisch konjugierte $[4n + 2]$ - π -aromatische Systeme für $n = 1$ überführt werden (Schema 21).^[94-96]

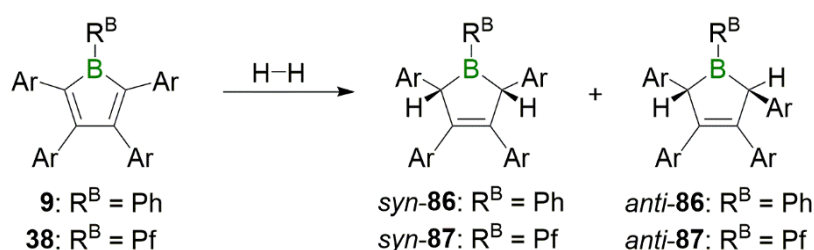


Schema 21. Ringerweiterungsreaktion von Pentaphenylborol **9** unter Ausbildung weiterer nach HÜCKEL aromatischer Verbindungen **84-86**.

Die Synthese des Phosphaborinins **84** gelingt durch Umsetzung von Borol **9** mit 1,2,3,4,5-Pentaphenylpentaphosphan unter photochemischen Bedingungen bei Raumtemperatur. Dabei entsteht *in situ* das Phenyl-substituierte Phosphiniden, welches unter Ringerweiterung mit einer B–C-Bindung des Borols reagiert. Das auf diese Weise generierte Phosphaborinin **84** stellt die erste PB-analoge Verbindung des Benzols dar und geht isovalenzelektronisch aus dem 1,2-Azaborinin **62** hervor.^[94] Im Gegensatz dazu erfolgen die Insertionsreaktionen mit entsprechenden atomaren Sauerstoff- bzw. Schwefelquellen unter thermischen Bedingungen. Zur Synthese des Oxaborinins **85** erwies sich das *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid (NMMO) im Vergleich zu elementarem, gasförmigen Sauerstoff als das Substrat der Wahl und reagiert bereits bei Raumtemperatur zur Zielverbindung (Schema 21, unten). NMR-spektroskopisch konnte belegt werden, dass auch dieser Prozess zweistufig über eine Vierfachkoordination des Borols, erneut unter Ausbildung eines Adduktes (**85a**) und anschließender Insertion verläuft.^[95] Die Ringerweiterungsreaktion von Pentaphenylborol **9** mit Schwefel, welcher als kommerziell erhältliches S_8 eingesetzt wurde, bedarf dagegen eine erhöhte Temperatur von $65\text{ }^\circ\text{C}$, um das Thiaborinin **86** zu generieren. Verbindung **86** ist erst das zweite Beispiel eines 1,2-Thiaborinins in freier, monocyclischer Form und zeigt durch bestimmbare Parameter im Festkörper, sowie durch quantenchemische Berechnungen einen hohen aromatischen Charakter auf.^[96]

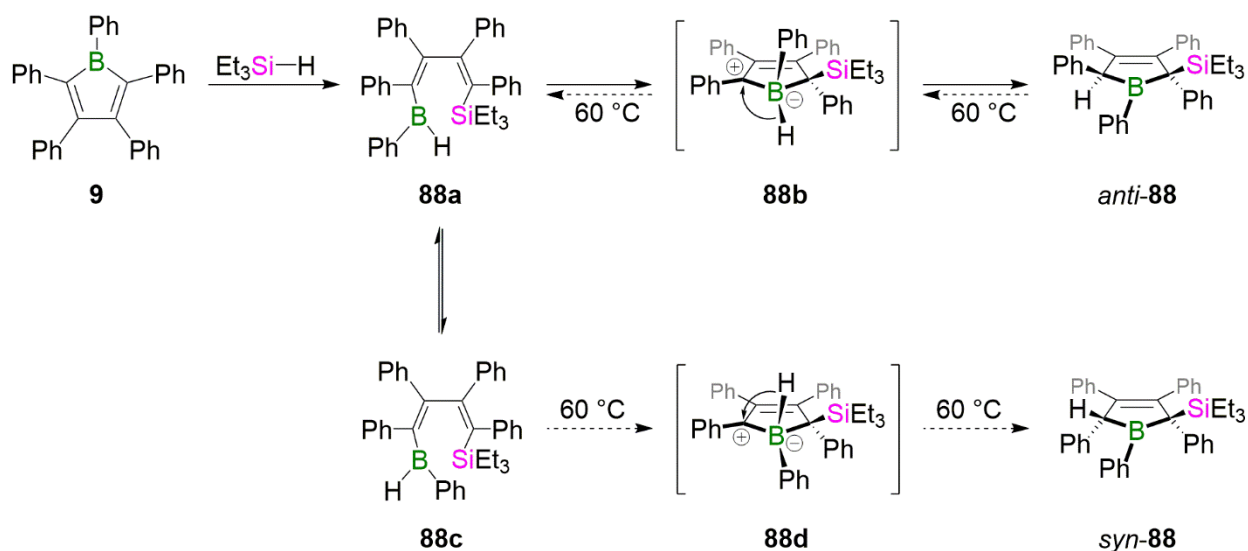
Borole in Bindungsaktivierungsreaktionen gegenüber kleiner Moleküle

Element-Element-Bindungsaktivierungen waren lange Zeit der Chemie der Übergangsmetalle vorbehalten und sind heute aus der modernen synthetischen Chemie in stöchiometrischen und katalytischen Prozessen nicht mehr wegzudenken.^[97-101] In jüngerer Vergangenheit konnten auch metallfreie Systeme entwickelt werden, welche Bindungsaktivierungsreaktionen kleiner Moleküle, wie beispielsweise Diwasserstoff oder Ammoniak, realisieren können.^[102-105] In diesem Feld konnte sich das Pentaphenylborol **9** und sein perfluoriertes Pendant **38** ebenso beweisen, indem formal die Addition von Diwasserstoff über das Borzentrum an die 2- und 5-Position des BC₄-Ringsystems festgestellt werden konnte (Schema 22).^[106]



Schema 22. Aktivierung von molekularem Wasserstoff der Pentaarylborole **9** und **38**.

Die Umsetzungen ergeben stets ein Gemisch aus Reaktionsprodukten, welche als *syn*- und *anti*-Additionsprodukte von **86** und **87** identifiziert wurden. Da in beiden Fällen das *anti*-Additionsprodukt in höherem Maße anfällt, ist von einem komplexeren Additionsmechanismus auszugehen, als die einfache Bindungsaktivierung über das Borzentrum. Um nähere Einsichten in den Verlauf dieser Umsetzungen zu erlangen, wurden quantenchemische Berechnungen hinzugezogen, welche einen mehrstufigen Prozess plausibel erläutern.^[107-108] Diese Befunde konnten nasschemisch von BRAUNSCHWEIG in der Modellreaktion von Pentaphenylborol **9** mit Triethylsilan bestätigt werden. Entsprechende systemspezifische theoretische Studien vervollständigen das gezeichnete Gesamtbild und stellen den Zusammenhang zwischen dem kinetisch gebildeten *anti*- und dem thermodynamisch stabileren *syn*-Additionsprodukt her (Schema 23).^[109] Die Reaktion von Pentaphenylborol **9** mit Et₃SiH zeigt bei Raumtemperatur eine selektive Umsetzung, wobei ausschließlich *anti*-**88** als Reaktionsprodukt anfällt. Unter thermischer Aktivierung kann dieses bei einer Temperatur von 60 °C quantitativ in die thermodynamisch begünstigte Verbindung *syn*-**88** transformiert werden. Auf Grundlage der mechanistischen Betrachtung der H₂-Aktivierung, sowie der Isolierbarkeit von *anti*-**88**, kann auf einen dieser Reaktionen zu Grunde liegenden Prozess geschlossen werden, welcher anhand der Reaktionssequenz aus Schema 23 beispielhaft abgehandelt wird.



Schema 23. Borol-vermittelte Bindungsaktivierung von Triethylsilan. Generierung des kinetisch bevorzugten *anti*-Additionsproduktes (*oben*), welches unter thermischen Bedingungen quantitativ in das thermodynamisch stabilere *syn*-Additionsprodukt *syn*-**88** überführt werden kann.

Als Initialschritt wird eine Vorkoordination der Si–H- σ -Bindung an das Lewis-acide Borzentrum angenommen, wobei anschließend eine σ -Bindungsmetathese unter Ausbildung von **88a** stattfindet. Dieses offenkettige, vorkoordinierte System reagiert gemäß den WOODWARD-HOFFMANN-Auswahlregeln unter konrotatorischem Ringschluss zum zwitterionischen Intermediat **88b**. An dieser Stelle findet abschließend eine [1,2]-Hydridwanderung zum kinetisch bevorzugten Reaktionsprodukt *anti*-**88** statt (Schema 23, *oben*). Die Umwandlung in Isomer *syn*-**88** kann durch Energiezufuhr bewerkstelligt werden, indem bei erhöhter Reaktionstemperatur eine Rückreaktion von *anti*-**88** zu **88a** einsetzt und im Zuge einer B–C-Bindungsrotation das Rotamer **88c** gebildet wird. Dieses reagiert in analoger Weise durch konrotatorischen Ringschluss und Hydridwanderung zu Isomer *syn*-**88**, welches das thermodynamisch stabilere ist. Auf diese Weise wird dem chemischen Gleichgewicht zwischen **88a** und **88c** kontinuierlich das Rotamer **88c** entzogen, sodass eine vollständige Überführung von *anti*-**88** in *syn*-**88** stattfindet. Die energetische Barriere zwischen den Rotameren **88a** und **88c** kann als entscheidend angesehen werden, sodass unter milderen Reaktionsbedingungen ausschließlich das kinetische Produkt gebildet wird. Übertragen auf den Verlauf der Aktivierung von Diwasserstoff sollte diese analoge Gleichgewichtsreaktion eine geringere Energiebarriere besitzen, weshalb in dieser Bindungsaktivierungsreaktion stets beide isomere *syn*- und *anti*-Additionsprodukte anfallen.

II DISKUSSION DER ERGEBNISSE

1 Das elektronisch stabilisierte Ferrocenylborol in Ringerweiterungsreaktionen

Der stark Lewis-acide Charakter antiaromatischer Borole wird mit der Ferrocenylsubstitution am Borzentrum anschaulich. Im Zuge der ersten strukturellen Aufklärung der Substanzklasse der Borole konnte u. a. das 1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol (Ferrocenylborol) **89** im Festkörper charakterisiert werden, wobei eine auffallend starke Neigung der Borolyeinheit zum Eisenzentrum des Ferrocens festgestellt wurde (Abbildung 9).^[32]

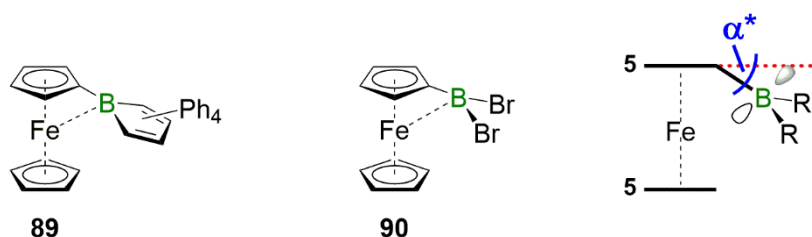


Abbildung 9. Schematische Darstellung der direkten Fe...B-Wechselwirkung in Ferrocenylborol **89** (links) bzw. Ferrocenylboran **90** (Mitte). Illustration des Kippwinkels α^* (rechts).

Eine solche Neigung von Lewis-sauren Funktionalitäten am Cyclopentadienylliganden zum Metallzentrum ist nicht außergewöhnlich,^[110-111] jedoch ist dieser Effekt in **89** besonders stark ausgeprägt. Für eine Vergleichbarkeit verschiedener Systeme wurde der Kippwinkel $\alpha^* = 180^\circ - \alpha$ etabliert, wobei α als Winkel zwischen dem Zentrum des Cyclopentadienylliganden, dem *ipso*-Kohlenstoffatom und dem direkt daran gebundenen Atom (hier das Boratom) definiert ist (Abbildung 9, rechts).^[111] Dieser Kippwinkel α^* kann als Maß einer elektronischen Wechselwirkung zwischen besetzten d-Orbitalen mit einem Elektronenmangelzentrum angesehen werden. Verbindung **89** weist mit einem Wert von $\alpha^* = 29.4^\circ$ den bisher größten in der Literatur bekannten Winkel auf (vgl. Boran **90**, Abbildung 9, Mitte: $\alpha^* = 17.7-18.9^\circ$).^[67] Auch in Lösung kann dieser elektronische Effekt detektiert werden. So zeigt das ¹¹B-NMR-Spektrum von Ferrocenylborol **89** eine chemische Verschiebung bei 46 ppm, welche verglichen zur Resonanz von Pentaphenylborol **9** (¹¹B: $\delta = 68$ ppm) signifikant hochfeldverschoben in Erscheinung tritt.

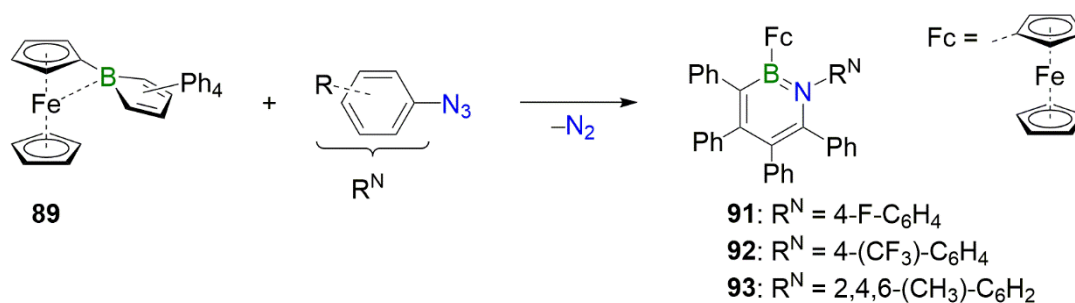
Inspiziert von diesem elektronischen Effekt wurde das Ferrocenylborol **89** in einer Reihe von Studien bereits eingehend untersucht. In diesen konnte festgestellt werden, dass zum einen gewöhnliche Lewis-Säure-Base-Reaktionen mit Pyridinderivaten eingegangen werden, und zum anderen stufenweise Reduktionen realisiert werden können. Dabei erwiesen sich

Alkalimetalle sowie Magnesiumanthracen als adäquate Reduktionsmittel für das Ferrocenylborol **89**.^[67, 112] Diese Arbeit befasst sich darauf aufbauend mit Untersuchungen, ob das Ferrocenylborol **89** trotz seiner elektronischen Stabilisierung prinzipiell zugänglich für Ringerweiterungsreaktionen ist. Dabei galt es insbesondere das Reaktionsverhalten gegenüber Arylaziden aufzuklären, welche sterische sowie elektronische Unterschiede aufweisen.

1.1 Ringerweiterungsreaktionen I: Formale Insertion von Arylnitrenen, Phenylphosphiniden, Sauerstoff und Schwefel

Synthese 2-Ferrocenyl-substituierter 1,2-Azaborinine

Vorangegangene Arbeiten von *Lisa Mailänder* lieferten erste Hinweise darauf, dass das Ferrocenylborol **89** mit Trimethylsilylazid eine erfolgreiche Ringerweiterungsreaktion zeigt. Jedoch wurde weder ein selektiver Reaktionsverlauf, noch eine vollständige Umsetzung erzielt.^[86] Auf Grundlage dieser Erfahrung wurden die reaktiveren Arylazide 1-Azido-4-fluorobenzol, 1-Azido-4-(trifluoromethyl)benzol und 1-Azido-2,4,6-trimethylbenzol gewählt, um das Ferrocenylborol **89** in 1,2-Azaborinine zu überführen.



Schema 24. Synthese der 1-Aryl-2-ferrocenyl-substituierten Azaborinine **91-93**.

Die Reaktionen aus Schema 24 wurden unter identischen Bedingungen durchgeführt, indem jeweils eine Lösung aus Ferrocenylborol **89** mit einer Lösung des entsprechenden Arylazids unter Eisbadkühlung versetzt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt wurden. In allen Fällen konnte ein für die Synthese von 1,2-Azaborininen charakteristischer Verlauf beobachtet werden. Unmittelbar nach der Zugabe des Azids verfärbt sich die braunrote Lösung des Borols weinrot und bildet über einen Zeitraum von 15 h unter deutlich erkennbarer Gasentwicklung eine klare, orange gefärbte Lösung. NMR-spektroskopisch werden für alle Reaktionsprodukte ¹¹B-NMR-Resonanzen bei etwa 35.0 ppm detektiert, welche in den charakteristischen Bereich für 1,2-Azaborinine einzuordnen sind.^[87] Aus den ¹H-NMR-Spektren geht für die unsubstituierten Cyclopentadienylliganden jeweils ein Singulett bei ca. 4.00 ppm in

Kombination mit zwei leicht hochfeldverschobenen Pseudotriplets für die α - und β -ständigen Protonen der C_5H_4B -Einheit bei ca. 3.90 bzw. 3.40 ppm hervor. Diese Signale integrieren im erwarteten Verhältnis von 5:2:2 und treten gegenüber denen des Ferrocenylborols **89** bei niedrigeren Frequenzen in Erscheinung.^[32] Die Reaktionszeiten konnten ohne Einbußen an Selektivität und Ausbeuten (**91**: 78%, **92**: 63%, **93**: 81%) verkürzt werden, indem jeweils das Azid bei Raumtemperatur der Borollösung zugeführt und das Reaktionsgemisch unmittelbar nach Vereinigung über einen Zeitraum von 4 h auf 60 °C erhitzt wurde. Durch Gasphasendiffusion von Pentan in eine gesättigte Benzollösung von **91** bzw. **92** sowie durch Lagern einer gesättigten Hexanlösung von **93** konnten geeignete Einkristalle zur Durchführung von Röntgenstrukturanalysen erhalten werden (Abbildung 10). Die Festkörperstrukturen von **91** und **92** dienen aufgrund von Fehlordnungen lediglich als Konstitutionsnachweis, jedoch lassen sich in Kombination mit den gesammelten Daten der Verbindung **93** allgemeine Erkenntnisse für all diese Derivate an Ferrocenyl-substituierten 1,2-Azaborininverbindungen erschließen. Die Heterocyclen zeigen eine Planarität des zentralen BNC_4 -Ringsystems, was auf eine cyclische Konjugation der beteiligten sechs π -Elektronen schließen lässt, sodass diese Verbindungen nach HÜCKEL als aromatisch zu kategorisieren sind. Die Qualität der erhaltenen Daten von **93** erlauben eine Analyse der Bindungslängen und -winkel und können diese Annahme bestätigen. Die Winkelsummen um das Boratom ($\sum \alpha(B1) = 359.4^\circ$) sowie um das Stickstoffatom ($\sum \alpha(N1) = 360.0^\circ$) belegen eine trigonal planare Anordnung der BN-Einheit im zentralen BNC_4 -Cyclus. Darüber hinaus repräsentieren die ermittelten Bindungsabstände (B1–N1 1.447(5) Å, B1–C1 1.537(5) Å, N1–C4 1.385(4) Å, C–C 1.369(5) bis 1.442(5) Å) ein delokalisiertes, aromatisches π -System.^[113] Dieses kompensiert den Elektronenmangel des Boratoms, sodass keine elektronischen Wechselwirkungen zwischen dem Eisenzentrum und dem Boratom auftreten. Ersichtlich wird dieser Befund in der nahezu koplanaren Anordnung der Azaborininsysteme und dem η^5 - C_5H_4 -Liganden des Ferrocens in den Festkörperstrukturen von **91** und **92**. In **93** liegt die BNC_4 -Einheit dagegen der C_5H_4 -Ebene abgewandt vor, was jedoch eher einem Packungseffekt im Festkörper, als einer elektronischen Repulsion zuzuschreiben ist.

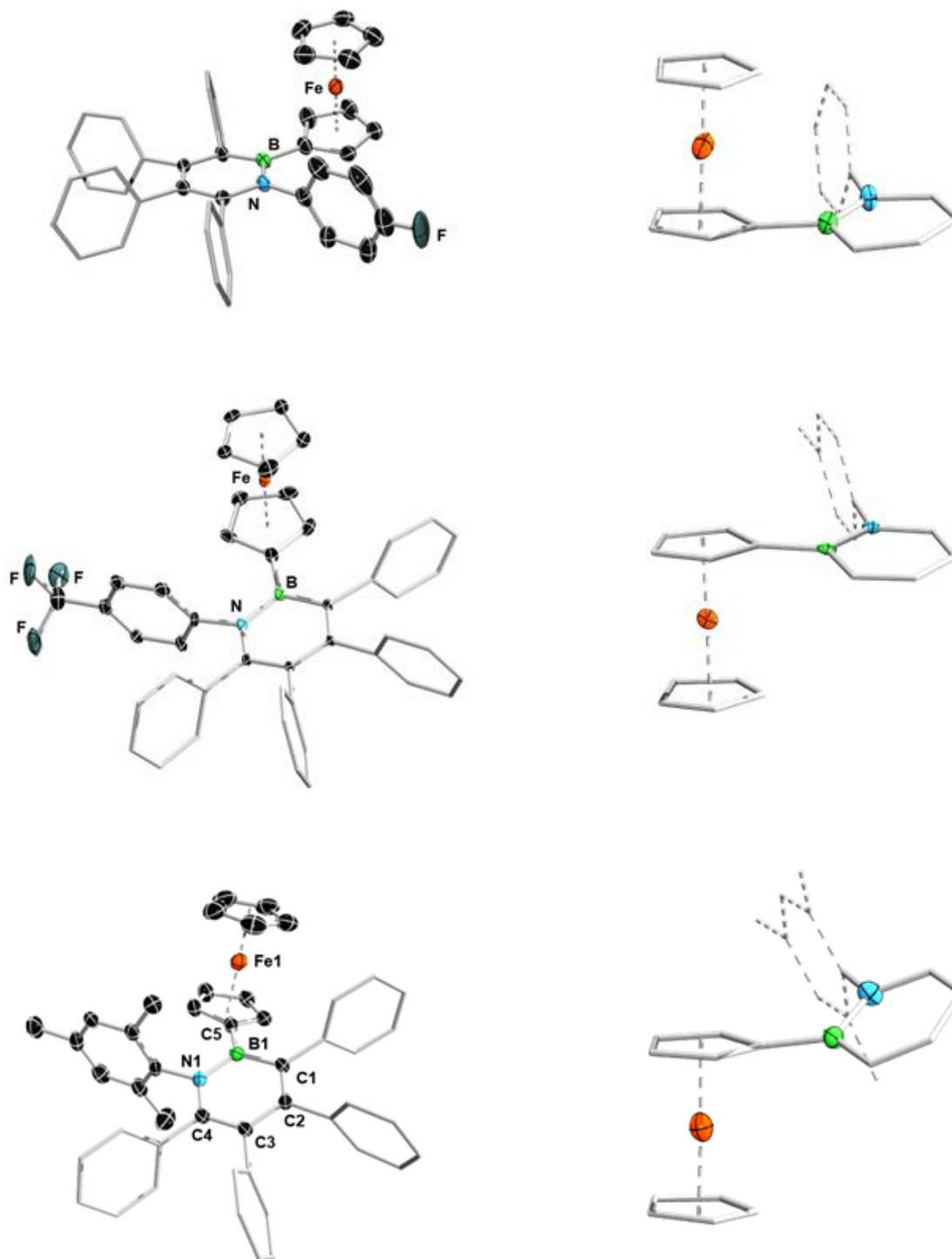


Abbildung 10. Molekülstrukturen der 1,2-Azaborinine **91** (*oben*), **92** (*Mitte*) und **93** (*unten*). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, Solvensmoleküle sowie einige Ellipsoide nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die Strukturen von **91** und **92** dienen aufgrund von Fehlordnungen als Konstitutionsnachweis. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **93**: B1–N1 1.447(5), B1–C1 1.537(5), C1–C2 1.369(5), C2–C3 1.442(5), C3–C4 1.380(5), C4–N1 1.385(4), B1–C5 1.573(5), $\sum \alpha(\text{B1})$ 359.4, $\sum \alpha(\text{N1})$ 360.0, α^* –8.4.

Die 1,2-Azaborinine **91-93** zeigen allesamt Luft- und Wasserstabilität und treten als orange gefärbte Verbindungen in Erscheinung. Repräsentativ für die drei Verbindungen wurden für **91** UV-Vis-spektroskopische und cyclovoltammetrische Messungen durchgeführt. Das Absorptionsspektrum zeigt zwei Absorptionsmaxima bei $\lambda_1 = 353$ nm und $\lambda_2 = 458$ nm, wobei λ_1 leicht bathochrom verschoben im typischen Bereich für 1,2-Azaborinine liegt (Abbildung 11, *links*).^[87] Das zweite, stark verbreiterte Absorptionsmaximum λ_2 ist auf die Ferrocenylsubstitution zurückzuführen und wird einer elektronischen Anregung der Metalloceneinheit zugeschrieben (Abbildung 11, *links*).

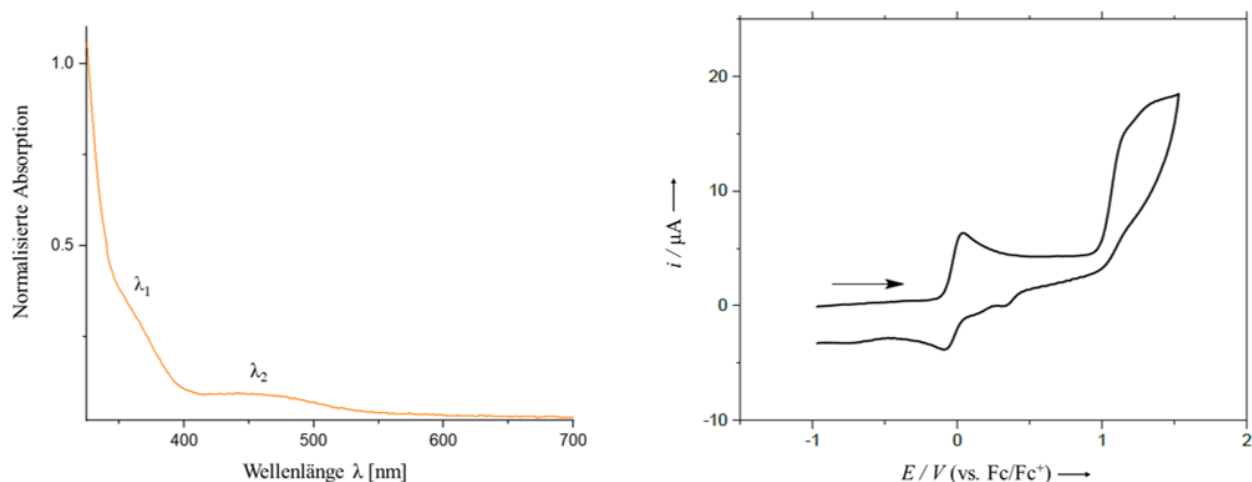


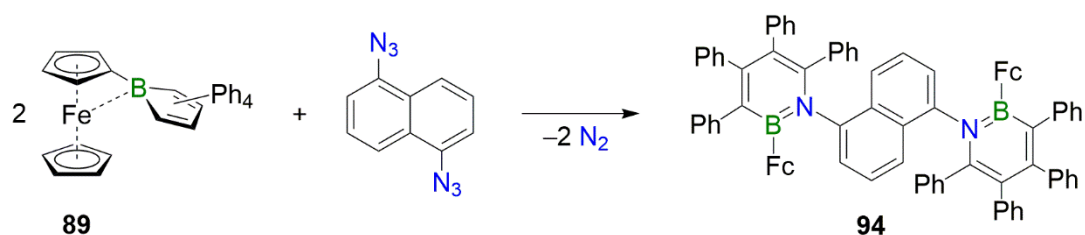
Abbildung 11. UV-Vis-Absorptionsspektrum der Verbindung **91** in Benzol (*links*). Cyclovoltammogramm von **91** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M } [n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV/s (*rechts*).

Die elektrochemischen Eigenschaften der Verbindung **91** wurden mit Hilfe der Cyclovoltammetrie in einer Dichlormethanolösung untersucht, wobei ein reversibles Redoxereignis bei $E_{1/2} = -0.03 \text{ V}$ zu detektieren ist, welches der Ferrocenyleinheit zugeordnet werden kann. Ein Vergleich des Oxidationspotentials der Ferrocenyleinheit in **91** mit unsubstituiertem Ferrocen lässt auf einen leicht elektronendonierenden Effekt des Azaborinins schließen. Darüber hinaus ist bei $E_{\text{pa}} = +1.13 \text{ V}$ ein irreversibler Oxidationsprozess zu beobachten, welche der zentralen BNC_4 -Einheit zugeschrieben werden kann und im charakteristischen Bereich für 1,2-Azaborinine liegt.^[87, 114]

Wie einleitend bereits erwähnt, ist die Synthese von Bis-1,2-azaborininen durch Ringerweiterungsreaktionen von adäquaten Borolsystemen bekannt (vgl. Abbildung 8, *Mitte, rechts*). Einerseits lassen sich solche ausgehend von Bisborolen, wie beispielsweise dem 1,3- bzw. 1,4-Bis(boroly)benzol, mit zwei Äquivalenten eines Azids darstellen, was mit einer Verknüpfung der BNC_4 -Einheiten über die Boratome einhergeht. Andererseits können unter

der Verwendung des Bisazids 1,5-Diazidonaphthalin mit Monoborolen ebenfalls *N*-verbrückte Bis-1,2-azaborinine (Verbindungen **67** und **68**) zugänglich gemacht werden werden.^[86]

Das Bisazid 1,5-Diazidonaphthalin erscheint im Kontext der Ringerweiterungsreaktionen des Ferrocenylborols **89** als interessantes Substrat, um die elektrochemische Kommunikation zweier Ferrocenyleinheiten zu untersuchen, welche über mehrere aromatische Cyclen in einem Molekül miteinander verknüpft vorliegen. Dazu wurden das Ferrocenylborol **89** und 1,5-Diazidonaphthalin im Stoffmengenverhältnis 2 : 1 vereint als Feststoffe vorgelegt, bei Raumtemperatur in einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus Toluol und Dichlormethan gelöst und etwa 3 h auf 60 °C erwärmt (Schema 25).



Schema 25. Umsetzung von 2 Äquivalenten **89** mit 1,5-Diazidonaphthalin zum *N*-verbrückten Bis-1,2-azaborinin **94**.

Analog zu den Reaktionen aus Schema 24 wird bei dieser Umsetzung die Bildung einer weinrot gefärbten, klaren Lösung beobachtet. Unter moderater Gasentwicklung fällt das Bis-1,2-Azaborinin **94** in Form eines orange gefärbten Feststoffes nahezu quantitativ aus der Reaktionslösung aus, die isolierte Ausbeute beträgt 92%. Die Verbindung **94** erwies sich in gängigen Lösungsmitteln als äußerst schwer löslich, weshalb eine NMR-spektroskopische Charakterisierung nicht zu realisieren war. Erste Anhaltspunkte für eine erfolgreiche Synthese von **94** konnten anhand einer durchgeführten Elementaranalyse gesichert werden. Durch Lagern einer hochverdünnten Lösung von **94** in Dichlormethan über mehrere Wochen bei Raumtemperatur konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden, wobei die Konstitution von **94** abschließend bestätigt werden konnte (Abbildung 12). Die Festkörperstruktur zeigt ausschließlich das Atropisomer in (*M,P*)-Konformation mit einem Inversionszentrum. Bedingt durch diese zentrosymmetrische Molekülgeometrie sind Bindungslängen und -winkel einer Molekülhälfte symmetriegenereiert errechnet. Folgerichtig sind alle Bindungsparameter für beide BNC₄-Cyclen identisch. Die Analyse der Bindungssituation ergibt, dass auch in **94** ein planares (die maximale Abweichung der Ringatome von der durchschnittlichen BNC₄-Ebene beträgt 0.029 Å), cyclisch konjugiertes und damit π -aromatisches System vorliegt, während der BN-Heterocyclen wiederum nahezu

koplanar zum Cyclopentadienylliganden der Ferrocenyleinheit angeordnet vorliegt. Die Bindungslänge zwischen dem endocyclischen Stickstoffatom und dem Kohlenstoffatom des Naphthyllinkers beträgt 1.449(4) Å und liegt damit im gewöhnlichen Bereich einer N(sp^2)-C(sp^2)-Einfachbindung.^[115] Darüber hinaus stehen die Naphthyl- und Azaborininebenen mit einem Winkel von 79.7° nahezu orthogonal zueinander, weshalb eine Konjugation zwischen Azaborinin und Linker bzw. zwischen den Azaborinineinheiten im Festkörper ausgeschlossen werden kann.

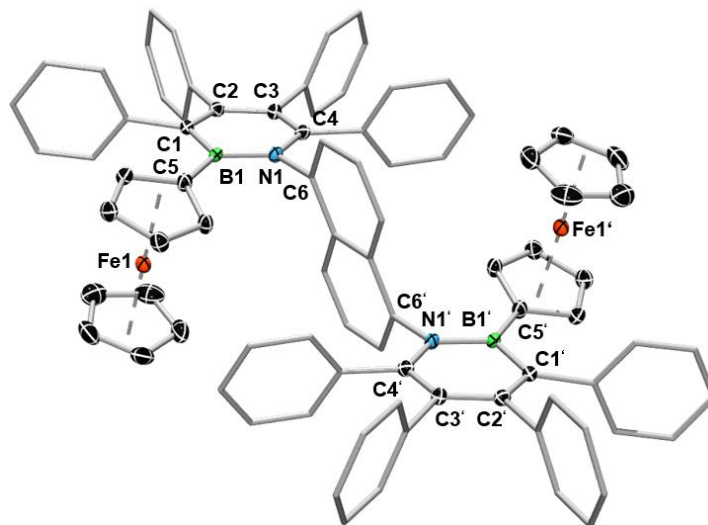


Abbildung 12. Molekülstruktur von Bis-1,2-azaborinin **94** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, Solvensmoleküle sowie einige Ellipsoide nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **94**: B1–N1 1.450(4), B1–C1 1.544(5), C1–C2 1.379(4), C2–C3 1.431(4), C3–C4 1.371(4), C4–N1 1.396(4), B1–C5 1.573(5), N1–C6 1.449(4), Fe1⋯B1 3.223(4); α^* 3.8.

Die Löslichkeitseigenschaften von **94** verwehrt zwar eine NMR-spektroskopische Charakterisierung der Bisazaborininverbindung. Jedoch waren, bedingt durch die hohen Messempfindlichkeiten UV-Vis-spektroskopische sowie elektrochemische Untersuchungen an hochverdünnten Lösungen von **94** möglich. Aus dem UV-Vis-Spektrum gehen, wie auch für **91**, zwei Absorptionsmaxima hervor (Abbildung 13, *links*). Das kurzwellige Maximum ist mit $\lambda_1 = 300$ nm gegenüber dem von **91** um etwa 50 nm hypsochrom verschoben, wobei die zweite Absorption bei $\lambda_2 = 455$ nm wiederum den Ferrocenyleinheiten zugeordnet werden kann (vgl. $\lambda_2 = 458$ nm (**91**)). Die elektrochemischen Eigenschaften des Bis-1,2-azaborinins wurden mittels Cyclo- und Square-Wave-Voltammetrie in einer Dichlormethanolösung untersucht (Abbildung 13, *rechts*). Die cyclovoltammetrischen Daten zeigen einen reversiblen Redoxprozess bei $E_{1/2} = -0.04$ V, eine für 1,2-Azaborinine typische irreversible Oxidation bei

$E_{pa} = 1.11$ V und keine Reduktionsvorgänge innerhalb des Potentialfensters von Dichlormethan (bis $E = -2.5$ V). Das Square-Wave-Voltammogramm zeigt lediglich ein Potentialmaximum bei $E = -0.04$ V (Abbildung 13, *rechts*). Damit ist die Unabhängigkeit der beiden Ferrocenyleinheiten belegt und eine elektrochemische Kommunikation der Metalloceneinheiten in **94** kann auch in Lösung ausgeschlossen werden.

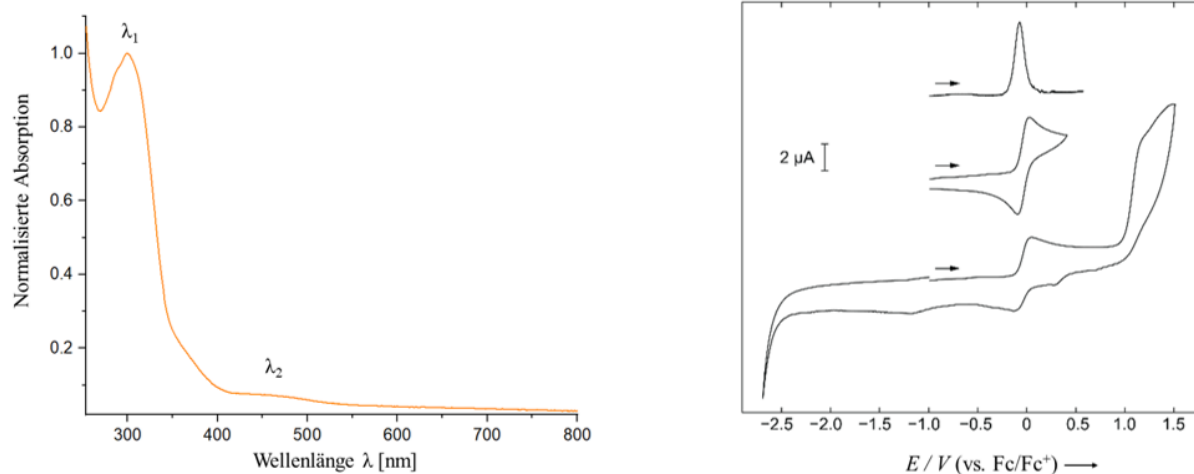
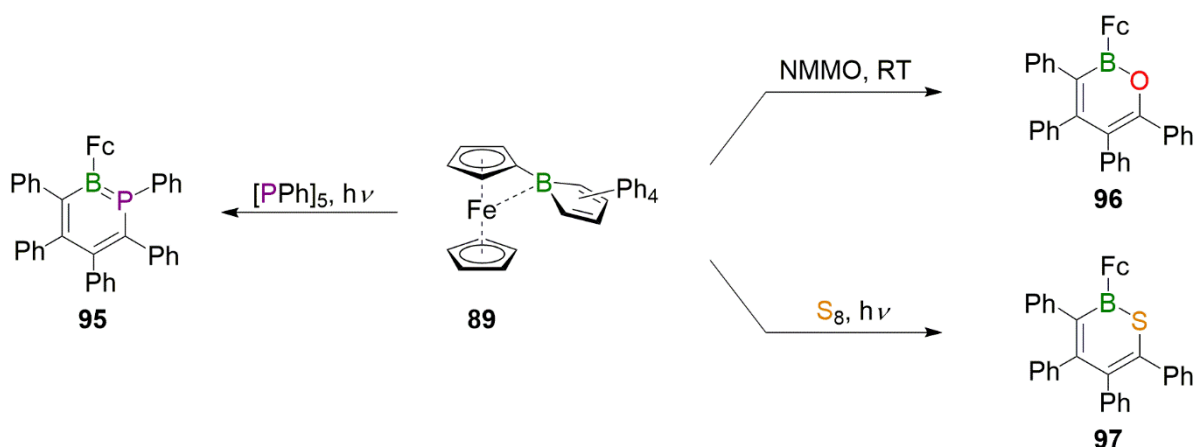


Abbildung 13 UV-Vis-Absorptionsspektrum der Verbindung **94** in CH_2Cl_2 (*links*). Kombiniertes Cyclo- sowie Square-Wave-Voltammogramm von **94** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1$ M $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV/s (*rechts*).

Synthese von 2-Ferrocenyl-substituierten Phospha-, Oxa- und Thiaborininen

Motiviert durch die erfolgreichen Ringerweiterungsreaktionen von Ferrocenylborol **89** mit Arylaziden wurden weitere Substrate ausgewählt, die bekanntermaßen mit Pentaarylborolen unter Ringerweiterung zu Bor-Element-Heterocyclen reagieren. In Anlehnung an die Insertionsreaktionen aus Schema 21 wurde das Ferrocenylborol **89** ebenfalls mit Pentaphenylpentaphospholan (*cyclo*-[PPh]₅), *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid (NMMO) sowie elementarem Schwefel (S₈) zur Reaktion gebracht, wobei alle Umsetzungen zu den gewünschten Zielverbindungen führten.



Schema 26. Ringerweiterungsreaktionen des Ferrocenylborols **89** zu Phosphaborinin **95** (*links*), Oxaborinin **96** (*oben rechts*) und Thiaborinin **97** (*unten rechts*).

Für die Synthese des Phosphaborinins **95** wird *cyclo*-[PPh]₅ in Anwesenheit des Ferrocenylborols **89** unter photochemischen Bedingungen zur Reaktion gebracht. Das Pentaphospholan setzt im Zuge der Bestrahlung *in situ* ein Phosphinidenfragment [PhP] frei, wobei das Borol als Abfangreagenz dieser hoch reaktiven Verbindung fungiert. Unter formaler Phosphinideninsertion in eine der beiden endocyclischen B–C-Bindungen wird das Phosphaborinin **95** in isolierbaren Ausbeuten von 68% gebildet. Die Zielverbindung tritt als rot gefärbter Feststoff in Erscheinung und zeigt eine charakteristische ¹¹B-NMR-Resonanz bei 43.8 ppm, sowie ein ³¹P-NMR-Signal bei 60.9 ppm. Verglichen mit dem bereits bekannten Hexaphenyl-1,2-phosphaborinin **84** ist, bedingt durch die Ferrocenylsubstitution in **95**, das langwellige Absorptionsmaximum ($\lambda_5 = 495$ nm) um ca. 130 nm rotverschoben. Die Heterokern-NMR-Resonanzen zeigen dagegen vergleichbare Werte (vgl. Verbindung **84**: ¹¹B: $\delta = 38.4$ ppm, ³¹P: $\delta = 77.6$ ppm).^[94] Eine Elementaranalyse konnte darüber hinaus die Reinheit der isolierten Verbindung **95** bestätigen.

Die Umsetzung von Ferrocenylborol **89** mit NMMO zum Oxaborinin **96** erfolgt, ebenfalls in Anlehnung an das von MARTIN ausgearbeitete Syntheseprotokoll,^[95] indem beide Substrate im äquimolaren Verhältnis in einer Dichlormethanolösung bei Raumtemperatur versetzt wurden. Eine erfolgreiche Umsetzung kann ¹¹B-NMR-spektroskopisch festgestellt werden, sobald die charakteristische Resonanz des Ferrocenylborols (¹¹B: $\delta = 68.0$ ppm) vollständig in die der Zielverbindung **96** bei 39.7 ppm übergegangen ist. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Selektivität der Reaktion von der Wahl des Lösungsmittels abhängt. Wird die Reaktion unter analogen Bedingungen in Benzol durchgeführt, so findet eine Nebenreaktion statt. Neben dem Oxaborinin **96** wird hierbei eine weitere unbekannte Verbindung generiert (¹¹B: $\delta = 30.0$ ppm, einhergehend mit einem zweiten Signalsatz für Ferrocenylresonanzen im ¹H-NMR-Spektrum), welche nicht abgetrennt werden kann. In Dichlormethanolösung wird diese Nebenreaktion unterdrückt, wobei das Oxaborinin **96** nach wiederholter Pentanwäsche als analysenreiner Feststoff in 74% Ausbeute isoliert werden konnte. Das Reaktionsprodukt tritt als orange gefärbter Feststoff in Erscheinung und zeigt, wie das Oxaborinin **85**,^[95] zwei kurzweilige Absorptionsmaxima bei $\lambda_1 = 282$ nm und $\lambda_2 = 320$ nm.

Während das Pentaphenylborol **9** in Gegenwart von kommerziell erhältlichem S₈ unter thermischen Bedingungen (T = 65 °C, 16 h) in moderaten Ausbeuten (44%) die Ringerweiterungsreaktion zum Thiaborinin **86** eingeht,^[96] wird auch bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur und -dauer keine Reaktion von Ferrocenylborol **89** mit S₈ beobachtet. Wird jedoch eine Benzollösung aus **89** mit einem großzügigen Überschuss an Schwefel über einen Zeitraum von 4 d bei Raumtemperatur bestrahlt, lässt sich NMR-spektroskopisch die selektive Bildung des Thiaborinins **97** detektieren. Das ¹¹B-NMR-Spektrum von **97** zeigt eine charakteristische Resonanz bei 50.2 ppm, welche in Einklang mit der von **86** (¹¹B: $\delta = 50.8$ ppm) steht. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum treten neben den Arylresonanzen charakteristische Signalsätze für die Ferrocenyleinheit auf, wobei ein Singulett bei 4.07 ppm und zwei Pseudotriplets bei 4.33 ppm bzw. 3.79 ppm aufzufinden sind. Überschüssiger Schwefel kann leicht durch Zugabe von Kupferspänen als Cu(II)-Sulfid ausgefällt und mittels Filtration abgetrennt werden, wobei das Thiaborinin **97** nach wiederholter Pentanwäsche in 83% Ausbeute analysenrein in Form eines orange gefärbten Feststoffes anfällt. Wie auch die Oxaborinine **85** und **96** zeigt das Thiaborinin **97** zwei kurzweilige Absorptionsmaxima bei $\lambda_1 = 286$ nm und $\lambda_2 = 334$ nm. Diese stimmen mit dem literaturbekannten Thiaborinin **86** überein und sind ferner für derartige BSC₄-Heterocyclen als charakteristisch zu betrachten. Durch Gasphasendiffusion von Hexan in eine bei Raumtemperatur gesättigte Benzollösung

von **97** konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden (Abbildung 14). Die vier Phenylsubstituenten sind erwartungsgemäß propellerartig um das zentrale Ringsystem angeordnet. Alle endocyclischen Bindungslängen, wie auch der spitze B1–S1–C4-Bindungswinkel von $105.6(2)^\circ$ finden mit den literaturbekannten Daten für 1,2-Thiaborinine gute Übereinstimmung und repräsentieren aufgrund dieser Bindungsparameter auch in **97** eine ausgeprägte π -Aromatizität.^[96] Die Ferrocenyleinheit zeigt jedoch mit einem Kippwinkel von $\alpha^* = 9.5^\circ$ eine eindeutige Neigung zum Boratom bzw. in Richtung des BSC₄-Systems und manifestiert mit einem Fe \cdots B-Abstand von $3.080(3) \text{ \AA}$ eine elektronische Wechselwirkung zwischen dem Eisen- und Boratom im Festkörper, welche im Bereich zwischen den Borylferrocenen **98** und **99** einzuordnen ist (vgl. Abbildung 14, *rechts*).^[110] Das Auffinden dieser Wechselwirkung deutet auf einen leichten Elektronenmangel am Borzentrum hin. Dieser kann trotz des B1–S1-Doppelbindungscharakters auf die signifikant verschiedenen Orbitalgrößen und dem damit eingeschränkten Überlapp des freien Elektronenpaares am Schwefelatom mit dem p-Orbital des Boratoms Begründung finden.^[116-118]

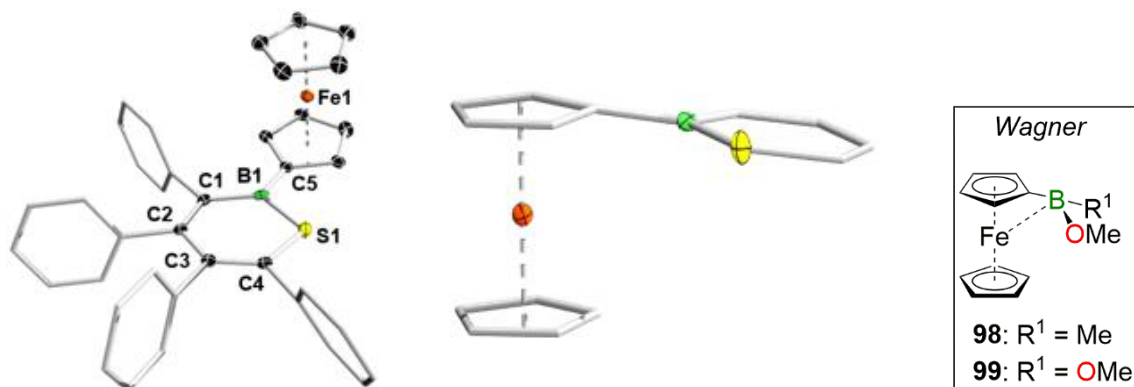


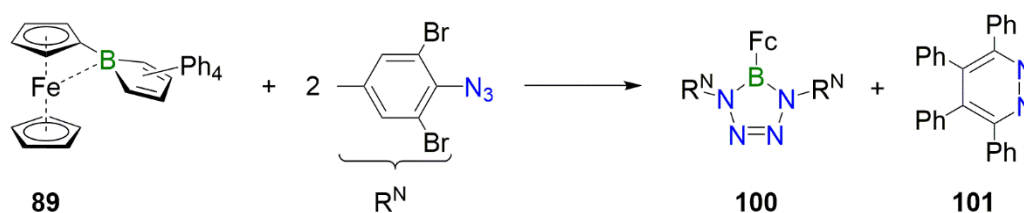
Abbildung 14. Molekülstruktur des Thiaborinins **97** im Festkörper (*links*). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, Solvensmoleküle sowie einige Ellipsoide nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **97**: B1–S1 1.814(4), B1–C1 1.533(5), C1–C2 1.378(6), C2–C3 1.459(5), C3–C4 1.365(4), C4–S1 1.741(4), B1–C5 1.551(6), Fe1 \cdots B1 3.080(4); B1–S1–C4 $105.6(2)$, $\alpha^* 9.5$. Vergrößerte Seitenansicht auf das zentrale Strukturmotiv mit der relativen Anordnung vom substituierten η^5 -C₅H₄-Ligand der Ferrocenyleinheit und BSC₄-Heterocyclus (*Mitte*). Lewis-Formel der Vergleichsverbindungen **98** und **99** (*rechts*). Charakteristische Parameter von **98** bzw. **99** im Festkörper: **98**: Fe \cdots B 3.056(3); $\alpha^* 10.8$. **99**: Fe \cdots B 3.179(3); $\alpha^* 6.6$.

1.2 Ringerweiterungsreaktionen II: Reaktivität gegenüber elektronenreichen Arylaziden

Vorangegangene Arbeiten, vor allem von *Lisa Mailänder*, konnten bereits zeigen, dass Borole eine starke Substratabhängigkeit aufweisen. Unter Verwendung verwandter, nur marginal verschieden substituierter Arylazide bzw. sehr ähnlicher Substrate im Allgemeinen werden gänzlich verschiedene Reaktionsprodukte erhalten.^[86-88, 119-120] Die Umsetzungen aus Schema 24 zeigen, dass das Ferrocenylborol **89** gegenüber elektronenarmen Arylaziden (1-Azido-4-fluoro- und 1-azido-4-(trifluoromethyl)benzol), sowie dem sterisch anspruchsvollen 1-Azido-2,4,6-trimethylbenzol die entsprechenden 1,2-Azaborinine bildet. Auf dieser Grundlage wurde daher das Reaktionsverhalten von **89** gegenüber elektronenreichen Arylaziden untersucht. Die Wahl fiel dabei auf das 1-Azido-2,6-dibrom-4-methylbenzol und das 4-Azido-*N,N*-dimethylanilin. In beiden Fällen konnte festgestellt werden, dass die 1,2-Azaborininbildung unterdrückt wird. Einerseits kam es zur Bildung eines Boratetrazols, und andererseits zu einem BN-isosteren Azofarbstoff. Letzterer zeigte außerdem einen bisher unbekanntem Zerfallsprozess, wobei selektiv ein 1,2,3-Diazaborinin erhalten wurde.

1.2.1 Reaktion von Ferrocenylborol **89** gegenüber 1-Azido-2,6-dibrom-4-methylbenzol

Um eine Vergleichbarkeit mit den Reaktionen aus Schema 24 zu gewährleisten, wurde das Ferrocenylborol **89** bei Raumtemperatur im äquimolaren Verhältnis mit 1-Azido-2,6-dibrom-4-methylbenzol versetzt und ebenfalls eine Reaktionsdauer von 15 h gewährt (Schema 27).



Schema 27. Bruttoreaktion von Ferrocenylborol **89** mit zwei Äquivalenten 1-Azido-2,6-dibrom-4-methylbenzol unter der Bildung von Boratetrazol **100** und Diazin **101**.

Im Gegensatz zu den Reaktionen aus Schema 24 wurde keine Gasentwicklung beobachtet und die Bildung einer klaren Lösung blieb ebenfalls aus. ¹¹B- und ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen des Reaktionsgemisches belegen, dass das Ferrocenylborol **89** unter vollständigem Verbrauch des Azides nur einen halben Reaktionsumsatz zeigt. Ferner konnte sowohl die selektive Bildung einer neuen Verbindung festgestellt werden, weshalb diesem

Reaktionsgemisch ein zweites Äquivalent an Azid zugeführt wurde. Nach weiteren 15 h Reaktionszeit war die Bildung eines farblosen Feststoffes sowie einer orange gefärbten Reaktionslösung zu beobachten. Als Produkt dieser Umsetzung konnte das in Schema 27 gezeigte Boratetrazol **100** identifiziert werden, wodurch der Bedarf des zweiten Äquivalents an Azid in dieser Reaktion aufgeklärt werden konnte. Die Verbindung **100** tritt als orange gefärbter Feststoff in Erscheinung und erzeugt eine für Boratetrazole charakteristische ^{11}B -NMR-Resonanz bei 26.8 ppm.^[121] Aus dem ^1H -NMR-Spektrum der in Lösung C_{2v} -symmetrischen Verbindung geht neben einem Signalsatz im aromatischen ebenfalls einer im aliphatischen Bereich hervor. Diese Resonanzen stehen im erwarteten Integrationsverhältnis von 4:6. Außerdem ist diesem Spektrum ein Singulett für die Protonen des unsubstituierten η^5 - C_5H_5 -Liganden der Ferrocenyleinheit bei 4.14 ppm neben zwei Pseudotriplets für die Protonen des η^5 - C_5H_4 -Fragments bei 4.04 ppm und 3.92 ppm zu entnehmen. Auch diese integrieren im korrekten Verhältnis von 5:2:2. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Lagern einer gesättigten Benzollösung von Boratetrazol **100** gewonnen werden. Die Molekülstruktur im Festkörper bestätigt die angenommene Konstitution und zeigt einen fünfgliedrigen BN_4 -Heterocyclus im entsprechenden Substitutionsmuster (Abbildung 15).

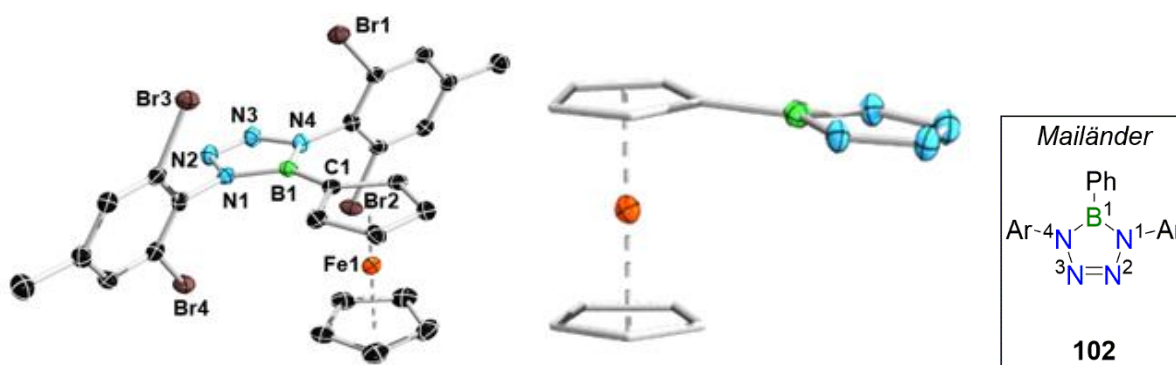
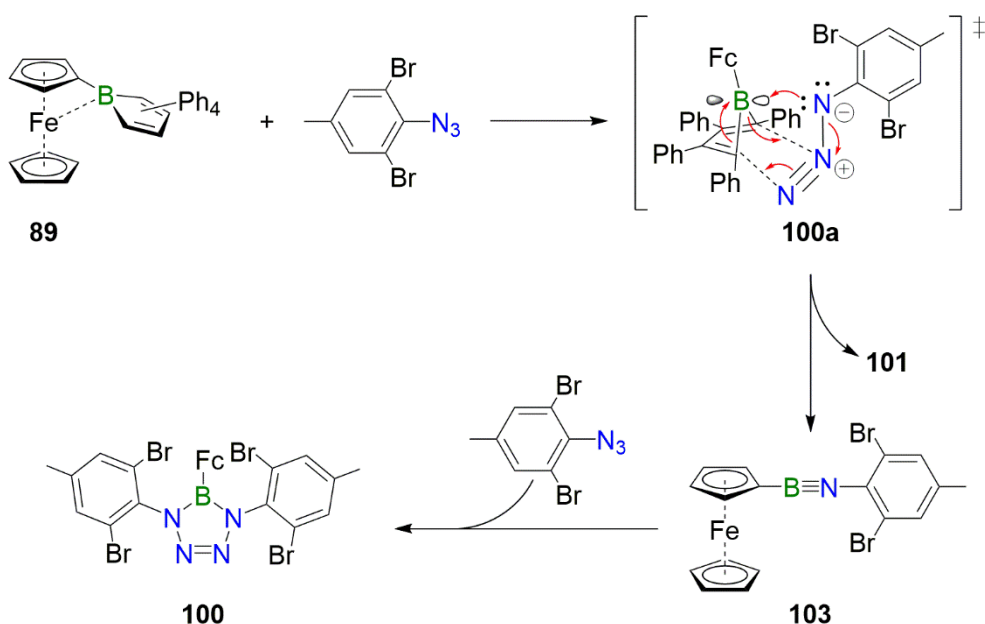


Abbildung 15. Molekülstruktur von Boratetrazol **100** im Festkörper (*links*). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und Solvensmoleküle nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **100**: B1–N1 1.425(4), B1–N4 1.424(4), N1–N2 1.385(3), N2–N3 1.271(4), N3–N4 1.394(3), B1–C1 1.530(4); Fe1...B1 3.126(3); α^* 5.3. Vergrößerte Seitenansicht auf das zentrale Strukturmotiv mit der relativen Anordnung vom substituierten C_5H_4 -Ligand der Ferrocenyleinheit und BN_4 -Heterocyclus (*Mitte*). Lewis-Formel der Vergleichsverbindung **102** (*rechts*, Ar = 2,6-Dibrom-4-(isopropyl)phenyl). Charakteristische Parameter von **102** im Festkörper: B1–N1 1.424(3), B1–N4 1.427(3), N1–N2 1.387(3), N2–N3 1.270(3), N3–N4 1.391(3).

Obwohl eine Vielzahl an Derivaten von Boratetrazolen in der Vergangenheit bereits synthetisiert und umfangreich charakterisiert werden konnten,^[121-123] war die Festkörperstruktur von **102** (Abbildung 15, *rechts*) eine der bis *dato* drei bekannten dieser

Verbindungsklasse. Aufgrund des ähnlichen Substitutionsmusters des *N*-ständigen Arylsubstituenten wird diese Verbindung als Vergleich zur Bindungsanalyse von **100** herangezogen.^[86, 124-125] Der BN₄-Heterocyclus in **100** weist mit einer maximalen Abweichung von 0.004 Å der Ringatome zur gemittelten Bindungsebene eine beispielhafte Planarität auf. Die gefundenen B–N-Bindungslängen von 1.425(4) Å bzw. 1.424(4) Å sind als Doppelbindungen zu kategorisieren und belegen zusammen mit den N–N-Abständen zwischen 1.394(3) Å und 1.271(4) Å eine cyclische Konjugation der π -Elektronen in diesem System. Ein Vergleich dieser Parameter mit **102** zeigt, dass eine nahezu identische Bindungssituation in diesen beiden Festkörperstrukturen vorliegt. Die geringfügige Neigung des BN₄-Fragments ($\alpha^* = 5.3^\circ$) zu der Ferrocenyleinheit in **100** mit einem Fe–B-Abstand von 3.126(3) Å könnte auf einen Packungseffekt im Festkörper zurückzuführen sein. Durch das ausgebildete aromatische System sowie die zwei Stickstoffatome in unmittelbarer Nachbarschaft kann der Elektronenmangel des Boratoms als ausgeglichen angesehen werden. Die ¹H-NMR-spektroskopische Analyse des angefallenen farblosen Feststoffes lässt als Nebenprodukt dieser Reaktion auf die Bildung einer symmetrischen Verbindung, dem cyclischen Diazin **101**, schließen.

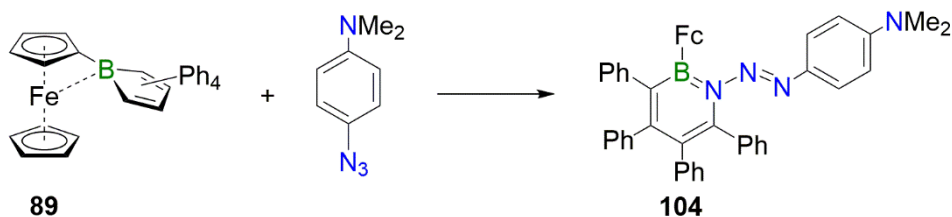
Da Boratetrazole gewöhnlich gezielt durch eine [3 + 2]-Cycloaddition eines Iminoborans mit einem Azid synthetisiert werden,^[121-123, 126-127] kann für die Bildung von **100** ein zweistufiger Prozess gemäß Schema 28 angenommen werden. Bedingt durch die Kombination des elektronenreichen Ferrocenylborols **89** mit dem elektronenreichen Arylazid, wird in dieser Reaktion möglicherweise anstelle einer gewöhnlichen Lewis-Paar-Bildung zwischen Borol und Azid, eine [4 + 2]-Cycloadditions-ähnliche Annäherung bevorzugt (Schema 28). Diese könnte als Übergangszustand **100a** formuliert werden. Anstelle der Bildung eines Heteronorbordiens cyclisiert das distale N₂-Fragment des Azids mit dem Butadienrückgrat unter Ausbildung des Diazins **101**. Zeitgleich findet die formale Kombination des Borylen- und des Nitrenfragments statt, wobei das Iminoboran **103** freigesetzt wird. Dieses reagiert anschließend mit einem weiteren Äquivalent Azid in einer [3 + 2]-Cycloaddition zum Boratetrazol **100**. Da äquimolare Mischungen von **89** und 1-Azido-2,6-dibrom-4-methylbenzol bei 50% Umsatz von **89** ausschließlich **100** generieren und Cycloadditionen in der Regel schnell ablaufen, kann die initiale Annäherung als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktion angesehen werden.



Schema 28. Vorgeschlagener mechanistischer Ablauf der Reaktion von Ferrocenylborol **89** mit 1-Azido-2,6-dibrom-4-methylbenzol im Stoffmengenverhältnis 1:2 unter Bildung des Boratetrazols **100** und des cyclischen Diazins **101**.

1.2.2 Reaktion von Ferrocenylborol **89** gegenüber 4-Azido-*N,N*-dimethylanilin

Die äquimolare Umsetzung von **89** mit 4-Azido-*N,N*-dimethylanilin zeigte bei einer Temperatur von $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ augenscheinlich keine Farbänderung der intensiv rot gefärbten Borollösung, jedoch kann ^{11}B - und ^1H -NMR-spektroskopisch ein vollständiger Umsatz des Borols beobachtet werden. Das entstandene Reaktionsprodukt erzeugt eine gegenüber **89** (^{11}B : $\delta = 46\text{ ppm}$) hochfeldverschobene ^{11}B -NMR-Resonanz bei 33.8 ppm . Das ^1H -NMR-Signal der Protonen des $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -Ligands der Ferrocenyleinheit wird bei 4.11 ppm detektiert und tritt verglichen mit den Protonen des unsubstituierten Cyclopentadienylliganden von **89** tieffeldverschoben in Erscheinung. Da keine Gasentwicklung im Zuge dieser Reaktion festzustellen war, wurde die Bildung des 1-Arylazo-substituierten 1,2-Azaborinins **104** vermutet (Schema 29).^[128]



Schema 29. Reaktion von Ferrocenylborol **89** mit 4-Azido-*N,N*-dimethylanilin unter Insertion des γ -ständigen Stickstoffatoms in die endocyclische B-C-Bindung, wobei der BN-substituierte Azofarbstoff **104** gebildet wird.

Verbindung **104** konnte in guten Ausbeuten von 73% als orange gefärbter Feststoff mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max} = 400$ nm isoliert werden (Abbildung 16, *links*). Die Elementaranalyse konnte einen im Vergleich zu 1,2-Azaborininen gesteigerten Stickstoffanteil der Verbindung belegen, zudem wurde cyclovoltammetrisch eine für BN-substituierte Azofarbstoffe charakteristische irreversible Reduktion bei $E_{pc} = -2.3$ V gegen Fc/Fc⁺ festgestellt (Abbildung 16, *rechts*).^[88] Auf Grundlage dieser Befunde kann die Anwesenheit der Diazofunktionalität als nachgewiesen angesehen werden.^[128]

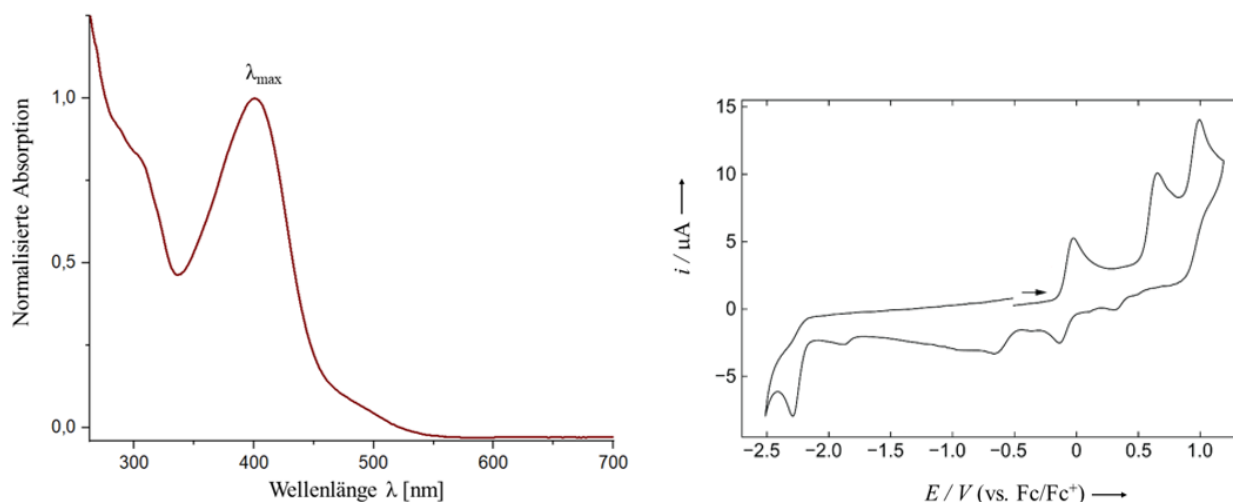
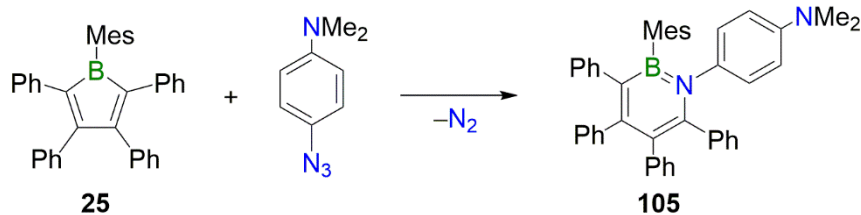


Abbildung 16. UV-Vis-Absorptionsspektrum der Verbindung **104** in Acetonitril (*links*). Cyclovoltammogramm von **104** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1$ M $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV/s (*rechts*).

Die Umsetzung zum Azoazaborinin **104** ist als ungewöhnlich einzuordnen, da bisher ausschließlich sterische Faktoren für die Bildung dieser Derivate angenommen wurden (vgl. Schema 16). An dieser Stelle wird offenbar die Reaktivität an der α -Position des Arylazides nicht durch sterische Abschirmung unterdrückt, vielmehr muss von einer elektronischen Kontrolle in dieser Reaktion ausgegangen werden. Ob der in dieser Umsetzung eingeschlagene Reaktionspfad allein auf die elektronische Natur des Arylazides zurückzuführen ist, kann eine Vergleichsreaktion mit einem Aryl-substituierten Borol klären. Für diese fiel die Wahl auf das Mesitylborol **25**, welches in der Vergangenheit mit ausgewählten Arylaziden bereits zu BN-isosteren Verbindungen von Azofarbstoffen reagierte.^[88] Die Modellreaktion zeigt unter starker Gasentwicklung ausschließlich die Bildung des 1,2-Azaborinins **105**, welches in 89% Ausbeute analysenrein isoliert und vollständig charakterisiert werden konnte (Schema 30).^[128]



Schema 30. Umsetzung von Mesitylborol **25** mit 4-Azido-*N,N*-dimethylanilin als Vergleichsreaktion, wobei ausschließlich das 1,2-Azaborinin **105** gebildet wird.

Eine Röntgenstrukturanalyse konnte außerdem die Konstitution des gebildeten 1,2-Azaborinins sichern, die Molekülstruktur ist in Abbildung 17 gezeigt und wird aufgrund der für 1,2-Azaborinine typischen Bindungssituation nicht näher diskutiert.

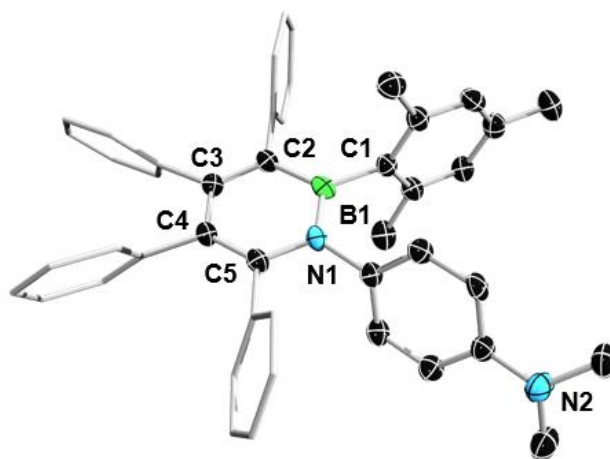
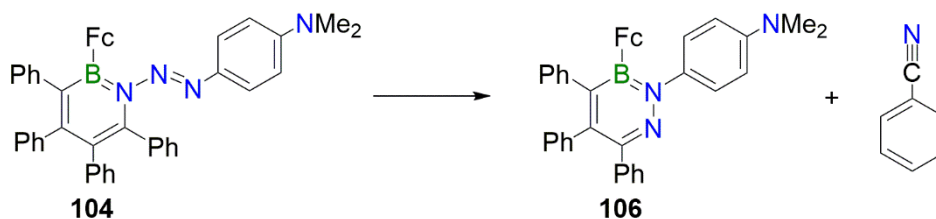


Abbildung 17. Molekülstruktur von 1,2-Azaborinin **105** im Festkörper (*links*). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und Solvensmoleküle nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **105**: B1–N1 1.435(3), B1–C1 1.519(4), C2–C3 1.381(4), C3–C4 1.452(4), C4–C5 1.369(4), C5–N1 1.402(3).

So lässt sich festhalten, dass die Bildung des BN-Azofarbstoffs **104** auf die einzigartige Kombination des elektronenreichen Ferrocenylborols **89** mit dem ebenfalls elektronenreichen Arylazid 4-Azido-*N,N*-dimethylanilin zurückzuführen ist. Grundsätzlich konnte im Zuge dieser Studie experimentell aufgedeckt werden, dass die Bildung von Azoazaborininen unter Insertion des γ -ständigen Stickstoffatoms in die endocyclische B–C-Bindung eines Borols unter Erhalt der gesamten N_3 -Einheit des Azids nicht nur, wie bislang angenommen, sterischen Faktoren unterlegen ist.

1.3 Thermische Umsetzung von Azoazaborinin **104**: Synthese, Charakterisierung und Reaktivität eines 1,2,3-Diazaborinins

Die zwei literaturbekannten Azoazaborininderivate **69** und **70** tragen sowohl am Bor- als auch am Stickstoffatom sterisch stark anspruchsvolle Substituenten (vgl. Schema 16). Im Falle von **70** scheint das Substitutionsmuster das System hinreichend zu stabilisieren, sodass auch unter Zufuhr von thermischer Energie keinerlei Zerfallsprozesse beobachtet werden. Im Gegensatz dazu reagiert **69** bereits bei Raumtemperatur in einer intramolekularen C–H-Aktivierung zu einem Derivat des Indazols und einem 1,2-Azaborinin.^[88] Auf Grundlage dieser Arbeiten galt es, das Verhalten des Azoazaborinins **104** unter thermischer Belastung detailliert zu untersuchen. Dabei konnte festgestellt werden, dass mildes Erhitzen auf 60 °C über einen Zeitraum von 2 h das Azoazaborinin **104** selektiv und quantitativ in das BN-Pyridin **106** unter Freisetzung von Benzonitril überführt (Schema 31).^[128]



Schema 31. Darstellung von BN-Pyridin **106** durch einen selektiven Zerfallsprozess des Azo-Azaborinins **104**.

Dieser Prozess kann ¹H-NMR-spektroskopisch anhand der charakteristischen Ferrocenyl- und *N,N*-Dimethylaminoresonanzen anschaulich verfolgt werden (Abbildung 18).

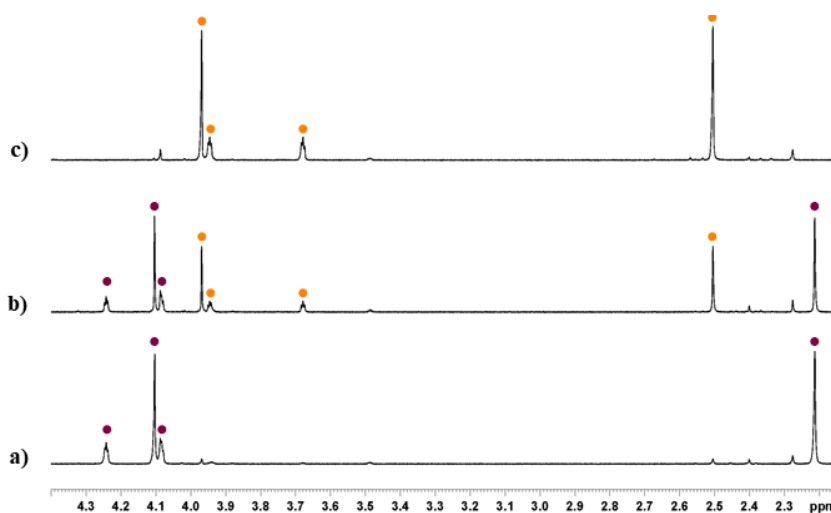


Abbildung 18. Ausschnitt aus dem Bereich der η^5 -C₅H₅-Resonanzen des ¹H-NMR-Spektrums in C₆D₆ a) des Azoazaborinins **104**, b) des Azoazaborinins **104** nach 15 min bei 60 °C, c) nach 120 min bei 60 °C unter der Bildung von BN-Pyridin **106**.

Das BN-Pyridin **106** wird als luft- und wasserstabiler, orange gefärbter Feststoff in 93% Ausbeute isoliert und zeigt mit einer ¹¹B-NMR-Verschiebung bei 33.5 ppm nur eine

geringfügig hochfeldverschobene Resonanz gegenüber der Azoverbindung **104**. Im Gegensatz dazu ist das Absorptionsmaximum bei $\lambda_2 = 255$ nm im Vergleich zu **104** ($\lambda_2 = 400$ nm) signifikant hypsochrom verschoben. Durch Gasphasendiffusion von Pentan in eine gesättigte Benzollösung von **104** konnten Einkristalle mit ausreichender Qualität für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abbildung 19). Die Analyse der Bindungssituation zeigt, dass das zentrale BN_2C_3 -Ringsystem Planarität (die maximale Abweichung der Ringatome von der durchschnittlichen BN_2C_3 -Ebene beträgt 0.004 \AA) aufweist und propellerartig von drei Phenyl- und einem 4-(Dimethylamino)phenyl-Substituenten umgeben ist.^[128] Im Einklang mit verwandten 3-Pyridyl-Ferrocenen sind die Cyclopentadienylliganden der Ferrocenyleinheit auch in **106** parallel zum Heterocyclus angeordnet.^[129-131] Die $\text{B}-\text{C}_5\text{H}_4$ -Bindungslänge von $1.571(3) \text{ \AA}$ liegt im Bereich einer $\text{B}(sp^2)-\text{C}(sp^2)$ Einfachbindung und ist beispielweise mit einer Bor-Kohlenstoff-Bindung in Triphenylboran (gemittelter Abstand 1.577 \AA) vergleichbar.^[132]

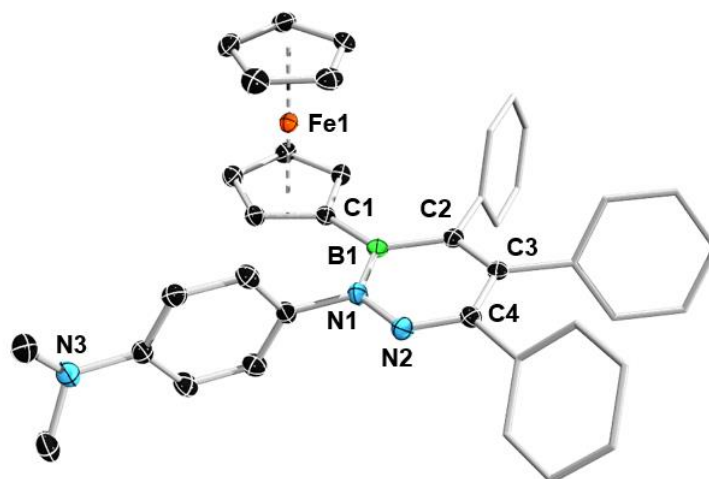


Abbildung 19. Molekülstruktur von BN-Pyridin **106** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und Solvensmoleküle nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **106**: $\text{B1}-\text{N1}$ $1.432(3)$, $\text{B1}-\text{C2}$ $1.544(3)$, $\text{C2}-\text{C3}$ $1.375(2)$, $\text{C3}-\text{C4}$ $1.447(3)$, $\text{C4}-\text{N2}$ $1.308(2)$, $\text{N1}-\text{N2}$ $1.372(2)$, $\text{B1}-\text{C1}$ $1.571(3)$; $\text{N1}-\text{B1}-\text{C2}$ $112.9(2)$, $\text{N2}-\text{N1}-\text{B1}$ $126.1(2)$.

Zusätzlich kann in der Festkörperstruktur eine leichte Pyramidalisierung der Dimethylaminoeinheit festgestellt werden, repräsentiert durch eine Winkelsumme von 350.2° um das Stickstoffatom N3 . Dieser Befund, kombiniert mit einer verlängerten $\text{N}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)$ -Bindung von $1.398(2) \text{ \AA}$ sowie der propellerartigen Anordnung des Fragments, schließt eine elektronische Konjugation der *exo*- NMe_2 -Gruppe mit dem verknüpfenden C_6H_4 -System und dem zentralen BN_2C_3 -Heterocyclus aus. Möglicherweise wird stattdessen im Festkörper eine

schwache intramolekulare Wechselwirkung mit einem Wasserstoffatom einer benachbarten Cyclopentadienyleinheit bevorzugt ausgebildet ($C-H\cdots N = 2.73 \text{ \AA}$).^[133] Die Bindungslängen im zentralen Ringsystem repräsentieren eine ausgeprägte π -Konjugation und sind im Bereich verwandter, aromatischer Strukturen von Bor-Stickstoff-Heterocyclen einzuordnen.^[134-139] Der Charakter der aromatischen π -Konjugation in **106** kann zudem mit Hilfe von DFT-Rechnungen auf B3LYP-Level, angefertigt in Kooperation mit *Shujuan Lin* und *Zhenyang Lin*, unterstrichen werden; so beträgt der NICS(0)-Wert des heterocyclischen Pyridinsystems -2.5 ppm , der gemittelte NICS(1)-Wert wurde bei -5.0 ppm ausgemacht.^[128]

Die elektronischen Eigenschaften wurden experimentell mit Hilfe von cyclovoltammetrischen Messungen von **106** in einer Dichlormethanolösung bestimmt (Abbildung 20, *oben*).^[128] Dabei konnte eine reversible Oxidation der Ferrocenyleinheit bei $E_{1/2} = +0.01 \text{ V}$ neben einer irreversiblen Oxidation bei $E_{pa} = +0.58 \text{ V}$ ermittelt werden. Analog zu 1,2-Azaborininen werden bei diesem 1,2,3-Diazaborinin ebenfalls keinerlei Reduktionsereignisse innerhalb des Potentialfensters von Dichlormethan (bis $E = -2.5 \text{ V}$) beobachtet. Das Oxidationspotential der Ferrocenyleinheit in **106** gleicht dem der isoelektronischen, Kohlenstoff-analogen Verbindung 3-Pyridylferrocen und lässt auf einen ähnlich schwachen elektronenziehenden Effekt der BN_2C_3 -Einheit schließen.^[140] Die Ergebnisse der DFT-Rechnungen der Grenzorbitale von *Shujuan Lin* und *Zhenyang Lin* stehen im Einklang mit den experimentell bestimmten elektrochemischen Daten (Abbildung 20, *unten links*).^[128] Das am höchsten besetzte Molekülorbital (HOMO) ist erwartungsgemäß überwiegend am Eisenatom der Metallocenyleinheit lokalisiert, jedoch unerwartet in Form des $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals. Ein etwas geringfügigerer Beitrag ist darüber hinaus an der Dimethylaminofunktionalität auszumachen. Das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) wird ausschließlich von einem antibindenden π^* -Orbital des BN-Pyridinfragments repräsentiert.

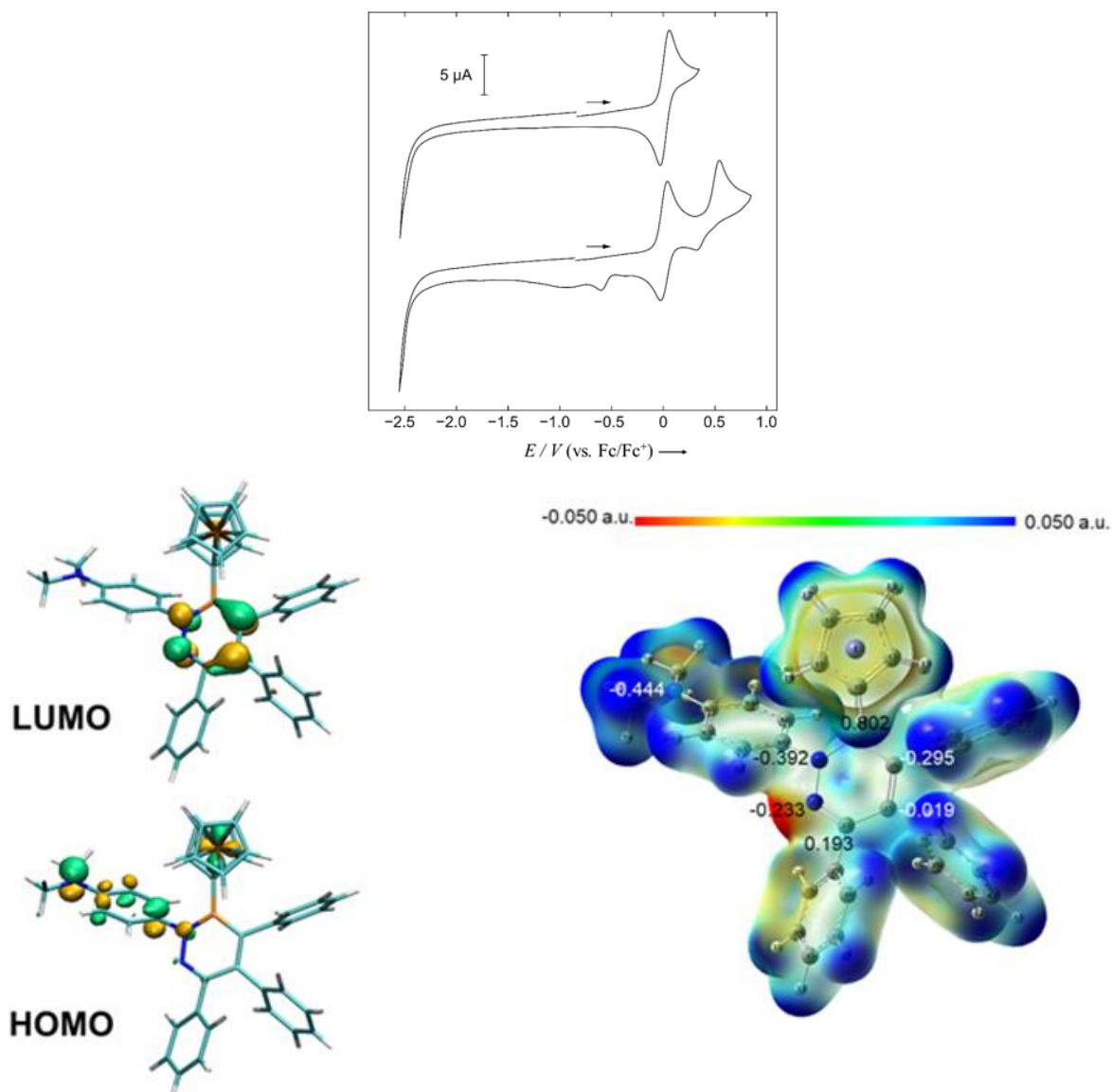
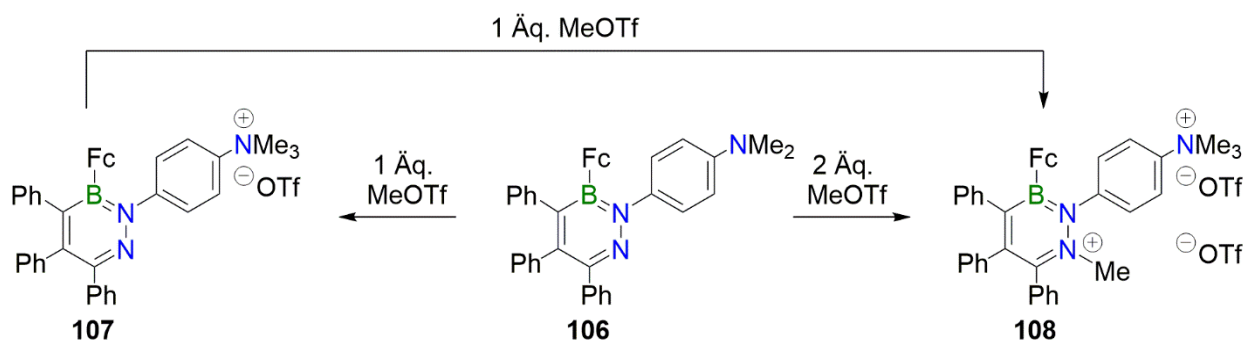


Abbildung 20. Cyclovoltammogramm in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M } [\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV/s (*oben*). Grenzorbitale von 1,2,3-Diazaborinin **106** (*unten links*). Elektrostatisches Potential mit NBO-Ladungen für die heterocyclischen Ringatome (*unten rechts*).

Das 1,2,3-Diazaborinin **106** besitzt, wie auch Pyridin und dessen Derivate, ein freies Elektronenpaar, welches orthogonal zum π -System angeordnet ist. Demzufolge wird ein analoges Reaktionsverhalten gegenüber Protonenquellen, Alkylierungsreagenzien und Lewis-Säuren erwartet. Jedoch trägt **106** mit der peripheren Dimethylaminofunktionalität eine weitere Angriffsmöglichkeit für derartige Substrate. Um die Reaktivität der Verbindung besser abzuschätzen zu können, wurde die elektrostatische Potentialkarte herangezogen und analysiert (Abbildung 20, *unten rechts*).^[128] Dabei wird eine höhere Elektronendichte an der NMe_2 -

Gruppe, als an der endocyclischen Position gefunden, was mit Hilfe der natürlichen Bindungorbitale (NBO) quantifiziert wird: Das BN-Pyridin-Stickstoffatom trägt eine partielle Ladung von -0.233 a.u., während der Partialladung der Dimethylaminogruppe ein Wert von -0.444 a.u. zugesprochen wird. Diese quantenchemischen Befunde deuten auf einen bevorzugten, ersten elektrophilen Angriff auf das exocyclische Stickstoffatom hin, während ein zweiter Angriff die endocyclische *N*-Position adressieren sollte. Um diese Annahmen experimentell nachweisen zu können, erschien Methyltriflat (MeOTf) das geeignete Substrat der Wahl zu sein, da es einerseits zu den sehr starken Elektrophilen zählt und außerdem einen geringen sterischen Anspruch besitzt. Die äquimolare Umsetzung von **106** mit Methyltriflat bildet das Ammoniumsalz **107** in 86% isolierter Ausbeute, wobei das Reaktionsprodukt analysenrein als orange gefärbter Feststoff anfällt (Schema 32, links).^[128]



Schema 32. Methylierungsreaktionen von BN-Pyridin **106**.

Aus dem ^1H -NMR-Spektrum geht eine Resonanz bei 3.62 ppm hervor, welche mit den charakteristischen Ferrocenylprotonen im Verhältnis 9:5:2:2 integriert. Dieses Singulett tritt im Vergleich zur NMe_2 -Einheit in **106** (^1H : $\delta = 2.50$ ppm) signifikant tieffeldverschoben in Erscheinung und belegt die Methylierung an der peripheren Dimethylaminofunktion. Die ^{11}B -NMR-Verschiebung ändert sich nur unwesentlich und wird bei 33.8 ppm detektiert. Mittels zweidimensionaler $^1\text{H},^{15}\text{N}$ -HMBC-NMR-Spektroskopie werden zwei charakteristische ^{15}N -NMR-Verschiebungen bei -323.3 und -170.1 ppm detektiert, welche eindeutig der NMe_3 - bzw. der NAr -Funktionalität zugeordnet werden können. Die Festkörperstruktur bestätigt darüber hinaus die angenommene Konstitution, signifikante Änderungen der Bindungslängen des zentralen heterocyclischen Ringsystems wurden im Zuge dieser Methylierungsreaktion nicht festgestellt (Abbildung 21). Dagegen weicht das zentrale Strukturmotiv in **107** mit einem gemittelten Abstand von 0.038 \AA der Ringatome zu der durchschnittlichen Bindungsebene von der Planarität ab. Außerdem ist die Bindungsebene des Heterocyclus um ca. 23° von der Ferrocenyleinheit abgewandt angeordnet.

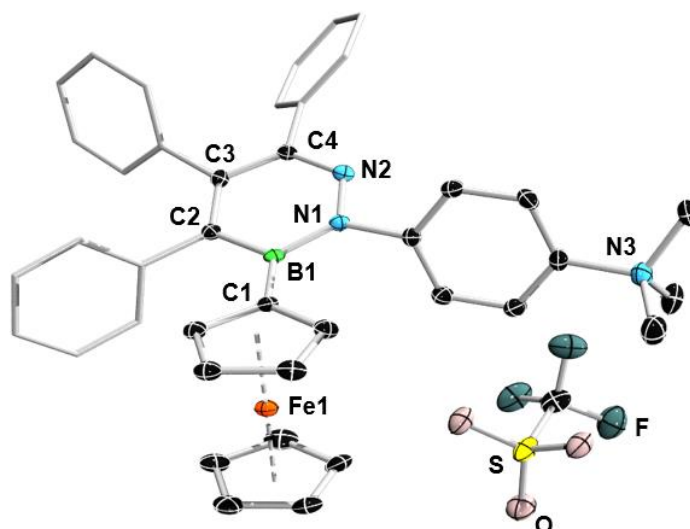


Abbildung 21. Molekülstruktur von **107** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, Solvensmoleküle sowie einige Ellipsoide nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **107**: B1–C1 1.563(3), B1–C2 1.549(2), C2–C3 1.371(2), C3–C4 1.446(2), C4–N2 1.309(2), N1–N2 1.368(2), B1–N1 1.438(2), Fe1···B1 3.334(2); α^* 6.66, Ebene(C₅H₄B)–Ebene(C₃BN₂) 22.9°.

Wird Verbindung **107** mit einem weiteren Äquivalent bzw. BN-Pyridin **106** mit einem Überschuss an Methyltriflat behandelt, so wird zusätzlich die endocyclische Stickstoffposition adressiert (Schema 32, *rechts*).^[128] Diese zweite Alkylierung kann ¹H-NMR-spektroskopisch zweifelsfrei anhand einer weiteren Methylresonanz bei 3.62 ppm nachgewiesen werden. Die zweifach methylierte Verbindung **108** wird analysenrein in 91% Ausbeute als rot gefärbter Feststoff isoliert und bewährte sich, wie auch das BN-Pyridin **106** und das Ammoniumsalz **107**, als luft- und wasserstabil. Die ¹¹B-NMR-Verschiebung wird bei 35.8 ppm detektiert und liegt auch nach erfolgter Reaktion an der endocyclischen Stickstoffposition im erwarteten Bereich aromatischer Borheterocyclen. Dem zweidimensionalen ¹H,¹⁵N-HMBC-NMR-Spektrum ist neben der Resonanz der NMe₃-Gruppe bei –323.3 ppm und der NAr-Einheit bei –192.4 ppm eine weitere ¹⁵N-NMR-chemische Verschiebung für das Pyridiniumstickstoffatom bei –167.0 ppm zu entnehmen.

Diese Reaktivitätsstudie zeigt, dass das endocyclische Stickstoffatom in **106** tatsächlich einen Lewis-basischen Charakter besitzt und in Gegenwart von starken Elektrophilen angegriffen wird. Dabei werden Verbindungen wie **108** gebildet, welche mit Pyridiniumionen verwandt sind. Dieses Verhalten deckt darüber hinaus das Potential von **106** und **107** auf, z. B. als Liganden in der Übergangsmetallchemie Anwendungen zu finden.^[140-143]

Die unerwartete Umsetzung von Azoazaborinin **104** zum BN-Pyridin **106** unter milden Bedingungen warf hinsichtlich des mechanistischen Verlaufs einige Fragen auf. Da Benzotrinitril während der Zersetzungsreaktion mit Hilfe gekoppelter Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) als Nebenprodukt zweifelsfrei identifiziert werden konnte und eine NMR-spektroskopische Verfolgung dieser Reaktion eine selektive Umsetzung ohne detektierbare Zwischenstufen zeigt, wurden in Zusammenarbeit mit *Shujuan Lin* und *Zhenyang Lin* DFT-Rechnungen auf B3LYP-Niveau durchgeführt.^[128] Dabei wurde für das Eisenatom der LANL2D- und für alle anderen Atome der 6-31G(d)-Basissatz zur Geometrieoptimierung angewandt. Dieser theoretischen Studie zufolge beruht die Umsetzung von **104** zu **106** auf einem komplexen, fünfstufigen Prozess, welcher in Abbildung 22 dargestellt ist. Als Initialschritt findet unter Ausbildung von **IN1** eine 1,5-Migration der Phenyl diazenylgruppe zum endocyclischen, Bor-gebundenem Kohlenstoffatom statt. Unter Rearomatisierung des Heterocyclus wird die exocyclische C–N-Bindung wieder gespalten, wobei das Ionenpaar **IN2**, bestehend aus einem Diazoniumkation und einem Azaboratabenzolanion, gebildet wird. Im nächsten Schritt wird der anionische Heterocyclus von dem Diazoniumkation elektrophil angegriffen, wobei die Azoverbindung **IN3** entsteht, welche das [1,3]-Regioisomer von **IN1** ist. An dieser Stelle sei angemerkt, dass für eine direkte Umwandlung von **IN1** nach **IN3** kein Übergangszustand ermittelt werden konnte. Unter Vierfachkoordination des Boratoms entsteht daraufhin das zwitterionische [2.2.2]-bicyclische System **IN4**, welches als Heterobarrelan kategorisiert wird. Im Zuge einer Retro-Hetero-Diels-Alder-Reaktion wird abschließend die Benzotrinitrileinheit aus **IN4** verdrängt und das Reaktionsprodukt freigesetzt. Dieser beschriebene Reaktionsprozess verläuft insgesamt exergonisch ($E = -28.6$ kcal/mol), wobei die berechnete Energiebarriere von $E = 30.7$ kcal/mol in Einklang mit den experimentellen Bedingungen (2 h Reaktionszeit bei einer Temperatur von 60 °C) steht. Dieser vorgeschlagene mechanistische Ablauf der Bildung des BN-Pyridins **106** zeigt Ähnlichkeiten mit etablierten Synthesen hochfunktionalisierter Phosphinine. Für gewöhnlich werden diese höheren Homologen der Pyridine ausgehend von Azaphosphinen in einer [4+2]-Cycloaddition mit Alkinen zu Azaphosphabarrelanen umgesetzt, welche unter anschließender Cycloreversion und Abspaltung eines Alkyl- bzw. Arylnitrils entsprechende Phosphinine freisetzen.^[144-146]

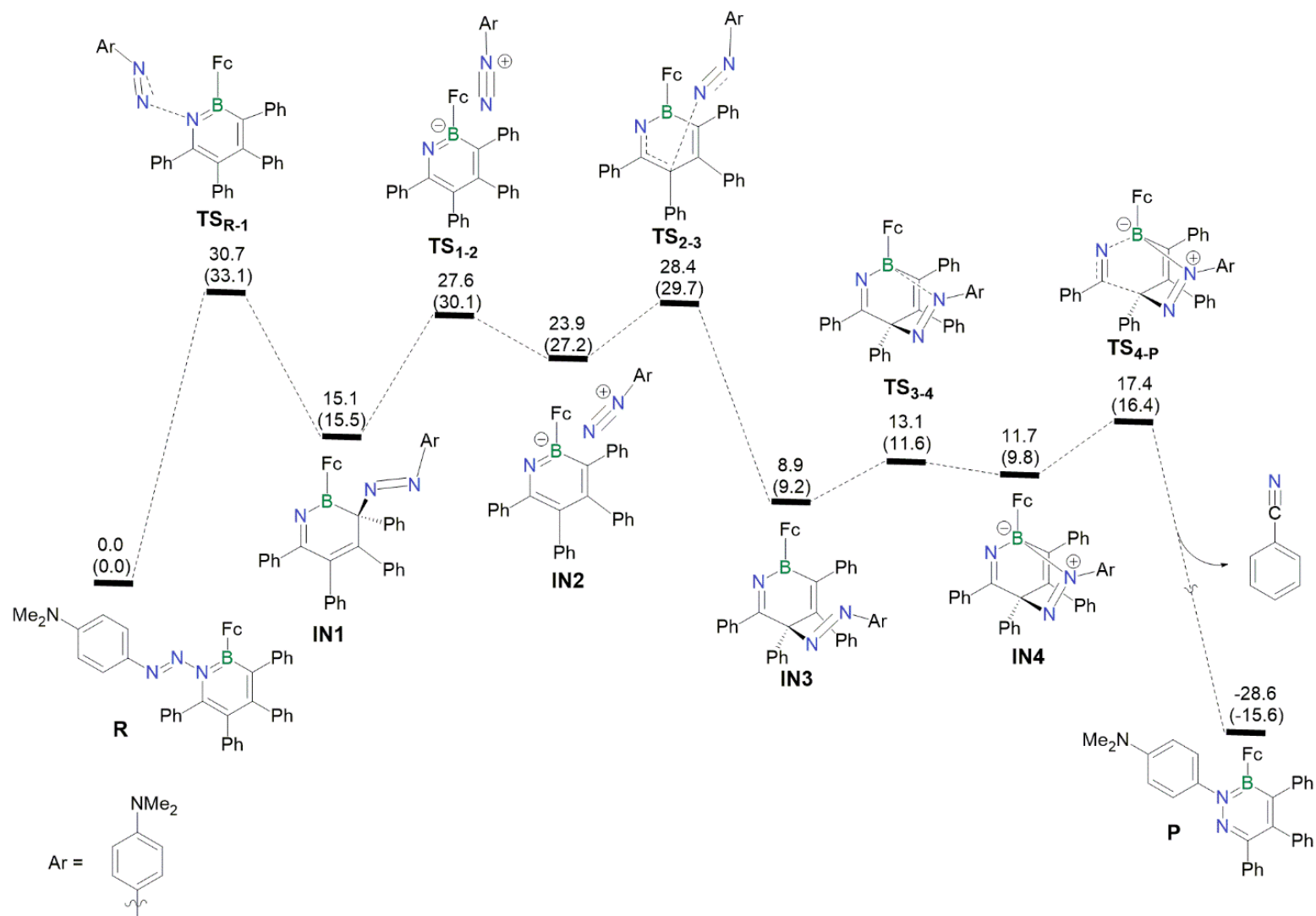


Abbildung 22. Berechnetes Energieprofil der Umsetzung von Azoazaborinin **104** zu BN-Pyridin **106**. Die relativen und elektronischen Energien (in Klammern) sind in kcal/mol angegeben.

2 Post-synthetische Funktionalisierung von 1,2-Azaborininen

Azaborinine sind BN-analoga Verbindungen des Benzols und werden im Zuge eines formalen Austauschs zweier Kohlenstoffatome durch ein Bor- und ein Stickstoffatom formuliert. Dadurch existieren naturgemäß drei verschiedene Strukturisomere. In Abbildung 23 sind die Stammverbindungen dieser Heterocyclen gezeigt, das 1,2-Azaborinin **109**, das 1,3-Azaborinin **110** und das 1,4-Azaborinin **111**. Aufgrund der Ladungsneutralität der BNC₄-Ringsysteme wird in der Literatur oft, wie auch hier, auf die Kennzeichnung einer formalen negativen bzw. positiven Ladung am Bor- bzw. am Stickstoffatom verzichtet.

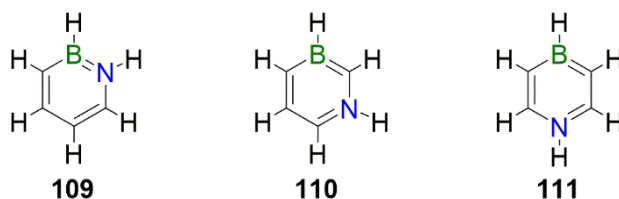
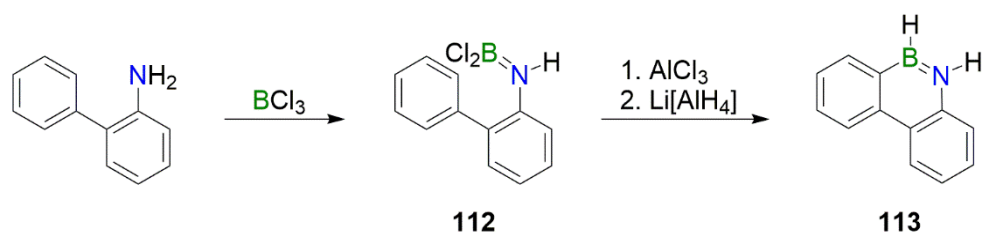


Abbildung 23. Strukturisomere der Stammverbindungen der Azaborinine.

Da die drei Isomere im Vergleich zu Benzol neben der gleichen Elektronenanzahl auch die gleiche Anordnung der Elektronen besitzen, sind Azaborinine im Allgemeinen nach dem Prinzip von LANGMUIR als isostere Verbindungen des Benzols zu bezeichnen.^[147] Die BN-Substitution führt daher zu einer intramolekularen Donor-Akzeptor-Funktionalität und verändert bzw. beeinträchtigt den aromatischen Charakter gegenüber dem Benzol.^[148-150] Diese Modifizierung wirkt sich grundlegend auf die elektronischen, photophysikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen aus, was heutzutage bereits gezielt in der Synthese von biomedizinischen Wirkstoffen und modernen Materialien Anwendung findet.^[151-160]

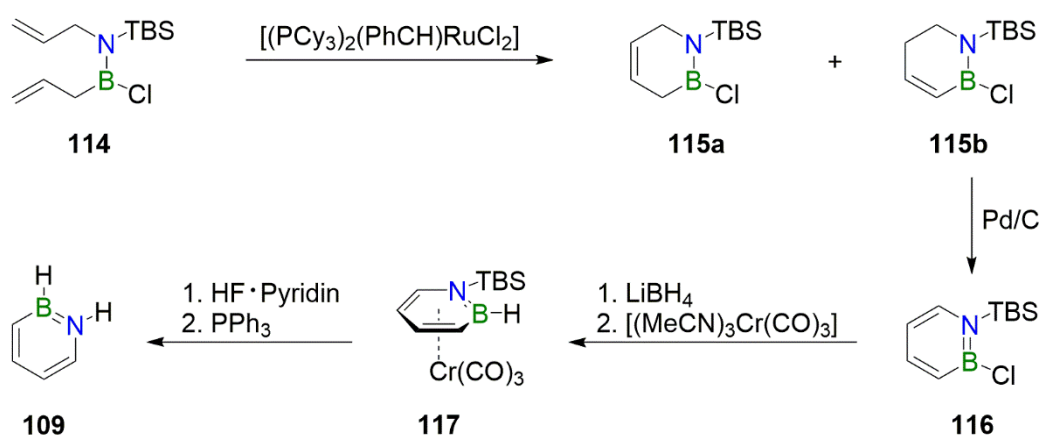
Synthetische Pionierarbeit leistete DEWAR im Jahr 1958 mit der Synthese des ersten 1,2-Azaborinins **113**, welches in annellierter Form als BN-substituiertes Phenanthren realisiert wurde (Schema 33).^[161] Dabei wird 2-Phenylanilin mit Bortrichlorid unter HCl-Eliminierung zum Aminoboran **112** umgesetzt und anschließend in einer Friedel-Crafts-Cyclisierung mit nachfolgender Hydrierung zum 9,10-Azaboraphenanthren **113** überführt.



Schema 33. Darstellung des ersten 1,2-Azaborinins in benzannelierter Form nach DEWAR.

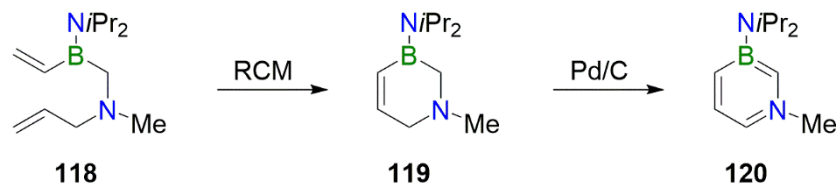
Einige Jahre später gelang es derselben Arbeitsgruppe, das erste monocyclische 1,2-Azaborinin synthetisch zugänglich zu machen.^[162] Auf diesen Arbeiten aufbauend wurden folgend vielfältige und unterschiedlichste Synthesestrategien entwickelt, sodass heutzutage eine große Bandbreite an monocyclischen, polycyclischen und benzannelierten Derivaten bekannt sind.^[163-168]

Einen großen, sowie grundlegenden Beitrag in diesem Forschungsbereich konnte LIU im Jahr 2009 mit der ersten erfolgreichen Synthese der 1,2-Azaborinin-Stammverbindung **109** leisten (Schema 34).^[148] In einer Ringschluss-Metathese-Reaktion (RCM) wird das *in situ* generierte Aminoboran bzw. BN-dotierte Dien **114** mit dem Grubbs-Katalysator der ersten Generation $[(PCy_3)_2(PhCH)RuCl_2]$ in hohen Ausbeuten in das Isomergemisch von **115a** und **115b** überführt. Diese Isomere werden mit Pd/C dehydriert, wobei das Azaborinin **116** in mäßigen Ausbeuten anfällt. Dieses wird in einer zweistufigen Sequenz zu dem Halbsandwich-Komplex **117** umgesetzt, indem das Borzentrum zunächst hydriert und anschließend mit $[(MeCN)_3Cr(CO)_3]$ zur Reaktion gebracht wird. Mit einer Fluoridquelle kann die Silylgruppe am Stickstoffatom selektiv abgespalten werden, die Freisetzung der Stammverbindung **109** vom Übergangsmetall gelingt abschließend mit Triphenylphosphan.



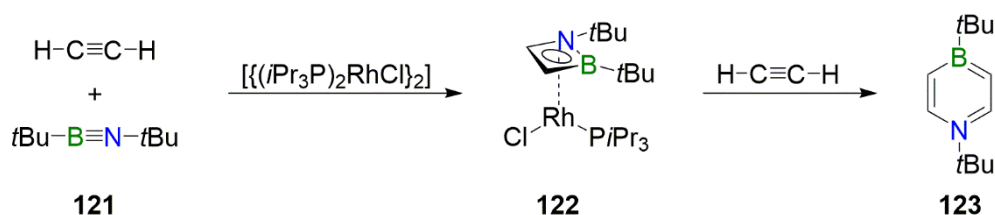
Schema 34. Synthese der 1,2-Azaborinin-Stammverbindung **109** nach LIU.

In Anlehnung an das Protokoll zur Darstellung von **109** gelang es ebenfalls LIU nur zwei Jahre später, das erste 1,3-Azaborininderivat **120** zugänglich zu machen (Schema 35).^[169] Der Schlüsselschritt ist auch bei dieser Synthese die übergangsmetallkatalysierte Ringschluss-Metathese mit dem Grubbs-Katalysator der ersten Generation, wobei das Dien **118** erfolgreich in den Heterocyclus **119** überführt wird. Dieses weist strukturell bereits die 1,3-Stellung des Bor- und Stickstoffatoms auf und kann mit katalytischen Mengen an Pd/C zum 1,3-Azaborinin **120** oxidiert werden.



Schema 35. Synthese des ersten 1,3-Azaborininderivats **120** nach LIU.

Nachfolgende Arbeiten ließen weitere Funktionalisierungen an der Bor-Position zu, sodass heutzutage eine Handvoll an Derivaten dieses Strukturisomers isoliert und charakterisiert werden konnte.^[170] Die erste synthetisch zugängliche Verbindung mit dem Strukturmotiv eines 1,4-Azaborinins geht auf Arbeiten von CLARK aus dem Jahr 1992 zurück, welches jedoch nur in kondensierter Form realisiert werden konnte.^[171] 2012 war es schließlich BRAUNSCHWEIG möglich, von der ersten erfolgreichen Synthese eines monocyclischen 1,4-Azaborinins zu berichten (Schema 36).^[172] Dies gelingt Rhodium-vermittelt durch eine formale Cyclo-trimerisierung unter vollständiger BN-Bindungsspaltung des Di-*tert*-butyliminoborans **121** mit zwei Äquivalenten Acetylen. Diese Darstellung erfolgt zweistufig über die isolierbare *Pianostuhl*-Zwischenstufe **122**, welche im zweiten Schritt in Gegenwart von Acetylen unter Insertion in die BN-Bindung zum 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-azaborinin **123** reagiert.



Schema 36. Synthese des ersten monocyclischen 1,4-Azaborininderivats **123** nach BRAUNSCHWEIG.

Aufgrund der isosteren Beziehung aller Konstitutionsisomere der Azaborinine zum Benzol galt es, die Frage nach der Aromatizität und der thermodynamischen Stabilität dieser BN-Heterocyclen zu beantworten. In Kombination der Festkörperstrukturanalysen mit quantenchemischen Berechnungen dieser Systeme gelang es,^[149, 173] das folgende Bild zu zeichnen. Das 1,3-Azaborinin zeigt den am stärksten ausgeprägten aromatischen Charakter, was auf die größte Delokalisierung der π -Elektronen in diesem System zurückzuführen ist. Durch die direkte Nachbarschaft der Bor- und Stickstoffatome in 1,2-Azaborininen weist die BN-Einheit selbst eine relativ große Bindungspolarität auf,^[174] was die Delokalisierung der π -Elektronen über das Gesamtsystem gegenüber dem 1,3-Isomer leicht verringert. Das 1,4-Azaborinin ist eher als teilweise delokalisiertes, Bor-verbrücktes 3-Aza-1,4-pentadien anzusehen, weshalb dieses Derivat den geringsten aromatischen Charakter aufweist. Der Trend der Aromatizität ist jedoch nicht in Einklang mit der Reihung der thermodynamischen Stabilität

zu bringen, was vereinfacht auf die Anzahl von relativ stabilen C=C- bzw. B=N-Einheiten zurückzuführen ist.^[175-176] Das 1,2-Derivat enthält zwei C=C- und ein B=N-Fragment und ist im Vergleich zu den zwei anderen Strukturisomeren das thermodynamisch stabilste. Das 1,4-Derivat weist dagegen nur noch zwei C=C-Einheiten auf, wodurch dieses Isomer in etwa um $E = +20$ kcal/mol instabiler gegenüber dem 1,2-Derivat einzuordnen ist. Folgerichtig trägt das 1,3-Azaborinin dagegen nur noch eine C=C-Einheit und ist damit das thermodynamisch instabilste der drei Konstitutionsisomere. Diesem System wird den quantenchemischen Rechnungen zufolge eine um etwa $E = +30$ kcal/mol höhere Gesamtenergie zugetragen, als dem 1,2-Azaborinin.

Außerordentliche Stabilitäten weisen die Derivate von hocharylierten 1,2-Azaborininen auf, welche synthetisch sehr einfach über Ringerweiterungsreaktionen von Borolen mit organischen Aziden zugänglich sind. So bewiesen beispielsweise die Azaborinine **60** und **62** unbegrenzte Luft- und Wasserstabilität, was vor allem **60** im Zuge einer klassischen Desilylierungsreaktion als interessante Ausgangsverbindung für post-synthetische Funktionalisierungen von 1,2-Azaborininen erscheinen lässt (Abbildung 24).^[113]

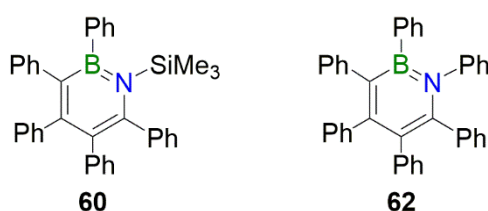
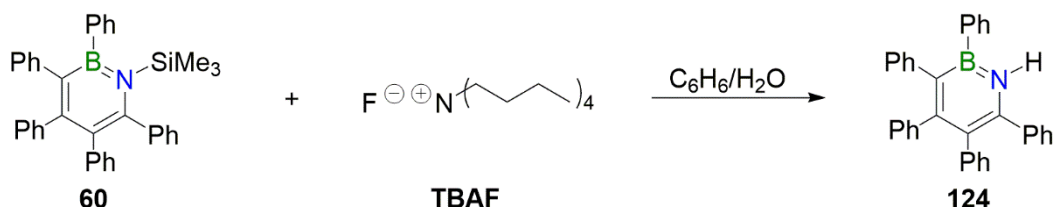


Abbildung 24. Beispiele an hocharylierten, luft- und wasserstabilen Derivaten von 1,2-Azaborininen.

2.1 Synthese und Charakterisierung von *1H*-Azaborinin 124

Wie bereits in Schema 15 vorgestellt, reagieren Borole in Gegenwart von Trimethylsilylazid unter Ringerweiterung zu 1,2-Azaborininen. Diese von BRAUNSCHWEIG entwickelte Synthesestrategie bietet einen von Grund auf neuen Zugang zu hochsubstituierten, monocyclischen Derivaten dieser Verbindungsklasse. Aufgrund der außerordentlichen Selektivitäten dieser Ringerweiterungsreaktionen und der hohen Verfügbarkeit der Borole im Multigramm-Maßstab, sind auf diese Weise heutzutage eine große Bandbreite an 1,2-Azaborininen synthetisch einfach zugänglich.^[87, 173, 177-178] Von besonderem Interesse ist dabei das 1-Trimethylsilyl-2,3,4,5,6-pentaphenyl-1,2-azaborinin **60**, da es mit der *N*-ständigen TMS-Funktionalität einen potentiellen Angriffspunkt für weitere Funktionalisierungen bietet. Gezielte Desilylierungsreaktionen, insbesondere von Silylethern, spielen in der organischen Synthese hochfunktionalisierter Moleküle eine bedeutende Rolle.^[179-181] Dabei kommen Reagenzien, wie zum Beispiel Fluorwasserstoffsäure bzw. aus Sicherheitsgründen deren Salze (Pyridinium- oder Ammoniumfluorid) zum Einsatz. Weitere universelle Vertreter solcher Fluoridquellen sind die Tetraalkylammoniumfluoride, wie beispielsweise das Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (TBAF). In derartigen Desilylierungsreaktionen wird die hohe Fluorid-Affinität des Siliciums genutzt, um Silylgruppen gezielt aus einem Molekül auszutreiben. So kann an einer gewünschten synthetischen Stufe eine reaktive Stelle freigesetzt werden.

Basierend auf solch etablierten Synthesestrategien^[182-184] galt es, die Reaktivität von TMS-Azaborinin **60** gegenüber TBAF zu testen, um die Silylfunktionalität abzuspalten und das endocyclische Stickstoffatom in Gegenwart einer Protonenquelle zu protonieren. Da TBAF sehr hygroskopische Eigenschaften und damit exzellente Wasserlöslichkeit aufweist, das Azaborinin **60** einerseits wasserstabil, andererseits aber wasserunlöslich ist, fiel die Wahl für diese Umsetzung auf ein heterogenes Zweiphasengemisch bestehend aus Wasser und Benzol (Schema 37).



Schema 37. Desilylierungsreaktion von Azaborinin **60**.

Nachdem das Reaktionsgemisch über einen Zeitraum von 4 h bei einer Temperatur von 80 °C erhitzt wurde, konnte die erfolgreiche Bildung des *1H*-Azaborinins **124** ¹H-NMR-spektroskopisch festgestellt werden. Das ¹H-NMR-Spektrum der organischen Phase zeigt bei Abwesenheit der Resonanz der Trimethylsilylprotonen von **60** (¹H: $\delta = -0.07$ ppm in C₆D₆) ein charakteristisches, verbreitertes Singulett bei 8.15 ppm (C₆D₆) bzw. 9.47 ppm (*d*₈-THF) im aromatischen Bereich. Dieses integriert mit der Summe der Integrale der Phenylresonanzen im erwarteten Verhältnis von 1:25. Die starke Entschirmung dieses Signals repräsentiert den aromatischen Charakter des BNC₄-Heterocyclus und liegt im vergleichbaren Bereich mit der N–H-Resonanz der Stammverbindung **109** sowie verwandter *N*-protonierter 1,2-Azaborinine.^[148, 183, 185] Das *1H*-Azaborinin **124** erzeugt ¹¹B-NMR-spektroskopisch gegenüber **60** (¹¹B: $\delta = 41.4$ ppm) ein signifikant hochfeldverschobenes Signal bei 34.6 ppm (C₆D₆ und *d*₈-THF). Bedingt durch die direkte N–H-Bindung war es darüber hinaus möglich, mit Hilfe eines zweidimensionalen ¹H,¹⁵N-HSQC-NMR-Experiments für **124** eine ¹⁵N-Resonanz bei –220.3 ppm zu ermitteln. IR-spektroskopisch konnte eine N–H-Streckschwingung bei 3382 cm^{–1} detektiert werden, welche im charakteristischen Bereich sekundärer Amine bzw. symmetrischer Streckschwingungen primärer Amine liegt.^[186] Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Benzollösung von **124** gewonnen werden (Abbildung 25).

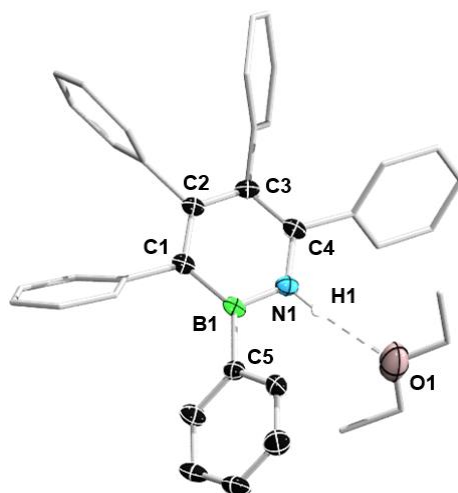


Abbildung 25. Molekülstruktur von **124** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind alle Wasserstoffatome mit Ausnahme der NH-Einheit nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **124**: B1–N1 1.413(4), B1–C1 1.508(5), C1–C2 1.392(5), C2–C3 1.411(5), C3–C4 1.396(4), C4–N1 1.382(4), B1–C5 1.547(5); $\sum \angle(\text{B1})$ 360.0, C4–N1–B1 124.6(3).

Die Analyse der Bindungssituation zeigt, dass das zentrale BNC₄-Ringsystem Planarität aufweist (die gemittelte Abweichung der Ringatome von der durchschnittlichen BNC₄-Ebene

beträgt 0.007 Å) und propellerartig von fünf Phenylsubstituenten umgeben ist. Außerdem koordiniert ein Diethylethermolekül über das Sauerstoffatom an die N–H-Funktionalität unter Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung ($\text{N–H}\cdots\text{O} = 2.10 \text{ \AA}$), was einen Lewis-sauren Charakter dieser Funktionalität andeutet. Alle Bindungslängen des zentralen sechsgliedrigen Systems (z. B. $\text{B1–N1} \ 1.413(4) \text{ \AA}$, $\text{B1–C1} \ 1.508(5) \text{ \AA}$), wie auch die exocyclische Bor-Kohlenstoffbindung ($\text{B1–C5} \ 1.547(5) \text{ \AA}$) liegen im typischen Bereich dieser Substanzklasse und manifestieren einhergehend mit der Planarität die ausgeprägte π -Konjugation bzw. Aromatizität der Verbindung.^[85, 87]

Das *1H*-Azaborinin **124** tritt in Form eines farblosen Feststoffes in Erscheinung und kann in exzellenten Ausbeuten von über 90% analysenrein isoliert werden. Im Zuge dieser Arbeiten war es überdies möglich, das vorliegende Syntheseprotokoll derart auszuarbeiten, sodass Verbindung **124** in Quantitäten bis zu 20 g in einem Reaktionsdurchlauf problemlos dargestellt werden kann.

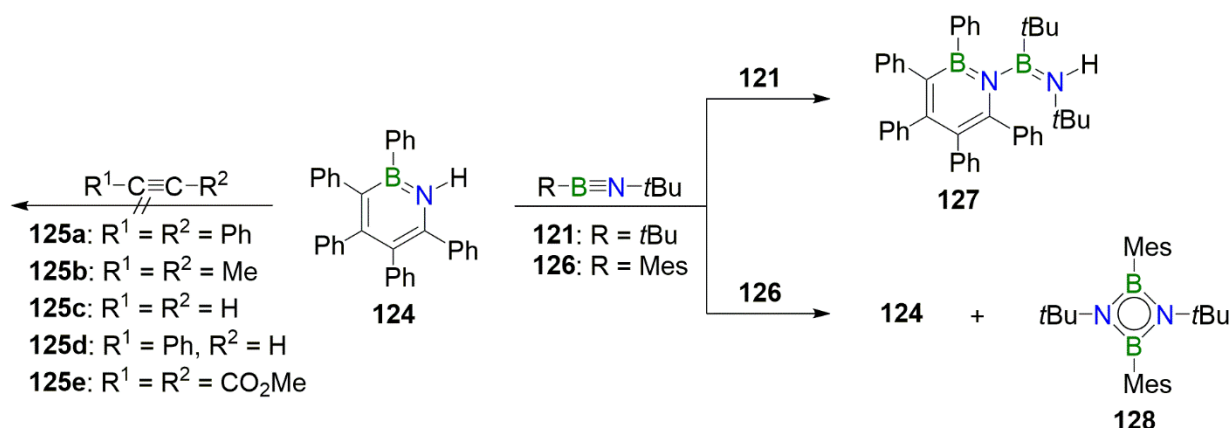
Die polare N–H-Funktionalität von **124** bietet eine aussichtsreiche Grundlage für weitere Funktionalisierungen, wie zum Beispiel 1,2-Additionen an geeigneten Substraten durchzuführen oder im Zuge von Deprotonierungsreaktionen metallierte Amid-Vertreter des Azaborinins zugänglich zu machen. Diese könnten als anionische Nucleophile in Salzeliminierungsreaktionen eingesetzt werden, um Zugang zu entsprechenden Hauptgruppenelement- oder Übergangsmetall-*N*-funktionalisierten Azaborininen zu erhalten. Solche wären teilweise im Zuge einer Ringerweiterungsreaktion von Borolen mit den entsprechend einzusetzenden Azidverbindungen aus Sicherheitsgründen nicht ohne Weiteres durchführbar. Im Milligramm-Maßstab konnte auf diese Weise zwar die Direktsynthese von **124** durch Umsetzung von Pentaphenylborol **9** mit Stickstoffwasserstoffsäure prinzipiell realisiert werden, diese Methode stellte sich jedoch neben dem Gefahrenpotential von HN_3 zudem auch noch als die deutlich unselektivere heraus.

2.2 Reaktivitätsstudien von *IH*-Azaborinin **124**

2.2.1 Reaktivität gegenüber C≡C- und B≡N-Dreifachbindungssystemen

Polare 1,2-Additionen von E–H-Bindungen an Element-Element-Mehrfachbindungssysteme sind ein wichtiger Bestandteil in der Modifizierung chemischer Verbindungen und erlauben u. a. das gezielte Einführen funktioneller Gruppen. So konnte beispielsweise die Hydroborierung von ungesättigten Kohlenstoff-Mehrfachbindungssystemen als universelles synthetisches Instrument etabliert werden, welche heutzutage eine breite Anwendung in der chemischen Synthese findet.^[187-191] Unkatalysiert laufen solche 1,2-Additionen der Borwasserstoffbindungen stets regio- (*anti-Markownikow*) und stereoselektiv (*cis*) ab, der Einsatz von chiralen Boranen bewährte sich darüber hinaus in enantioselektiven Synthesen mit prochiralen Substraten.^[192] Die auf diese Weise generierten Organoborverbindungen finden vor allem als Zwischenprodukte in der organischen Synthese eine bedeutende Rolle, da diese unter individuellen Bedingungen eine Bandbreite an funktionalisierten Reaktionsprodukten zugänglich machen.^[193] Durch den Einsatz an Übergangsmetallkatalysatoren ist es darüber hinaus möglich, die Chemoselektivität und in speziell aufeinander abgestimmten Systemen die Regio- und Stereoselektivität dieser Reaktionen zu steuern.^[194-200] Weitere 1,2-Additionen von E–H-Bindungen an Element-Element-Mehrfachbindungssysteme, wie zum Beispiel von Si–H- oder N–H-Bindungen, finden heutzutage ebenfalls vielfältige Anwendung in großtechnischen Prozessen und sind von bedeutendem wirtschaftlichen Interesse. Solche erfordern jedoch meist extrem drastische Reaktionsbedingungen oder den Einsatz von Katalysatoren.^[201-209]

Um zu überprüfen, ob die N–H-Bindungspolarität in **124** ausreichend ist, um diese Element-Wasserstoff-Bindung katalysatorfrei an C≡C-Dreifachbindungen addieren zu können, wurde das *IH*-Azaborinin **124** mit unterschiedlich substituierten Alkinen (**125a-e**) versetzt (Schema 38, *links*). ¹H-NMR-spektroskopische Hinweise auf eine erfolgreiche 1,2-Addition konnte dabei jedoch in keinem Experiment festgestellt werden. Auch die Variation verschiedener Parameter wie Lösungsmittel, Konzentration, Temperatur, Druck und Reaktionsdauer konnten diesen Sachverhalt nicht ändern. Es ist davon auszugehen, dass die Reaktivität der eingesetzten Alkine nicht ausreichend hoch ist, um die N–H-Bindung von **124** zu aktivieren.



Schema 38. Erfolgreiche Versuche der 1,2-Addition der N–H-Bindung von **124** an Alkine (*links*). Erfolgreiche 1,2-Addition von **124** an Iminoboran **121** (*oben rechts*). Reaktionsgemisch bestehend aus **124** und **126** zeigt ausschließlich Dimerisierung von **126** unter Erhalt von Diazadiboretidin **128** (*unten rechts*).

Eine deutlich gesteigerte Substrataktivität zeigen dagegen Iminoborane, die BN-isosteren Verbindungen der Alkine. Dies ist auf die leicht erhöhte intrinsische Bindungspolarität der B≡N-Dreifachbindung zurückzuführen und äußert sich beispielsweise in der spontanen Oligomerisierung dieser Verbindungen.^[127, 210] Außerdem gelang es PÄTZOLD bereits 1984 N–H-Bindungen primärer und sekundärer Amine, selbst mit hohem sterischen Anspruch, an Iminoborane in 1,2-Stellung zu addieren.^[211] Aus diesen Gründen erschienen die Iminoborane **121** und **126** als adäquate Substrate für eine 1,2-Addition der N–H-Bindung des Azaborinins **124**. Da die Iminoborane **121** und **126** erfahrungsgemäß bereits bei Raumtemperatur zu den entsprechenden Diazadiboretidinen dimerisieren, wurden diese mit *1H*-Azaborinin **124** jeweils im Stoffmengenverhältnis 2.4:1 bei Raumtemperatur in Benzol versetzt und der Reaktionsfortschritt ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt (Schema 38, *rechts*).

Die Reaktion mit Di-*tert*-butyliminoboran **121** zeigt über einen Zeitraum von 10 d unter vollständigem Verbrauch des *1H*-Azaborinins **124** die Bildung einer neuen Verbindung, die als das 1,2-Additionsprodukt **127** identifiziert werden konnte (Schema 38, *oben rechts*). Zeitabhängige ¹H-NMR-spektroskopische Experimente bekunden eine kontinuierliche Intensitätsabnahme der charakteristischen N–H-Resonanz (¹H: $\delta = 8.15$ ppm) von *1H*-Azaborinin **124**. Gleichzeitig geht aus diesen Spektren ein neues Signal bei 3.46 ppm hervor, welches der N–H-Bindung der Aminoboryleinheit von **127** zugeordnet werden kann.^[211] Wenngleich diese 1,2-Additionsreaktion auf Grundlage der ¹H-NMR-spektroskopischen Nachweise quantitativ abläuft, so konnte das Aminoboryl-substituierte Azaborinin **127** lediglich in 45% Ausbeute isoliert werden. Da im Zuge dieser Reaktion neben **127** ebenfalls das Dimer von **121** anfällt, ist zur Abtrennung dessen das Waschen mit Pentan vonnöten.

Jedoch weist **127** mit zwei *tert*-Butylgruppen eine moderate Pentanlöslichkeit auf, weshalb in diesem Isolierungsschritt hohe Verluste des Reaktionsprodukts in Kauf genommen werden mussten. ^{11}B -NMR-spektroskopisch werden erwartungsgemäß zwei Signale bei 40.8 und 36.7 ppm detektiert, die stark verbreitert in Erscheinung treten und teilweise überlagern. Dabei ist die tieffeldverschobene Resonanz dem Boratom der Aminoborylfunktionalität und das Signal bei 36.7 ppm dem endocyclischen Boratom der Azaborinineinheit zuzuordnen. Das zweidimensionale $^1\text{H},^{15}\text{N}$ -HSQC-NMR-Spektrum erlaubt die ^{15}N -NMR-Resonanz des Stickstoffatoms der exocyclischen Aminoborylgruppe bei -248.0 ppm zu detektieren. Aus dem Festkörper-IR-Spektrum von **127** geht eine charakteristische Resonanz für die N–H-Streckschwingung bei 3368 cm^{-1} hervor, welche im erwarteten Bereich für NH-funktionalisierte Aminoborane einzuordnen ist.^[212-213] Im charakteristischen Bereich für B=N-Streckschwingungen ($\tilde{\nu} = 1550\text{-}1330\text{ cm}^{-1}$) sind dem IR-Spektrum eine Vielzahl an Signalen zu entnehmen, sodass eine eindeutige Zuordnung der endo- bzw. exocyclischen B=N-Resonanz von **127** nicht zweifelsfrei anzustellen ist.^[214] Durch langsame Gasphasendiffusion von Pentan in eine gesättigte Benzollösung von **127** und Lagern bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von mehreren Tagen, konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden (Abbildung 26).

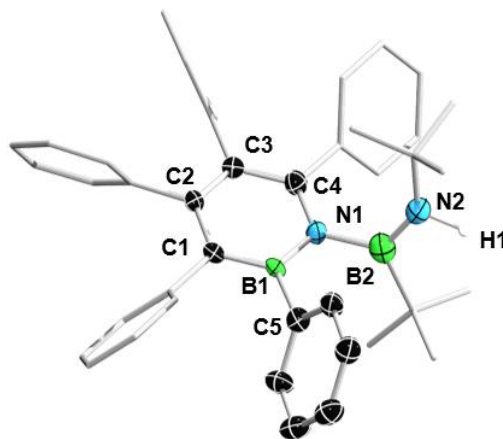


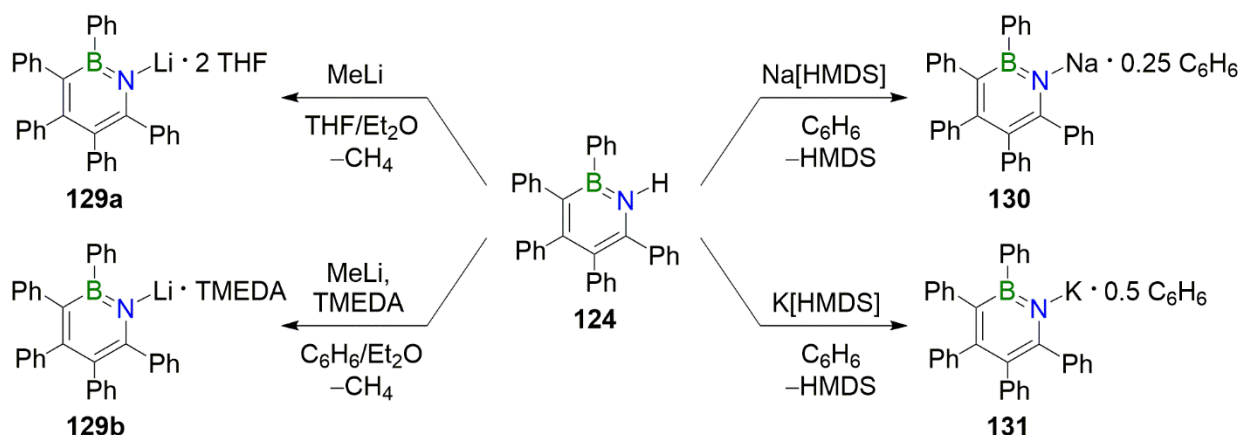
Abbildung 26. Molekülstruktur von **127** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind alle Wasserstoffatome mit Ausnahme der NH-Einheit nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aufgrund der mangelhaften Qualität der erhaltenen Daten kann die Molekülstruktur nur als Konstitutionsnachweis dienen.

Aufgrund der mangelnden Qualität der erhaltenen Daten ist eine Analyse der Bindungslängen und –winkel nicht durchzuführen, jedoch dient die Molekülstruktur von **127** als eindeutiger Nachweis für die erfolgreiche 1,2-Addition der N–H-Bindung von *1H*-Azaborinin **124** an das Di-*tert*-butyliminoboran.

Unter analogen Reaktionsbedingungen wurde *1H*-Azaborinin **124** mit (*tert*-Butylimino)mesitylboran **126** bei Raumtemperatur versetzt und der Reaktionsfortschritt wiederum ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt (Schema 38, *unten rechts*). In diesem Fall können jedoch keine Hinweise für eine erfolgreiche 1,2-Addition der N–H-Bindung des Azaborinins an das Iminoboran **126** erlangt werden. Aus den ¹H-NMR-Spektren wird neben der kontinuierlich anwesenden, charakteristischen N–H-Resonanz von **124** lediglich die fortschreitende Dimerisierung von Iminoboran **126** beobachtet. Die vollständige Umsetzung von **126** zum Diazadiboretidin **128** ist über einen Zeitraum von drei Tagen bei Raumtemperatur eindeutig an den charakteristischen Resonanzen im aliphatischen Bereich bei 2.57 ppm (*ortho*-Methyl), 2.20 ppm (*para*-Methyl) und 1.06 ppm (*tert*-Butyl) festzumachen.^[215] Obwohl das Iminoboran **126** im Vergleich zu **121** das reaktivere Substrat ist, konnte eine 1,2-Addition nicht einmal in Spuren nachgewiesen werden. Womöglich ist die Addition der N–H-Bindung gegenüber der [2+2]-Cycloaddition in solch großem Ausmaße kinetisch gehemmt, dass ausschließlich die Dimerisierung von **126** in diesem Experiment auftritt.

2.2.2 Synthese, Isolierung und Charakterisierung der Alkalimetallsalze von **124**

Wenngleich Deprotonierungsreaktionen von *NH*-funktionalisierten 1,2-Azaborininen nicht gänzlich unbekannt sind, so beschränken sich solche Metallierungen bisher auf wenige *in situ* erzeugte Lithiumderivate und lediglich ein isolierbares Kalium-Salz.^[182, 185, 216-219] Mit einem von LIU abgeschätzten p*K*_a-Wert von 24 für die N–H-Bindung in 1,2-Azaborininen und den Erfahrungen, dass gängige starke Basen, wie zum Beispiel LDA, *n*-Butyllithium, Methyllithium oder K[HMDS] in der Lage sind, *NH*-funktionalisierte 1,2-Azaborinine an der Stickstoffposition zu deprotonieren, galt es, die Alkalimetallsalze von *1H*-Azaborinin **124** zugänglich zu machen. Als geeignete Deprotonierungsreagenzien erschienen dabei die Alkylolithiumverbindungen Methyllithium (MeLi) bzw. *tert*-Butyllithium (*t*BuLi) sowie die Amid-Basen Natriumhexamethyldisilazid (Na[HMDS]) und Kaliumhexamethyldisilazid (K[HMDS]). In Schema 39 sind die erfolgreichen Versuche zur Darstellung der isolierbaren Alkalimetallsalze gezeigt.



Schema 39. Deprotonierungsreaktionen von **124** zu den isolierbaren Alkalimetallsalzen.

Die Isolierung des Lithiumsalzes von **124** gelingt einerseits, indem eine THF-Lösung von **124** bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer Maßlösung an Methyllithium in Diethylether (1.3 Äquivalente) langsam versetzt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt wird (Schema 39, *links*). Unter Gasentwicklung nimmt die Reaktionslösung eine leichte Gelbfärbung an, wobei das $I[\text{Li}]$ -Azaborinin **129a** in Ausbeuten von bis zu 89% durch Zugabe an Pentan aus der Reaktionslösung ausgefällt und isoliert werden kann. Andererseits gelingt die Lithierungsreaktion ebenfalls, wenn eine Benzollösung von **124** zunächst mit N,N,N',N' -Tetramethylethylendiamin (TMEDA; 1.3 Äquivalente) und anschließend mit einer Maßlösung an MeLi in Diethylether (1.3 Äquivalente) bei Raumtemperatur versetzt wird. Das $I[\text{Li}]$ -Azaborinin **129b** kann ebenfalls durch Zugabe an Pentan aus dem Reaktionsgemisch ausgefällt und in vergleichbaren Ausbeuten von 86% isoliert werden. Die Anwesenheit von Lewis-basischen Additiven wie THF in **129a** bzw. TMEDA in **129b** erscheint hier als essentiell, erklärende Hinweise liefert die Reaktion von **124** mit $t\text{BuLi}$ in Benzol. Nach Zugabe der Organolithiumverbindung fällt zwar zeitnah ein farbloser Feststoff aus der Lösung aus, dieser nimmt jedoch unmittelbar nach Filtration eine braune Färbung an. Eine $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Analyse des Rückstandes lässt lediglich auf eine Zersetzung schließen.

Die Synthese des Natrium- bzw. des Kaliumsalzes erfolgt auf analoge Weise, indem das $I\text{H}$ -Azaborinin **124** mit einem leichten Überschuss an Na[HMDS] bzw. K[HMDS] bei Raumtemperatur in Benzol versetzt wird. Dabei fallen das $I[\text{Na}]$ - sowie das $I[\text{K}]$ -Azaborinin **130** bzw. **131** jeweils nahezu quantitativ aus den Reaktionslösungen aus, wobei diese nach Filtration und Waschen mit Benzol in hoher Reinheit mit Ausbeuten von 76% (**130**) bzw. 91% (**131**) erhalten werden (Schema 39, *rechts*). Nach Trocknen im Hochvakuum enthält der isolierte Feststoff von **130** zusätzlich pro Moleküleinheit formal noch 0.25 Moleküleinheiten

an Benzol, das Kaliumderivat **131** wiederum weist formal zusätzlich 0.50 Äquivalente an C_6H_6 auf. Alle erfolgreichen Deprotonierungsreaktionen unter Bildung der Alkalimetallsalze **129a**, **129b**, **130** und **131** können 1H -NMR-spektroskopisch anhand der Abwesenheit der charakteristischen Resonanz der N–H-Funktionalität von **124** eindeutig nachgewiesen werden. Exemplarisch für alle 1H -NMR-spektroskopischen Belege der drei Alkalimetallamidverbindungen sei in Abbildung 27 der aussagekräftige, aromatische Bereich als Vergleichsspektrum von **124** nach erfolgter Umsetzung mit Na[HMDS] zu **130** in d_8 -THF gezeigt.

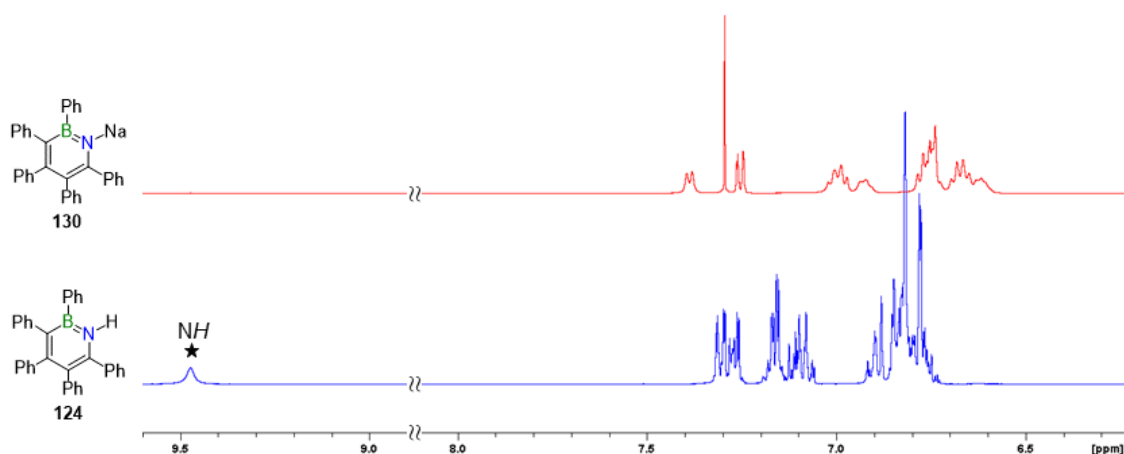


Abbildung 27. 1H -NMR-Vergleichsspektrum in d_8 -THF von $1H$ -Azaborinin **124** (unten) und $1[Na]$ -Azaborinin **130** (oben). Das mit einem Stern markierte Signal ist der charakteristischen NH-Resonanz von **124** zuzuordnen, welche im Zuge der Deprotonierungsreaktionen in den 1H -NMR-Spektren der Alkalimetallverbindungen abwesend ist.

Die ^{11}B -NMR-spektroskopische Analyse der Alkalimetallsalze zeigt, dass im Zuge der Deprotonierungen und Koordinationen der entsprechenden Gegenionen die ^{11}B -NMR-Resonanzen im Vergleich zu **124** nicht signifikant beeinflusst werden. Demnach werden für das Boratom der $1[M]$ -Azaborinine chemische Verschiebungen im Bereich von 33.8-36.0 ppm für die Amidderivate detektiert. Eine Gegenüberstellung der spektroskopischen Daten ist in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1. Charakteristische ^{11}B -NMR-spektroskopische Daten der 1,2-Azaborinine **124**, **129a**, **129b**, **130** und **131** im Vergleich.

| Verbindung: | 124 | 129a | 129b | 130 | 131 |
|------------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| $\delta(^{11}B)$ [ppm] | 34.6 ^[a,b] | 35.7 ^[a] | 36.0 ^[a] | 34.5 ^[b] | 33.8 ^[b] |

[a] in C_6D_6 . [b] in d_8 -THF.

Im Zuge dieser Arbeiten ist es darüber hinaus gelungen, die Festkörperstrukturen der Verbindungen **129a**, **129b** und **131** röntgenkristallographisch aufzuklären, welche außerdem die ersten Beispiele für *N*-Alkalimetall-substituierte 1,2-Azaborinine darstellen (Abbildung 28).

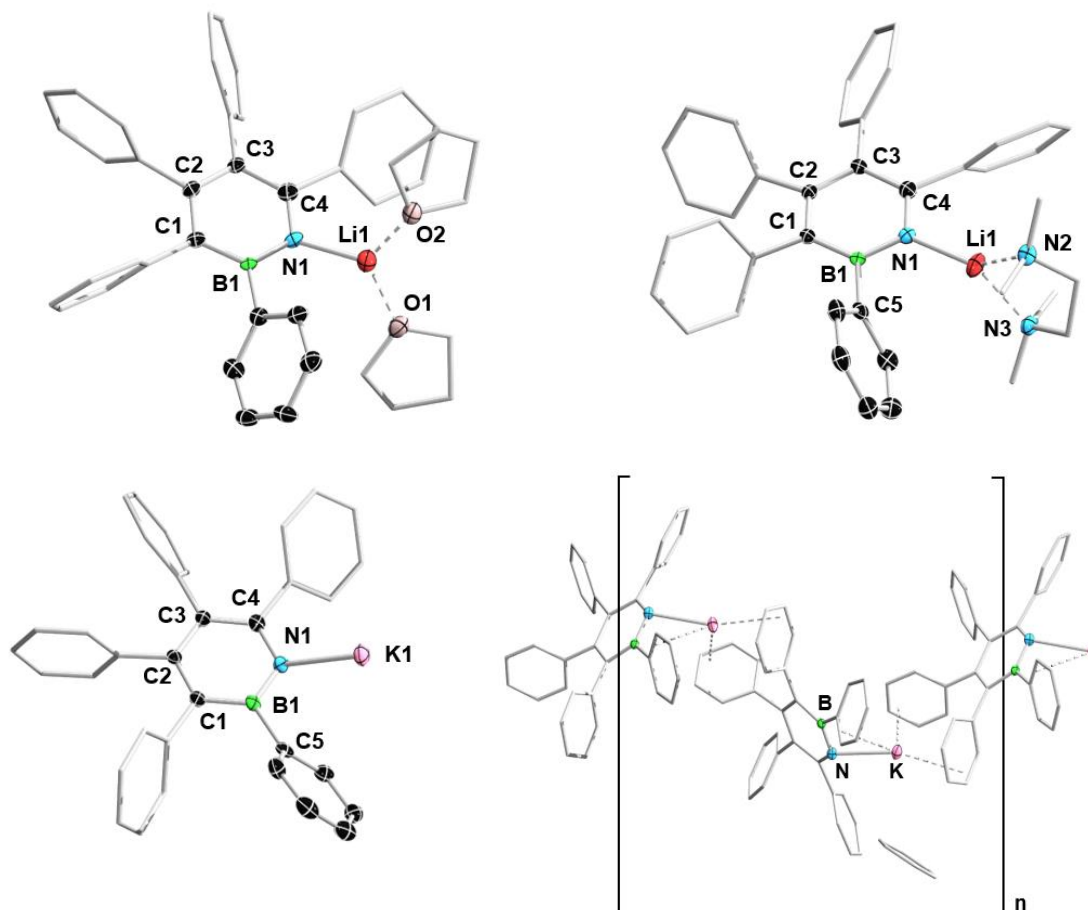


Abbildung 28. Molekülstrukturen von **129a** (*oben links*), **129b** (*oben rechts*) und **131** (*unten*). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] sind Tabelle 2 zu entnehmen.

Die Kristallisation der Lithiumderivate gelingt durch langsame Gasphasendiffusion von Pentan in gesättigte Benzollösungen von **129a** sowie **129b**. Dabei kristallisieren die $I[\text{Li}]$ -Azaborinine in monomerer Form, wobei das Lithium-Kation von zwei Molekülen THF (**129a**, Abbildung 28, *oben links*) bzw. durch die zwei Stickstoffatome von TMEDA als Chelatligand (**129b**, *oben rechts*) koordinativ abgesättigt wird. Im Gegensatz dazu kristallisiert das $I[\text{K}]$ -Azaborinin **131** durch Lagerung einer gesättigten THF-Lösung in einer polymeren Festkörperstruktur, wobei jedes Kalium-Kation von drei flankierenden Phenylsubstituenten koordiniert wird (Abbildung 28, *unten rechts*). Dabei enthält jede Wiederholungseinheit von zwei Molekülen **131** ein

Molekül Benzol, welches im Zuge der Synthese gemeinsam mit dem *I[K]*-Azaborinin aus der Reaktionslösung ausgefallen ist und bei Herstellung der Kristallisationslösung durch Lösen von **131** in THF in diese eingebracht wurde. Die Molekülstrukturen von **129a**, **129b** und **131** sichern die erfolgreiche Deprotonierung des *IH*-Azaborinins **124** und erlauben ferner eine Analyse der Bindungssituation dieser anionischen Derivate.

Tabelle 2. Strukturelle Parameter der *I[M]*-Azaborinine **129a**, **129b** und **131** im Festkörper.

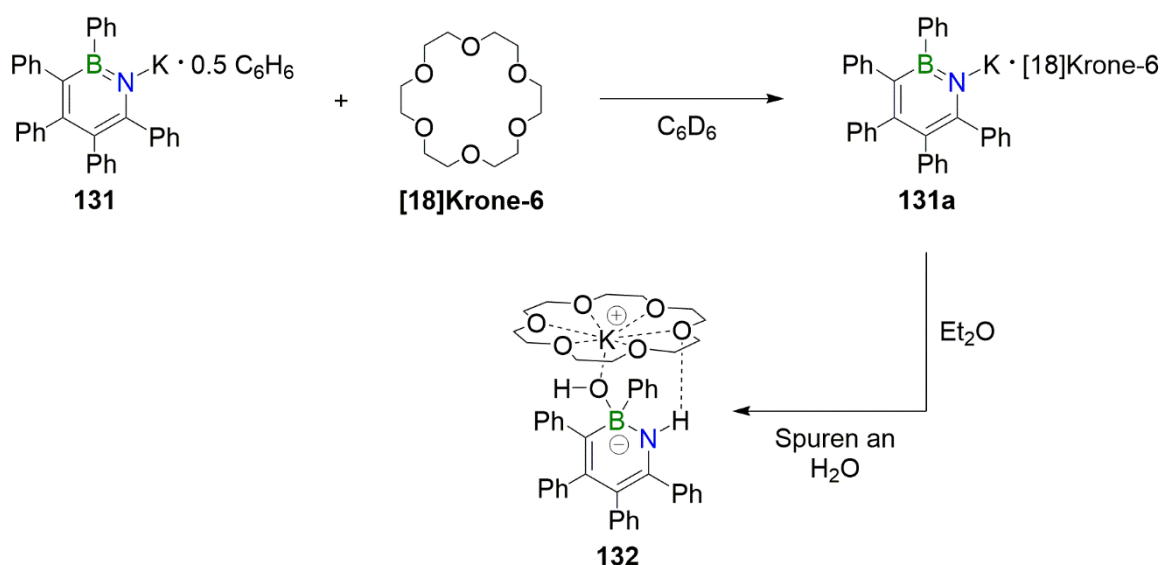
| Bindungslänge [Å] | 129a: [M] = Li | 129b: [M] = Li | 131: [M] = K |
|---|-----------------------|-----------------------|---------------------|
| B1–N1 | 1.382(3) | 1.388(2) | 1.403(2) |
| B1–C1 | 1.447(3) | 1.455(2) | 1.493(3) |
| C1–C2 | 1.411(3) | 1.409(2) | 1.404(3) |
| C2–C3 | 1.411(3) | 1.411(2) | 1.420(2) |
| C3–C4 | 1.456(3) | 1.459(2) | 1.434(3) |
| C4–N1 | 1.388(3) | 1.387(2) | 1.359(3) |
| N1–[M] | 1.943(3) | 1.947(3) | 2.720(2) |
| Winkelsummen [°] | | | |
| $\sum \alpha(\mathbf{B1})$ | 360.0 | 360.0 | 360.0 |
| $\sum \alpha(\mathbf{N1})$ | 359.5 | 360.0 | 345.0 |
| Bindungswinkel [°] | | | |
| Ct(BNC₄)–N1–[M] | 170.1 | 176.3 | 139.3 |
| Ø Abweichung d. Atome v. d. Planarität [Å] | | | |
| BNC₄ | 0.012 | 0.015 | 0.012 |

Die durchschnittlichen Bindungslängen in den zentralen Heterocyclen der Alkalimetallsalze (B1–N1 ca. 1.39 Å, B1–C1 ca. 1.47 Å, C1–C2 ca. 1.41 Å, C2–C3 ca. 1.41 Å, C3–C4 ca. 1.45 Å, C4–N1 ca. 1.38 Å) liegen im verkürzten Bereich von Einfach- und Doppelbindungen und repräsentieren gemeinsam mit sehr geringen Abweichungen der Ringatompositionen von den gemittelten BNC₄-Ebenen eine ausgeprägte Delokalisierung der π -Elektronen.^[115] Ferner scheint die auffällige Abweichung von der Linearität der Ct(BNC₄)–N1–K1-Bindungsachse mit einem Wert von 139.3° in **131** keinen signifikanten Einfluss auf die B1–N1-Bindung sowie die Planarität des Heterocyclus zu nehmen. Die Stickstoff-Alkalimetall-Bindungslängen der Azaborinine **129a**, **129b** sowie **131** weisen nahezu identische Abstände im Vergleich zu den N–[M]-Bindungen der entsprechenden

Alkalimetalldisilazidverbindungen auf, sodass die Stickstoff-Alkalimetall-Bindungen der $I[M]$ -Azaborinine in den klassischen Bereich von Amiden einzuordnen sind.^[220-221]

Aufgrund der einfachen Zugänglichkeit von IH -Azaborinin **124** sowie der hohen Selektivitäten der Deprotonierungsreaktionen zu den $I[M]$ -Azaborininen **129a**, **129b**, **130** und **131** sind diese über die vorgestellten Syntheseprotokolle ebenfalls im Multigramm-Maßstab zugänglich. Außerdem können diese über Monate ohne Anzeichen an Zersetzungen unter Inertgasatmosphäre als Feststoffe gelagert werden.

Die $I[M]$ -Azaborinine zeigen allesamt eine sehr gute THF-Löslichkeit, ferner bewiesen die Lithiumderivate **129a** sowie **129b** aufgrund der THF- bzw. TMEDA-Koordination des Kations im Gegensatz zu **130** und **131** ebenfalls gute Löslichkeitseigenschaften in Benzol und Toluol. Da einige Substrate in Anwesenheit von THF oder TMEDA unerwünschte Nebenreaktionen zeigen, galt es zu überprüfen, ob die Zugabe an einem geeigneten Kronenether eine Benzollöslichkeit von **131** hervorruft. So wurde eine Suspension von $I[K]$ -Azaborinin **131** in C_6D_6 im äquimolaren Verhältnis mit [18]Krone-6 versetzt, wobei die Bildung einer klaren Lösung beobachtet wurde (Schema 40).



Schema 40. Komplexierung von $I[K]$ -Azaborinin **131** mit [18]Krone-6 zu der benzollöslichen Verbindung **131a** (oben) und anschließender Hydrolyse zu Verbindung **132**.

Die Komplexverbindung **131a** wurde 1H -, ^{13}C - sowie ^{11}B -NMR-spektroskopisch charakterisiert und kann grundsätzlich als benzollösliches Analogon von **131** in chemischen Reaktionen eingesetzt werden. Um weiterführende Informationen hinsichtlich der Löslichkeitseigenschaften von **131a** zu erlangen, wurde das Lösungsmittel C_6D_6 im Vakuum

entfernt und der Rückstand in absolutiertem Diethylether aufgenommen, wobei ebenfalls eine Löslichkeit festgestellt werden konnte. Jedoch kristallisierte kurz nach dem Lösungsvorgang die Verbindung **132** spontan sowie vollständig aus der etherischen Lösung aus, welche röntgenkristallographisch als das Hydrolyseprodukt von **131a** identifiziert werden konnte (Abbildung 29). Dieser Fund bestätigt die Annahme, dass die Substanzklasse der *l*/*m*-Azaborinine extreme Hydrolyseempfindlichkeiten aufweisen, sodass bereits Spuren an Wasser im ppm-Bereich absolutierter Lösemittel genügen, um das Azaborinin zu protonieren. Ferner bietet Verbindung **132** Einsicht in den Hydrolysemechanismus der *l*/*m*-Azaborinine. Anstelle einer intuitiv angenommenen Nucleophil-Elektrophil-Reaktion des Amids mit dem protischen Wasserstoffatom von H₂O kann, aufgrund der Konnektivität von **132**, vielmehr von einer 1,2-Addition von Wasser an die B=N-Bindung gemäß der Bindungspolaritäten ausgegangen werden.

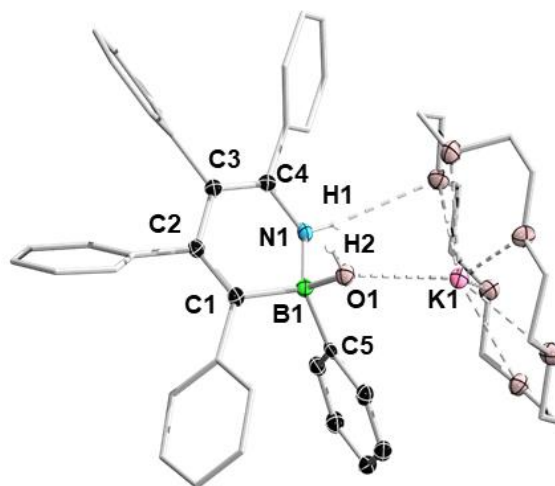


Abbildung 29. Molekülstruktur von **132** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind alle Wasserstoffatome mit Ausnahme der NH-Einheit nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **132**: B1–N1 1.539(2), B1–O1 1.505(3), O1–K1 2.715(2), B1–C1 1.633(3), C1–C2 1.367(3), C2–C3 1.464(3), C3–C4 1.377(3), C4–N1 1.365(3), B1–C5 1.632(3); C1–B1–C5 112.0(2), C1–B1–N1 105.7(2), C5–B1–N1 110.2(2), C1–B1–O1 113.5(2), N1–B1–O1 110.5(2), C5–B1–O1 105.1(2).

Die angefallene Quantität von **132** war ausreichend, sodass ein vollständiger NMR-spektroskopischer Datensatz der Verbindung aufgenommen werden konnte. Bedingt durch die Vierfachkoordination des Boratoms in **132** ist dem ¹¹B-NMR-Spektrum eine scharfe Resonanz bei –0.3 ppm zu entnehmen. Im Zuge der formalen 1,2-Addition von H₂O an die B=N-Bindung wird die cyclische Konjugation im Ringsystem unterbrochen, was anschaulich an der chemischen Verschiebung der N–H-Resonanz aus dem ¹H-NMR-Spektrum hervorgeht. Diese

wird bei 4.87 ppm detektiert und tritt im Vergleich zu dem cyclisch konjugierten *IH*-Azaborinin **124** signifikant hochfeldverschoben in Erscheinung. Die strukturellen Parameter der Verbindung im Festkörper bestätigen diesen Befund. So ist das Boratom in **131** verzerrt tetraedrisch umgeben, ferner ist der B1–N1-Abstand (1.539(2) Å), wie auch der B1–C1-Abstand (1.633(3) Å) im Bereich einer Einfachbindung einzuordnen. Folgerichtig ist die cyclische Konjugation zwar unterbrochen, das NC₄-Rückgrat verbleibt jedoch als konjugiertes System mit Mehrfachbindungscharakter (C1–C2 1.367(3) Å, C2–C3 1.464(3) Å, C3–C4 1.377(3) Å, C4–N1 1.365(3) Å).

2.3 Die *I/M*-Azaborinine als potente nucleophile Substrate

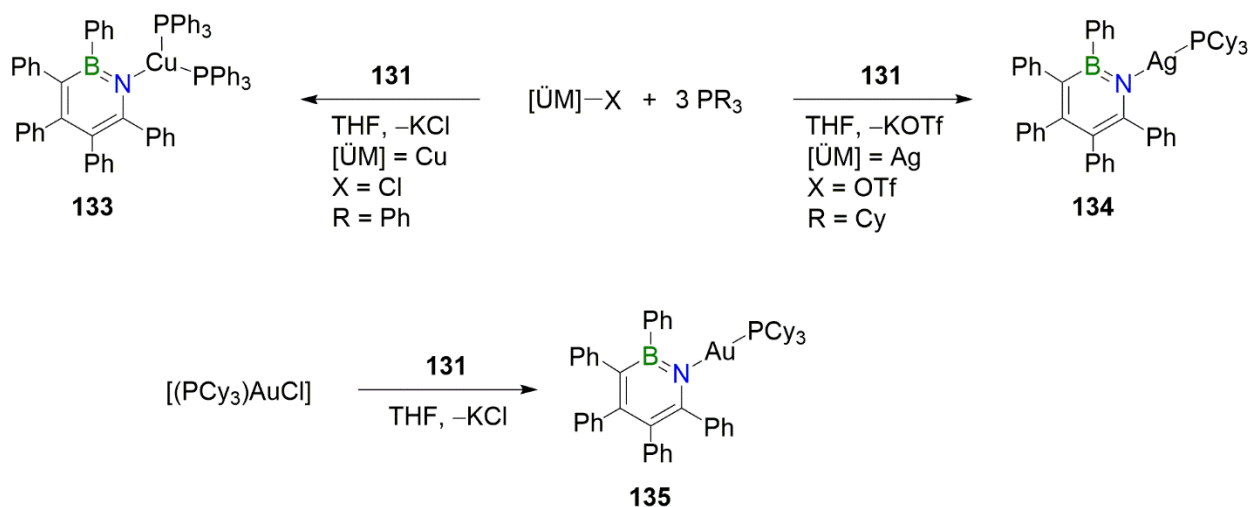
2.3.1 Synthese von Münzmetall(I)-substituierten 1,2-Azaborininen

Die ersten und bis *dato* eher sporadisch untersuchten Reaktivitätsstudien von anionischen 1,2-Azaborininen gegenüber Übergangsmetallhalogenidverbindungen wurden zu Beginn der 2000er Jahre von ASHE III vorgestellt.^[153] Diese beschränken sich lediglich auf wenige Beispiele, offenbaren jedoch eine substratabhängige Vielfältigkeit hinsichtlich der Koordinationsmöglichkeiten *N*-metallierter 1,2-Azaborinine. So gelang es einerseits, das 1-Kalium-2-phenyl-1,2-azaborinin in einer formalen Salzeliminierung mit [Cp*₃RuCl]₄ umzusetzen, wobei das 1,2-Azaborinin als anionischer Ligand in einer η⁶-Koordination an das Übergangsmetall komplexiert.^[182] Andererseits konnte das gleiche *I/K*-Derivat mit [Cp₂ZrCl₂] im Stoffmengenverhältnis 2:1 erfolgreich zur Reaktion gebracht werden, wobei in diesem Falle zwei Azaborinineinheiten nun über das endocyclische Stickstoffatom in Form einer σ-Bindung an das Übergangsmetall binden.^[218]

Mit den Erkenntnissen, dass die *I/M*-Azaborinine **129a**, **129b**, **130** und **131** Amid-ähnlichen Charakter besitzen (vgl. KAPITEL 2.2.2) und die Münzmetalle Kupfer, Silber und Gold bekanntermaßen in der Oxidationsstufe +1 isolierbare Amid-Komplexverbindungen eingehen,^[222-227] galt es mit dieser Arbeit aufzuklären, ob entsprechende η¹-koordinierende *N*-Münzmetall-substituierte 1,2-Azaborinine zugänglich sind. Im Zuge einer erfolgreichen Koordination könnte der hohe sterische Anspruch des Azaborinins, insbesondere die Phenylsubstitutionen der 2,6-Positionen, einen stabilisierenden Effekt auf den resultierenden Metallkomplex bewirken. In der Vergangenheit konnte bereits vielfältig gezeigt werden, dass sterisch anspruchsvolle Liganden, insbesondere des *m*-Terphenyl-Typs, unterschiedlichste Hauptgruppen- sowie Übergangsmetallverbindungen in ungewöhnlichen Oxidationsstufen

bzw. Koordinationsmodi hinreichend stabilisieren können, um deren Isolierbarkeit zu realisieren.^[228-229] Vom Standpunkt der Betrachtung als Ligand könnten die *I/M*-Azaborinine **129a**, **129b**, **130** und **131** als BN-analoge Vorläuferverbindungen der *m*-Terphenyl-Klasse fungieren.

Als *I/M*-Azaborinin wurde das Kaliumderivat **131** gewählt, um die entsprechenden Reaktionen durchzuführen. Da Kupfer- und Silberamid-Komplexe in der Oxidationsstufe +1 als 14 sowie 16 Valenzelektronenkomplexe in den Koordinationszahlen 2 bzw. 3 bekannt sind und die Rolle des hier verwendeten Azaborininliganden bisher ungeklärt ist, wurden die Reaktionen mit wasserfreiem Kupfer(I)-chlorid sowie Silber(I)-triflat in Gegenwart von drei Äquivalenten Triphenyl- bzw. Tricyclohexylphosphan in THF durchgeführt.^[230-231] Demnach wird mit dieser Reaktionsführung gewährleistet, dass die entsprechenden Münzmetallkomplexe vor allem der 3d- und 4d-Periode *in situ* elektronisch sowie koordinativ adäquat abgesättigt werden. Als Goldpräkursor wurde der isolierbare 14 VE-Komplex [(PCy₃)AuCl] gewählt und stöchiometrisch eingesetzt (Schema 41).



Schema 41. Synthese der Azaborinin-Münzmetallkomplexe **133**, **134** (*oben*) und **135** (*unten*).

Das Reaktionsprodukt der Reaktion von **131** mit [CuCl] in Gegenwart eines Überschusses an Triphenylphosphan konnte als der 16 VE-Komplex **133** identifiziert werden. Das Kupferatom liegt in der Koordinationszahl 3 vor, was für Kupferamid-Komplexe, wie auch für kationische Kupfer(I)-amin-Komplexe nicht ungewöhnlich ist.^[232-233] Dem allgemeinen Trend folgend, dass die höheren Homologe des Kupfers die Ausbildung von d^{10} -[ML₂]-Komplexverbindungen bevorzugen,^[234] wurde die Silber-, wie auch die Goldverbindung **134** bzw. **135** jeweils als 14 VE-Komplex in der Koordinationszahl 2 des Übergangsmetalls isoliert. Die ¹¹B-NMR-spektroskopischen Verschiebungen für diese Verbindungen werden zwischen 36.1 und

37.7 ppm detektiert, welche in den gewöhnlichen Bereich für 1,2-Azaborinine fallen. Im Vergleich zu der Kaliumsubstitution in **131** (^{11}B : $\delta = 33.8$ ppm) sind diese ^{11}B -NMR-Resonanzen nur geringfügig tieffeldverschoben. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Kupferverbindung **133** zeigt eine Resonanz bei -2.7 ppm, was auf eine chemische Äquivalenz der beiden Phosphoratome schließen lässt. Damit kann von einer freien Rotation um die Cu–N- sowie der Cu–P-Bindungen ausgegangen werden, womit Verbindung **133** in Lösung als C_{2v} -symmetrisches Molekül zu klassifizieren ist. Die Silberverbindung **134** zeigt eine stark verbreiterte $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanz bei 37.9 ppm mit einer Linienbreite von 823.6 Hz. Diese Signalverbreiterung ist auf dynamische intermolekulare Austauschprozesse der Phosphanliganden bei Raumtemperatur zurückzuführen. Dagegen tritt die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebung der Goldverbindung **134** in Form eines scharfen Singulettts bei 48.3 ppm in Erscheinung.

Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsame Gasphasendiffusion von Pentan in eine bei Raumtemperatur gesättigte Benzollösung der Verbindungen **133-135** gewonnen werden (Abbildung 30).

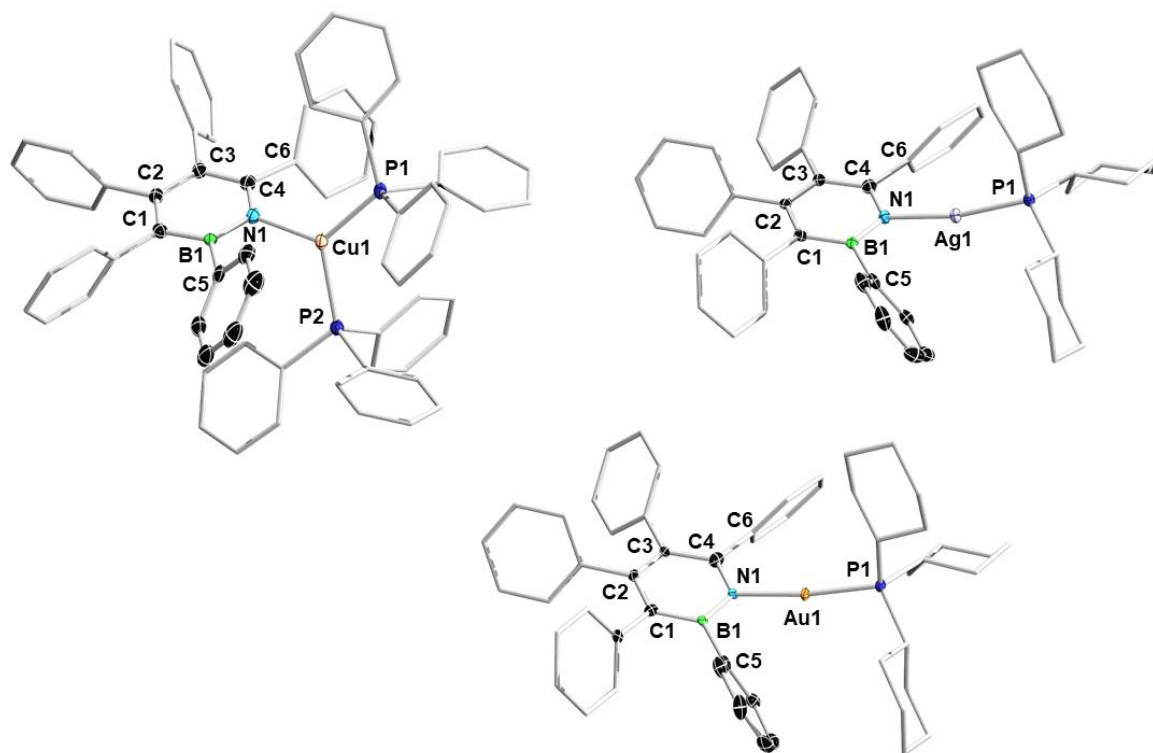


Abbildung 30. Molekülstrukturen von **133** (oben links), **134** (oben rechts) und **135** (unten). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] sind den Tabellen 3 und 4 zu entnehmen.

Alle drei Molekülstrukturen zeigen eine typische propellerartige Anordnung der Phenylsubstituenten um den zentralen Heterocyclus. Die geringen durchschnittlichen Abweichungen der Ringatome von der Planarität (**133**: 0.016 Å, **134**: 0.017 Å, **135**: 0.020 Å) stehen auch in diesen Beispielen für eine ausgeprägte Delokalisierung der π -Elektronen innerhalb der BNC₄-Ringsysteme, wodurch das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms prinzipiell den heteroaromatischen Systemen zuzuschreiben ist. Deshalb stünde dieses grundsätzlich für π -Bindungsanteile nur unzureichend zur Verfügung. Alle [ÜM]–N-Bindungslängen fallen in den Bereich von Einfachbindungen und sind mit monomeren, Phosphan-stabilisierten Amidkomplexen vergleichbar (Tabelle 3).^[226, 230, 232, 235-236] Aus diesen Befunden lässt sich ableiten, dass zwischen den Stickstoffatomen der Heterocyclen und den Münzmetallen in der Oxidationsstufe +1 erwartungsgemäß eine Bindung mit extrem hohen bzw. reinem σ -Charakter vorliegt. Ferner fallen die [ÜM]–P-Bindungsabstände ebenfalls in den Bereich von Einfachbindungen, weshalb in diesen Beispielen die Phosphanliganden als (reine) σ -Donoren zu betrachten sind. Im Wesentlichen sind die Bindungsparameter von **133**, **134** sowie **135** sehr gut mit denen der Vergleichsverbindungen in Tabelle 3 in Einklang zu bringen. Erwartungsgemäß unterscheiden sich die Bindungsabstände in **134** und **135**, indem Au1–N1 gegenüber Ag1–N1 verkürzt vorliegt. Dieser Betrag von ca. 4 pm entspricht in etwa dem Betrag des kleineren Ionenradius des höheren Homologen.^[234, 237-238]

Tabelle 3. Gegenüberstellung charakteristischer Bindungsparameter im Festkörper der Verbindungen **133**, **134** und **135** mit bekannten Münzmetall-Amid-Komplexen.

| | KZ | [ÜM]–N [Å] | [ÜM]–P [Å] | N–[ÜM]–P | Referenz |
|--|----|------------|------------------------|------------------------|-------------------------|
| 133 : [ÜM] = Cu | 3 | 1.980(2) | 2.2486(7) 2.2737(7) | 124.56(5) 113.24(5) | |
| [(PPh ₃) ₂ Cu(NPh ₂)] | 3 | 1.960(2) | 2.2435(5) 2.2598(6) | 120.72(5) 115.29(5) | LOTITO ^[235] |
| 134 : [ÜM] = Ag | 2 | 2.117(2) | 2.3388(8) | 168.60(5) | |
| [(PCy ₃)Ag(N(SiMe ₃) ₂)] | 2 | 2.0645(11) | 2.3366(4) | 176.01(3) | ORR ^[230] |
| 135 : [ÜM] = Au | 2 | 2.079(3) | 2.246(1) | 171.83(8) | |
| [(PPh ₃)Au(N(SiMe ₃) ₂)] | 2 | 2.026(3) | 2.2281(8) | 176.44(8) | WEGNER ^[226] |

Die Geometrie um das Kupferatom in Verbindung **133** ist als trigonal planar zu bezeichnen, da alle Bindungswinkel um das Zentralatom bei einer Winkelsumme von 359.9° geringere Abweichungen als 10° von dem Idealwert 120° aufweisen.^[239] Darüber hinaus manifestiert die

relative Anordnung der BNC₄- zu der PCuP-Bindungsebene mit einem Winkel von 71.2° die Annahme des reinen σ -Charakters der Azaborinin-Kupfer-Bindung.

Die ermittelten Bindungswinkel N1–[ÜM]–P zeigen in den Komplexen **134** und **135** eine leichte Abweichung von dem Idealwert von 180° für lineare Komplexverbindungen. Dies wird insbesondere an dem Bindungswinkel N1–Ag1–P1 von 168.60(5)° der Silberverbindung **134** klar ersichtlich. Einerseits können diese schlicht auf intramolekulare Repulsionen aufgrund der raumerfüllenden Substitutionsmuster in **134** bzw. **135** zurückzuführen sein. Andererseits können diese Abweichungen gemäß der Argumentation von NIEMEYER auch durch schwache intermolekulare [ÜM]⋯H–C-Wechselwirkungen zu einer zweiten Moleküleinheit im Festkörper hervorgerufen werden.^[240] Derartige Wechselwirkungen treten in beiden Verbindungen zwischen dem Münzmetall und der CH-Einheit der 3-Position des Borständigen Phenylsubstituenten (**134**: Ag⋯H–C= 2.77 Å; **135**: Au⋯H–C= 2.86 Å) eines weiteren Moleküls auf. Womöglich resultieren diese Abweichungen von der idealen Linearität aus der Kombination beider genannten Effekte und begründen damit die signifikanten Auslenkungen der Übergangsmetallatome (**134**: 0.50 Å; **135**: 0.55 Å) aus der BNC₄-Ebene des Azaborininringsystems.

Die Bindungsanalysen der Festkörperstrukturen der Verbindungen **133-135** erlauben darüber hinaus eine erste Einschätzung, ob der Azaborininligand als BN-analoges Äquivalent eines *m*-Terphenyls angesehen werden kann. Typischerweise werden bei Terphenylliganden Sekundärwechselwirkungen der *ipso*-Kohlenstoffatome der 2,6-Aryl-Positionen mit dem in 1-Position gebundenem Atom beobachtet, sofern dieses koordinativ ungesättigt vorliegt.^[228] Solche Wechselwirkungen sind im Vergleich zu den Primärwechselwirkungen zwar als schwach zu kategorisieren, auf Grundlage von Mößbauer-spektroskopischen Erkenntnissen an Eisen-Terphenyl-Komplexen wird jedoch von einer formalen Erhöhung der Koordinationszahl ausgegangen.^[241] Da dem Kupferatom in Verbindung **133** formal 16 VE zugeordnet werden und diese als trigonal planarer Komplex mit der Koordinationszahl 3 als elektronisch sowie koordinativ gesättigt zu betrachten ist, werden in dieser Verbindung keinerlei Sekundärwechselwirkungen erwartet. Diese Annahme wird manifestiert, da die Bindungsabstände zwischen den *ipso*-Kohlenstoffatomen der flankierenden Phenylgruppen mit dem Kupferatom die Summe der van-der-Waals-Radien beteiligter Atome übersteigen (Tabelle 4).^[242] Darüber hinaus zeigen quantenchemische Berechnungen von *Felipe Fantuzzi* auf DFT-Niveau (PBE0-D3(BJ)/6-31+G**/SDD{Ag,Au,Cu}) ebenso keine Hinweise auf Sekundärwechselwirkungen in **133** gemäß der Mayer-Bindungsordnung. Im Gegensatz dazu

werden unter Verwendung der selben Rechenmethode solche zwischen den *ipso*-Kohlenstoffatomen der flankierenden Phenylsubstituenten und dem Silberatom in **134** vorausgesagt. So beträgt die Mayer-Bindungsordnung in der Silberverbindung **134** 0.175 für die Wechselwirkung C5⋯Ag1 bzw. 0.150 für C6⋯Ag1. Ein gegenläufiger Effekt hinsichtlich der Mayer-Bindungsordnung wird für die Goldverbindung **135** errechnet. Im Zuge der quantenchemischen Geometrieoptimierung der Verbindung **135** in der Gasphase wird ein kürzerer intramolekularer Abstand zwischen C6 und Au1 als für das Bor-gebundene C5 und Au1 ermittelt. Da diese Parameter nicht in Einklang mit den röntgendiffraktometrisch bestimmten Parametern stehen, können die quantenchemisch ermittelten Mayer-Bindungsordnungen für die Goldverbindung **135** in diese Diskussion nicht einbezogen werden. Die Festkörperstrukturen von **134** und **135** geben Hinweise auf das Vorliegen entsprechender Sekundärwechselwirkungen zwischen den *ipso*-Kohlenstoffatomen der Phenylsubstituenten in 2,6-Position und den Münzmetallatomen, da diese Abstände verkürzt gegenüber den Summen der van-der-Waals-Radien auftreten. Eine Gegenüberstellung dieser intramolekularen Abstände ist in Tabelle 4 zusammengefasst. Im Allgemeinen geht aus der Gesamtbetrachtung der berechneten Mayer-Bindungsordnung für **134** sowie den ermittelten Bindungsabständen im Festkörper hervor, dass sowohl in **134** als auch in **135** die C5⋯[ÜM]-Sekundärwechselwirkung stärker ausgeprägt ist, als diese zwischen dem C6-Kohlenstoff- und dem Münzmetallatom.

Tabelle 4. Intramolekulare Abstände zwischen Münzmetallen und *ipso*-Kohlenstoffatomen der flankierenden Phenyl-Substituenten in 2,6-Position im Vergleich mit den Summen der gemittelten van-der-Waals-Radien der Übergangsmetallatome und des Kohlenstoffatoms nach BOND^[242]

| | [ÜM]-C5 [Å] | [ÜM]-C6 [Å] | $\sum(r_w[\text{ÜM}]+r_w(\text{C}))$ [Å] ^[242] |
|-----------------------|-------------|-------------|---|
| 133: [ÜM] = Cu | 3.156(2) | 3.120(2) | 3.10 |
| 134: [ÜM] = Ag | 3.070(2) | 3.251(2) | 3.42 |
| 135: [ÜM] = Au | 3.103(4) | 3.233(4) | 3.36 |

Der Effekt der Sekundärwechselwirkung kann über die Festkörperstruktur hinaus für die Silberverbindung **134** auch in Lösung als messbarer Parameter detektiert werden. So zeigt das ¹¹B-entkoppelte ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum gegenüber dem ¹¹B-gekoppelten ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum eine Schärfung der stark verbreiterten Resonanz des Bor-gebundenen, quartären C5-Kohlenstoffatoms bei 151.0 ppm in C₆D₆ (Abbildung 31). Da Silber mit ¹⁰⁷Ag und ¹⁰⁹Ag zwei NMR-aktive Kerne im natürlichen Verhältnis von 51.8 : 48.2 aufweist, werden im ¹³C{¹H,¹¹B}-NMR-Spektrum für die entsprechende Kohlenstoff-Silber-Kopplung zwei

Dubletts erwartet. Diese sollten jeweils im Zuge der ${}^2J_{P1-C5}$ -Kopplung zum Phosphoratom des Phosphanliganden wiederum zu Dubletts aufspalten. Ein entsprechendes Aufspaltungsmuster konnte detektiert werden, wenn auch in mäßiger Auflösung. Eine Simulation dieser ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanz bestätigt diesen Sachverhalt und belegt eindeutig, dass auch in Lösung eine Sekundärwechselwirkung zwischen C5 und dem Silberatom in dieser Komplexverbindung vorliegt.

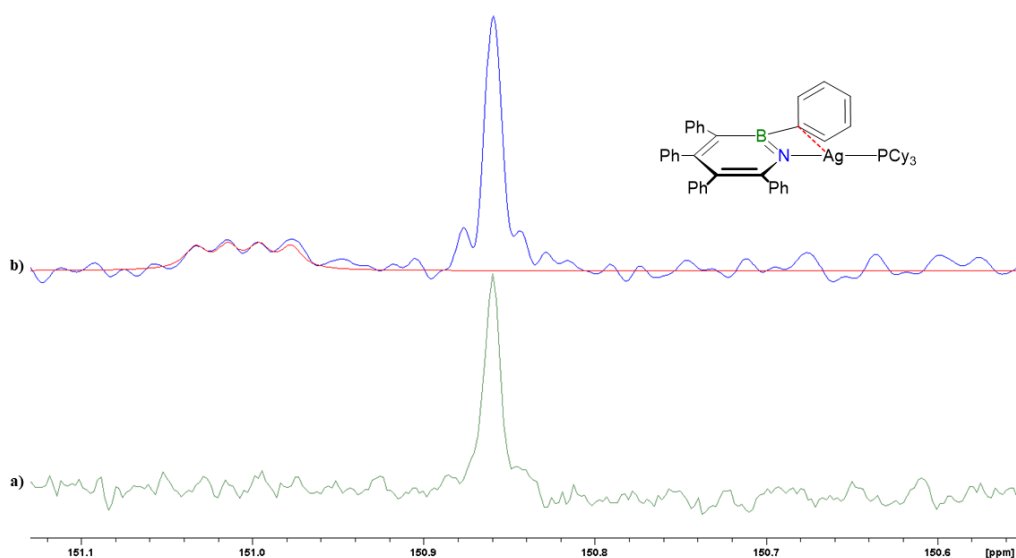


Abbildung 31. Ausschnitt aus dem aromatischen Bereich des a) ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums der Verbindung **134** in C_6D_6 b) ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H},^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrums der Verbindung **134** in C_6D_6 (blaue Linie) mit Simulation der Resonanz bei 151.0 ppm (rote Linie).

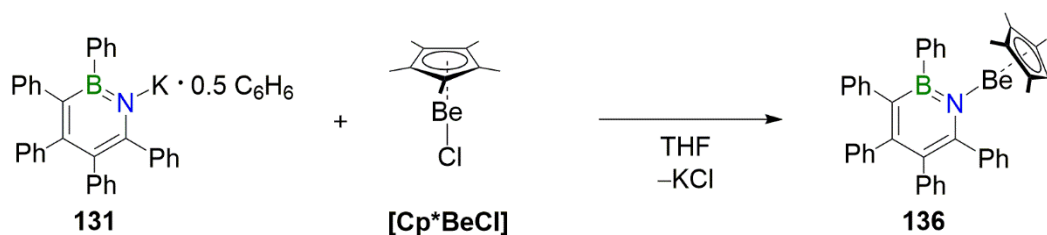
Eine entsprechende $\text{C6}\cdots\text{Ag1}$ -Wechselwirkung wird nicht detektiert, in Lösung ist lediglich die dominierende Sekundärwechselwirkung von $\text{C5}\cdots\text{Ag1}$ zu identifizieren bzw. grundsätzlich vorhanden. Dies könnte mit der Erklärung von EVANS in Einklang gebracht werden,^[241] wobei das Silberatom in **134** im Zuge dieser $\text{C5}\cdots\text{Ag1}$ -Wechselwirkung nun in der Koordinationszahl 3 und damit koordinativ gesättigt vorliegt.

Grundsätzlich belegen die kombinierten Erkenntnisse aus der Röntgenstrukturanalyse mit den ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H},^{11}\text{B}\}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen sowie den berechneten Mayer-Bindungsordnungen für **134** die Existenz von Sekundärwechselwirkungen. Dies lässt den 1,2-Azaborinligand als BN-analoge Verbindung eines *m*-Terphenyl-Typs klassifizieren.

2.3.2 Reaktivität gegenüber ausgewählten Hauptgruppenelement-Substraten

Reaktivität gegenüber (Pentamethylcyclopentadienyl)berylliumchlorid

Motiviert von den erfolgreichen Reaktionen des *I/K*-Azaborinins **131** mit den nach dem HSAB-Konzept weichen Münzmetallpräkursoren, galt es im Weiteren zu überprüfen, ob **131** auch mit einem harten Hauptgruppenelementhalogenid eine analoge Salzeliminierungsreaktion eingeht.^[243] Da in der Vergangenheit bereits eine Bandbreite an stabilen, isolierbaren Berylliumamidverbindungen synthetisiert und isoliert werden konnten, erschien die Verbindung (Pentamethylcyclopentadienyl)berylliumchlorid ($[\text{Cp}^*\text{BeCl}]$) als geeignetes Substrat für diese Reaktion.^[244] So wurde das *I/K*-Azaborinin **131** mit $[\text{Cp}^*\text{BeCl}]$ im äquimolaren Verhältnis in THF versetzt, wobei die Bildung eines farblosen Feststoffes binnen Minuten auf eine erfolgreiche Reaktion unter Bildung von KCl hindeutete (Schema 42). Die gewünschte Zielverbindung **136** konnte nach Waschen mit einem Diethylether/Pentan-Gemisch und anschließender Extraktion mit Benzol in 81% Ausbeute in Form eines farblosen Feststoffes isoliert werden.



Schema 42. Synthese der Berylliumverbindung **136**.

Die Verbindung **136** erzeugt im ^{11}B -NMR-Spektrum eine Resonanz bei 39.1 ppm, welche in den gewöhnlichen Bereich von 1,2-Azaborininen einzuordnen ist. Dem ^9Be -NMR-Spektrum ist eine stark verbreiterte Resonanz bei -14.9 ppm mit einer Linienbreite von 164 Hz zu entnehmen. Damit tritt das ^9Be -NMR-Signal von **136** im Vergleich zu $[\text{Cp}^*\text{BeCl}]$ (^9Be : $\delta = -14.0$ ppm) nahezu unverändert in Erscheinung. Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Analyse gibt Aufschluss über den Koordinationsmodus des Pentamethylcyclopentadienylliganden in Lösung. Alle Protonen der fünf Methylgruppen erzeugen im ^1H -NMR-Spektrum zusammen ein scharfes Singulett bei 1.27 ppm, während die Kohlenstoffatome der Methylgruppen (^{13}C : $\delta = 8.7$ ppm) sowie die quartären Kohlenstoffatome des Cp^* -Systems (^{13}C : $\delta = 110.3$ ppm) jeweils ein Signal im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigen. Diese Befunde lassen auf eine η^5 -Koordination mit freier Rotation des Liganden in Lösung schließen.

Die Konstitution von **136** konnte ferner mittels Röntgenbeugung an geeigneten Einkristallen bestätigt werden (Abbildung 32). Das zentrale BNC₄-Ringsystem zeigt mit 0.039 Å eine geringfügige mittlere Abweichung von der idealen Planarität. Dies kann auf die enorme Raumerfüllung der Cp*Be-Substitution zurückzuführen sein, da der Pentamethylcyclopentadienylligand auch im Festkörper in einer η⁵-Koordination an das Berylliumatom bindet. Während die Phenylgruppen in 2,6-Position um 10.8° bzw. 8.2° aus der gemittelten Ringebene abweichen, zeigt die Be–Cp*-Einheit um 22.4° in entgegengesetzte Richtung, wobei das Be1-Atom 0.75 Å oberhalb der BNC₄-Ebene angeordnet vorliegt. Die Bindungsparameter des Heterocyclus sind in den gewöhnlichen Bereich für 1,2-Azaborinine einzuordnen. Der N1–Be1-Abstand liegt mit 1.633(9) Å im Bereich einer Stickstoff-Beryllium-Einfachbindung und unterstreicht den reinen σ-Donorcharakter des Azaborininliganden.^[244]

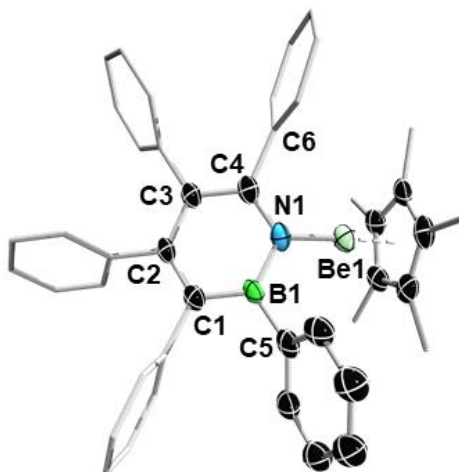
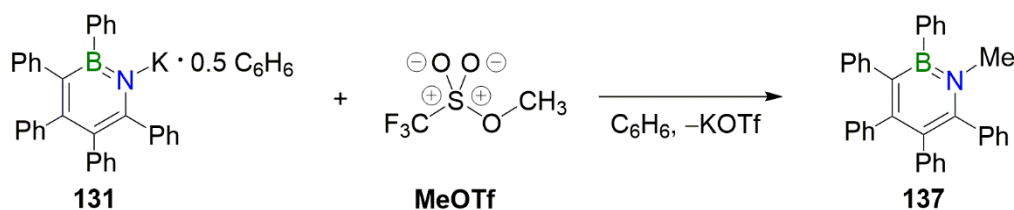


Abbildung 32. Molekülstruktur von **136** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **136**: N1–Be1 1.633(9), Be1–Ct_{Cp*} 1.490, B1–N1 1.420(5), B1–C1 1.459(7), C1–C2 1.392(4), C2–C3 1.430(4), C3–C4 1.448(7), C4–N1 1.389(4), B1–C5 1.547(4); Ct(BNC₄)–C4–C6 10.8, Ct(BNC₄)–B1–C5 8.2, Ct(BNC₄)–N1–Be1 –22.4.

Reaktivität gegenüber Methyltrifluormethylsulfonat

In Anlehnung an die von LIU gezeigte *N*-Alkylierung eines 1,2-Azaborinins wurde das *I*/*K*-Derivat **131** ebenfalls mit Methyltrifluormethylsulfonat (Methyltriflat, MeOTf) zur Reaktion gebracht.^[185] Da Methyltriflat ein Initiator für kationische Polymerisationen ist und mit THF unter *O*-Methylierung reagiert,^[245] wurde eine Suspension aus **131** in Benzol im stöchiometrischen Verhältnis mit MeOTf versehen. Aufgrund der guten Löslichkeit und der außerordentlichen Elektrophilie des Alkylierungsmittels findet trotz der stark eingeschränkten Löslichkeit von **131** in Benzol eine heterogene Reaktion an der Phasengrenze statt. Nach wenigen Minuten der Vereinigung ist die Bildung einer farblosen Lösung unter Salzbildung zu beobachten. Das Reaktionsprodukt wird als das *N*-Methyl-1,2-azaborinin **137** identifiziert und in sehr guten Ausbeuten von 93% isoliert (Schema 43). Erwartungsgemäß erwies sich das Reaktionsprodukt als unbegrenzt luft- und wasserstabil.



Schema 43. Synthese des *N*-Methyl-1,2-azaborinins **137** durch Umsetzung von **131** mit Methyltriflat.

Die NMR-spektroskopische Analyse belegt die erfolgreiche Umsetzung von **131** zu dem alkylierten Derivat **137**. So erzeugt die Verbindung im ¹¹B-NMR-Spektrum eine für 1,2-Azaborinine typische Resonanz bei 35.6 ppm. Das ¹H-NMR-Spektrum weist nach erfolgter Methylierung ein Singulett im aliphatischen Bereich bei 3.21 ppm auf. Die Protonen der Methylgruppe integrieren darüber hinaus zu den Arylprotonen im erwarteten Verhältnis von 3:25. Im Gegensatz zu dem Kohlenstoffanalogon 1-Methyl-2,3,4,5,6-pentaphenylbenzol wird die ¹³C{¹H}-NMR-Resonanz der Methylgruppe in **137** bei 41.0 ppm durch Anbindung an den BNC₄-Heterocyclus um etwa 20 ppm tieffeldverschoben detektiert.^[246] Die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle bestätigt die erfolgreiche Methylierung der *N*-Position des 1,2-Azaborinins (Abbildung 33). Alle Bindungslängen des aromatischen BNC₄-Systems liegen im erwarteten Bereich zwischen Einfach- und Doppelbindungen und repräsentieren gemeinsam mit einer geringen gemittelten Abweichung von 0.029 Å von der durchschnittlichen Ringebene eine ausgeprägte Delokalisierung der π-Elektronen.

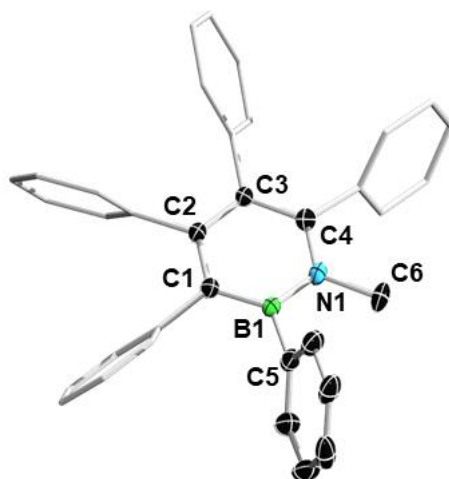
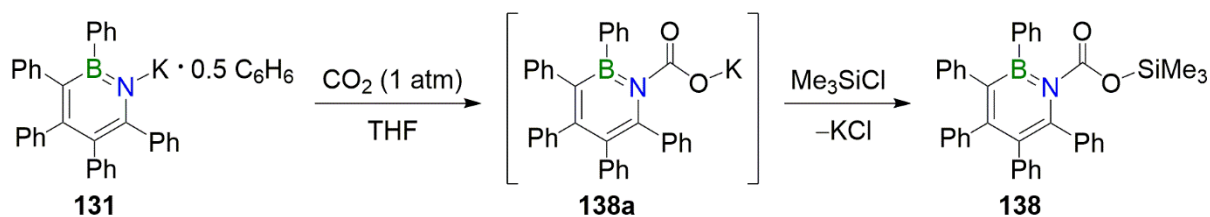


Abbildung 33. Molekülstruktur von **137** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **137**: B1–N1 1.407(4), B1–C1 1.432(4), C1–C2 1.409(4), C2–C3 1.411(3), C3–C4 1.446(4), C4–N1 1.415(4), N1–C6 1.485(4), B1–C5 1.537(4); $\sum \alpha(\text{N1})$ 360.0.

Reaktivität gegenüber Kohlenstoffdioxid

Organolithiumverbindungen vermögen, ebenso wie Grignardreagenzien, mit Kohlenstoffdioxid zu reagieren. Diese Reaktionen sind seit Beginn des 20. Jahrhunderts bekannt und zählen heutzutage zum allgemeinen Lehrbuchwissen.^[247-249] Dabei fungiert die Organometallverbindung als anionisches Nucleophil, der Carbonylkohlenstoff des Kohlenstoffdioxids als elektrophiles Zentrum. Das direkte Reaktionsprodukt stellt das Carboxylat der eingesetzten metallorganischen Verbindung dar, welches gewöhnlich wässrig zur Carbonsäure aufgearbeitet und anschließend isoliert wird.

Da die in dieser Arbeit vorgestellten *I[M]*-Azaborinine **129a**, **129b**, **130** und **131** ihren nucleophilen Charakter in Salzeliminierungsreaktionen bereits unter Beweis stellen konnten, galt es, ihre Reaktivität auch gegenüber dem reaktionsträgen Kohlenstoffdioxid zu testen. Da alle vier Vertreter in gleicher Weise mit CO₂ reagierten, wird die Carboxylierungsreaktion gemäß Schema 44 beispielhaft anhand der Reaktion des *I[K]*-Azaborinins **131** beschrieben.



Schema 44. Carboxylierungsreaktion von **131** mit Kohlenstoffdioxid. Das unlösliche Carboxylat **138a** wird in Gegenwart von Trimethylsilylchlorid in den löslichen Silylester **138** überführt.

Wird die Argonatmosphäre über einer gerührten Lösung aus **131** in THF in einem geschlossenen Gefäß gegen Kohlenstoffdioxid getauscht, so ist nach wenigen Sekunden die Bildung eines farblosen Feststoffes zu beobachten. Es ist davon auszugehen, dass es sich dabei um das Carboxylat **138a** handelt. Aufgrund der Unlöslichkeit der entstandenen Verbindung in gängigen Lösungsmitteln war es nicht möglich, entsprechende NMR-spektroskopische Nachweise für die Bildung von **138a** zu erlangen. Deshalb wurde die Reaktion unter identischen Bedingungen wiederholt, wobei unmittelbar nach der Bildung des farblosen Feststoffes dem Reaktionsgemisch ein Überschuss an Trimethylsilylchlorid zugeführt wurde. Unter starkem Rühren konnte daraufhin die Bildung einer klaren Lösung beobachten werden. Das Reaktionsprodukt **138** kann durch Benzolextraktion von dem in dieser Reaktion entstandenen KCl getrennt werden. Weitere Reinigungsschritte sind an dieser Stelle nicht erforderlich. Die NMR-spektroskopische Analyse des Reaktionsproduktes kann die erfolgreiche Synthese des Silylesters belegen. Die Verbindung erzeugt eine für 1,2-Azaborinine typische ^{11}B -NMR-Resonanz bei 35.7 ppm. Es ist aufgrund von dieser chemischen Verschiebung davon auszugehen, dass die Carbonylebene in Lösung orthogonal zum BNC_4 -Ringsystem angeordnet vorliegt und so kein mesomerer elektronenziehender Effekt Einfluss auf das π -Elektronensystem des aromatischen Heterocyclus nimmt. Die aliphatischen Trimethylsilylprotonen werden bei -0.13 ppm detektiert und integrieren zu den Protonen der peripheren Phenylsubstituenten im erwarteten Verhältnis von 9:25. Das ^{13}C -NMR-spektroskopische Signal der Carbonylfunktion wird bei 155.4 ppm detektiert, welches in den erwarteten Bereich von Carbonylkohlenstoffresonanzen einzuordnen ist. Darüber hinaus war es möglich, die Verbindung ebenfalls ^{29}Si -NMR-spektroskopisch zu charakterisieren. Eine entsprechende ^{29}Si -NMR-Resonanz geht bei 28.2 ppm hervor. Diese Verschiebung fällt in den Bereich der verwandten kohlenstoffanalogen Verbindung Benzoyloxytrimethylsilan.^[250] Neben der sehr ähnlichen ^{29}Si -NMR-Resonanz wird darüber hinaus auch eine vergleichbare IR-Streckschwingung der Carbonylfunktion bei 1740 cm^{-1} ermittelt.^[251]

Diese Reaktion demonstriert einerseits die enorme Reaktivität der *1[M]*-Azaborinine, andererseits stellt das Reaktionsprodukt, der Silylester **138**, eine universell anwendbare Verbindung als Ausgangspunkt für weitere organische Synthesen dar.

Reaktivität gegenüber Dibrom(aryl)boranen

Das einzige bisher synthetisierte *N*-Boryl-1,2-azaborinin **139** wurde 2017 von BRAUNSCHWEIG beschrieben (Abbildung 34).^[87] Die Darstellung erfolgt durch formale Ringerweiterungsreaktion von Pentaphenylborol **9** mit dem entsprechenden (Diazaborolyl)azid unter Freisetzung von Distickstoff.

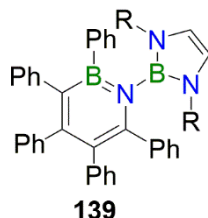
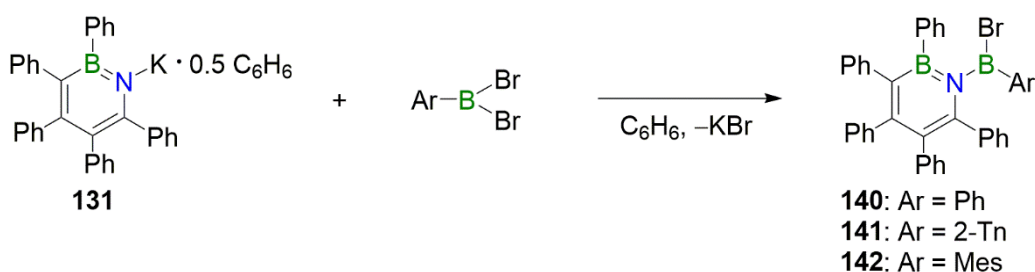


Abbildung 34. Lewis-Formel der Vergleichsverbindung **139** (R = 2,6-Di-*iso*-propylphenyl).

Aufgrund des Substitutionsmusters der *exo*-Borylgruppe war eine post-synthetische Modifikation von **139** jedoch nicht mehr möglich. Eine weitere Derivatisierung, insbesondere der Halogensubstitution der *exo*-Borylgruppe durch Reaktion von **9** mit entsprechenden Halogenid-substituierten Azidoboranen, ist aus Sicherheitsgründen nicht ohne Weiteres durchführbar. Um dennoch eine Borylierung der *N*-Position des Azaborinins zu realisieren, wobei der Einsatz an explosiven Azidoboranen umgangen wird, könnten die *I/M*-Azaborinine als Schlüsselverbindungen dienen.

Zur Unterdrückung unerwünschter Nebenreaktionen, wie THF-Spaltung oder Lewis-Paar-Bildung, fiel die Wahl erneut auf das *I/K*-Derivat **131** als Präkursor des Azaborinins. In Anlehnung an die erfolgreiche Reaktionsführung aus Schema 43 wurden Suspensionen des Kaliumsalzes in Benzol mit drei verschiedenen Aryl(dibrom)boranen (Aryl = Ph, 2-Tn, Mes) bei Raumtemperatur versetzt (Schema 45).



Schema 45. Synthese der *N*-Boryl-1,2-azaborinine **140-142**.

Unter starkem Rühren ist bei allen drei Reaktionen die Bildung einer fahlgelb gefärbten Lösung unter Anfallen eines farblosen Niederschlags festzustellen. In Abhängigkeit des

Substitutionsmusters des eingesetzten Borans muss die Reaktionsdauer dem jeweiligen System angepasst werden. Während die Bildung von **140** und **141** bereits nach wenigen Minuten abgeschlossen ist, bedarf die vollständige Umsetzung von **131** und Dibrom(mesityl)boran etwa 1 h. Nach Entfernen von KBr durch Filtration der Reaktionslösung und Waschen des Rohproduktes mit Hexan werden die *N*-Boryl-1,2-azaborinine **140-142** in guten Ausbeuten von 70-84% als fahlgelb gefärbte Feststoffe (**141**, **142**) bzw. als farbloser Feststoff (**140**) isoliert. ^{11}B -NMR-spektroskopisch werden für alle drei Derivate erwartungsgemäß zwei Resonanzen detektiert, wobei die zu höheren Frequenzen verschobenen Signale (^{11}B : $\delta = 35.2\text{-}38.8$ ppm) den endocyclischen Boratomen, die abgeschirmten Resonanzen (^{11}B : $\delta = 49.3\text{-}54.9$ ppm) den *exo*-Borylgruppen zuzuordnen sind. Eine Gegenüberstellung der ^{11}B -NMR-spektroskopischen Daten ist in Tabelle 5 gezeigt.

Tabelle 5. Charakteristische ^{11}B -NMR-spektroskopische Daten der *N*-Boryl-1,2-azaborinine **140-142** im Vergleich.

| | 140 | 141 | 142 |
|--|------------|------------|------------|
| $\delta(^{11}\text{B}_{\text{endo}})$ [ppm] ^[a] | 35.2 | 36.4 | 38.8 |
| $\delta(^{11}\text{B}_{\text{exo}})$ [ppm] ^[a] | 54.9 | 49.3 | 54.4 |

[a] in C_6D_6 .

Die Resonanzen der endocyclischen Boratome in **140-142** liegen allesamt im gewöhnlichen Bereich von 1,2-Azaborininen (vgl. beispielweise ^{11}B : $\delta = 34.6$ ppm (**124**), ^{11}B : $\delta = 35.6$ ppm (**137**), ^{11}B : $\delta = 35.7$ ppm (**138**)). Dieser Befund lässt die Schlussfolgerung zu, dass die *exo*-Borylfunktionalitäten keine signifikanten elektronenziehenden Effekte auf den BNC_4 -Heterocyclus ausüben. ^1H -NMR-spektroskopisch wird für die 2-Thienylsubstitution in **141**, wie auch für die Mesitylsubstitution in **142** lediglich ein Satz an Signalen detektiert, weshalb diesen Verbindungen in Lösung eine freie Rotation der Arylsubstituenten zugesprochen werden können. Für Röntgenstrukturanalysen geeignete Einkristalle konnten durch Gasphasendiffusion von Pentan in gesättigte Benzollösungen von **140-142** gewonnen werden. Die Molekülstrukturen belegen die angenommenen Konstitutionen (Abbildung 35), außerdem erlaubt die Qualität der gesammelten Daten von Verbindung **142** eine detaillierte Analyse der Bindungssituation.

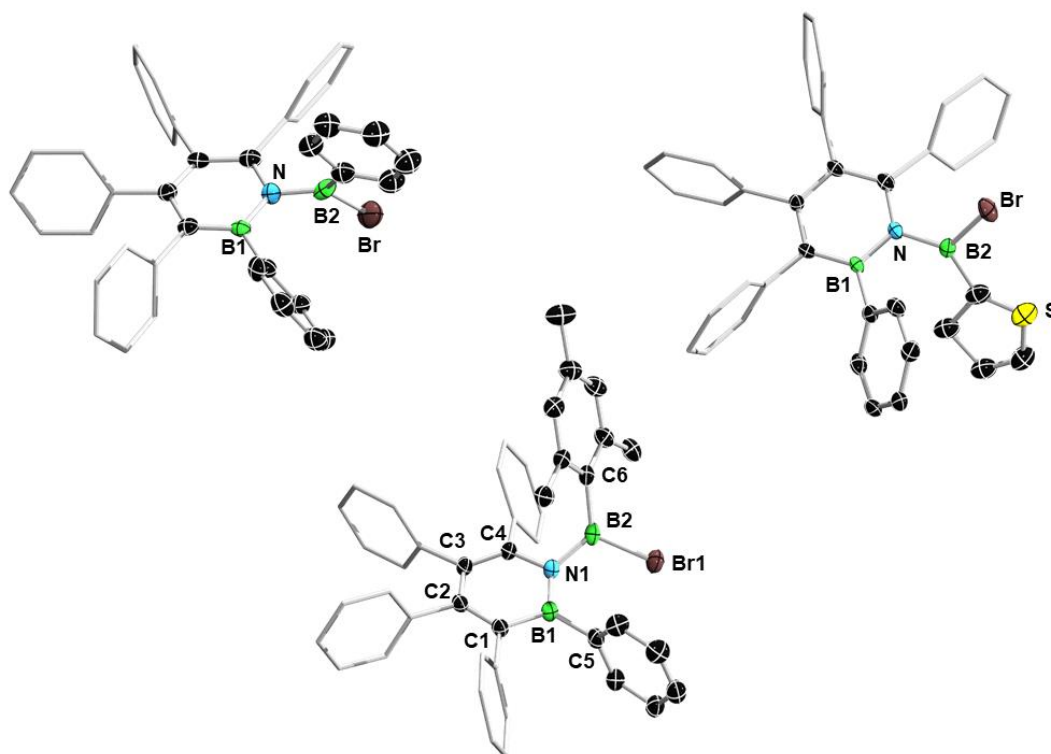


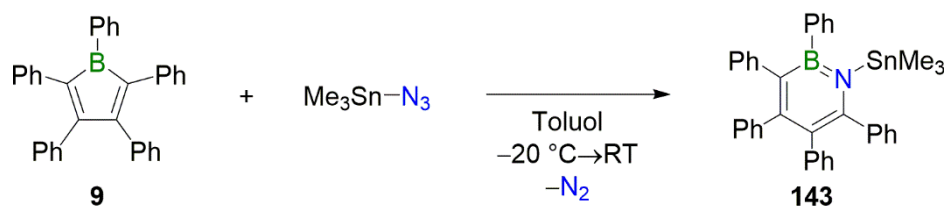
Abbildung 35. Molekülstrukturen der *N*-Boryl-1,2-azaborinine **140** (*oben links*), **141** (*oben rechts*) und **142** (*unten*). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, Solvensmoleküle sowie einige Ellipsoide nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die Strukturen von **140** und **141** dienen aufgrund der mangelhaften Qualität der erhaltenen Daten nur als Konstitutionsnachweise. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **142**: B1–N1 1.449(3), B1–C1 1.526(3), C1–C2 1.378(3), C2–C3 1.439(3), C3–C4 1.376(3), C4–N1 1.411(3), B1–C5 1.572(4), N1–B2 1.472(4), B2–C6 1.562(4), B2–Br1 1.927(3); $\sum\alpha(\text{B1})$ 360.0, $\sum\alpha(\text{B2})$ 359.9, $\sum\alpha(\text{N1})$ 357.3, Ct(BNC₄)–N1–B2 157.5.

Die endocyclischen Bindungen weisen allesamt Mehrfachbindungscharakter auf. Dazu kann der zentrale BNC₄-Heterocyclus mit einer mittleren Abweichung von 0.038 Å der Ringatome von der durchschnittlichen Heterocyclenebene als planar angesehen werden. Der Einfluss der sterisch anspruchsvollen Mesitylsubstitution äußert sich vor allem an der Stellung der *exo*-Borylfunktionalität, indem das Boratom um 0.67 Å über der Heterocyclenebene angeordnet vorliegt. Die N1–B2 Bindungslänge ist in **142** als verkürzte Einfachbindung zu kategorisieren. Die geometrische Anordnung der *exo*-Borylfunktionalität steht jedoch in Kombination mit der trigonal planaren Umgebung am Boratom B2 für eine reine σ -Bindung zwischen dem endocyclischen Stickstoff- und dem exocyclischen Boratom.

2.4 Synthese von 1-Trimethylzinn-1,2-azaborinin sowie dessen Reaktivität gegenüber Trihalogenboranen

Da Trihalogenborane (BX_3 , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) oft erhebliche Anteile an HX enthalten und Reaktionen von **131** mit BX_3 auf Grundlage von ^1H -NMR-spektroskopischen Analysen eine hohe Rate an Reprotonierungsreaktionen unter Ausbildung von **124** zeigten, galt es zu überprüfen, ob das 1-Trimethylzinn-1,2-azaborinin **143** in Zinn-Bor-Austauschreaktionen selektiver unter Anbindung einer BX_2 -Funktionalität an das Azaborinin reagiert.

Die Synthese von **143** gelingt durch direkte Ringerweiterungsreaktion von Pentaphenylborol **9** mit Trimethylstannylazid in guten Ausbeuten von 83% (Schema 46). Diese Reaktion zeigt einen typischen Reaktionsverlauf für eine Ringerweiterungsreaktion eines Borols zu einem 1,2-Azaborinin. Nach Vereinigung beider Reaktanden bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ wurde beim Erwärmen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur die Bildung einer intensiv rot gefärbten Lösung beobachtet, welche sich unter N_2 -Freisetzung entfärbte. Das Reaktionsprodukt wird nach wiederholtem Waschen mit Pentan als farbloser Feststoff isoliert.



Schema 46. Synthese von 1-Trimethylzinn-1,2-azaborinin **143**.

Das Reaktionsprodukt erwies sich, wie das Silyl-Analogon **60**, als unbegrenzt luft- und wasserstabil. ^{11}B -NMR-spektroskopisch zeigt die Verbindung eine für diese Substanzklasse gewöhnliche Resonanz bei 38.8 ppm. Aus dem ^1H -NMR-Spektrum geht für die Protonen der Methylgruppen ein scharfes Singulett bei -0.22 ppm hervor. Anhand dieser Resonanz können neben der $^1J_{\text{C-H}}$ -Kopplung (130.6 Hz) auch die $^2J_{\text{Sn-H}}$ -Kopplungen (53.9 Hz, 56.4 Hz) bestimmt werden. Der aliphatische Bereich des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums zeigt eine Resonanz für die Kohlenstoffatome der Methylgruppen bei 0.6 ppm. Mithilfe dieser können ferner beide $^1J_{\text{Sn-C}}$ -Kopplungskonstanten mit 371.7 Hz (^{13}C - ^{117}Sn -Kopplung) sowie 389.0 Hz (^{13}C - ^{119}Sn -Kopplung) bestimmt werden. Die Zuordnung dieser Kohlenstoff-Zinn-Kopplungen erfolgt eindeutig durch die Aufnahme eines $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums, da dieses für das ^{119}Sn -Signal bei 74.0 ppm eine ^{13}C -Kopplung von $^1J_{\text{Sn-C}} = 389.1$ Hz zeigt. Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten durch Gasphasendiffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **143** in Benzol erhalten werden (Abbildung 36).

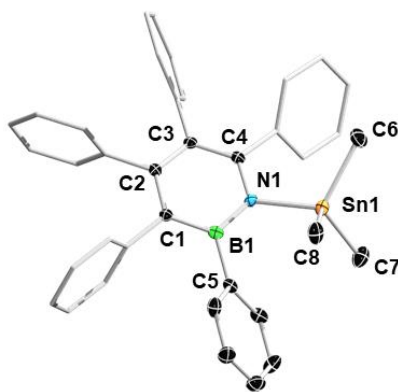


Abbildung 36. Molekülstruktur von **143** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **143**: B1–N1 1.432(4), B1–C1 1.486(5), C1–C2 1.398(5), C2–C3 1.418(5), C3–C4 1.411(5), C4–N1 1.397(4), N1–Sn1 2.141(3), B1–C5 1.565(5); $\sum \alpha(\text{B1})$ 359.8, $\sum \alpha(\text{N1})$ 358.2.

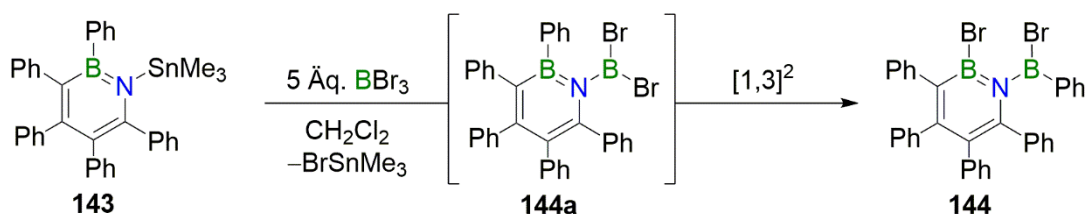
Der BNC₄-Heterocyclus weist trotz der sterisch anspruchsvollen Stannyleinheit eine hohe Planarität mit einer durchschnittlichen Abweichung der Ringatome von 0.026 Å zu der gemittelten BNC₄-Ebene auf, wobei die maximale Abweichung von der Ringebene am Stickstoffatom (0.050 Å) lokalisiert wird. Das Zinnatom liegt in einer leicht verzerrten Tetraedergeometrie (105.1°-114.7°) vor und ist um 0.773 Å über der gemittelten Heterocyclenebene angeordnet. Der N1–Sn1-Abstand beträgt in **143** 2.141(3) Å und ist im Bereich einer Stickstoff-Zinn-Einfachbindung einzuordnen.^[252]

Neben der Luft- und Wasserstabilität erwies sich das Trimethylzinn-substituierte Azaborinin **143** darüber hinaus als inert in einer Dichlormethanolösung. Über einen Zeitraum von 14 d konnte ¹H-NMR-spektroskopisch keinerlei Zersetzung festgestellt werden. Dieser Befund ist als wichtig für die beabsichtigten Zinn-Bor-Austauschreaktionen zu bewerten, da solche erfahrungsgemäß beste Selektivitäten unter Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel zeigen.

Reaktivität von 143 gegenüber Bortribromid

Zinn-Bor-Austauschreaktionen werden häufig als milde Borylierungsmethode eingesetzt. Die Haupttriebkraft dieser Transmetallierungsreaktion, wie beispielsweise zur Synthese von Borolen bereits erwähnt (vgl. Schema 2, unten), ist die Knüpfung der Bor-Kohlenstoffbindung. Diese ist als *stark* zu bezeichnen und liegt energetisch im Bereich einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung.^[48]

Aufschluss darüber, ob eine analoge Transmetallierungsreaktion auch an der *N*-Position eines 1,2-Azaborinins durchführbar ist, gibt die Reaktion von Trimethylzinn-1,2-azaborinin **143** mit Bortribromid. Die Behandlung einer farblosen Lösung aus **143** in CH₂Cl₂ mit einem Überschuss an BBr₃ bei Raumtemperatur zeigt eine spontane Gelbfärbung der Lösung. Nach der Vereinigung der Reaktanden wurde nach 1 h Reaktionsdauer ¹H-NMR-spektroskopisch eine vollständige Umsetzung von **143** festgestellt. Als Reaktionsprodukt konnte das *N*-Boryl-1,2-azaborinin **144** identifiziert werden (Schema 47). Es ist an dieser Stelle davon auszugehen, dass zunächst das Dibromborylintermediat **144a** gebildet wird, welches im Zuge eines intramolekularen Phenyl-Brom-Austauschs, hier formal als [1,3]²-Umlagerung gekennzeichnet, zu dem thermodynamisch stabileren Produkt **144** reagiert. Diese Reaktion erwies sich als reproduzierbar und äußerst selektiv, wobei Verbindung **144** auf diese Weise in Ausbeuten von bis zu 90% isoliert werden konnte.



Schema 47. Umsetzung von Trimethylzinn-substituiertem 1,2-Azaborinin **143** mit Bortribromid unter selektiver Bildung der Verbindung **144**.

Das ¹¹B-NMR-Spektrum von **144** zeigt zwei für diese Verbindung charakteristische Signale. Dem endocyclischen Boratom kann die Resonanz bei 30.4 ppm zugeordnet werden, diese tritt durch die Anbindung des Bromids im Vergleich zu den Verbindungen **140-142** signifikant hochfeldverschoben in Erscheinung. Für das exocyclische Boratom wird eine breite Resonanz bei 55.7 ppm detektiert, welche im Einklang mit der ¹¹B-NMR-Verschiebung der analogen Boryleinheit von **140** steht. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Gasphasendiffusion von Pentan in eine gesättigte Benzollösung von **144** erhalten (Abbildung 37).

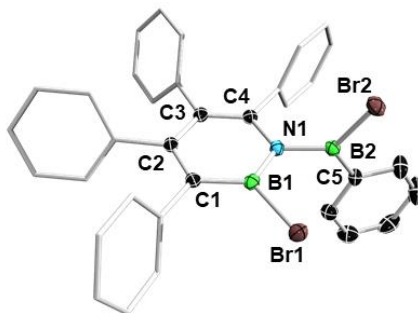


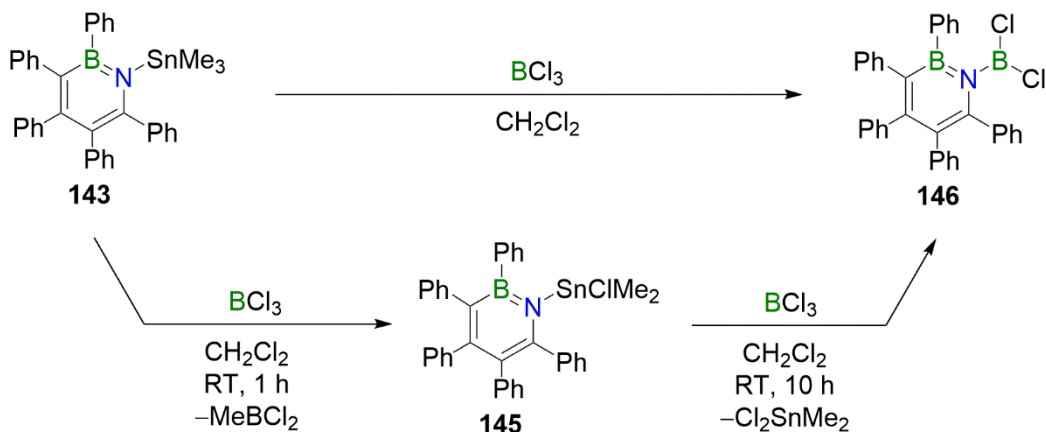
Abbildung 37. Molekülstruktur von **144** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **143**: B1–N1 1.420(3), B1–C1 1.508(3), C1–C2 1.384(3), C2–C3 1.444(4), C3–C4 1.375(3), C4–N1 1.389(3), N1–B2 1.493(3), B1–Br1 1.953(2), B2–Br2 1.929(2), B2–C5 1.536(4); $\sum \angle(\text{B1})$ 360.0, $\sum \angle(\text{B2})$ 360.0, $\sum \angle(\text{N1})$ 360.0.

Das 1,2-Azaborininsystem liegt aufgrund des geringeren sterischen Anspruchs der Peripherie in dieser Verbindung in einer beispielhaften Planarität mit einer sehr geringen durchschnittlichen Abweichung der Ringatome (0.005 Å) von der gemittelten Heterocyclenebene vor. Das exocyclische Boratom B2 liegt mit einem Bindungswinkel $\text{Ct}(\text{BNC}_4)\text{--N1--B2}$ von 178.4° und einem Abstand von lediglich 0.02 Å zur gemittelten BNC_4 -Ebene faktisch in dieser. Wie in der Verbindung **142** ist auch in **144** der N1–B2-Abstand von 1.493(3) Å in den verkürzten Bereich einer Stickstoff-Bor-Einfachbindung einzuordnen, auch diese ist als reine B–N- σ -Bindung anzusehen. Alle weiteren strukturellen Parameter des heterocyclischen Systems sind als unauffällig zu bewerten und typisch für diese Verbindungsklasse. Ferner ist die B1–Br1-Bindung (1.953(2) Å) geringfügig länger als die B2–Br2-Bindung mit einem Abstand von 1.929(2) Å. Dieser geringe Unterschied der jeweiligen Bor-Halogen-Bindungslänge könnte durch die verschiedene chemische Umgebung der beiden Boratome begründet sein. Während das Boratom B1 in dem aromatischen System eingebettet vorliegt und das $2p_z$ -Orbital Teil des π -Systems ist, so vermag das Boratom B2 mit einem nichtbindenden Elektronenpaar des Bromatoms Br2 eine schwache π -Wechselwirkung einzugehen, wodurch die B2–Br-Bindung leicht verkürzt in Erscheinung tritt.

Reaktivität von 143 gegenüber Bortrichlorid

Die intrinsische Tendenz intramolekularer Halogenmigrationen eines Chloridions ist gegenüber dem Bromidion deutlich geringer. Aus diesem Grund galt es mit der Reaktion des Trimethylzinn-substituierten 1,2-Azaborinins **143** mit Bortrichlorid aufzuklären, ob eine zur

Reaktion aus Schema 47 analoge $[1,3]^2$ -Verschiebung nach erfolgter Anbindung der BCl_2 -Einheit stattfindet. So wurde eine Dichlormethanlösung aus **143** ausgefroren und die Atmosphäre gegen gasförmiges Bortrichlorid getauscht (Schema 48). Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde dieser Reaktion analog der Reaktion von **143** mit BBr_3 1 h Reaktionsdauer gewährt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile konnte als Reaktionsprodukt das [Chlor(dimethyl)stannyl]-substituierte 1,2-Azaborinin **145** identifiziert werden (Schema 48, unten).



Schema 48. Synthese des Dichlorboryl-funktionalisierten 1,2-Azaborinins **146**. Verbindung **145** tritt als isolierbares Zwischenprodukt bei dieser Reaktion auf.

Verbindung **145** zeigt im ^{11}B -NMR-Spektrum eine zu **143** unveränderte Resonanz bei 38.8 ppm. Im Zuge des Methyl-Chlorid-Austausches integrieren die Protonen der Methylgruppen im ^1H -NMR-Spektrum nun zu den aromatischen Resonanzen der Phenylperipherie im Verhältnis 6:25 und zeigen gegenüber der Trimethylstannylsubstitution in **143** ein tieffeldverschobenes Singulett bei -0.10 ppm. Die $^1J_{\text{C-H}}$ -Kopplung wird in **145** mit 134.9 Hz detektiert und ist, wie auch die beiden $^2J_{\text{Sn-H}}$ -Kopplungen (64.0 Hz sowie 66.8 Hz), betragsmäßig größer gegenüber den charakteristischen Werten in **143**. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt für **145** eine gegenüber **143** leicht abgeschirmte Resonanz bei 50.5 ppm. Aus diesem Spektrum konnten keine ^{13}C -Kopplungen bestimmt werden. Diese können jedoch dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum entnommen werden und in Anlehnung an die spektroskopischen Daten von **143** zugeordnet werden. Das Signal der Kohlenstoffatome der beiden Methylgruppen wird bei 6.5 ppm detektiert und zeigt wiederum zwei $^1J_{\text{Sn-C}}$ -Kopplungen. Die betragsmäßig kleinere Kopplungskonstante von 464.8 Hz wird der ^{117}Sn - ^{13}C -Kopplung zugeordnet während die betragsmäßig größere (486.6 Hz) auf die ^{119}Sn - ^{13}C -Korrelation zurückzuführen ist. Die Konstitution von **145** konnte außerdem röntgenkristallographisch belegt werden (Abbildung 38).

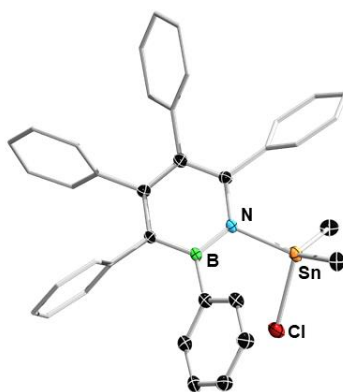
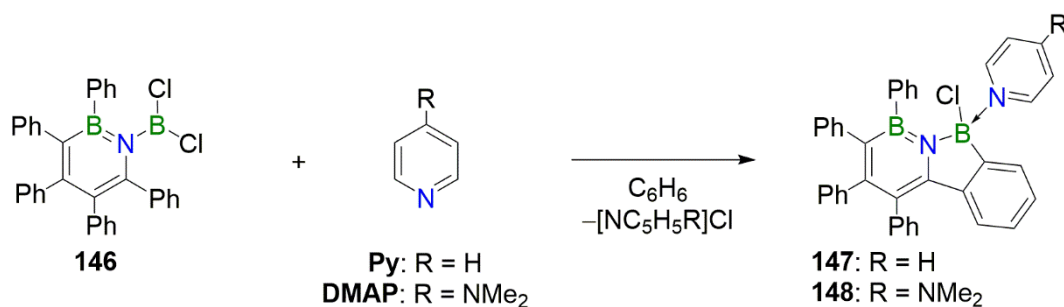


Abbildung 38. Molekülstruktur von Verbindung **145**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aufgrund der mangelhaften Qualität der erhaltenen Daten dient diese Molekülstruktur nur als Konstitutionsnachweis.

Die Synthese des Dichloroboryl-substituierten 1,2-Azaborinins **146** gelingt unter Verlängerung der Reaktionsdauer. Wird den Stannylderivaten **143** bzw. **145** eine Reaktionsdauer von etwa 10 h eingeräumt, so kann die Zielverbindung **146** mit einer Ausbeute von 81% in Form eines farblosen Feststoffes isoliert werden. Das ^{11}B -NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes zeigt ein Signal bei 36.2 ppm, welches dem endocyclischen Boratom der Verbindung zugeordnet wird, außerdem kann dem Spektrum ein Signal bei 46.8 ppm entnommen werden, welches von der *exo*-Borylgruppe erzeugt wird. Letzteres ist im Vergleich zur *exo*-Boryleinheit in **144** um 15 ppm tieffeldverschoben und gibt damit erste Hinweise auf eine Unterdrückung der zu Schema 47 analogen $[1,3]^2$ -Umlagerung. Sollte eine derartige Migration auch bei **146** erfolgt sein, wäre diese ^{11}B -NMR-Resonanz im Vergleich zu **144** im höheren Feld zu erwarten. Die 1-Dichloroboranylverbindung **146** konnte NMR-spektroskopisch vollständig charakterisiert werden, ein struktureller Beleg für die Konnektivität konnte aufgrund von einer unselektiven Zersetzung der Verbindung **146** über einen längeren Zeitraum in Lösung nicht erbracht werden. Die erfolgreiche Anbindung der BCl_2 -Einheit konnte dennoch eindeutig durch Reaktion der isolierten Verbindung **146** mit Pyridin (Py) bzw. 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin (DMAP) belegt werden (Schema 49).



Schema 49. Reaktion des Dichloroboryl-funktionalisierten 1,2-Azaborinins **146** mit Pyridin-Basen unter Bildung der Addukte **147** und **148** als Konnektivitätsnachweis der Verbindung **146**.

Das Versetzen einer Benzollösung aus **146** mit einem Überschuss an Pyridin bzw. zwei Äquivalenten an DMAP zeigt unmittelbar nach Vereinigung der Reaktanden die Bildung eines farblosen Feststoffes. In Abhängigkeit der eingesetzten Pyridinbase konnten die Niederschläge als das jeweilige Pyridiniumchlorid identifiziert werden. Die Heterocyklen **147** sowie **148** werden im Zuge intramolekularer Borylierungsreaktionen gebildet und können als Pyridinaddukte BN-substituierter Borafluorene angesehen werden. Die gezielten Darstellungen solcher Verbindungen werden in KAPITEL 2.5.1 näher erläutert. Die gelöste Verbindung **147** zeigt über einen Zeitraum von etwa 24 h Zersetzung, konnte jedoch NMR-spektroskopisch vollständig charakterisiert werden. Die Einordnung dieser Daten erfolgt gemeinsam mit den verwandten Verbindungen **154-157** in KAPITEL 2.5.1.2. Aufschluss über die Konnektivität von **146** konnte letztlich die Festkörperstruktur von **148** liefern. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse bestätigt indirekt die Annahme, dass es sich bei der *exo*-Borylfunktion in **146** mit der ^{11}B -NMR-Resonanz bei 48.8 ppm um die Dichlorborylsubstitution handelt (Abbildung 39).

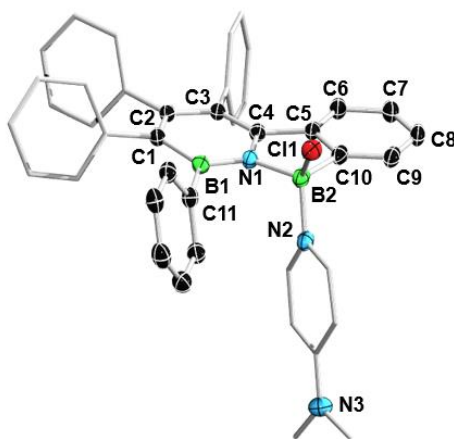


Abbildung 39. Molekülstruktur von **148** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **148**: B1–N1 1.435(3), B1–C1 1.531(2), C1–C2 1.382(2), C2–C3 1.442(2), C3–C4 1.378(2), C4–N1 1.391(2), N1–B2 1.550(2), B2–C11 1.873(2), B2–N2 1.591(3), C4–C5 1.493(3), C5–C6 1.399(2), C6–C7 1.395(3), C7–C8 1.389(2), C8–C9 1.385(2), C9–C10 1.391(3), B2–C10 1.583(3); N1–B2–C10 101.8(1), $\sum\alpha(\text{B1})$ 360.0, $\sum\alpha(\text{N1})$ 359.9, $\sum\alpha(\text{N3})$ 360.0.

Aus der Molekülstruktur von **148** lassen sich damit Rückschlüsse auf die Konnektivität der Verbindung **146** schließen. Während das B1-Atom in **148** einen Phenylsubstituenten trägt, weist das vierfach koordinierte Boratom B2 eine Chloridfunktionalität auf. Dieses Substitutionsmuster kann ausschließlich aus **146** im Zuge einer intramolekularen Borylierungsreaktion gebildet werden und belegt, dass die Reaktion von **143** mit Bortrichlorid

keine zur Borylierung mit BBr_3 analoge $[1,3]^2$ -Austauschreaktion eingeht. An dieser Stelle wird auf eine eingehende Diskussion der Bindungsparameter von Verbindung **148** verzichtet und in die Diskussion der Molekülstrukturen der verwandten Lewis-Basen-Addukte **154**, **155**, **157** in KAPITEL 2.5.1.2 eingegliedert.

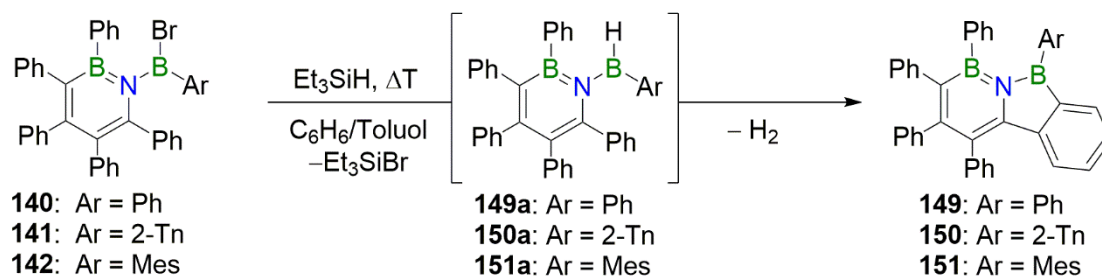
2.5 Reaktivitätsstudien isolierter *N*-Boryl-substituierter 1,2-Azaborinine

Die Verbindungen **140-142** sowie **144** stellen aufgrund des exocyclischen B–Br-Substitutionsmusters interessante Ausgangsverbindungen für weitere Funktionalisierungen dar. Darüber hinaus trägt Verbindung **144** mit der endocyclischen Bor-Brom-Einheit einen zusätzlichen Angriffspunkt für Derivatisierungen. Diese Studie befasste sich zunächst mit der Reaktivität der Verbindungen **140-142** und **144** gegenüber Triethylsilan, wobei im Zuge von hochselektiven intramolekularen Borylierungsreaktionen Derivate BN-substituierter 9-Borafluorene unter H_2 -Eliminierung gebildet werden. Aufbauend auf diesen Befunden galt es, derartige intramolekulare Ringschlussreaktionen durch Reaktion der Halogenborane mit neutralen Lewis-Basen (Pyridin, Triethylamin) sowie dem anionischen Protonenakzeptor $\text{K}[\text{HMDS}]$ systematisch zu untersuchen. Darüber hinaus wurden zwei Derivate an Azidoboranen synthetisiert, wobei eines in Folge von thermischer Belastung in ein zweifach BN-substituiertes Phenanthrenderivat überführt werden konnte.

2.5.1 Intramolekulare Borylierungsreaktionen von *N*-Boryl-1,2-azaborininen zu BN-substituierten Borafluorenen

2.5.1.1 Triethylsilan-vermittelte Synthese BN-substituierter Borafluorene

Triethylsilan ist in der chemischen Synthese ein etabliertes sowie mildes Hydrierungsreagenz. Gemäß der Elektronegativitätsdifferenz (PAULING-Skala) der Elemente Silicium ($\text{EN}(\text{Si}): 1.8$) und Wasserstoff ($\text{EN}(\text{H}): 2.1$) weist das Wasserstoffatom in dieser Verbindung einen hydridischen Charakter auf.^[253] Dies kann neben der Reduktion organischer Funktionalitäten (Alkene, Alkylhalogenide, Carbonyle u. v. m.) auch zur Hydrierung von Halogenboranen unter Bildung des korrespondierenden Borans bei Freisetzung des entsprechenden Halogensilans genutzt werden. Triebkraft solcher Reaktionen ist dabei die Ausbildung *starker* Bor-Wasserstoff-Bindungen ($E = 381 \text{ kJ/mol}$).^[254]

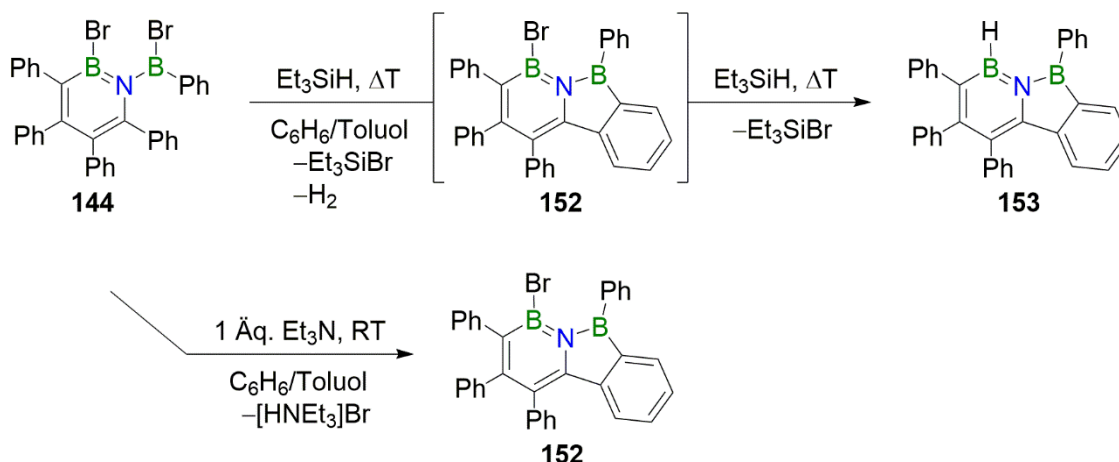


Schema 50. Synthese der BN-substituierten Borafluorene **149-151** im Zuge postulierter Protodeborylierungsreaktionen der Intermediate **149a-151a** unter H_2 -Freisetzung.

Werden Lösungen aus **140-142** in C_6D_6 mit einem Überschuss an Et_3SiH versetzt, so lässt sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bei Raumtemperatur keine Reaktion feststellen. Durch Erhitzen dieser Gemische über einen Zeitraum von etwa 15 h in einem geschlossenen Gefäß auf $100\text{ }^\circ\text{C}$ ist augenscheinlich eine Verfärbung der Reaktionslösungen wahrzunehmen, wobei die Lösungen einen intensiv gelbgrün fluoreszierenden Farbeindruck annehmen. Auf Grundlage der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ist ein vollständiger Umsatz der Ausgangsmaterialien **140-142** festzustellen. Außerdem zeigen diese $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nach dem Erhitzen jeweils ein charakteristisches Singulett bei 4.47 ppm, welches auf die Bildung von elementarem Wasserstoff zurückzuführen ist. Obwohl keines der Intermediate **149a-151a** ^1H - bzw. ^{11}B -NMR-spektroskopisch detektiert werden konnte, ist an dieser Stelle von dem in Schema 50 gezeigten, zweistufigen Prozess auszugehen. Es wird vermutet, dass die Hydrierung der exocyclischen Borylfunktionalität unter Bildung des Bromsilans in diesen Reaktionen den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt und die postulierten Intermediate **149a-151a** unmittelbar unter intramolekularer B–C-Bindungsknüpfung sowie Freisetzung von Diwasserstoff zu den BN-Borafluorenen **149-151** reagieren.

In Analogie zu den Reaktionen aus Schema 50 reagiert das *N*-Boryl-1,2-azaborinin **144** ebenfalls mit Triethylsilan unter Wärmezufuhr. Im Gegensatz zu den Derivaten **140-142** weist Verbindung **144** eine zusätzliche, endocyclische Bor-Brom-Funktionalität auf, welche ebenfalls eine Hydrierungsreaktion eingeht (Schema 51, oben). Die zeitabhängige *in situ* $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Verfolgung des Reaktionsfortschrittes gibt Aufschluss über den Ablauf des Gesamtprozesses, welcher als zweistufig anzusehen ist und eine Reaktionszeit von 58 h bedarf. Als Endprodukt wird das BN-substituierte Borafluoren **153** identifiziert, welches in guten Ausbeuten von bis zu 95% isolierbar ist. Als Zwischenprodukt dieser Reaktionssequenz konnte das Derivat **152** ausgemacht werden, da die Umsetzung von **144** mit

Triethylamin im äquimolaren Stoffmengenverhältnis eine Isolierung der Verbindung **152** erlaubt (Schema 51, unten).



Schema 51. Synthese BN-substituierter Borafluorene **153** (oben) sowie **152** (unten).

Ein Vergleich des ^1H -NMR-Spektrums des isolierten Borafluorens **152** mit dem Reaktionsgemisch der thermischen Umsetzung von **144** mit Triethylsilan belegt zweifelsohne das intermediäre Vorliegen von **152** (Abbildung 40).

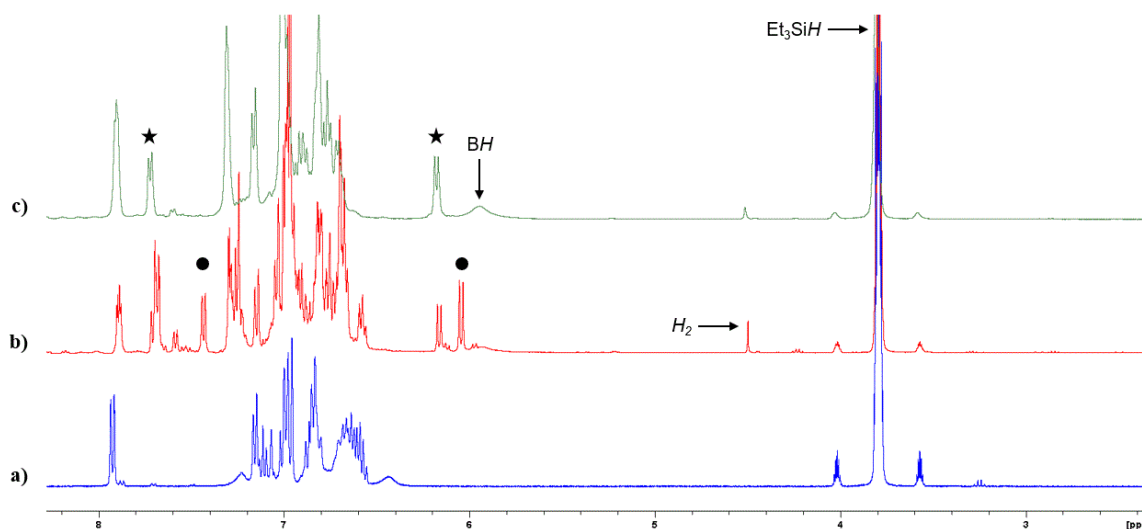


Abbildung 40. a) ^1H -NMR-Spektrum des *N*-Boryl-substituierten Azaborinins **144** mit Triethylsilan in d_8 -Toluol. $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum in d_8 -Toluol des Reaktionsgemisches b) nach 13 h Erhitzen bei 100 °C, c) nach 58 h Erhitzen bei 100 °C. Die mit einem Punkt markierten Signale sind der intermediär gebildeten Verbindung **152** zuzuordnen. Die mit einem Stern markierten Signale kennzeichnen charakteristische Resonanzen des BN-substituierten Borafluorens **153**.

Die Analyse dieser zeitaufgelösten ^1H -NMR-spektroskopischen Studie zeigt damit, dass der erste Schritt die intramolekulare Ringschlussreaktion darstellt und diese im Vergleich zur Hydrierungsreaktion der endocyclischen Bor-Brom-Funktionalität signifikant rascher abläuft.

Eine systematische Untersuchung solcher Lewis-Basen-vermittelter Ringschlussreaktionen wird in den KAPITELN 2.5.1.2 und 2.5.1.3 näher erläutert.

Die ^{11}B -NMR-spektroskopischen Befunde der Verbindungen **149-153** sind in Tabelle 6 zusammengefasst und zeigen einen generellen Trend im Vergleich zu deren Ausgangssubstanzen, den *N*-Boryl-1,2-azaborininen. Während die Resonanzen der Boratome der BNC_4 -Einheiten im Zuge der intramolekularen Ringschlussreaktionen jeweils eine signifikante Tieffeldverschiebung von 5.1-8.5 ppm erfahren, so dokumentieren die Boratome der *exo*-Borylfunktionen in Folge der Eingliederung in das BNC_3 -Ringsystem der BN-substituierten Borafluorene nur eine geringfügige Entschirmung (0.5-3.3 ppm) der Signale.

Tabelle 6. Gegenüberstellung der charakteristischen ^{11}B -NMR-spektroskopischen Resonanzen der BN-substituierten Borafluorene **149-153**.

| | 149 | 150 | 151 | 152 | 153 |
|---|------------|------------|------------|------------|------------|
| $\delta(^{11}\text{B}_{\text{BNC}_4})$ [ppm] ^[a] | 43.7 | 44.2 | 43.4 | 38.5 | 38.9 |
| $\delta(^{11}\text{B}_{\text{BNC}_3})$ [ppm] ^[a] | 55.4 | 51.7 | 57.7 | 55.3 | 53.3 |

[a] in C_6D_6 .

Geeignete Einkristalle zur Bestimmung der Molekülstrukturen von **149-153** konnten durch Lagern gesättigter Lösungen der Verbindungen in Pentan bzw. Benzol erhalten werden (Abbildung 41). Die Analyse der Bindungssituationen bestätigt, dass die Verbindungen **149-153** als BN-Derivate 9-Aryl-substituierter 9-Borafluorene zu klassifizieren sind. Die BNC_4 -Einheiten liegen weiterhin als planare, 6- π -aromatische Heterocyklen vor, wobei die B1–N1-Bindungsabstände (1.429(5)-1.450(2) Å) auch in diesen BN-polyaromatischen Heterocyklen (BN-PAHs) in den typischen, konjugierten Bereich mit Mehrfachbindungscharakter einzuordnen sind. Ein Vergleich mit monocyclischen 1,2-Azaborininen lässt keine signifikante Aufweitung der B1–N1-Bindungslängen feststellen.^[87, 113] Alle weiteren B1–C1-, C1–C2-, C3–C4, C4–N1-Bindungsparameter stehen ebenso mit der bekannten Bindungssituation von 1,2-Azaborininen im Einklang. Die B2–N1-Abstände werden zwischen 1.467(2)-1.483(3) Å ermittelt und sind im Gegensatz zu den B1–N1-Bindungsabständen leicht aufgeweitet. Ein Vergleich mit dem B2–N1-Abstand von 1.472(4) Å in **142** lässt auch diese Bor-Stickstoff-Bindungen als verkürzte Einfachbindungen klassifizieren.

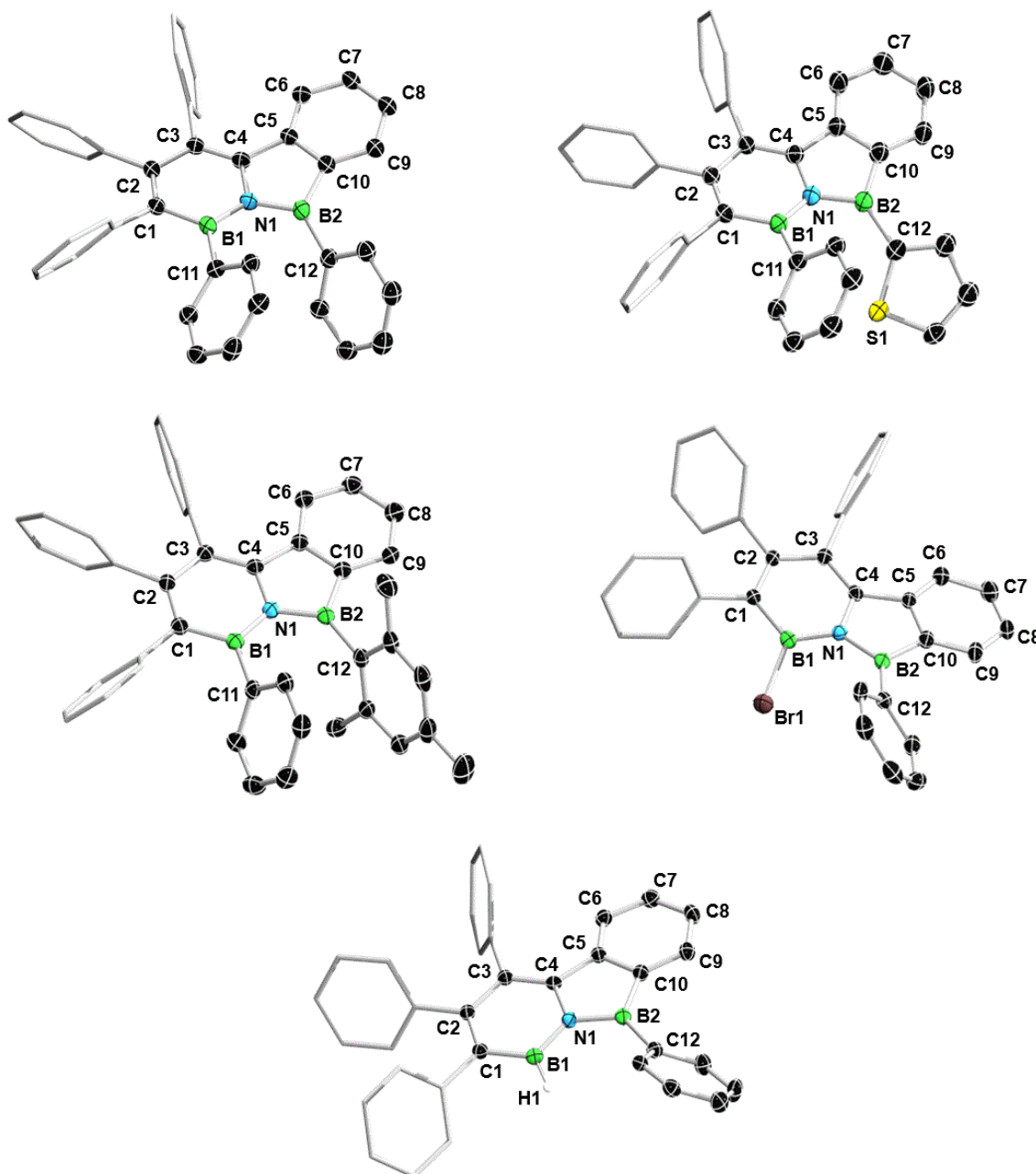


Abbildung 41. Molekülstrukturen der BN-substituierten Borafluorene **149** (*oben links*), **150** (*oben rechts*), **151** (*Mitte links*), **152** (*Mitte rechts*) und **153** (*unten*). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, Solvensmoleküle sowie einige Ellipsoide nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **149-153** sind Tabelle 7 zu entnehmen.

Die B2–C10-Bindungen (1.545(2)-1.563(6) Å) sind als gewöhnliche Bor-Kohlenstoff-Einfachbindungen zu kategorisieren und befinden sich in Analogie zu 9-Aryl-9-borafluorenen im vergleichbaren Bereich.^[255-256] Während die C4–C5-Bindungsabstände allesamt im Rahmen von Aryl-verknüpften Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen (1.545(2)-1.563(6) Å) fallen, zeigen auch die C₆-annelierten Arylssysteme mit C–C-Bindungsabständen

von 1.392(2)-1.415(3) Å erwartungsgemäß eine aromatische Konjugation. Die Zusammenstellung dieser Bindungsparameter lässt ein zu den kohlenstoffanalogen 9-Borafluorenen verwandtes Gesamtbild zeichnen. Die BN-substituierten Borafluorene **149-153** liegen in ihrer BN-dotierten, benzannelierten Form als zwei unabhängige, 6- π -aromatische Systeme vor, die über eine C–C-Einfachbindung sowie ein sp^2 -hybridisiertes Boratom miteinander verknüpft sind. Während die Derivate **149**, **150**, **152** sowie **153** aufgrund von Packungseffekten im Festkörper etwas von der idealen Planarität abweichen, liegt in Verbindung **151** mit einer durchschnittlichen Abweichung von 0.009 Å aller beteiligten Ringatome eine nahezu beispielhafte Planarität über das gemittelte B₂NC₁₀-System vor.

Tabelle 7. Ausgewählte strukturelle Parameter der Verbindungen **149-153**.

| Bindungslänge [Å] | 149 | 150 | 151 | 152 | 153 |
|----------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| B1–N1 | 1.450(2) | 1.449(5) | 1.444(1) | 1.429(5) | 1.435(4) |
| B1–C1 | 1.541(2) | 1.524(6) | 1.539(2) | 1.526(3) | 1.525(3) |
| C1–C2 | 1.378(2) | 1.378(6) | 1.377(2) | 1.373(4) | 1.373(3) |
| C2–C3 | 1.460(2) | 1.451(6) | 1.455(2) | 1.462(4) | 1.456(4) |
| C3–C4 | 1.362(2) | 1.373(6) | 1.370(1) | 1.367(3) | 1.368(3) |
| C4–N1 | 1.415(2) | 1.412(5) | 1.419(1) | 1.420(4) | 1.410(3) |
| N1–B2 | 1.467(2) | 1.478(5) | 1.472(1) | 1.483(3) | 1.469(3) |
| B2–C10 | 1.547(2) | 1.563(6) | 1.545(2) | 1.547(5) | 1.553(5) |
| C5–C10 | 1.404(2) | 1.404(6) | 1.406(2) | 1.412(4) | 1.415(3) |
| C4–C5 | 1.494(2) | 1.483(6) | 1.489(1) | 1.491(3) | 1.483(4) |
| C5–C6 | 1.397(2) | 1.392(6) | 1.399(2) | 1.398(5) | 1.400(4) |
| C6–C7 | 1.394(2) | 1.390(6) | 1.394(1) | 1.392(4) | 1.401(4) |
| C7–C8 | 1.384(2) | 1.378(7) | 1.389(2) | 1.393(4) | 1.394(3) |
| C8–C9 | 1.387(2) | 1.377(7) | 1.387(2) | 1.386(5) | 1.392(5) |
| C9–C10 | 1.393(2) | 1.389(6) | 1.393(1) | 1.391(3) | 1.394(4) |
| B1–C11/Br1 | 1.570(2) | 1.566(6) | 1.580(2) | 1.942(4) | -- |
| B2–C12 | 1.553(2) | 1.564(5) | 1.562(2) | 1.554(5) | 1.550(3) |
| Winkelsummen [°] | | | | | |
| $\sum \alpha(\mathbf{B1})$ | 360.0 | 360.0 | 360.0 | 360.2 | (360.0) |
| $\sum \alpha(\mathbf{B2})$ | 359.6 | 359.4 | 360.0 | 359.9 | 360.0 |
| $\sum \alpha(\mathbf{N1})$ | 359.9 | 360.0 | 360.0 | 360.0 | 359.9 |

| Bindungswinkel [°] | | | | | |
|---|----------|----------|-----------|----------|----------|
| N1–B2–C10 | 105.5(1) | 105.2(3) | 105.39(8) | 104.9(3) | 104.9(2) |
| Ct(BNC₄)–B1–C11/Br1 | 179.6 | 174.2 | 179.7 | 171.0 | -- |
| Ct(BNC₃)–B1–C12 | 170.1 | 169.0 | 176.9 | 174.3 | 179.9 |
| Mittlere (Maximale) Abweichung d. Atome v. d. Planarität [Å] | | | | | |
| BNC₄ | 0.026 | 0.036 | 0.007 | 0.037 | 0.010 |
| | (0.046) | (0.066) | (0.014) | (0.067) | (0.021) |
| B₂NC₁₀ | 0.097 | 0.078 | 0.009 | 0.091 | 0.053 |
| | (0.201) | (0.204) | (0.020) | (0.243) | (0.103) |

Die Verbindungen **149-153** erwiesen sich unter Ausschluss von Luft und Wasser als lagerbare Substanzen. Im Zuge von UV-Vis-spektroskopischen Untersuchungen konnte zudem ein großer Einfluss des am BNC₃-gebundenen Restes auf die Stabilitäten der Verbindungen festgestellt werden. So zeigten die Verbindungen **149**, **150**, **152** sowie **153** und damit unabhängig von dem B1-gebundenem Substituenten in hohen Verdünnungen Zersetzungen. Dieser Sachverhalt sei beispielhaft an dem UV-Vis-Spektrum der Verbindung **152** gezeigt (Abbildung 42).

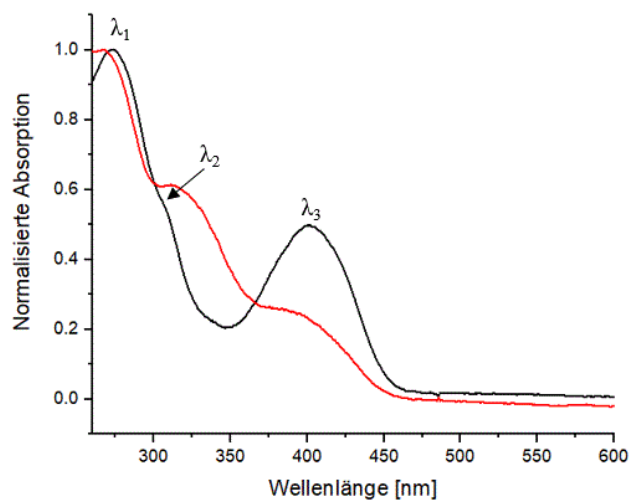


Abbildung 42. Zeitabhängiges UV-Vis-Spektrum der Verbindung **152** in Hexan. Das schwarz gekennzeichnete Absorptionsspektrum mit $\lambda_1 = 273$ nm, $\lambda_2 = 306$ nm, $\lambda_3 = 402$ nm wurde unmittelbar nach dem Lösungsvorgang aufgenommen. Das in rot aufgetragene Absorptionsspektrum wurde wenige Minuten nach dem Lösungsvorgang aufgenommen und zeigt die rasche Zersetzung der Probe in hoher Verdünnung.

Das UV-Vis-Spektrum der Verbindung **152** zeigt unmittelbar nach dem Lösungsvorgang in Hexan zwei Absorptionsmaxima ($\lambda_1 = 273$ nm, $\lambda_3 = 402$ nm) sowie eine Schulter bei $\lambda_2 = 306$ nm (schwarze Linie). Nach wenigen Minuten kann eine Intensitätsabnahme des

langwelligem Maximum bei zeitgleicher Intensitätszunahme von λ_2 detektiert werden (rote Linie). Es kann auf dieser Grundlage angenommen werden, dass das Plateau bei $\lambda_2 = 306$ nm der ersten Messung bereits einem Zersetzungsprodukt zuzuordnen ist. Im Gegensatz dazu zeigt Verbindung **151** mit der Mesitylsubstitution an dem BNC₃-Boratom keinerlei UV-Vis-spektroskopisch detektierbare Zersetzungen in einer Hexanlösung (Abbildung 43). Die Verbindung weist im Gegensatz zu **152** lediglich zwei Absorptionsmaxima auf ($\lambda_1 = 273$ nm, $\lambda_2 = 413$ nm). Dieser Befund manifestiert die Annahme, dass es sich bei der in Abbildung 42 gezeigten Schulter bei $\lambda_2 = 306$ nm um ein Absorptionsmaximum eines Zersetzungsproduktes handelt. Das langwellige Absorptionsmaximum λ_2 der Verbindung **151** (Abbildung 43, links) bzw. λ_3 der Verbindung **152** (Abbildung 42) ist gegenüber hocharylierten 1,2-Azaborininen signifikant bathochrom verschoben und daher möglicherweise auf eine Absorption der BNC₃-Einheit zurückzuführen.^[87] Darüber hinaus absorbieren die BN-substituierten Borafluorene auch im kurzwelligen Bereich bei etwa 270 nm. Die Natur des Absorptionsverhaltens dieser neuartigen Verbindungsklasse ist derzeit Gegenstand quantenchemischer TD-DFT-Rechnungen. Ferner konnten in Zusammenarbeit mit *Nicolas Riensch* für die Verbindung **151** grundlegende, photophysikalische Parameter bestimmt werden. Wird eine Hexanlösung von **151** mit einer Anregungsstrahlung um das langwellige Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{ex}} = 413$ nm angeregt, so können zwei Emissionsbanden bei $\lambda_{\text{em1}} = 470$ nm sowie $\lambda_{\text{em2}} = 496$ nm erfasst werden. Die Quantenausbeute wird zu $\Phi_f = 85\%$ bestimmt, die Lebenszeiten der angeregten Zustände konnten mit $\tau = 6.8$ ns ermittelt werden und fallen damit in den Bereich fluoreszierender Lumineszenz.

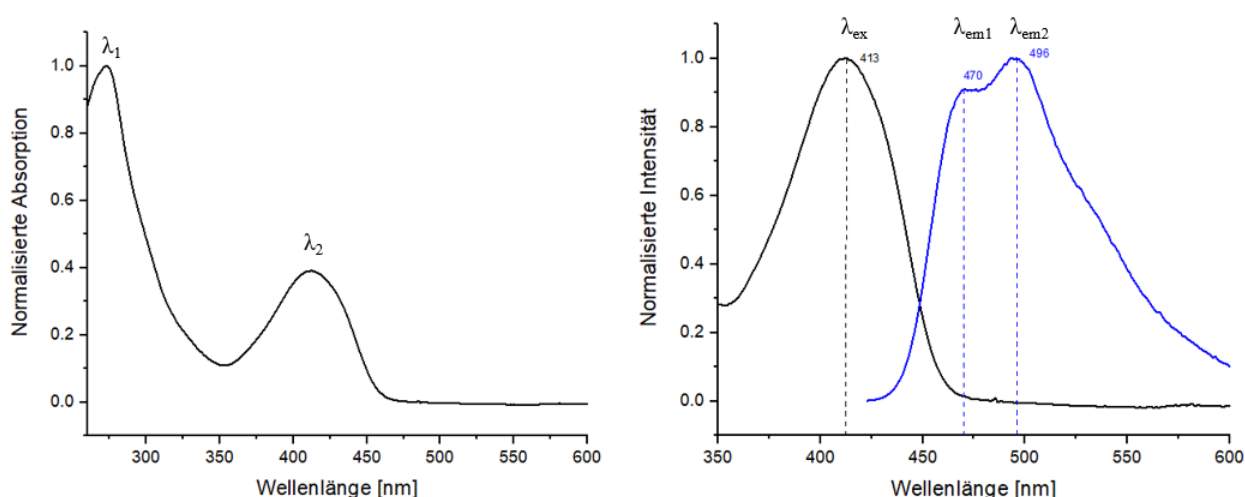


Abbildung 43. links: UV-Vis-Spektrum der Verbindung **151** in Hexan. rechts: Kombiniertes UV-Vis- (schwarze Linie) und Fluoreszenz-Spektrum (blaue Linie) der Verbindung **151** in Hexan.

Motiviert von der Erkenntnis, dass im Gegensatz zu den Verbindungen **149**, **150**, **152** sowie **153** die Mesityl-substituierte Verbindung **151** UV-Vis-spektroskopisch keine Anzeichen an Zersetzungsreaktionen zeigt, galt es die Luft- und Wasserstabilität von **151** etwas systematischer zu erfassen. Dazu wurde eine Lösung aus **151** in C_6D_6 über einen Zeitraum von 30 min der Raumatmosphäre exponiert und anschließend 1H -NMR-spektroskopisch analysiert. Dabei werden neben der intakten Verbindung **151** keinerlei Hinweise auf eine Zersetzung detektiert (Abbildung 44 a), b)). Erst die Zugabe einiger Tropfen Wasser zu dieser Probe zeigte nach etwa 2 h Anzeichen für eine Zersetzung der Verbindung (Abbildung 44, c)). Aus diesem 1H -NMR-Spektrum geht neben dem Signalsatz von der Verbindung **151** eine verbreiterte Resonanz bei 8.24 ppm hervor, welche von einer dem *1H*-Azaborinin **124** verwandten Verbindung erzeugt werden könnte. Auf Grundlage dieser 1H -NMR-spektroskopischen Befunde lässt sich durch das Integrationsverhältnis der charakteristischen Signalsätze der Verbindung **151** sowie dem Zersetzungsprodukt abschätzen, dass über den beobachteten Zeitraum noch etwa 80% des eingesetzten Materials intakt vorlagen.

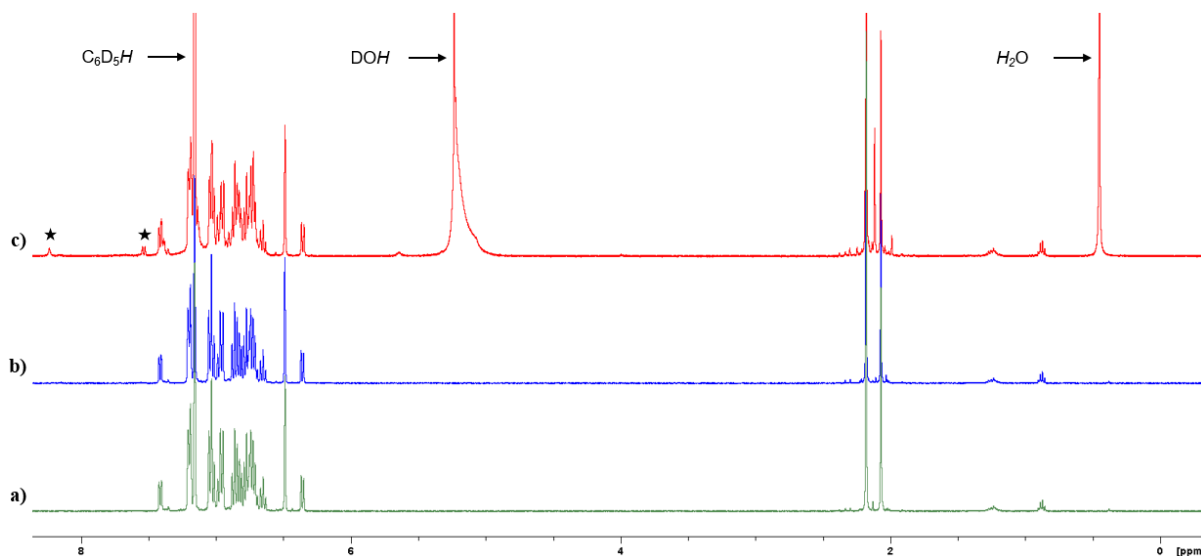


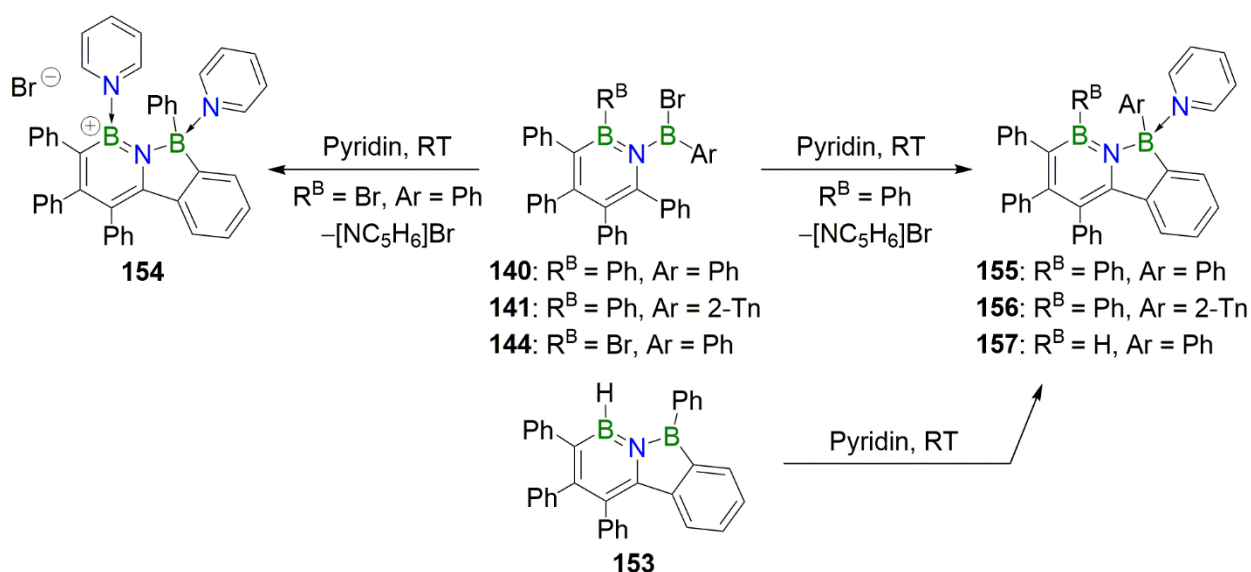
Abbildung 44. 1H -NMR-Spektrum in C_6D_6 a) der isolierten, unter Inertgasatmosphäre gelagerten Verbindung **151**, b) nachdem die Lösung für 30 min der Raumatmosphäre ausgesetzt wurde, c) nach 140 min Zugabe an H_2O . Die mit einem Stern gekennzeichneten Signale sind dem Hydrolyseprodukt von **151** zuzuordnen.

Mit diesen Erkenntnissen lässt sich die These formulieren, dass die Luft- bzw. Wasserstabilität dieser Verbindungsklasse stark von der kinetischen Stabilität (*Inertheit*) der BNC_3 -Einheit abhängt. Möglicherweise führt die Zugabe an H_2O im ersten Hydrolyseschritt zur Spaltung der $N1$ – $B2$ -Bindung durch formale Protonierung der Stickstoffposition der BNC_4 -Einheit unter Ausbildung eines Borinsäurederivats. Da die sterische Abschirmung des BNC_3 -Zentrums durch einen Phenyl- bzw. 2-Thienylsubstituenten deutlich geringer ausfällt, reagieren die

Verbindungen **149**, **152** bzw. **153** bereits mit den geringsten Spuren an Feuchtigkeit, während dem Mesitylderivat **151** sogar moderate Wasserstabilität zugesprochen werden kann.

2.5.1.2 Reaktionen ausgewählter *N*-Boryl-1,2-azaborinine gegenüber Pyridin

Intramolekulare Borylierungsreaktionen werden in der Synthese von Bor-dotierten PAHs gewöhnlich Lewis-Basen-vermittelt durchgeführt. Meist fungiert dabei eine Stickstoff-basierte, neutrale Lewis-Base als Protonenakzeptor und bildet mit einem freigesetzten Halogenid ein in unpolaren Lösungsmitteln unlösliches Salz, welches mittels Filtration problemlos von dem Reaktionsgemisch abgetrennt werden kann.^[257-259] Im Folgenden galt es daher zu klären, ob die *N*-Boryl-1,2-azaborinine **140**, **141** und **144** ebenfalls Lewis-Basen-vermittelte intramolekulare Ringschlussreaktionen eingehen und so in BN-dotierte Borafluorenderivate überführt werden können. Zur Minimierung des synthetischen Aufwands wurden zur Klärung dieser Fragestellung die Verbindungen **140**, **141** sowie **144** nicht stöchiometrisch, sondern mit einem Überschuss an Pyridin behandelt und die Reaktionsprodukte anschließend analysiert (Schema 52).



Schema 52. Synthese der Lewis-Basen-Addukte **154-157** durch Umsetzung BN-substituierter Azaborinine mit einem Überschuss an Pyridin.

Die Zugabe an Pyridin im Überschuss zu den in Benzol gelösten BN-substituierten Azaborininen **140**, **141** und **144** bei Raumtemperatur zeigt in allen Experimenten die spontane Bildung eines farblosen Feststoffes. Während bei den Umsetzungen von **140** und **141** die anfallenden Niederschläge als Pyridiniumbromid identifiziert wurden und die

Reaktionsprodukte **155** bzw. **156** in Lösung verblieben, bedarf die Isolierung von **154** eine Extraktion mit Dichlormethan.

Die entstandenen Verbindungen **154-156** konnten allesamt als Pyridinaddukte BN-dotierter Borafluorene identifiziert werden. Es ist an dieser Stelle davon auszugehen, dass der initiale Schritt dieser Umsetzungen jeweils die intramolekulare Ringschlussreaktion unter Bildung der „freien“ BN-Borafluorene **149**, **150** und **152** darstellt. Das dreifach koordinierte Boratom der BNC₃-Systeme ist auch in diesen Verbindungen weiterhin als Elektronenmangelverbindung zu klassifizieren, welches bereitwillig mit im Überschuss eingesetztem Pyridin zu den entsprechenden Addukten weiterreagiert. Während im Falle der Phenylsubstitution am Boratom der BNC₄-Einheit in **155** und **156** keine weitere Reaktion mit der überschüssigen Lewis-Base stattfindet, reagiert das intermediär gebildete BN-Borafluoren **152** mit einem weiteren Äquivalent an Pyridin in einer Folgereaktion mit der Brom-substituierten BNC₄-Position unter Bildung von **154**. Im Zuge dessen wird das Bromatom anionisch durch die Lewis-Base verdrängt, wobei das kationische, Pyridin-substituierte Derivat **154** gebildet wird.

In diese Reaktionsstudie wurde ebenfalls die Reaktion von **153** mit einem Überschuss an Pyridin aufgenommen, um den Erfahrungshorizont über die BNC₄-Substitution zu erweitern. Dabei konnte keine Reaktion an der endocyclischen B–H-Einheit festgestellt werden (Schema 52, unten). Dies lässt schlussfolgern, dass das endocyclische Boratom des BNC₄-Systems nur dann mit Nucleophilen reagieren kann, wenn das Boratom B1 über einen Substituenten mit gesteigerter Abgangsgüte verfügt. Das Derivat **147** aus Schema 49 gibt an dieser Stelle Einsicht in den Effekt der Chloridfunktionalität am Boratom der BNC₃-Einheit. Die Umsetzung des Dichlorboryl-substituierten 1,2-Azaborinins **146** mit Derivaten des Pyridins zeigt keine zu **154** analoge Halogenid-Verdrängung, wobei die Lewis-Paare **147** und **148** als Neutralverbindungen anfallen. Dies wird bereits anhand der Benzollöslichkeit von **147** und **148** ersichtlich.

Im Zuge der Lewis-Paar-Bildung unter Vierfachkoordination der BNC₃-Einheit mit Pyridin treten die Resonanzen der BNC₃-Boratome von **147** sowie **154-157** im ¹¹B-NMR-Spektrum erwartungsgemäß hochfeldverschoben in Erscheinung (Tabelle 8). Diese werden im Bereich von 6.1-9.9 ppm detektiert und fallen in den bekannten Bereich für Pyridinaddukte ungesättigter Borheterocyclen.^[260] Während für die Boratome des BNC₄-Systems in **147**, **155** und **156** charakteristische Signale zwischen 37.1-39.9 ppm detektiert werden, treten die korrespondierenden ¹¹B-NMR-spektroskopischen Verschiebungen in **154** und **157** bei etwas niedrigeren Frequenzen in Erscheinung. Bedingt durch die formal kationische Ladung des

BNC₄-Boratoms in Verbindung **154** zeigt diese Verbindung mit 32.4 ppm die größte Abschirmung dieser Verbindungsreihe.

Tabelle 8. Gegenüberstellung der ¹¹B-NMR-spektroskopischen Resonanzen der Pyridinaddukte **147**, **154-157**.

| | 147 | 154 | 155 | 156 | 157 |
|---|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| $\delta(^{11}\text{B}_{\text{BNC}_4})$ [ppm] ^[a] | 39.9 ^[a] | 32.4 ^[b] | 37.7 ^[a] | 37.1 ^[a] | 34.0 ^[a] |
| $\delta(^{11}\text{B}_{\text{BNC}_3})$ [ppm] ^[a] | 9.9 ^[a] | 6.7 ^[b] | 7.9 ^[a] | 6.1 ^[a] | 7.5 ^[a] |

[a] in C₆D₆, [b] in CD₂Cl₂.

Ein Vergleich der ¹H{¹¹B}-NMR-spektroskopischen Resonanzen der B–H-Funktionalität im „freien“ BN-substituierten Borafluoren **153** (¹H: δ = 6.06 ppm) mit dem korrespondierenden Lewis-Paar **157** (¹H: δ = 5.90 ppm) zeigt den Erwartungen nach keinen signifikanten Unterschied. Dieser Befund untermauert die angestellte Annahme, dass auch diese BN-dotierten, benzannelierten Systeme als zwei unabhängige, aromatische Bor-verknüpfte Heterocyclen zu betrachten sind.

Die Molekülstrukturen geben Aufschluss über die Bindungssituationen nach Anbindung von Pyridin unter Quarternisierung der Boratome der BNC₃-Einheiten von **148** (Abbildung 39) und **154-157** (Abbildung 45). Ausgewählte strukturelle Bindungsparameter der behandelten Lewis-Paare sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Alle Festkörperstrukturen zeigen den Erwartungen nach höhere Abweichungen von der Planarität, einerseits der BNC₄- wie auch andererseits der gesamten B₂NC₁₀-Einheiten. Während die B1–N1-Bindungsabstände in **148** (1.435(3) Å) und **155** (1.426(2) Å) im Vergleich zu **149** (1.450(2) Å) marginal verkürzt vorliegen, zeigen die Lewis-Paare **154** und **157** mit B1–N1-Abständen von etwa 1.41 Å auffällig kurze Bor-Stickstoff-Abstände für 1,2-Azaborinin-artige BN-Heterocyclen. Dieser Befund könnte in **154** mit der formal positiven Ladung am Boratom B1 und damit einem gesteigerten Elektronenmangel dieser endocyclischen Position begründet werden. Bedingt durch die direkte Nachbarschaft des Stickstoffatoms könnte deshalb angenommen werden, dass dieser Elektronenmangel einen erhöhten Elektronenfluss des freien Elektronenpaares vom N1-Stickstoff- zum B2-Boratom hervorruft, was diese B–N-Bindung verkürzt. Die N1–B2-, wie auch die B1–C10 Bindungsabstände liegen im Vergleich zu den Basen-freien Borafluorenen **149-153** erwartungsgemäß leicht verlängert vor. Während die B2–N2-Bindungsabstände der Pyridinaddukte **154-157** 1.619(2)-1.637(2) Å betragen, so zeigt das DMAP-Addukt in **148** mit 1.591(3) Å einen etwas kürzeren Bor-Stickstoff-Abstand. Dies kann einerseits dem elektronenziehenden Effekt des Chloridsubstituenten an dem Boratom B2 geschuldet sein oder

schlicht mit der gesteigerten Lewis-Basizität des *N,N*-Dimethylaminopyridins Begründung finden.

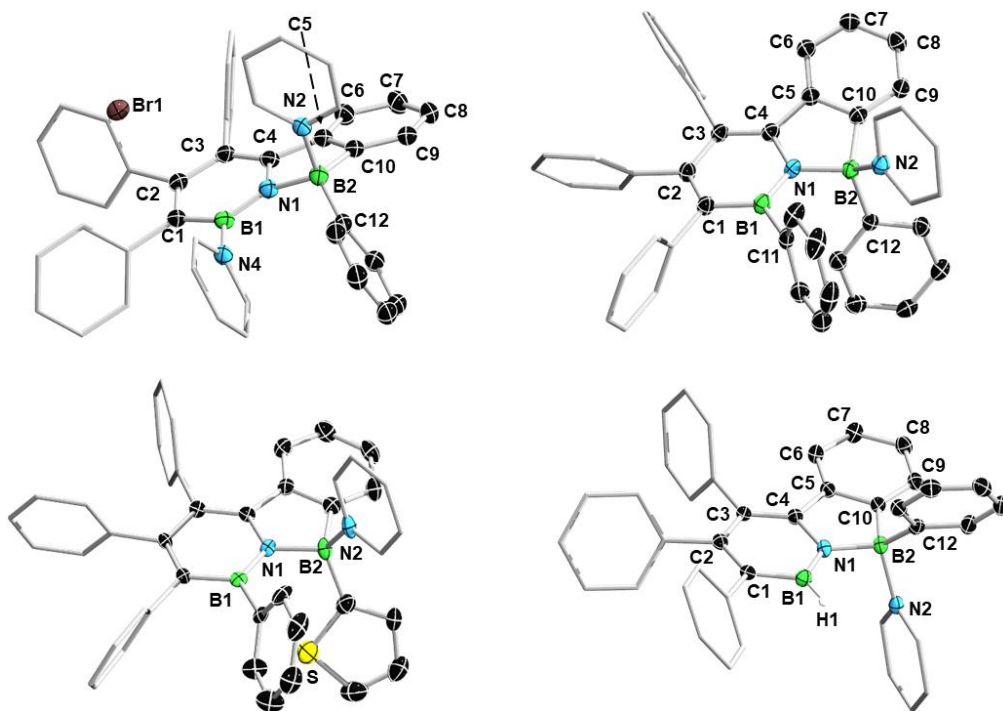


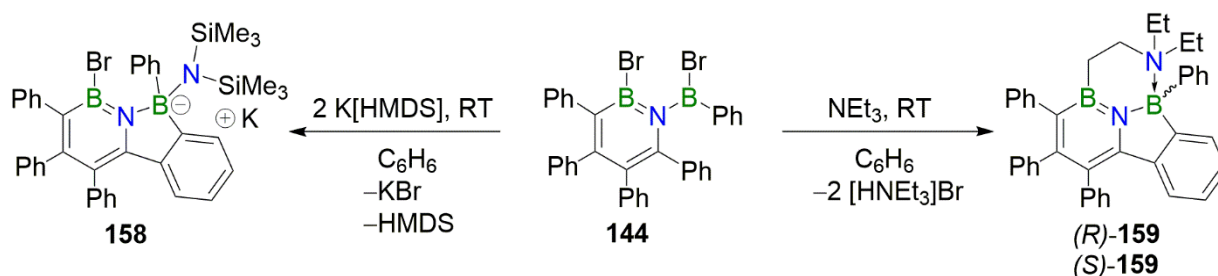
Abbildung 45. Molekülstrukturen der Pyridinaddukte **154** (*oben links*), **155** (*oben rechts*), **156** (*unten links*) und **157** (*unten rechts*). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome mit Ausnahme der BH-Einheit in **157**, Solvensmoleküle sowie einige Ellipsoide nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **154**, **155** sowie **157** sind Tabelle 9 zu entnehmen. Aufgrund der ungenügenden Qualität der erhaltenen Daten dient die Molekülstruktur von **156** als Konstitutionsnachweis.

Tabelle 9. Ausgewählte strukturelle Parameter der Verbindungen **148**, **154**, **155**, **157**.

| Bindungslänge [Å] | 148 | 154 | 155 | 157 |
|---|------------------|------------------|------------------|------------------|
| B1–N1 | 1.435(3) | 1.410(3) | 1.426(2) | 1.409(2) |
| B1–C1 | 1.531(2) | 1.503(4) | 1.526(2) | 1.511(2) |
| C1–C2 | 1.382(2) | 1.384(3) | 1.383(2) | 1.394(2) |
| C2–C3 | 1.442(2) | 1.438(3) | 1.439(2) | 1.439(2) |
| C3–C4 | 1.378(2) | 1.380(3) | 1.380(2) | 1.388(2) |
| C4–N1 | 1.391(2) | 1.395(3) | 1.393(2) | 1.381(2) |
| N1–B2 | 1.550(2) | 1.580(3) | 1.557(2) | 1.553(2) |
| B2–C10 | 1.583(3) | 1.603(3) | 1.602(2) | 1.599(2) |
| C5–C10 | 1.401(2) | 1.404(3) | 1.409(2) | 1.408(2) |
| C4–C5 | 1.493(3) | 1.483(3) | 1.485(2) | 1.491(2) |
| B2–N2 | 1.591(3) | 1.636(3) | 1.619(2) | 1.637(2) |
| B1–N4 | -- | 1.537(3) | -- | -- |
| B2–C12/C11 | 1.873(2) | -- | 1.623(3) | 1.608(2) |
| Winkelsummen [°] | | | | |
| $\sum \angle(\mathbf{B1})$ | 360.0 | 359.9 | 360.0 | (360.0) |
| $\sum \angle(\mathbf{N1})$ | 359.9 | 359.8 | 359.4 | 394.9 |
| Bindungswinkel [°] | | | | |
| N1–B2–C10 | 101.8(1) | 99.5(2) | 100.3(1) | 100.3(1) |
| Mittlere (Maximale) Abweichung d. Atome v. d. Planarität [Å] | | | | |
| BNC₄ | 0.020 (0.034) | 0.034 (0.050) | 0.032 (0.055) | 0.015 (0.028) |
| B2NC₁₀ | 0.048 (0.118) | 0.136 (0.264) | 0.102 (0.251) | 0.038 (0.087) |

2.5.1.3 Reaktionen des *N*-Boryl-1,2-azaborinins **144** gegenüber K[HMDS] sowie eines Überschusses Triethylamin

Die Reaktion von **144** mit äquimolaren Mengen K[HMDS] in C₆D₆ zeigt bei der Vereinigung beider gelösten Reaktanden die spontane Bildung eines farblosen Niederschlags. ¹H-NMR-spektroskopisch werden neben Resonanzen von Hexamethyldisilazan weiterhin die Signale von unverbrauchtem Material an **144** in der Reaktionslösung detektiert. Bei der Zugabe eines weiteren Äquivalents an K[HMDS] wird der vollständige Umsatz an **144** unter erneuter Bildung eines unlöslichen Niederschlags festgestellt. Nach Waschen des angefallenen Feststoffes mit Benzol sowie anschließender Extraktion des Rückstandes mit Dichlormethan lässt sich Verbindung **158** in 79% Ausbeute isolieren (Schema 53, *links*).



Schema 53. Reaktivität des *N*-Boryl-1,2-azaborinins **144** gegenüber K[HMDS] (*links*) sowie überschüssigem Triethylamin (*rechts*).

Die Bildung des anionischen Lewis-Paares begründet den unvollständigen Umsatz an **144** mit äquimolaren Mengen an K[HMDS]. Auch diese Reaktion demonstriert, dass der erste Schritt wiederum die Ringschlussreaktion unter Bildung des Borafluorens **152** darstellt. Im Gegensatz zur Reaktion aus Schema 52 (*oben links*) reagiert hier ein zweites Äquivalent des Amids nicht in einer Salzeliminierung mit der endocyclischen BNC₄-Einheit. Stattdessen reagiert intermediär gebildetes **152** zügig unter Ausbildung des anionischen Lewis-Paares **158**, welches vollständig und unmittelbar nach der Bildung aus der Benzollösung ausfällt. ¹¹B-NMR-spektroskopisch wird für diese Verbindung lediglich eine Resonanz bei 4.7 ppm detektiert. Dieses Signal ist dem vierfach koordinierten BNC₃-Boratom zuzuordnen und tritt im Vergleich zu den Lewis-Paaren **147** und **154-157** hochfeldverschoben in Erscheinung. Die Resonanz des Boratoms des BNC₄-heterocyclischen Systems wird nicht detektiert. Das ¹H-NMR-Spektrum dieser Verbindung zeigt zwei Signale für TMS-Einheiten im Integrationsverhältnis 1:1, welche wiederum mit den aromatischen Signalen im Verhältnis 9:9:24 integrieren. Dies lässt auf eine chemische Unterscheidbarkeit der Trimethylsilylgruppen der Verbindung **158** in Lösung schließen. Die kristallografisch bestimmte Molekülstruktur von **158** sichert die Konnektivität

der Verbindung (Abbildung 46, *links*), allerdings erlaubt die Qualität der Daten keine fundierte Diskussion der Bindungssituation.

Die Umsetzung von **144** mit einem Überschuss an Triethylamin bei Raumtemperatur zeigt im Gegensatz zur stöchiometrischen Reaktion von **144** mit NEt_3 (Schema 51, *unten*) die Bildung eines unerwarteten Reaktionsproduktes, welches als das tetracyclische System **159** identifiziert werden konnte (Schema 53, *rechts*). Mit den Erfahrungen aus der äquimolaren Reaktion von **144** mit Triethylamin und der Isolierung des kationischen Derivats **154** können Rückschlüsse auf die Reaktionsfolge von **144** mit Triethylamin im Überschuss gezogen werden. Der initiale Schritt könnte auch in dieser Reaktion die intramolekulare Borylierungsreaktion zu dem BN-dotierten Borafluoren **152** darstellen, welches in Gegenwart von Triethylamin ein in Benzol lösliches Lewis-Basen-Paar bildet. Dieses reagiert formal in einer intramolekularen C–H-Bindungsaktivierung einer terminalen CH_3 -Einheit einer Ethylgruppe des Amins, wobei ein weiteres Äquivalent an Triethylammoniumbromid als Nebenprodukt anfällt. Möglicherweise reagiert die Bor-Brom-Funktionalität des BNC_4 -Systems auch an dieser Stelle mit einem Äquivalent Amin unter Verdrängung des Bromids und Ausbildung einer zu **154** analogen, kationischen, reaktiven Zwischenstufe, welche eine der terminalen C–H-Bindungen des Amins zu aktivieren vermag. In Folge dieser chemischen Anbindung des Alkylamins liegt ein intramolekulares Lewis-Paar vor, wobei davon ausgegangen werden kann, dass dies als Enantiomergemisch auftritt. Die Enantiomere unterscheiden sich in der relativen Anordnung des Amins zu der BNC_{10} -Heterocyclenebene, wobei das Stereozentrum das Boratom des BNC_3 -Ringsystems ist. Dieses (racemische) Gemisch erzeugt im ^{11}B -NMR-Spektrum eine Resonanz bei 36.7 ppm, welche dem Boratom des BNC_4 -Heterocyclus zugeordnet werden kann sowie eine weitere charakteristische Resonanz bei 4.3 ppm. Letztere ist dem vierfach koordinierten Boratom des BNC_3 -Ringsystems zuzuordnen. Im ^1H -NMR-Spektrum werden im aliphatischen Bereich Resonanzen für chemisch unterscheidbare, diastereotope Wasserstoffatome detektiert, die teilweise überlagern. Mit Hilfe der $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-NMR-Korrelationsspektroskopie gelingt die Identifikation der $\text{B}(\text{CH}_2)_2\text{N}$ -Einheit. Unter Hinzuziehen des $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR-Spektrums wird die ^{13}C -NMR-Resonanz des Bor-gebundenen Methylenkohlenstoffatoms bei 12.9 ppm detektiert.

Mittels Gasphasendiffusion von Hexan in eine gesättigte Lösung des racemischen Gemisches von **159** in Benzol konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Die Molekülstruktur belegt die Konstitution der Verbindung und repräsentiert das (*R*)-Enantiomer (Abbildung 46, *rechts*). Die Analyse der Bindungssituation zeigt im Vergleich zu

den Lewis-Paaren **148**, **154**, **155** sowie **157** keine Auffälligkeiten und lässt (*R*)-**159** in die Reihe dieser Lewis-Basen-Addukte einordnen. Erwartungsgemäß zeigt (*R*)-**159** aufgrund der schwächeren Lewis-Basizität von Alkylaminen gegenüber Derivaten des Pyridins den längsten B2–N2-Bindungsabstand von 1.659(2) Å unter den gegenübergestellten Lewis-Paaren.

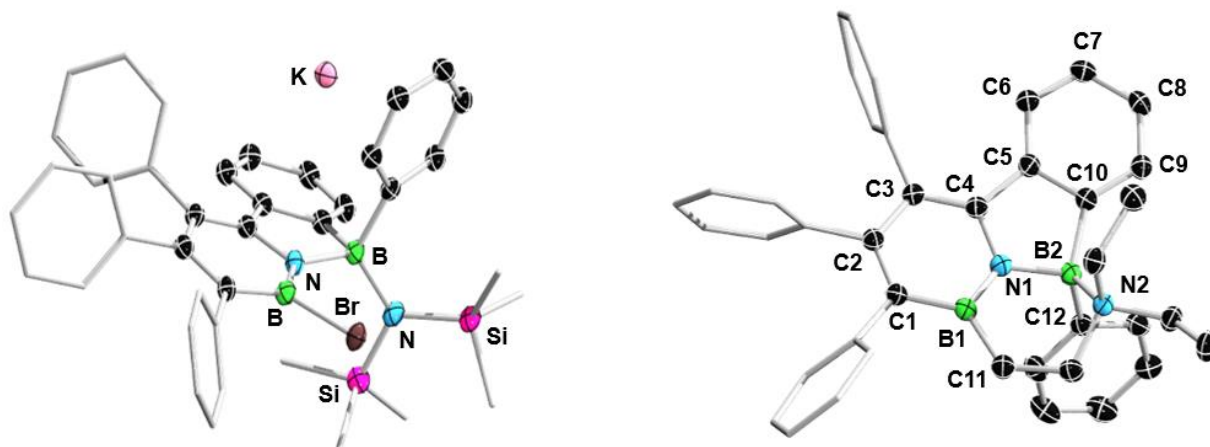
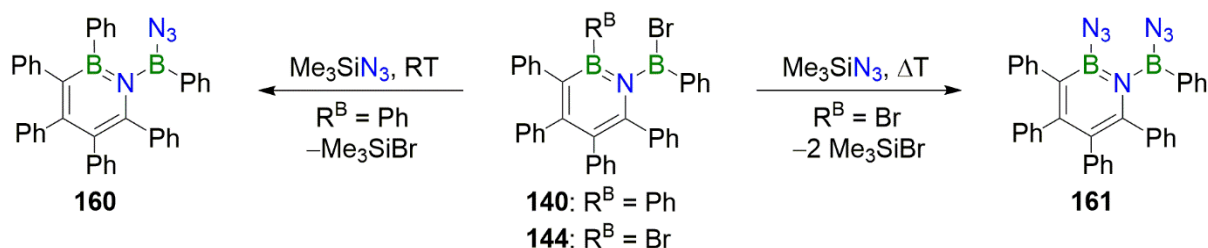


Abbildung 46. Molekülstrukturen der Verbindungen **158** (*links*) sowie (*R*)-**159** (*rechts*). Aufgrund der ungenügenden Qualität der erhaltenen Daten dient die Molekülstruktur von **158** als Konstitutionsnachweis. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, Solvensmoleküle sowie einige Ellipsoide nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von (*R*)-**159**: B1–N1 1.418(2), B1–C1 1.522(2), C1–C2 1.390(2), C2–C3 1.442(2), C3–C4 1.384(2), C4–N1 1.375(2), N1–B2 1.547(2), B2–C10 1.613(2), C10–C5 1.415(2), C4–C5 1.491(2), C5–C6 1.399(2), C6–C7 1.389(2), C7–C8 1.389(2), C8–C9 1.390(2), C9–C10 1.395(2), B2–N2 1.659(2), B2–C12 1.632(2), B1–C11 1.589(2); $\sum \alpha(\text{B1})$ 359.9, $\sum \alpha(\text{N1})$ 359.9, N1–B2–C10 99.9(1).

2.5.2 Umsetzungen ausgewählter *N*-Boryl-1,2-azaborinine sowie des BN-Borafluorens **152** mit Trimethylsilylazid

Zum Aufbau von Bor-Stickstoff-Heterocyclen stellen Azidoborane interessante Substrate in der Organoborchemie dar. Diese können bei adäquater Borsubstitution unter Wärmezufuhr kontrolliert in Iminoborane überführt werden, welche in Abhängigkeit des Substitutionsmusters oligomerisieren. Dabei werden vor allem Diazadiboretidine bzw. Borazine gebildet.^[210, 261-262] Ein etablierter, milder sowie universeller Zugang zur Verbindungsklasse der Azidoborane bieten Reaktionen von zweifach-substituierten Halogenboranen (R_2B-X , $R = \text{Alkyl, Aryl}$) mit Trimethylsilylazid. Unter Halogensilaneliminierung erfolgt eine selektive Einführung der Azidgruppe am Boratom.

Die *N*-Boryl-1,2-azaborinine **140-142** erscheinen mit dem hohen sterischen Anspruch der Peripherie als geeignete Ausgangsverbindungen, um stabile und damit isolierbare Azidoborane zu bilden. Repräsentativ für diese Gruppe wurde Verbindung **140** in C_6D_6 mit einem Überschuss an $TMSN_3$ bei Raumtemperatur behandelt und der Reaktionsfortschritt NMR-spektroskopisch verfolgt (Schema 54, *links*). Nach 2 h konnte unter Bildung von Trimethylsilylbromid (1H : $\delta = 0.29$ ppm) eine vollständige Umsetzung von **140** zum entsprechenden Azidoboran **160** festgestellt werden. Verbindung **160** konnte nach Waschen mit Pentan in hohen Ausbeuten von 91% in Form eines farblosen Feststoffes isoliert werden. Nach erfolgter Anbindung der Azideinheit an die *exo*-Borylfunktionalität zeigt das ^{11}B -NMR-Spektrum für die Azidoborylgruppe eine gegenüber der Ausgangsverbindung ($^{11}B_{exo}$: $\delta = 54.9$ ppm (**140**)) signifikant zu hohem Feld verschobene Resonanz bei 43.9 ppm. Die Verschiebung des Signals des BNC_4 -Boratoms fällt erwartungsgemäß gering aus und wird für **160** bei 38.0 ppm ($^{11}B_{endo}$: $\delta = 35.2$ ppm (**140**)) detektiert.



Schema 54. Synthese des 1-Azidoboryl-substituierten 1,2-Azaborinins **160** (*links*) und des 1-Azidoboryl-2-azidoazaborinins **161** (*rechts*).

Wird als Ausgangsverbindung das *N*-Boryl-substituierte 1,2-Azaborinin **144** gewählt, so lässt sich neben der Einführung einer Azidfunktionalität an der *exo*-Borylgruppe auch das

endocyclische Boratom dieser Verbindung adressieren (Schema 54, *rechts*). Die Einführung der zweiten Azideinheit bedarf aber auch in diesem Falle, im Einklang mit den Erfahrungen aus der Reaktion von **144** mit Triethylsilan (Schema 51, *oben*), thermische Aktivierung. Die ^{11}B -NMR-spektroskopische Verfolgung dieser Reaktion zeigt, dass die *exo*-Borylgruppe bereits bei Raumtemperatur eine Halogensilaneliminierungsreaktion eingeht, wobei das Einführen der Azidgruppe an der endocyclischen Position nach einer Reaktionsdauer von 90 min bei 80 °C Abschluss findet (Abbildung 47).

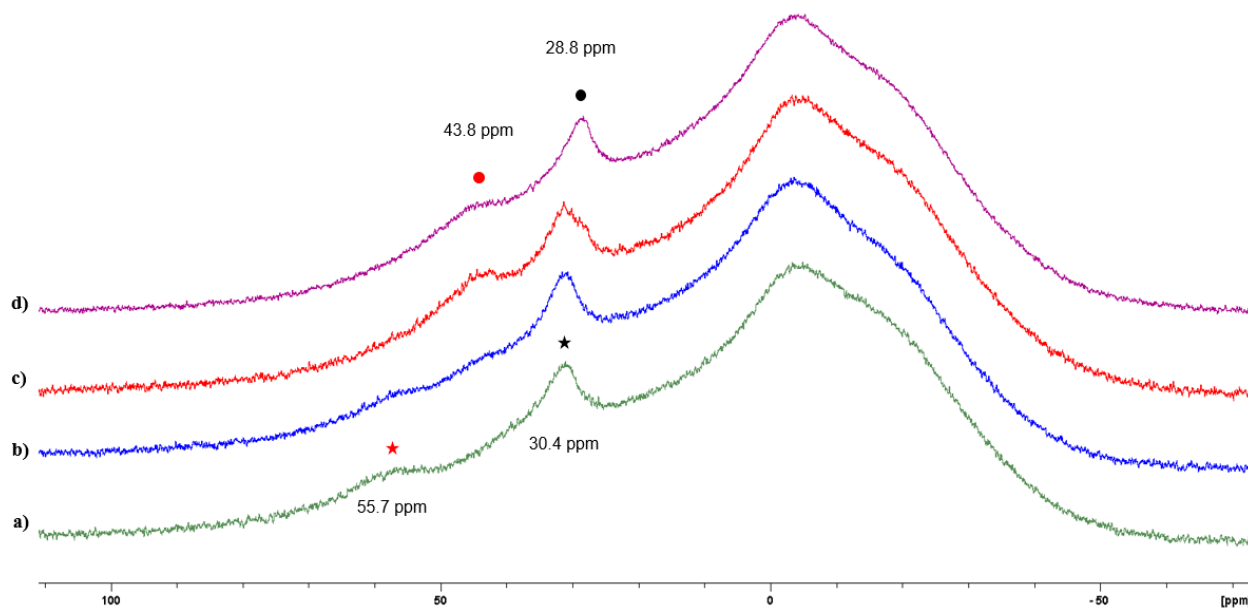
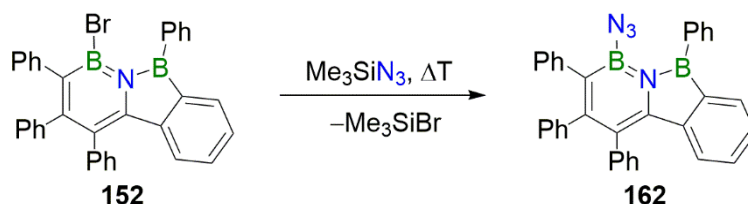


Abbildung 47. a) ^{11}B -NMR-Spektrum (C_6D_6) der Verbindung **144**. Das mit einem roten Stern markierte Signal ist dem Boratom der *exo*-Borylfunktionalität, das mit einem schwarzen Stern markierte Signal ist dem endocyclischen Boratom zuzuordnen. ^{11}B -NMR-Spektrum (C_6D_6) des Reaktionsgemisches aus Verbindung **144** und TMSN_3 im Überschuss b) nach 10 min der Vereinigung bei Raumtemperatur, c) nach 10 min bei 80 °C, d) nach 90 min bei 80 °C unter vollständiger Bildung von **161**. Das mit einem roten Punkt markierte Signal ist der *exo*-Azidoborylfunktionalität, das mit einem schwarzen Punkt markierte Signal ist dem endocyclischen Boratom von **161** zuzuordnen.

Das Reaktionsprodukt **161** konnte nach Waschen mit Pentan in guten Ausbeuten von 89% in Form eines fahlgelb gefärbten Feststoffes isoliert werden. Die gelösten Verbindungen **160** und **161** erwiesen sich darüber hinaus auch bei mildem Erwärmen auf 80 °C über einen Zeitraum von 48 h als thermisch stabil und es werden keinerlei Anzeichen an Zersetzungen bzw. Folgereaktionen beobachtet.

Motiviert von der erfolgreichen Einführung der Azidfunktionalität an der endocyclischen BNC_4 -Einheit unter Bildung von **161**, galt es zu überprüfen, ob das BN-dotierte Borafluoren **152** eine analoge Halogensilaneliminierung unter endocyclischer Azidsubstitution erlaubt. In

Anlehnung an die Reaktionsbedingungen aus Schema 54 (*rechts*), wurde das Borafluoren **152** ebenfalls mit einem Überschuss an Trimethylsilylazid versetzt und über einen Zeitraum von 10 h bei 80 °C erwärmt (Schema 55). Unter vollständigem Verbrauch an **152** war neben der Freisetzung an Trimethylsilylbromid die selektive Bildung einer neuen Verbindung $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch zu detektieren, welche als das Azid-funktionalisierte, BN-dotierte Borafluoren **162** charakterisiert werden konnte. Das Reaktionsprodukt wurde in guten Ausbeuten von 87% in Form eines gelb gefärbten Feststoffes erhalten.



Schema 55. Synthese des Azid-funktionalisierten BN-Borafluorens **162**.

Die $^{11}\text{B-NMR}$ -spektroskopische Analyse von **162** zeigt ein stark verbreitertes Signal bei 32.4 ppm, welches dem Boratom des BNC_4 -Ringsystems zuzuordnen ist. Diese Resonanz ist zwar noch dem gewöhnlichen Bereich von 1,2-Azaborininyleinheiten der Verbindungen **149-153** ($^{11}\text{B}(\text{BNC}_4)$: $\delta = 35.8\text{-}44.2$ ppm) zuzuordnen, tritt aber aufgrund der Azidierung im Vergleich zu **152** signifikant hochfeldverschoben in Erscheinung. Das Signal der Borafluoreneinheit in **162** geht mit einer chemischen Verschiebung von 51.1 ppm im Vergleich zu den Verbindungen **149-153** ($^{11}\text{B}(\text{BNC}_3)$: $\delta = 51.7\text{-}57.7$ ppm) leicht hochfeldverschoben aus dem $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum hervor. Dies kann auf eine gesteigerte elektronische Absättigung des Boratoms der BNC_4 -Einheit durch die Azidfunktionalität in **162** zurückzuführen sein. Bedingt dadurch ist das freie Elektronenpaar des endocyclischen Stickstoffatoms gesteigert in Richtung des Borafluorenboratoms gerichtet, was die $^{11}\text{B-NMR}$ -Verschiebung ähnlich der 2-Thienylsubstitution von **150** abgeschirmt aus dem $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum hervorgehen lässt.

Geeignete Einkristalle zur Durchführung von Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **160-162** konnten durch Gasphasendiffusion von Pentan in eine gesättigte Benzollösung der jeweiligen Verbindung gewonnen werden. Die Molekülstrukturen der Verbindungen bestätigen die angenommenen Konstitutionen (Abbildung 48), eine fundierte Analyse der Bindungssituationen ist jedoch aufgrund von Fehlordnungen in den Einkristallen vor allem der Azideinheiten nicht durchführbar.

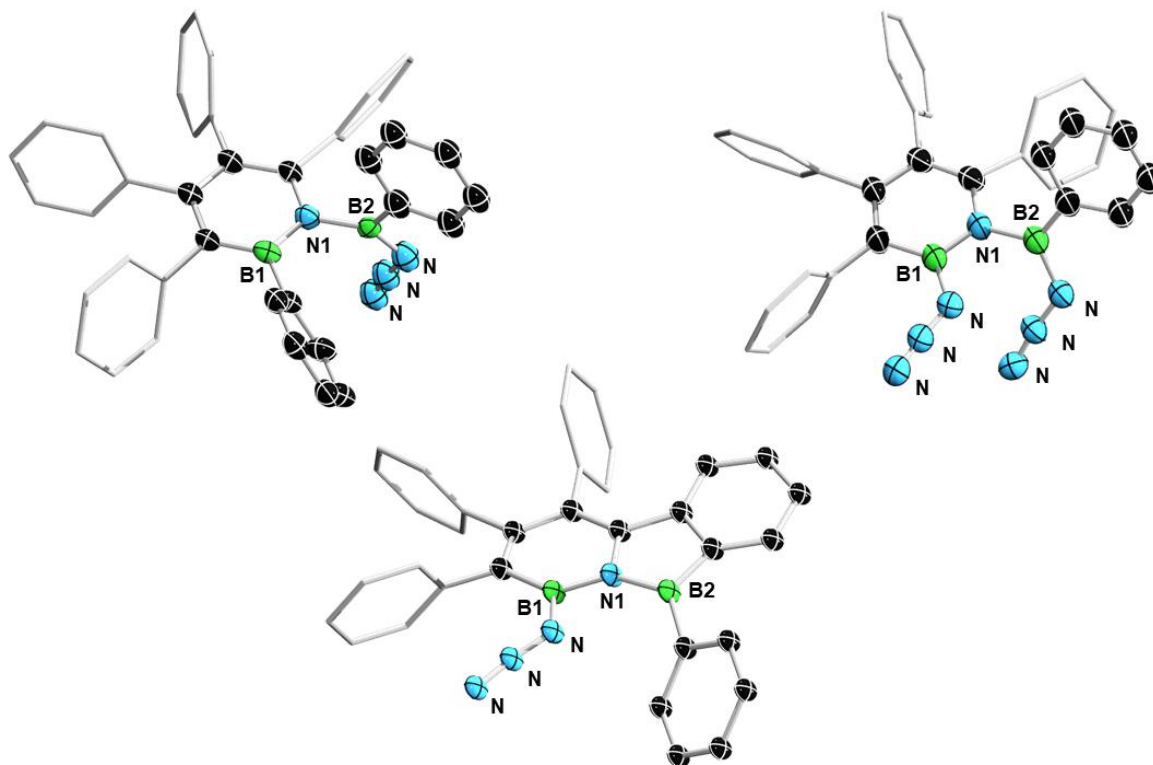


Abbildung 48. Molekülstrukturen der Verbindungen **160** (*oben links*), **161** (*oben rechts*) und **162** (*unten*). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, Solvensmoleküle sowie einige Ellipsoide nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Diese Molekülstrukturen dienen aufgrund von Fehlordnungen vor allem der Azideinheiten als Konstitutionsnachweise.

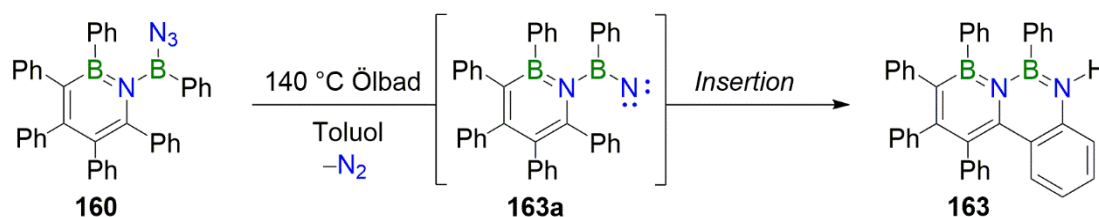
Azidgruppen eignen sich in organischen und anorganischen Verbindungen als IR-spektroskopische Sonden. So zeigen die asymmetrischen Valenzschwingungen von Azideinheiten in den aufgenommenen IR-Spektren charakteristische Absorptionsbanden, welche ungefähr in den Rahmen von freiem Kohlenstoffmonoxid ($\tilde{\nu} = 2143 \text{ cm}^{-1}$) einzuordnen sind.^[263] Das IR-Spektrum der Verbindung **160** zeigt für die asymmetrische Azidvalenzschwingung eine charakteristische Bande bei 2136 cm^{-1} , welche im Vergleich zur Kohlenstoff-analogen Verbindung Azido(diphenyl)boran ($\tilde{\nu} = 2120 \text{ cm}^{-1}$) zu etwas höheren Wellenzahlen verschoben detektiert wird.^[264] Die Verbindung **161** trägt neben der exocyclischen Azidoboryleinheit eine weitere Azidfunktionalität an der endocyclischen BNC₄-Position, welche von der Erstgenannten IR-spektroskopisch nicht zu unterscheiden sein könnte. Da für Verbindung **161** lediglich eine Bande bei 2135 cm^{-1} detektiert wird, kann davon ausgegangen werden, dass beide Azideinheiten in **161** ähnliche Energiebeträge für eine asymmetrische Schwingungsresonanz bedürfen und damit in dem aufgenommenen Spektrum überlagern. Diese Annahme kann mit dem Ergebnis der IR-spektroskopischen Charakterisierung der Verbindung **162** gestützt werden. So wurde für die Azidfunktionalität,

welche an das endocyclische Boratom der BNC₄-Einheit an das BN-Borafluoren **162** gebunden vorliegt, eine charakteristische Bande bei 2139 cm⁻¹ detektiert und zeigt im Vergleich zu Verbindung **160**, die lediglich eine exocyclische Azidoboraneinheit trägt, eine nahezu identische Valenzschwingung.

2.5.3 Synthese eines zweifach BN-dotierten Phenanthrenderivats

Wie bereits unter KAPITEL 2.5.2 einleitend erwähnt, können adäquat substituierte Azidoborane unter thermischer Belastung kontrolliert zu Iminoboranen reagieren.^[261] Dieser Reaktion liegt ein zweistufiger Prozess zugrunde, wobei das Azidoboran im ersten Schritt unter Freisetzung von molekularem Stickstoff ein korrespondierendes Borylnitren bildet, welches als hochreaktive Zwischenstufe zu kategorisieren ist. Verfügt das Boratom dieser Zwischenstufe über einen wanderungsfähigen Rest, wie zum Beispiel einen Phenylsubstituenten, so kann eine [1,2]-Migration einer Bor-gebundenen Einheit auf das Stickstoffatom unter Bildung des entsprechenden Iminoborans stattfinden.

Das Substitutionsmuster der Azidoboranverbindung **160** eignet sich potentiell für solch eine Iminoboranbildung. Da die Verbindung **160** unter milder Wärmezufuhr von 80 °C über einen Zeitraum von 48 h weder Anzeichen für einen Zersetzungsprozess noch das Einsetzen einer kontrollierten, an dieser Stelle erwünschten, Folgereaktion zeigte, wurde die Verbindung harscheren Reaktionsbedingungen ausgesetzt, indem eine Toluollösung von **160** in einem geschlossenen Gefäß über einen Zeitraum von 10 h in einem Ölbad auf 140 °C erhitzt wurde.



Schema 56. Synthese des zweifach BN-substituierten Phenanthrenderivats **163** unter thermischer Belastung des Azidoborans **160**.

Dabei nahm die Reaktionslösung eine rotbraune Färbung an und ¹¹B-NMR-spektroskopisch konnte der vollständige Verbrauch des Ausgangsmaterials festgestellt werden. Daraufhin wurde die Reaktionslösung durch Gasphasendiffusion mit Pentan überschichtet, wobei nach Lagerung über einen Zeitraum von 2 d Einkristalle einer farblosen Verbindung erhalten wurden. Diese konnte mittels Röntgenstrukturanalyse entgegen aller Erwartungen als das

doppelt BN-dotierte Phenanthrenderivat **163** identifiziert werden. Die isolierte Ausbeute der Verbindung konnte zu 65% ermittelt werden. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt zwei, teilweise überlagernde sowie verbreiterte Resonanzen bei 33.6 und 30.4 ppm. Das in C_6D_6 aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum detektiert eine charakteristische, breite Resonanz bei 6.14 ppm, welches von der N–H-Einheit der Verbindung erzeugt wird. Im Vergleich zu dem charakteristischen N–H-Signal des *IH*-Azaborinins **124** (^1H : $\delta = 8.15$ ppm in C_6D_6) tritt diese Verschiebung um etwa 2 ppm hochfeldverschoben in Erscheinung, was für eine geringere (aromatische) Entschirmung des Stickstoff-gebundenen Wasserstoffatoms in Lösung spricht. Dieses integriert im Verhältnis zu den Aryl-gebundenen Methinprotonen im erwarteten Verhältnis von 1:29. Der Effekt der geringeren Entschirmung der NH-Einheit wird auch an der chemischen Verschiebung der ^{15}N -NMR-Resonanz des wasserstoffgebundenen Stickstoffatoms deutlich. So wird für dieses mittels ^1H , ^{15}N -HSQC-NMR-Spektroskopie eine Verschiebung von -262.3 ppm detektiert, welche im Vergleich zu der ^{15}N -NMR-spektroskopischen Resonanz von **124** (^{15}N : $\delta = -220.3$ ppm in C_6D_6) um etwa 40 ppm hochfeldverschoben in Erscheinung tritt. Das IR-Spektrum der Verbindung **163** zeigt für die N–H-Streckschwingung eine Bande bei 3381 cm^{-1} , welche im Rahmen derselben von **124** ($\tilde{\nu} = 3382\text{ cm}^{-1}$) und damit wiederum im charakteristischen Bereich sekundärer Amine bzw. symmetrischer Streckschwingungen primärer Amine Einordnung findet.^[186]

Die Analyse der Molekülstruktur zeigt für den B1–N1-Abstand mit $1.450(2)\text{ \AA}$ eine für cyclisch konjugierte, aromatische BN-Heterocyclen gewöhnliche Bor-Stickstoff-Bindungssituation mit Mehrfachbindungscharakter.^[265] In diesen Rahmen ist auch die B2–N1-Bindung mit einem Abstand von $1.470(2)\text{ \AA}$ einzuordnen. Etwas verkürzt liegt dagegen die B2–N1-Bindung mit $1.407(2)\text{ \AA}$ vor, welche in den Bereich isolierter, acyclischer B=N-Doppelbindungen fällt, wie sie zum Beispiel im (Tetramethyl)aminoboran ($1.403(1)\text{ \AA}$) aufzufinden ist.^[266] Als auffälligstes Strukturmotiv der Verbindung **163** kann die geometrische Verzerrung in Folge der sterischen Überfrachtung vor allem durch die Phenylsubstitutionen der Boratome angesehen werden. Obwohl alle Heteroatome in trigonal planarer Umgebung mit Winkelsummen von etwa 360° vorliegen, herrscht über das Gesamtsystem keinerlei Planarität. Dies wird vor allem anhand der Seitenansicht der Verbindung klar ersichtlich (Abbildung 49, *rechts*). Solch eine Torsion ist für hochsubstituierte, kohlenstoffanalogue Phenanthrenderivate bekannt, wobei das Ausmaß der geometrischen Verzerrung mit dem Substitutionsgrad einherzugehen scheint.^[267]

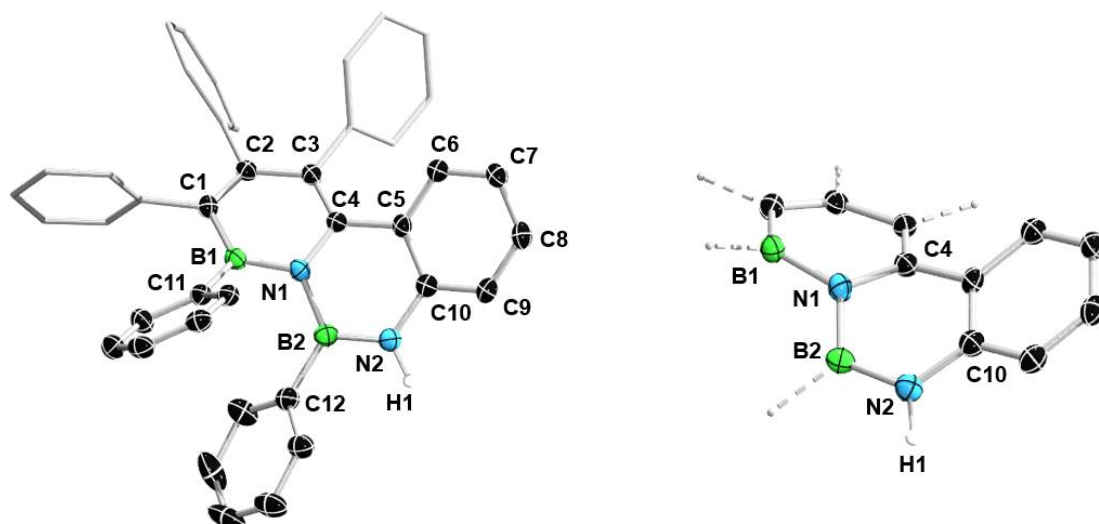


Abbildung 49. Molekülstruktur der Verbindungen **163** (*links*) sowie die Seitenansicht des zentralen B₂N₂C₁₀-Ringsystems (*rechts*). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome mit der Ausnahme der NH-Einheit, Solvensmoleküle sowie einige Ellipsoide nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **163**: B1–N1 1.450(2), B1–C1 1.520(2), C1–C2 1.380(2), C2–C3 1.449(2), C3–C4 1.379(2), C4–N1 1.411(1), N1–B2 1.470(2), B2–N2 1.407(2), N2–C10 1.397(2), C10–C5 1.407(2), C4–C5 1.486(2), C5–C6 1.404(2), C6–C7 1.379(2), C7–C8 1.390(2), C8–C9 1.379(2), C9–C10 1.398(2), B1–C11 1.576(2), B2–C12 1.569(2); $\sum\alpha(\text{B1})$ 359.6, $\sum\alpha(\text{B2})$ 359.8, $\sum\alpha(\text{N1})$ 359.0, B1–N1–B2 121.7(1), N1–B2–N2 117.1(1), B1–N2–C10 122.1(1).

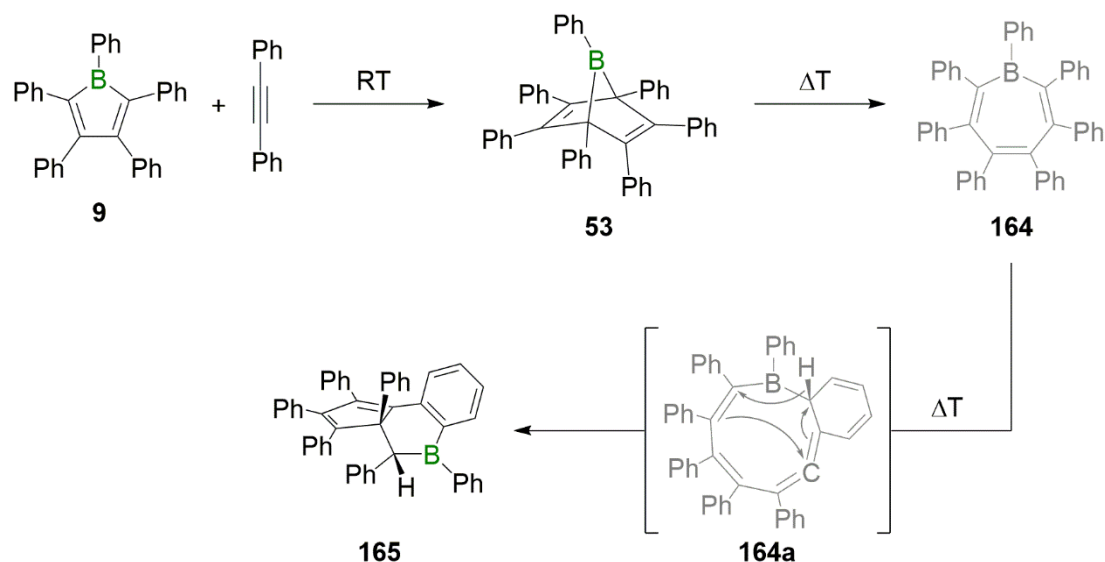
Die Reaktion aus Schema 56 erwies sich im Rahmen dieser Arbeit als reproduzierbar, jedoch konnten optimierte Reaktionsbedingungen bisher nicht erarbeitet werden. So ist die Synthese von **163** derzeit auf geringe Reaktionsmaßstäbe von ca. 20 mg bei isolierten Ausbeuten zwischen 60-65% beschränkt. Schema 56 schlägt als mögliches Intermediat das Borylnitren **163a** vor, welches mit der *ortho*-ständigen C–H-Bindung der peripheren Phenyleinheit an der C4-Position des 1,2-Azaboriningerüsts unter Insertion reagiert. Möglicherweise ist weniger die Erzeugung des Boranylazans der Schlüsselschritt, sondern vielmehr die Aktivierung der peripheren Phenyleinheit. In Anlehnung an intramolekulare Borylierungsreaktionen in der Synthese von PAHs könnte der Einsatz an gängigen Lewis-Säuren, wie z. B. AlCl₃, GaCl₃ oder FeCl₃ auch hier die Aktivierungsbarriere entscheidend herabsenken und einen milderen, sowie selektiveren Zugang zu **163** bieten.^[160]

3 *B*-funktionalisierte 2,3,4,5-Tetraphenylborole in Reaktionen mit Diphenylacetylen – Eine kritische Betrachtung anerkannter Zusammenhänge und darauf aufbauender Folgechemie

Borole vermögen, wie in KAPITEL I erwähnt, Cycloadditionsreaktionen einzugehen. Einerseits reagieren sie bei geringer sterischer Abschirmung des Butadienrückgrats unter Dimerisierung in [4 + 2]-Cycloadditionen mit sich selbst (Schema 1).^[39, 178, 268-269] Andererseits fungieren Borole in Gegenwart ungesättigter Kohlenwasserstoffe typischerweise als elektronenarme Diene und reagieren in inversen Diels-Alder-Reaktionen.^[72] Als Beispiele sind die 7-Boranorbornadienverbindungen **53**, **54** (Schema 11) sowie das 7-Boranorborn **55** (Schema 12, *oben*) genannt.^[31, 74-78, 80]

Die Eignung von Borolen, Cycloadditionen einzugehen, wurde im Jahr 1969 in Pionierarbeiten von EISCH mit der Reaktion von Pentaphenylborol **9** mit Diphenylacetylen unter Erhalt von 7-Boranorbornadien **53** postuliert.^[31] Ein direkter sowie eindeutiger Nachweis für **53** verblieb zu diesem Zeitpunkt jedoch ausstehend. Die Autoren begründeten die Existenz des Boranorbornadiens über nasschemische Abbaureaktionen. Sicherheit über die Bildung von **53** auf diesem Syntheseweg konnte schließlich im Jahr 2013 erbracht werden.^[78] Weiterführende Studien von EISCH aus dem Jahr 1975 sollten anschließend das Verhalten von **53** unter thermischer Belastung aufklären. Dazu wurde das genannte Boranorbornadien über einen Zeitraum von 24 h in siedendem Toluol erhitzt, wobei als Reaktionsprodukt eine intensiv gelbgrün fluoreszierende Verbindung anfiel. Auf Grundlage von ¹H-NMR-, IR- und UV-Vispektroskopischen sowie massenspektrometrischen Charakterisierungen wurde angenommen, dass es sich bei dieser Verbindung um das Heptaphenylborepin **164** handelt (Schema 57, *oben rechts*).^[74, 76] Diese Annahme ist als äußerst naheliegend zu bewerten, da das Borepin **164** aus dem eingesetzten Diels-Alder-Addukt **53** unter Wärmezufuhr über eine Abfolge an pericyclischen Reaktionen plausibel gebildet werden könnte. Initial findet eine [1,3]-suprafaciale, sigmatrope Verschiebung der Brückenkopfeinheit statt, gefolgt von einer [1,6]-disrotatorischen, elektrocyclischen Ringöffnungsreaktion.^[75-76, 270] Neben einem u. U. planaren, delokalisierten und damit aromatischen 6- π -Elektronensystem würde im Zuge dieser Reaktion zusätzlich Ringspannung sowie sterischer Druck der überfrachteten Peripherie abgebaut. Wiederum 15 Jahre später berichtete jedoch dieselbe Forschungsgruppe von der Erkenntnis, dass es sich bei der erhaltenen gelbgrün fluoreszierenden Verbindung anstelle des Borepins **164** um das tricyclische System **165** handelt, welches ¹H-NMR- sowie UV-Vispektroskopisch charakterisiert wurde (Schema 57, *unten links*). Darüber hinaus war es

möglich, die Konnektivität von **165** mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse zu sichern.^[76] In diesem Manuskript wurden neben den Charakterisierungen der Abbauprodukte von **53** auch erstmals Angaben zu den aufgenommenen ¹H-NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **53** gemacht.



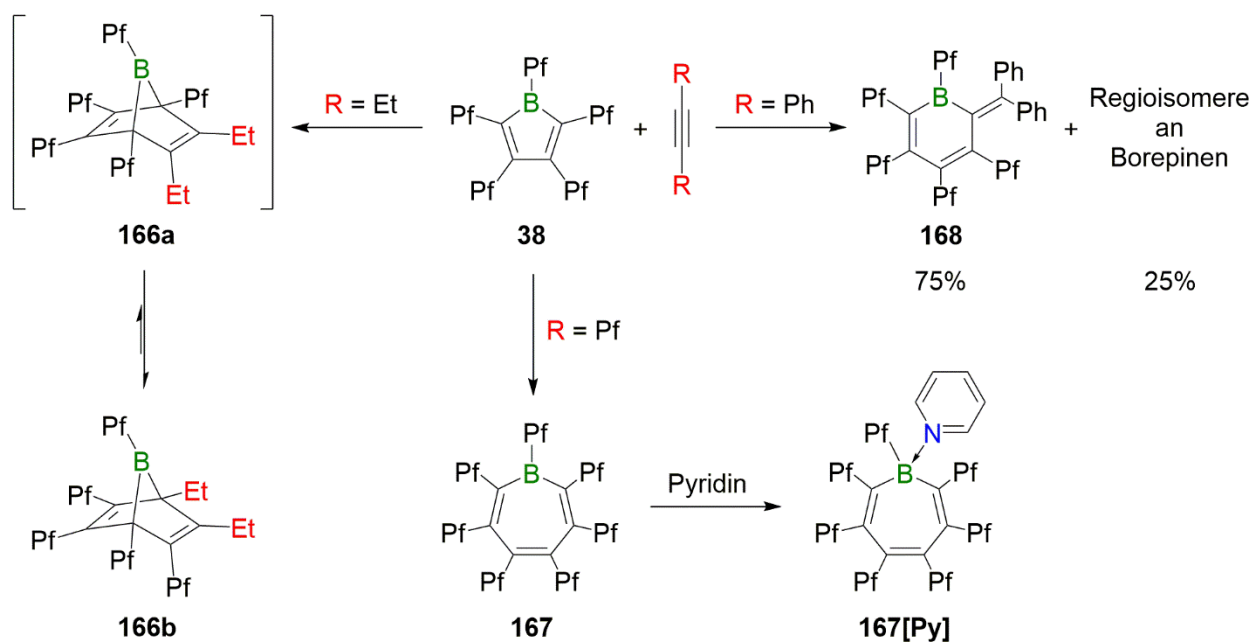
Schema 57. Vorgeschlagener mechanistischer Verlauf der Bildung des Tricyclus **165** nach EISCH. Das Diels-Alder-Addukt **53** transformiert unter Erwärmung durch eine Abfolge an pericyclischen Reaktionen zu dem Borepin **164**, welches unter den Reaktionsbedingungen das Intermediat **164a** bildet. Im Zuge einer intramolekularen En-Reaktion reagiert dieses zu dem thermodynamisch stabilsten Endprodukt **165**.

Die Autoren postulieren die Bildung von **165** aus dem Boranorborenen **53** über einen mehrstufigen Prozess, in welchem dem Borepin **164** eine Schlüsselrolle angetragen wird. Außerdem wird dabei erläutert, dass die Isolierung von **165** als indirekter Nachweis für die Existenz des Borepins zu zählen ist. Mit derselben Argumentation, wie aus dem Jahr 1975,^[74] isomerisiert das Boranorborenen **53** im Zuge einer [1,3]-suprafacialen, sigmatropen Verschiebung zu dem entsprechenden Boranorcaradienintermediat (Strukturmotiv D, Schema 59), welches im Zuge einer [1,6]-disrotatorischen, electrocyclischen Ringöffnungsreaktion das Borepin **164** bildet. Dieses unterliegt wiederum einer [1,3]-suprafacialen, sigmatropen Verschiebung, wobei die Boryleinheit an die *ortho*-Position einer in 2-Position gestellten Phenyleinheit angebunden wird, um das Intermediat **164a** zu bilden. Dieses geht unter Bildung des Tricyclus **165** eine Ringschlussreaktion ein, welche als intramolekulare En-Reaktion angesehen wird. Die Isomerisierung von Borepin **164** zu der tricyclischen Verbindung **165** wird als langsam beschrieben, was die Schlussfolgerung

zulassen soll, dass die aromatische Stabilisierung von **164** als „vermutlich relativ gering“ zu kategorisieren ist.^[76]

Wenngleich fundamentale Beweise, wie z. B. charakteristische ¹¹B- oder ¹³C-NMR-spektroskopische Befunde für die Existenz des Borepins **164** in diesen Reaktionen bisher nicht erbracht werden konnten, erhielt diese Synthesevorschrift zur Isolierbarkeit von **164** Einzug in die Fachliteratur bei *Science of Synthesis* sowie *Organometallic Syntheses*.^[271-272] So ist bis heute das Erwärmen des 7-Boranorborens **53** eine in der Literatur anerkannte Synthesemethode zur Isolierung des Heptaphenylborepins **164**.

Eingehende Reaktivitätsstudien von PIERS aus dem Jahr 2010 erscheinen auf den ersten Blick die von EISCH aufgestellte These zu unterstützen, dass ein Boranorborens unter Erwärmung zu einem Borepin transformiert.^[77] Diese Arbeiten handeln von der Reaktivität des perfluorierten Analogons des Pentaphenylborols, dem Perfluoroborol **38**, gegenüber ausgewählten Alkinen (Schema 58). Die Autoren beschreiben die Reaktion von **38** mit 3-Hexin als eine sehr schnelle Reaktion bei Raumtemperatur, wobei das Boranorborens **166b** in 59% Ausbeute als Reaktionsprodukt anfällt und vollständig charakterisiert werden konnte. Die Konstitution des bicyclischen Systems lässt auf eine initiale [4 + 2]-Cycloadditionsreaktion schließen, wobei **166a** als kinetisches Reaktionsprodukt gebildet wird. Dieses isomerisiert rasch in einer [1,3]-suprafacialen, sigmatropen Verschiebung zum thermodynamisch stabileren Derivat **166b**. Das Erhitzen dieses Boranorborensystems ergab ein nicht näher definiertes Reaktionsgemisch, welches Verbindungen beinhaltet, die ¹¹B-NMR-spektroskopisch tieffeldverschobene Resonanzen erzeugen. Diese könnten Hinweise auf die Entstehung von Derivaten an Borepinen geben. Es wird jedoch ausdrücklich auf diese Spekulation hingewiesen. Im Gegensatz zu der zügigen Reaktion mit 3-Hexin reagiert **38** mit dem perfluorierten Derivat des Tolans sehr langsam und bedarf Reaktionstemperaturen von siedendem Toluol. Nach mehreren Tagen Reaktionsdauer fällt das perfluorierte Heptaphenylborepin **167** in 82% Ausbeute als farbloser Feststoff aus der Reaktionslösung aus. Während eine Festkörperstruktur dabei gewiss die Bildung von **167** belegen konnte, war eine NMR-spektroskopische Charakterisierung aufgrund der Unlöslichkeit der Verbindung nicht möglich. Dies wurde indirekt durch die Umsetzung mit Pyridin als Addukt von **167** gewährleistet.



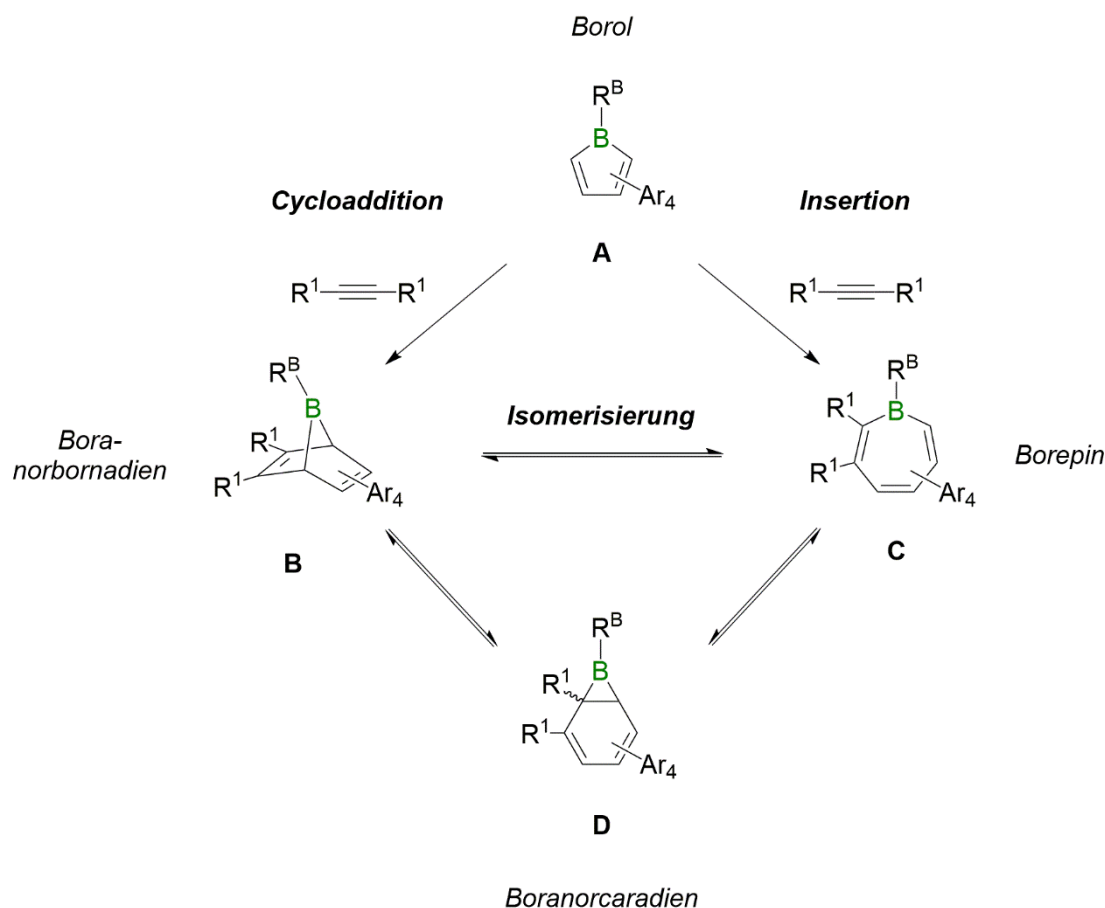
Schema 58. Reaktionen des perfluorierten Borols **38** mit elektronisch sowie sterisch unterschiedlich substituierten Alkinen.

Ein überraschendes Ergebnis lieferte dagegen die Reaktion von **38** mit Diphenylacetylen. Anstelle des erwarteten Boranorborens wurde als Hauptkomponente das Boracyclohexadien **168** in etwa 75% Ausbeute isoliert. Die Autoren erklären diesen Befund mit der gesteigerten Lewis-Acidität von Borol **38**, welches statt einer [4+2]-Cycloadditionsreaktion die Polarisierung des Alkins bevorzugt, ein zwitterionisches Addukt über eines der Kohlenstoffatome ausbildet und im Zuge einer Insertion eines Alkinkohlenstoffatoms in eine endocyclische B–C-Bindung bei [1,2]-Migration einer Phenyleinheit **168** bildet. Als Nebenprodukte dieser Reaktion konnten entsprechende Borepinderivate identifiziert werden.

Anstatt die aufgestellte These von EISCH zu manifestieren, dass perarylierte Borole in Gegenwart von Alkinen ausschließlich Cycloadditionen eingehen und über eine Abfolge von pericyclischen Reaktionen zu Borepinen isomerisieren, offenbaren die Studien von PIERS vielmehr, dass diese Reaktionen weitaus komplexerer Natur sind, als ursprünglich angenommen. So muss für eine ausgewählte Reaktion eines individuellen Borols mit Alkinen vielmehr ein weiterer Reaktionspfad neben der Cycloadditionsreaktion berücksichtigt werden. In Abhängigkeit der elektronischen sowie sterischen Eigenschaften der ungesättigten Kohlenstoffverbindung können auch Insertionsreaktionen unter Ringerweiterung des BC₄-Heterocyclus stattfinden. Somit stellt der Insertionsweg einen alternativen Mechanismus für die Bildung v.a. siebengliedriger Borepine dar. Ferner wird auch deutlich, dass eine

Unterscheidung zwischen den beiden Mechanismen – Cycloaddition oder Insertion – nicht ohne weiteres möglich ist, falls die Borepin- sowie Boranorbornadienisomere sich spontan ineinander umwandeln können. DFT-Rechnungen aus dem Jahr 2018 von LIN zufolge ist genau dies bei der Originalreaktion von Pentaphenylborol **9** mit Diphenylacetylen der Fall. Die perphenylierten Boranorbornadien- und Borepinisomere sind energetisch sehr ähnlich und über niedrige Energiebarrieren ineinander überführbar.^[273] Außerdem wurden für den Cycloadditions- als auch für den Insertionsweg vergleichbare Aktivierungsenergien berechnet, welche unter den experimentellen Reaktionsbedingungen energetisch zugänglich sind.

Mit allen Erkenntnissen aus den Pionierarbeiten von EISCH, diesen plausiblen Annahmen und den Resultaten der darauf aufbauenden Forschungsarbeiten von PIERS, BRAUNSCHWEIG und LIN kann nun ein erweitertes Gesamtbild von den Reaktionen hocharylierter Borole mit verschiedenen Alkinen gezeichnet werden, welches gemäß Schema 59 Illustration findet.^[274]



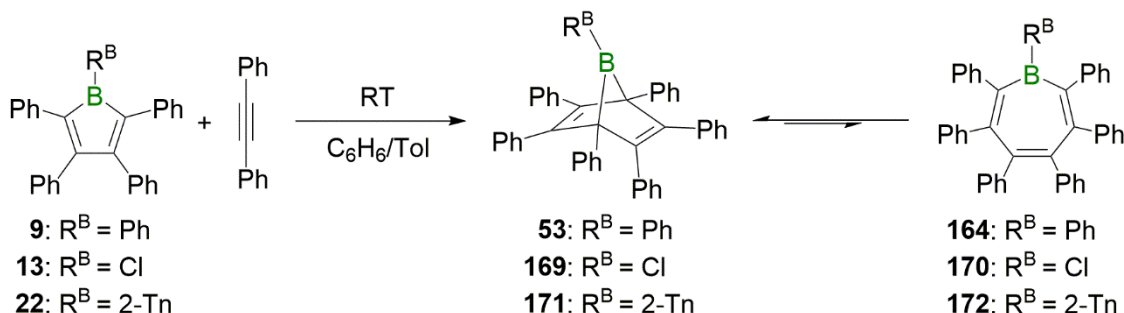
Schema 59. Individuelle Möglichkeiten der Bildung von Boranorbornadien (B) sowie Borepin (C) durch die Reaktion von Borol (A) mit einem Alkin und deren Isomerisierung über ein Boranorcaradienintermediat (D).

Von diesem Standpunkt der Betrachtung galt es, dieses etablierte Forschungsgebiet der Borheterocyclenchemie erneut zu bewerten. Im zentralen Fokus stand dabei, weitere Einsichten in die Reaktionen von Borolen mit Diphenylacetylen zu erlangen und vor allem die Rolle des Borepins in diesen Reaktionen näher zu erfassen. Um den Blick auf das Gesamtbild dieser Umsetzungen zu schärfen, wurde das ursprüngliche System, bestehend aus Pentaphenylborol **9** und Tolan, um zwei weitere Borole, dem Chlorborol **13** sowie dem 2-Thienylborol **22**, erweitert. Dadurch konnte gezeigt werden, dass bei diesen Reaktionen stets Boranorbornadiene sowie Borepine entstehen, welche in Abhängigkeit ihrer Borsubstitution in einem systemspezifischen Gleichgewicht vorliegen.^[274] Dieser Befund konnte außerdem durch Umsetzungen der erhaltenen Isomerengemische mit der Lewis-Base IMe manifestiert werden. Diese Systeme wiederum wurden unter Erwärmung vollständig in die Borepin-Basen-Paare überführt, was den Befund von BRAUNSCHWEIG aus dem Jahr 2013 bestätigen konnte.^[78, 274] Außerdem gelang es, die Lewis-Basen-freien Isomerengemische unter thermischer Belastung über 100 °C vollständig in die tricyclischen Verbindungen (vgl. Strukturmotiv **165**, Schema 57) zu überführen. Die *in situ* aufgenommenen NMR-spektroskopischen Studien geben außerdem in Kombination mit DFT-Rechnungen erhärtende Hinweise darauf, dass die Bildung dieser tricyclischen Systeme ausschließlich aus den Boranorbornadienisomeren gebildet werden und Borepine bei diesen Transformationen keine Rolle spielen.^[274] Zusätzlich gelang es, im Zuge dieser Arbeiten ein dimeres Borepin zu synthetisieren und erste Reaktivitätsstudien an diesem vorzunehmen.

3.1 Reaktionen der Borole **9**, **13**, **22** mit Diphenylacetylen

Nach den Synthesevorschriften von EISCH und BRAUNSCHWEIG werden die Borole **9**, **13**, **22** mit Diphenylacetylen bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht (Schema 60).^[31, 78] Das Tolan kann dabei im großzügigen Überschuss eingesetzt werden, da dieses gute Löslichkeit in Pentan aufweist. Unverbrauchtes Alkin kann so durch Waschvorgänge im Nachhinein problemlos vom Reaktionsprodukt abgetrennt werden. Die Reaktanden werden als Feststoffe vereinigt vorgelegt und anschließend mit einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Toluol oder Benzol, versetzt. Unmittelbar nach dem Lösungsvorgang ist das Einsetzen der Reaktionen zu vernehmen, da die anfangs intensiv gefärbten Reaktionslösungen kontinuierlich ihren Farbeindruck verlieren. Nach einigen Stunden fallen aus den nunmehr gelb gefärbten Reaktionslösungen farblose Feststoffe aus, welche mittels Filtration vom Lösungsmittel

getrennt werden. Nach wiederholtem Waschen mit Pentan werden die Reaktionsprodukte als farblose bzw. schwach gelb gefärbte Pulver in Ausbeuten von über 80% isoliert.^[274]



Schema 60. Umsetzungen der Borole **9**, **13**, **22** mit Diphenylacetylen unter Bildung von Isomergemischen bestehend aus Boranorbornadien und Borepin im chemischen Gleichgewicht.

Werden gesättigte Benzollösungen des angefallenen Materials aus den Umsetzungen der Borole **13** sowie **22** mittels Gasphasendiffusion mit Pentan überschichtet, so fallen die Boranorbornadiene **169** und **171** in Form von Einkristallen an, die Eignung zur Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse erwiesen. Die Molekülstrukturen dieser Verbindungen zeigen im Festkörper, wie auch das Boranorbornadien **53**,^[78] auffällige intramolekulare Neigungen der Brückenkopfeinheiten (**169**: $\beta = 86.7^\circ$; **171**: $\beta = 84.9^\circ$) auf eine der internen C=C-Doppelbindungen (Abbildung 50).^[274] Diese Interaktionen fallen im Vergleich mit jener in **53** ($\beta = 83.1^\circ$) für die Systeme **169** und **171** etwas geringer ausgeprägt aus, was auf einen π -donierenden Effekt der Cl- bzw. 2-Tn-Substitution zurückzuführen sein könnte. Einhergehend mit diesem Befund fällt auch die Aufweitung der komplexierenden Doppelbindungseinheit in **169** (C1–C2 1.380(3) Å) sowie **171** (C1–C2 1.389(2) Å) geringer aus, als in Boranorbornadien **53** (C1–C2 1.392(2) Å).^[78] Trotz dieser elektronischen Wechselwirkung zwischen dem ungesättigten Kohlenstofffragment mit dem vakanten $2p_z$ -Orbital des Boratoms verbleibt auch in diesen Beispielen das Brückenkopfatome von **169** bzw. **171** in trigonal planarer Umgebung (**169**: $\sum \alpha(\text{B}) 359.8(1)^\circ$; **171**: $\sum \alpha(\text{B}) 359.9(1)^\circ$).

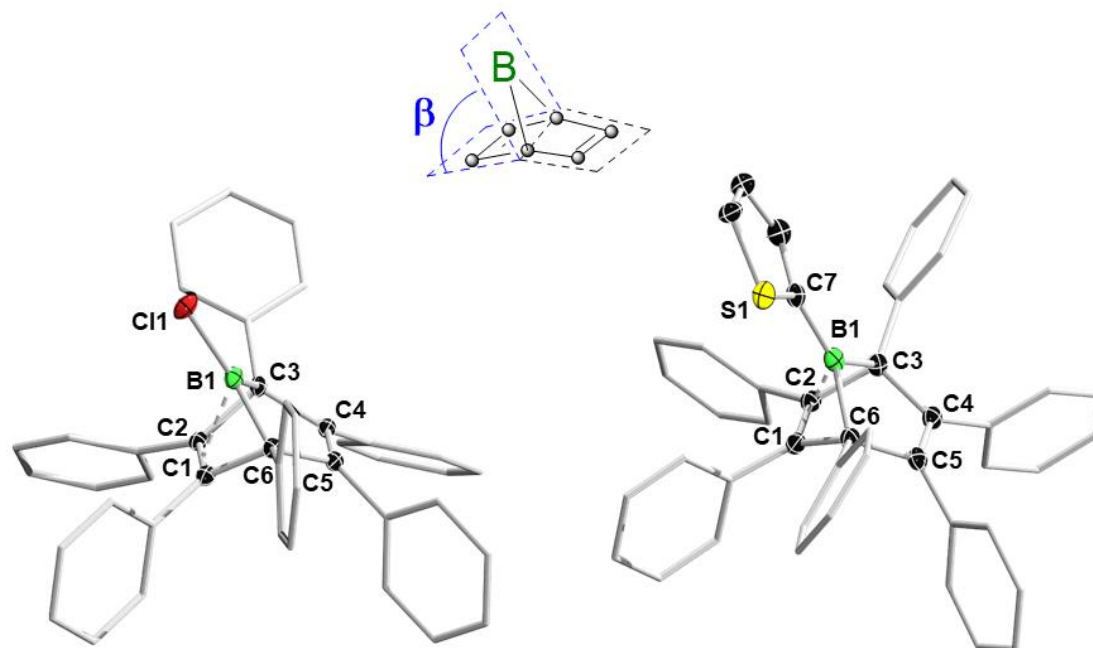


Abbildung 50. Molekülstrukturen der Verbindungen **169** (*links*) und **171** (*rechts*). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, Solvensmoleküle sowie einige Ellipsoide nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **169**: B1–Cl1 1.769(2), B1–C3 1.610(3), B1–C6 1.593(3), C1–C2 1.380(3), C2–C3 1.539(2), C3–C4 1.525(2), C4–C5 1.347(3), C5–C6 1.523(2), C6–C1 1.539(3); β 86.7. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **171**: B1–C7 1.561(2), B1–C1 1.843(2), B1–C2 1.855(2), B1–C3 1.638(2), B1–C6 1.626(2), C1–C2 1.389(2), C2–C3 1.519(2), C3–C4 1.520(2), C4–C5 1.335(2), C5–C6 1.525(2), C6–C1 1.520(2); β 84.9.

Die elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Doppelbindungseinheiten mit den brückenkopfständigen Boratomen können auch in Lösung detektiert werden. So zeigen die ^{11}B -NMR-Spektren der Verbindungen Resonanzen bei -5.5 (Verbindung **169**) bzw. -2.4 ppm (Verbindung **171**) im Bereich vierfach koordinierter Boratome. Diese NMR-spektroskopischen Verschiebungen stehen mit der ^{11}B -NMR-spektroskopischen Charakterisierung von **53** (^{11}B : $\delta = -4.2$ ppm) im Einklang.^[78] Während das wieder in Lösung gebrachte, isolierte Material der Umsetzung von Borol **9** mit Diphenylacetylen unabhängig von der Konzentration der NMR-Probe lediglich das ^{11}B -NMR-Signal der Boranorbornadienverbindung aufweist,^[78] so zeigt eine hochkonzentrierte bzw. gesättigte Lösung an isolierter Substanz der Umsetzung von **13** bzw. **22** mit Tolan neben der erwähnten Resonanz für die Boranorbornadienverbindung ein weiteres, stark verbreitertes Signal im Bereich höherer Frequenzen bei 56.9 bzw. 59.8 ppm. Dieser Befund kann als erster Hinweis bewertet werden, dass in Lösung neben dem Boranorbornadien **169** bzw. **171** eine weitere Verbindung vorliegt, bei der es sich um das Borepin **170** bzw. **172** handelt.^[274] Diese Annahme wird vor allem durch die ^1H -NMR-

spektroskopische Analyse des 2-Thienylsystems gestützt, da diesem Protonenspektrum zwei charakteristische Signalsätze für Thienyleinheiten zu entnehmen sind (Abbildung 51), welche gemäß 2D-NMR-spektroskopischen Studien zweifelsfrei zwei unabhängigen Systemen zuzuordnen sind. Zwei Signale der Thienyleinheit des Boranorbornadiens **171** werden von den Phenylresonanzen der Peripherien des Isomerengemisches bestehend aus **171/172** überlagert. Diese konnten jedoch eindeutig mit Hilfe der $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-NMR-Korrelationsspektroskopie bei 6.97 und 6.77 ppm detektiert werden und dem selben Spinsystem der dritten Resonanz (schwarzer Stern, Abbildung 51) zugeordnet werden.

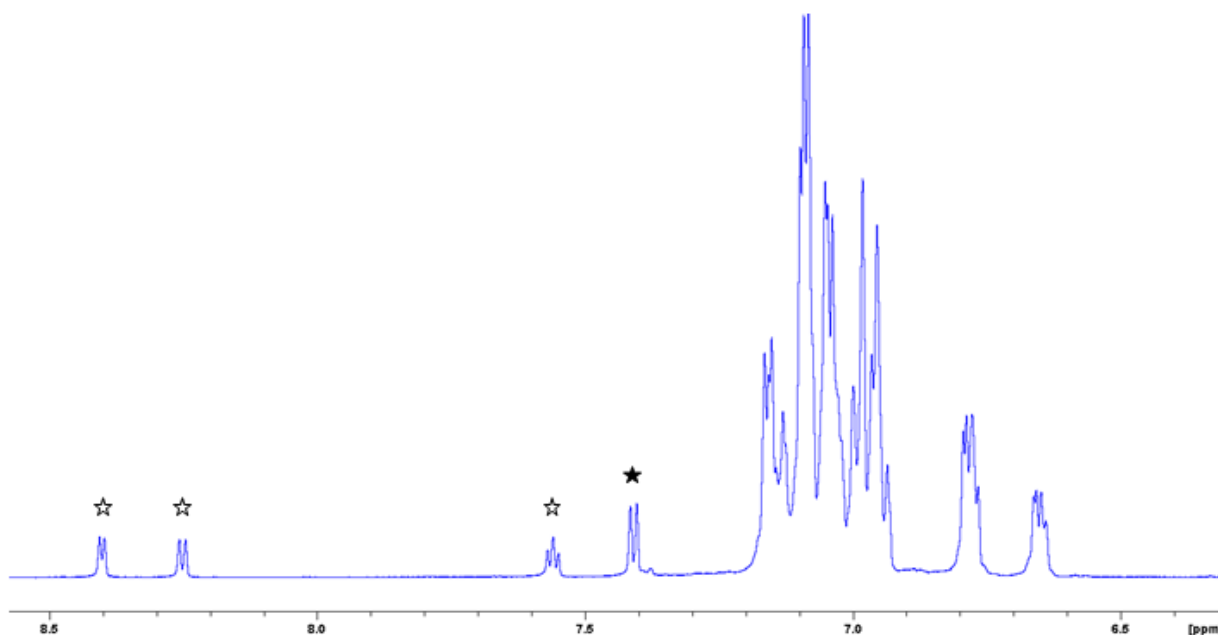


Abbildung 51. Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum des Isomerengemisches **171/172** in CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur. Die mit einem weißen Stern markierten Signale sind der 2-Thienyleinheit von Borepin **172** zuzuordnen, das mit einem schwarzen Stern markierte Signal ist der 2-Thienyleinheit von Boranorbornadien **171** zuzuordnen.

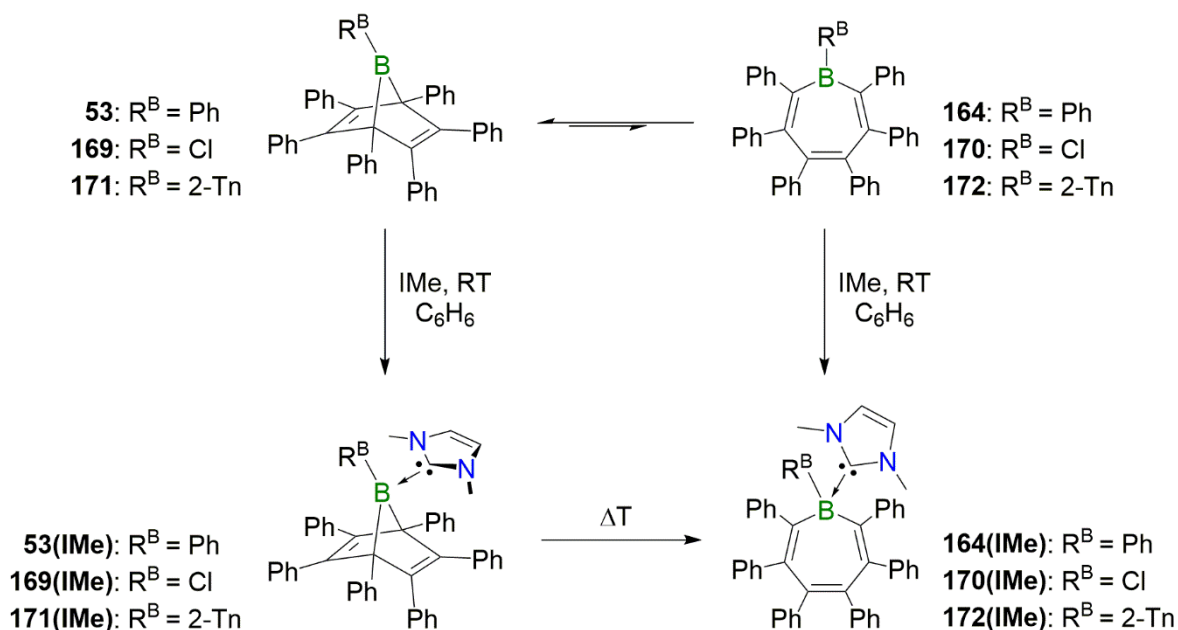
Da die Lage chemischer Gleichgewichte temperatur- sowie lösungsmittelabhängig ist, wurde das System **171/172** ^1H -NMR-spektroskopisch eingehender untersucht. Bei Raumtemperatur wird in einer C_6D_6 -Lösung die Isomerenverteilung mit 3:1 bestimmt, wohingegen diese in CD_2Cl_2 mit 2:1 ermittelt wird. Im Zuge einer Abkühlung auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ derselben Probe in CD_2Cl_2 wird die Lage des Gleichgewichts zugunsten des Boranorbornadiens **171** verschoben, sodass nunmehr eine Isomerenverteilung von 3:1 vorliegt. Dieser Befund offenbart erhärtende Hinweise, dass die beiden Isomere in Lösung miteinander im chemischen Gleichgewicht stehen. Diese Annahme wird durch das Lösen an kristallinem Material von **171** in CD_2Cl_2 gestützt, da wiederum beide Isomere **171** sowie **172** im Verhältnis 2:1 detektiert werden.^[274]

Während das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von **9** mit Diphenylacetylen lediglich das Vorliegen von **53** mit einer charakteristischen Verschiebung von 72.5 ppm für die brückenkopf-ständigen Kohlenstoffatome zeigt,^[78] belegen die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren für die analogen Umsetzungen von **13** und **22** die Existenz von jeweils zwei Verbindungen. Beide Spektren zeigen neben dem Signal für die Kohlenstoffatome in Brückenkopfposition der Boranorbornadiene **169** (^{13}C : $\delta = 72.2$ ppm) sowie **171** (^{13}C : $\delta = 76.6$ ppm) eine weitere, tieffeldverschobene Resonanz für Bor-gebundene Kohlenstoffatome. Diese können den Borepinderivaten **170** sowie **172** mit Verschiebungen von 134.6 bzw. 138.4 ppm zugeordnet werden.^[274]

Die NMR-spektroskopischen Befunde erlauben zusammengefasst die Schlussfolgerung, dass bei den Reaktionen der Borole mit Diphenylacetylen jeweils Boranorbornadiene sowie Borepine gebildet werden und in Abhängigkeit des Bor-gebundenen Substituenten ein systemspezifisches Gleichgewicht Einstellung findet. Da für das Phenyl-substituierte System lediglich das Boranorbornadien **53** NMR-spektroskopisch detektiert wird, kann davon ausgegangen werden, dass ein Gleichgewicht von **53/164** stark auf der Seite des Boranorbornadiens liegt. Im Gegensatz dazu stellt sich sowohl für das Chlor- als auch das 2-Thienyl-substituierte System ein Gleichgewicht zwischen Boranorbornadien und Borepin ein, wobei das dominierende Isomer auch in diesen Beispielen das Boranorbornadien ist.

3.2 Reaktionen der Isomergemische gegenüber IMe sowie THF

Aus den Arbeiten von BRAUNSCHWEIG ist bekannt, dass isolierte Boranorborennadiene mit IMe Lewis-Basen-Paare bilden, welche unter Erwärmung selektiv und vollständig in die Lewis-Basen-Addukte der korrespondierenden Borepine überführt werden können.^[78] Im Zuge dieser Arbeit galt es daher, diese Reaktionen an den drei gewählten Modellsystemen zu wiederholen und vor der Erwärmung NMR-spektroskopisch zu untersuchen (Schema 61).



Schema 61. Reaktion der Boranorborennadien/Borepin-Systeme mit IMe. Anschließende Erwärmung führt in allen Fällen zur vollständigen Umsetzung zu den entsprechenden **Borepin(IMe)**-Verbindungen (*unten rechts*).

Erwartungsgemäß wurden nach der Zugabe an IMe zu den Systemen **169/170** sowie **171/172** die Lewis-Basen-Addukte der Boranorborennadiene (^{11}B : $\delta = 10.2$ ppm (**169(IMe)**); ^{11}B : $\delta = 10.1$ ppm (**171(IMe)**)) neben denen der Borepine detektiert.^[274] Interessanterweise konnte bei der Zugabe des NHCs zu dem Reaktionsprodukt von Pentaphenylborol **9** mit Tolan ebenfalls ein geringer Anteil an **164(IMe)** (^{11}B : $\delta = -12.2$ ppm) neben der Addukt-Bildung des Boranorborennadiens **53(IMe)** (^{11}B : $\delta = 12.6$ ppm) ^{11}B -NMR-spektroskopisch detektiert werden (Abbildung 52). Die ^1H -NMR-spektroskopische Analyse konnte dabei ein Verhältnis von 17:1 zugunsten des Boranorborennadienadduktes **53(IMe)** ermitteln. Wohlwissend, dass die Zugabe an Lewis-Base ein chemisches Gleichgewicht in Lösung beeinflussen kann, offenbart diese Umsetzung jedoch, dass im Zuge der Umsetzung von Borol **9** mit Tolan ebenfalls ein geringer Anteil an Borepin **164** anfällt.^[274] Möglicherweise liegt daher auch diesem System ein chemisches Gleichgewicht bestehend aus **53/164** zugrunde, wobei die Gleichgewichtslage fast ausschließlich auf der Seite von **53** liegt.

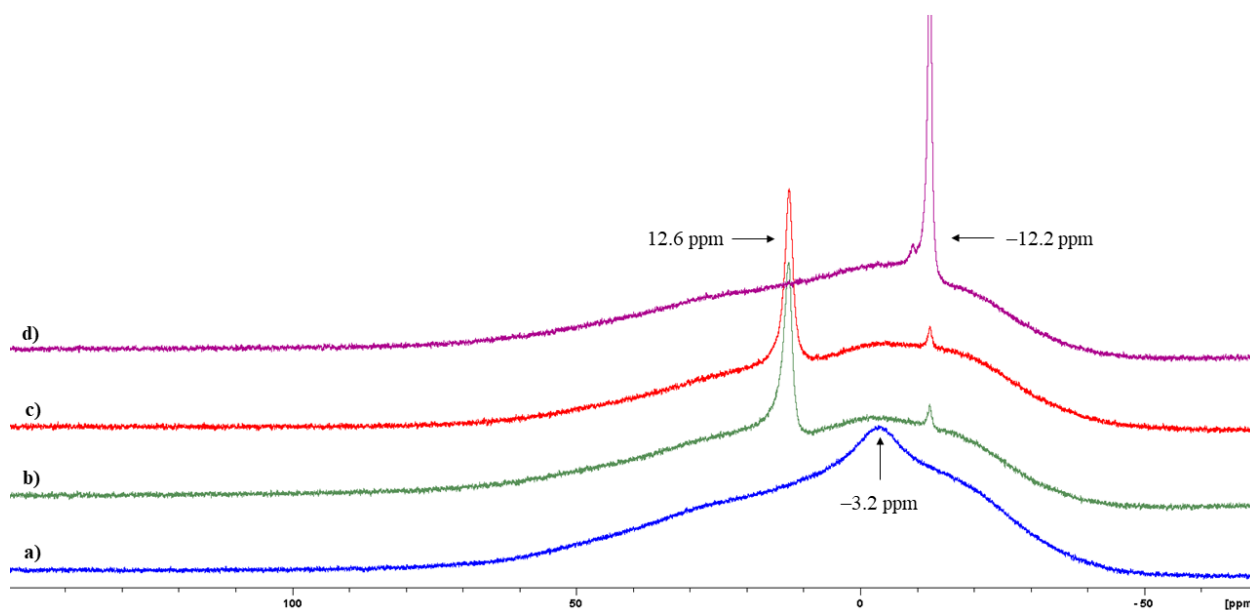


Abbildung 52. *In situ* ^{11}B -NMR-Spektren von **53/164** in C_6D_6 zu verschiedenen Zeitpunkten. a) Vor der Zugabe an IMe. b) 15 min nach der Zugabe an IMe bei Raumtemperatur. c) Nach 15 h bei Raumtemperatur. d) Nach Erwärmen des Reaktionsgemisches für 5 h bei $80\text{ }^\circ\text{C}$.

Während bei Raumtemperatur über eine Dauer von mehreren Stunden für alle drei Systeme keine Änderungen der Quantitätsverhältnisse festzustellen sind, so können alle Reaktionsgemische unter Erhitzung vollständig in die Borepinaddukte überführt werden. In Abhängigkeit des Bor-gebundenen Substituenten bedarf diese Transformation von wenigen Stunden bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ für das System **53(IMe)/164(IMe)** bis zu mehreren Tagen bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ für das System **171(IMe)/172(IMe)**.^[274]

Die Borepin-Basen-Paare **170(IMe)** sowie **172(IMe)** erzeugen im ^{11}B -NMR-Spektrum typischerweise Resonanzen im hohen Feld und werden bei -5.3 bzw. -13.7 ppm detektiert, wobei diese in dem Bereich von **164(IMe)** Einordnung finden.^[78] Die Bor-gebundenen Kohlenstoffatome der BC_6 -Ringsysteme erzeugen ^{13}C -NMR-Signale bei 141.3 (**170(IMe)**) bzw. 141.7 (**172(IMe)**) und treten gegenüber den Lewis-Basen-freien Borepinen signifikant tieffeldverschoben (^{13}C : $\delta = 134.6$ ppm (**170**); ^{13}C : $\delta = 138.4$ ppm (**172**)) in Erscheinung. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse an geeigneten Einkristallen der beiden Verbindungen belegt erwartungsgemäß,^[77-78] dass auch diese Beispiele in einer Boot-förmigen Geometrie vorliegen und das C_6 -Rückgrat über ein konjugiertes System mit alternierenden $\text{C}=\text{C}$ -Doppel- und $\text{C}-\text{C}$ -Einfachbindungen verfügt (Abbildung 53).^[274] Einhergehend mit der Erhöhung der Koordinationszahl der Boratome liegen alle Bindungslängen um die Boratome im Zuge der IMe-Anbindung verlängert vor,^[275-277] was vor allem anhand des $\text{B}-\text{Cl}$ -Abstandes von $1.917(4)$ Å in **170(IMe)** im Vergleich mit demselben in **169** ($1.769(2)$ Å) klar ersichtlich wird.

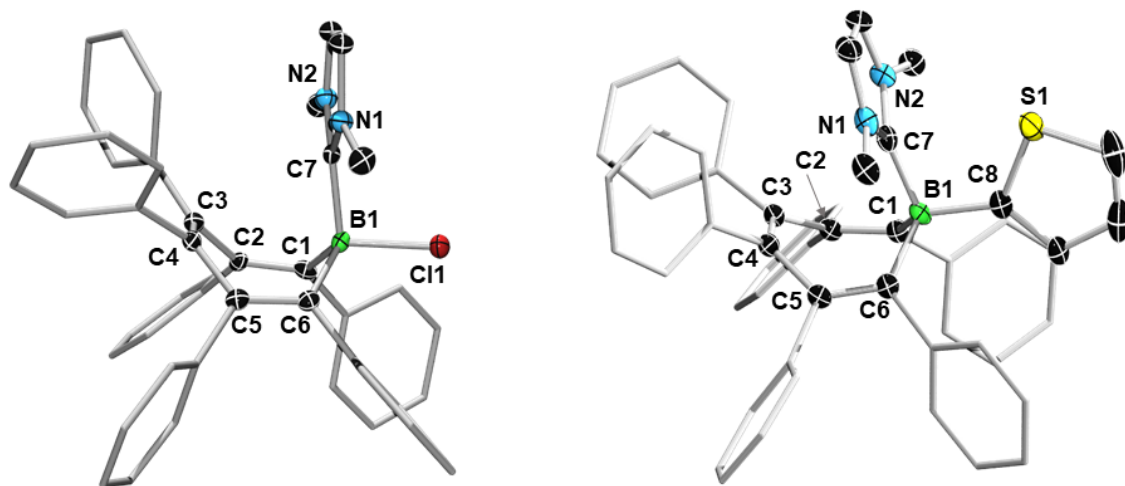
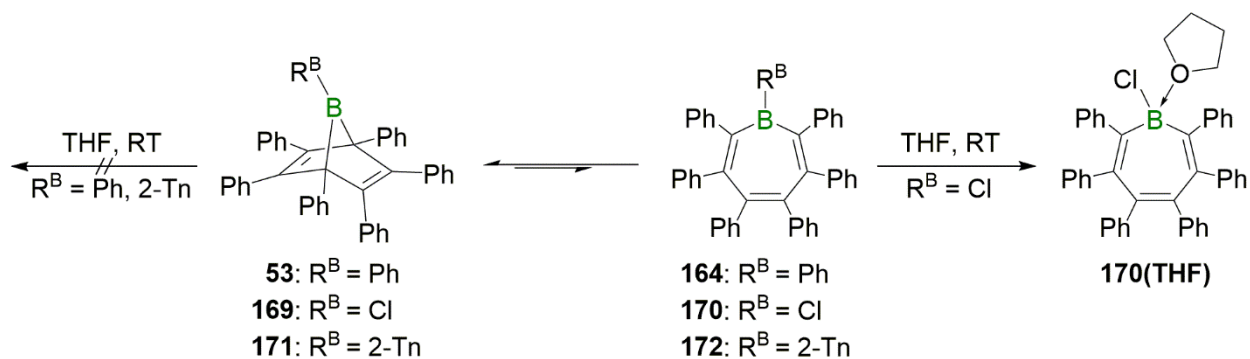


Abbildung 53. Molekülstrukturen der Verbindungen **170(IME)** (*links*) und **172(IME)** (*rechts*). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, Solvensmoleküle sowie einige Ellipsoide nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **170(IME)**: B1–Cl1 1.917(4), B1–C1 1.633(4), B1–C6 1.642(4), C1–C2 1.355(4), C2–C3 1.507(3), C3–C4 1.358(4), C4–C5 1.480(4), C5–C6 1.360(4), B1–C7 1.631(4); C1–B1–C6 101.83, C1–B1–Cl1 112.95, C1–B1–C7 116.38, C6–B1–Cl1 111.33, C6–B1–C7 116.05. Von **172(IME)**: B1–C8 1.623(5), B1–C1 1.651(4), B1–C6 1.648(4), C1–C2 1.368(4), C2–C3 1.475(4), C3–C4 1.373(4), C4–C5 1.479(4), C5–C6 1.360(4), B1–C7 1.626(5); C1–B1–C6 97.47, C1–B1–C8 115.65, C1–B1–C7 111.39, C6–B1–C8 114.00, C6–B1–C7 113.83.

In der Absicht, weitere Erkenntnisse für diese drei Modellsysteme zu erhalten, galt es im Folgenden das Reaktionsverhalten gegenüber einer schwachen Lewis-Base zu testen. Die Wahl fiel dabei auf THF, da dieses zu den schwachen Lewis-Basen gezählt werden kann. Außerdem konnte in der Vergangenheit bereits gezeigt werden, dass Lewis-Basen-Paare von Chlorboranen mit THF keine Etherspaltungen zeigen.^[278-279] Hervorzuheben sei vor allem, dass selbst das Chlorborol **13** ein stabiles Lewis-Paar mit THF bildet und selbst unter Erhitzung keinerlei Anzeichen an Folgereaktionen bewies.^[72, 260]

Während die Isomerensysteme **53/164** sowie **171/172** durch Zusatz von 2-3 Äquivalenten an THF über einen Zeitraum von 15 h keine Anzeichen an einer Reaktion mit dem Additiv zeigten, konnte das Gleichgewichtssystem **169/170** in diesem Zeitraum vollständig in das Borepin-Basen-Addukt **170(THF)** überführt werden (Schema 62).^[274] Die *in situ* ¹¹B-NMR-spektroskopische Verfolgung belegt einen beständigen Reaktionsfortschritt, wobei die Intensitätsabnahme der Resonanz von **169** (¹¹B : δ = –2.1 ppm) einhergehend mit einer Intensitätszunahme für **170(THF)** bei 11.6 ppm beobachtet wird.



Schema 62. Umsetzungen der Boranorbornadien/Borepin-Systeme mit THF. Vollständige Überführung in das Borepinaddukt **170(THF)** für $\text{R}^{\text{B}} = \text{Cl}$ (*rechts*). Keine Reaktion für $\text{R}^{\text{B}} = \text{Ph, 2-Tn}$ (*links*).

Wenngleich ein mögliches Addukt der Boranorbornadienverbindung ein vergleichbares ^{11}B -NMR-Signal erzeugen könnte, so gibt das Ergebnis der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie Sicherheit über das Vorliegen von **170(THF)**. Diesem Spektrum kann (bei Abwesenheit einer Resonanz bei ca. 73 ppm)^[78] ein Signal bei 152.0 ppm entnommen werden, welches in den Bereich der behandelten Borepin-IME-Addukte fällt. Da eine THF-Komplexierung des Boranorbornadiens **169** in dieser Transformation nicht zu detektieren ist, kann begründet angenommen werden, dass die Bildung von **170(THF)** durch den Entzug des freien Borepins **170** aus dem chemischen Gleichgewicht von Boranorbornadien **169** und Borepin **170** erfolgt. Durch langsames Verdampfen der Reaktionslösung konnten zudem für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung **170(THF)** erhalten werden (Abbildung 54).^[274]

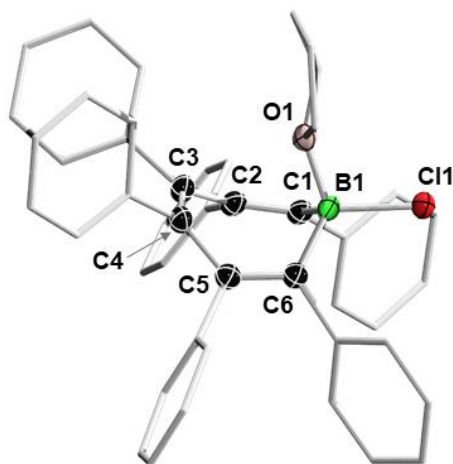
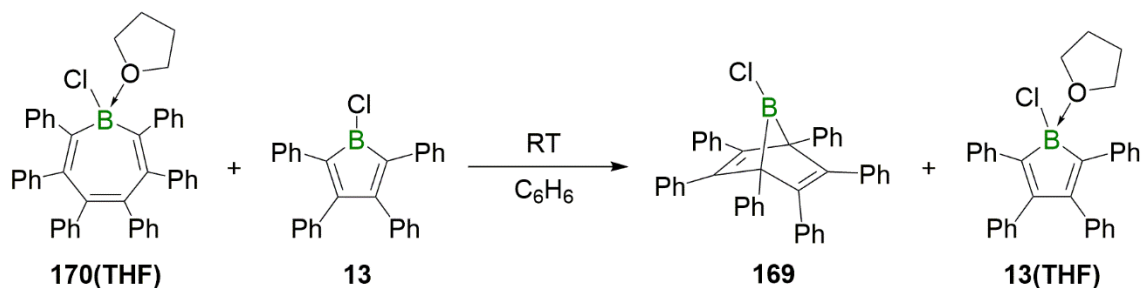


Abbildung 54. Molekülstruktur der Verbindung **170(THF)**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, Solvensmoleküle sowie einige Ellipsoide nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **170(THF)**: B1–Cl1 1.881(3), B1–C1 1.601(4), B1–C6 1.599(4), C1–C2 1.353(4), C2–C3 1.475(4), C3–C4 1.366(4), C4–C5 1.485(4), C5–C6 1.354(4), B1–O1 1.55(2); C1–B1–C6 105.4(2), C1–B1–Cl1 114.5(2), C1–B1–O1 109.3(6), C6–B1–Cl1 113.8(2), C6–B1–O1 109.4(6).

In Einklang mit den strukturellen Parametern der diskutierten Borepinaddukte nimmt auch **170(THF)** eine typische Boot-Konformation ein. Die Bindungslängen um das Boratom liegen im Vergleich mit **170(Ime)** leicht verkürzt bzw. weniger stark aufgeweitet vor, was mit der verminderten σ -Donorstärke des THFs gegenüber dem NHC einhergeht. Als charakteristisches Beispiel sei wiederum auf den Bindungsabstand B1–C11 von 1.881(3) Å hingewiesen, welcher vergleichbar mit dem in **13(THF)** und um etwa 2% kürzer als jener in **170(Ime)** ausfällt.^[260]

Das Borepin-THF-Addukt **170(THF)** bietet eine weitere Grundlage, den Isomerisierungsprozess zwischen **169** mit **170** besser zu verstehen. Wird eine Lösung von **170(THF)** in Benzol mit der starken Lewis-Säure Chlorborol **13** versetzt, so findet ein THF-Transfer unter Freisetzung von **170** auf das Borol statt.^[260] NMR-spektroskopisch kann neben der Bildung des THF-Addukts **13(THF)** zweifelsfrei die Rückbildung des erwartungsgemäß stabileren Boranorbornadiens **169** anhand der charakteristischen ^{11}B - sowie ^{13}C -NMR-Resonanzen festgestellt werden (Schema 63).^[274] Dies manifestiert die Annahme, dass das Borepin **170** bzw. hocharylierte Borepine im Allgemeinen, bei Raumtemperatur leicht zu den korrespondierenden Boranorbornadienen isomerisieren können.



Schema 63. Reaktion von Borepinaddukt **170(THF)** mit Chlorborol **13**. Rückgewinnung von **169** unter THF-Transfer von Borepin zu Borol.

3.3 DFT-Berechnungen zu den Isomerisierungsprozessen von Boranorbornadienen und Borepinen

Neben den Erweiterungen der synthetischen Arbeiten zur Neubewertung der Reaktivität hocharylierter Borolsysteme mit Diphenylacetylen wurden gleichermaßen die DFT-Rechnungen aus der Vergangenheit in Zusammenarbeit mit *Xueying Guo* und *Zhenyang Lin* auf den Prüfstand gestellt.^[274] In beständiger Absicht, das Gesamtbild dieser Reaktionen besser zu verstehen, galt es, den Mechanismus der gegenseitigen Überführung von Boranorbornadien (Strukturmotiv B, Schema 59) und Borepin (Strukturmotiv C, Schema 59) mit den neuen

experimentellen Erkenntnissen auch quantenchemisch nachzuvollziehen. Außerdem wurde in diese theoretische Studie die Lewis-Basen-vermittelte Ringöffnungsreaktion zu den Borepin-*Ime*-Addukten mit einbezogen. Im Folgenden werden berechnete Strukturen mit einem Asterisk (*) gekennzeichnet, um diese eindeutig von synthetisierten Verbindungen zu unterscheiden.

Vorangegangene quantenchemische Arbeiten zu den mechanistischen Abläufen in der Bildung von **53*** sowie **164*** haben gezeigt, dass die Aktivierungsbarrieren einer Cycloaddition zu **53*** (13.5 kcal/mol) und einer Insertion unter Ringerweiterung eines Borols zu **164*** (14.7 kcal/mol) sehr ähnlich sind und so beide bei Raumtemperatur überwindbar sind.^[273] Dies lässt darauf schließen, dass beide Verbindungen bei der Reaktion gebildet werden können, wobei das eingestellte Verhältnis zueinander von den energetischen Barrieren für eine Isomerisierung einerseits, sowie die relativen energetischen Stabilitäten der Isomere andererseits, abhängt. Im Einklang mit den vorangegangenen Arbeiten wurde auch in den hier angestellten Berechnungen belegt, dass die beiden Isomere **53*** und **164*** über ein Boranorcaradienintermediat **b-int1** (Abbildung 55; Strukturmotiv D, Schema 59) ineinander überführbar sind. Dieses stellt mit den beiden eng verwandten Übergangszuständen **b-ts1** sowie **b-ts2** ein geringes, lokales energetisches Minimum von weniger als 4 kcal/mol dar, was einen Hinweis auf die Kurzlebigkeit dieser Zwischenstufe liefert, weshalb auch eine spektroskopische Detektion erfolglos blieb. Dieser Befund lässt schlussfolgern, dass die Aktivierungsbarrieren für den Isomerisierungsprozess stark von den relativen energetischen Lagen der Isomere **53*** und **164*** abhängt.

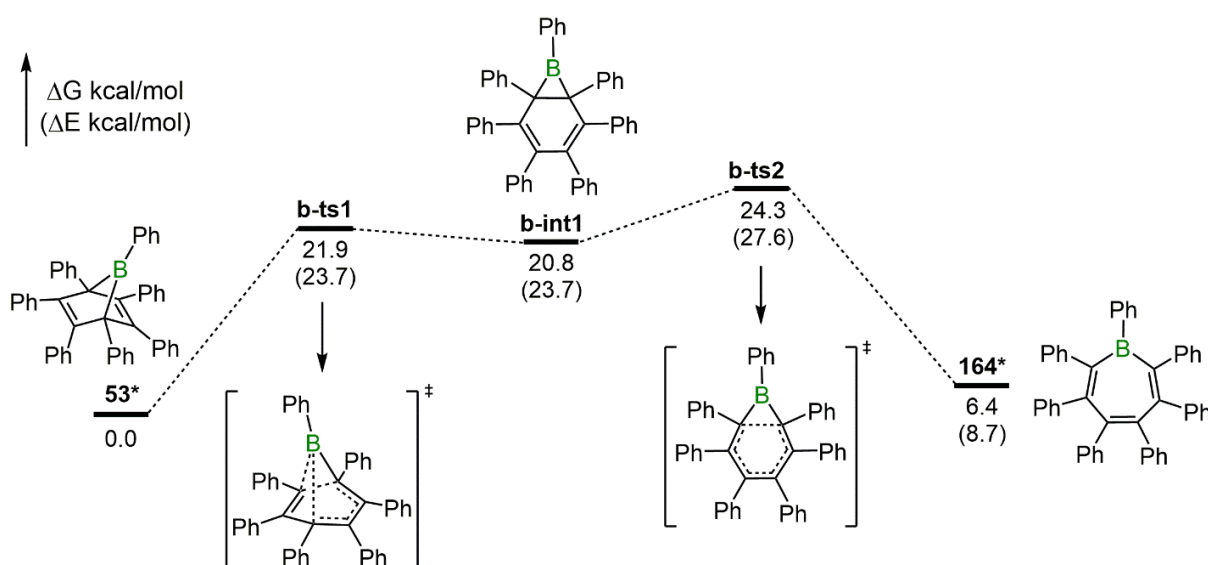


Abbildung 55. Berechnetes Energieprofil für die Transformation von Boranorborepiadien **53*** zu Borepin **164***. Die relativen und elektronischen Energien (in Klammern) sind in kcal/mol angegeben.

Die neuen Berechnungen auf M062X-D3/6-31+G(d,p)-Niveau offenbaren mit einem energetischen Vergleich der beiden Isomere, dass das Boranorborepadienisomer **53*** gegenüber dem Borepin **164*** um 6.4 kcal/mol begünstigt ist.^[274] Wenngleich die berechneten Aktivierungsbarrieren für eine Transformation bei Raumtemperatur etwas zu hoch erscheinen (24.3 kcal/mol für **53*** → **164*** sowie 17.9 kcal/mol für **164*** → **53***), so sind die Ergebnisse trotzdem gut mit den experimentellen Befunden in Einklang zu bringen. Die Isomere existieren in einem chemischen Gleichgewicht, welches stark auf der Seite des Boranorborepadiens **53*** liegt. Dies lässt andeuten, dass falls das Borepin **164***, auch wenn es bevorzugt über den Insertionsmechanismus gebildet wird, leicht in das stabilere Boranorborepadien **53*** umwandeln würde. Dadurch könnte der falsche Eindruck entstehen, dass einer Boranorborepadienbildung eine Cycloadditionsreaktion zugrunde läge.

In diesem Sinne ist der experimentelle Befund, dass das Heptaphenylborepin **164** aus der Reaktion von Pentaphenylborol **9** mit Diphenylacetylen nicht isoliert werden kann, konsistent mit den Ergebnissen dieser DFT-Rechnung. Die Wahl des geeigneten Funktionals erwies sich bei diesen Berechnungen als entscheidend, da alle im Zuge dieser Rechnungen abgeschätzten Energien in Abhängigkeit des Funktionals stark variieren. Beispielsweise sagen die Ergebnisse aus den vorangegangenen Arbeiten bei Verwendung des M05-2x+D3-Funktional eine umgekehrte Reihenfolge der Stabilitäten für die Isomere **53*/164*** voraus,^[273] was im Widerspruch mit den experimentellen Befunden stünde.

Während analoge Berechnungen für das Chlor-substituierte System ebenfalls auf thermisch erreichbare Energiebarrieren für einen Isomerisierungsprozess hindeuten, wurde ein Unterschied in dem mechanistischen Ablauf für diesen Prozess festgestellt (Abbildung 56).^[274]

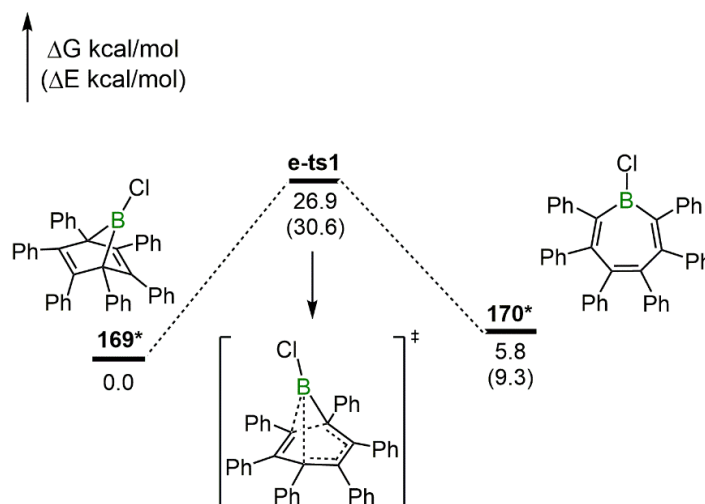


Abbildung 56. Berechnetes Energieprofil für die Transformation von Boranorborepadien **169*** zu Borepin **170***. Die relativen und elektronischen Energien (in Klammern) sind in kcal/mol angegeben.

Bei den Transformationen zwischen **169*** und **170*** handelt es sich den Berechnungen zufolge um einen einstufigen Prozess, da für ein analoges Boranorcaradien-Zwischenprodukt kein lokales Minimum ermittelt werden konnte. In Übereinstimmung mit dem Phenyl-substituierten System erweist sich auch in diesem Fall das Boranorbornadien **169*** als das stabilere Isomer gegenüber dem Borepin **170***, was mit der experimentellen Beobachtung übereinstimmt, dass Letzteres nicht isoliert werden kann.

Einhergehend mit den Arbeiten aus dem Jahr 2013 von BRAUNSCHWEIG belegt auch diese Studie, dass die Zugabe an IMe eine Überführung der Boranorbornadiene in die entsprechenden Borepine gelingt.^[78] In allen Fällen bewiesen die Carben-Borepin-Addukte höhere thermodynamische Stabilität gegenüber ihren Boranorbornadien-Pendants, jedoch in umgekehrter Reihenfolge im Vergleich zu den Lewis-Basen-freien Derivaten. Während diese Ringöffnungsreaktionen ähnlichen Mechanismen der unkomplexierten Verbindungen folgen (Abbildungen 55 und 56), so sind die zu überwindenden Energiebarrieren für die Boranorbornadien-IMe-Addukte deutlich höher (Abbildung 57).^[274]

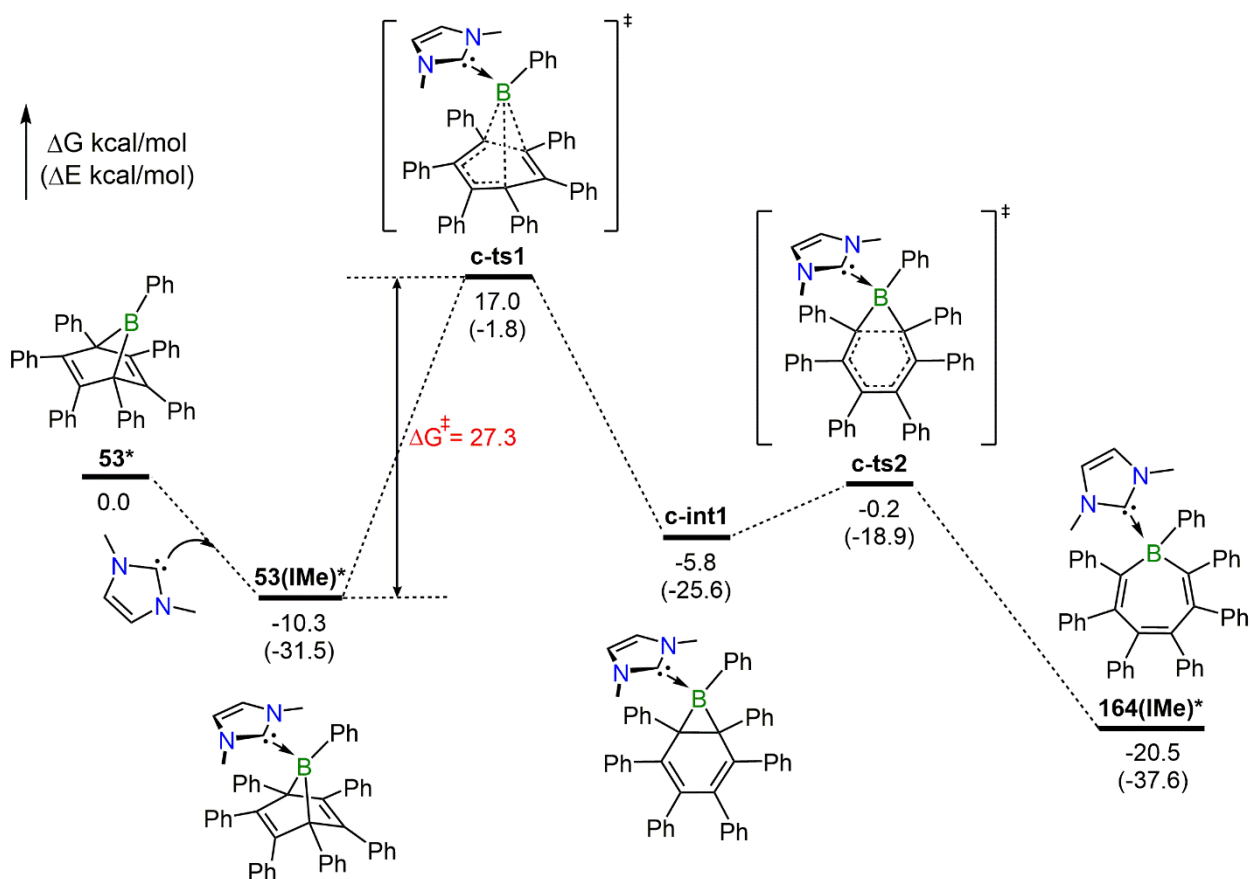


Abbildung 57. Berechnetes Energieprofil für die Transformation von **53(IMe)*** zu **164(IMe)***. Die relativen und elektronischen Energien (in Klammern) sind in kcal/mol angegeben.

Die Reaktion des Boranorbornadienadduktes **53(IMe)*** verläuft über einen hochenergetischen Übergangszustand **c-ts1** mit einer Barriere von 27.3 kcal/mol zum Basen-stabilisierten Boranorcaradienintermediat **c-int1**, was andeuten lässt, dass diese Reaktion nicht ohne weiteres bei Raumtemperatur ablaufen sollte. Dieser theoretische Befund konnte mit der NMR-spektroskopischen Studie (vgl. Abbildung 52) experimentell belegt werden.

Für das Cl-substituierte System ist die zu überwindende Energiebarriere mit 34.4 kcal/mol für die Ringöffnungsreaktion zum Borepin-Basen-Paar **170(IMe)*** sogar noch höher (Abbildung 58).^[274] Auch dies konnte experimentell nachvollzogen werden und begründet, warum diese Reaktion selbst bei 100 °C nur sehr langsam stattfindet. Dem Mechanismus aus Abbildung 56 folgend, verläuft auch diese Reaktion ausgehend von **169(IMe)*** über lediglich einen Übergangszustand. Der energetische Unterschied für diese Reaktion resultiert dabei hauptsächlich aus der höheren Stabilisierung von **169*** bzw. **169(IMe)*** gegenüber den Phenyl-substituierten Derivaten.

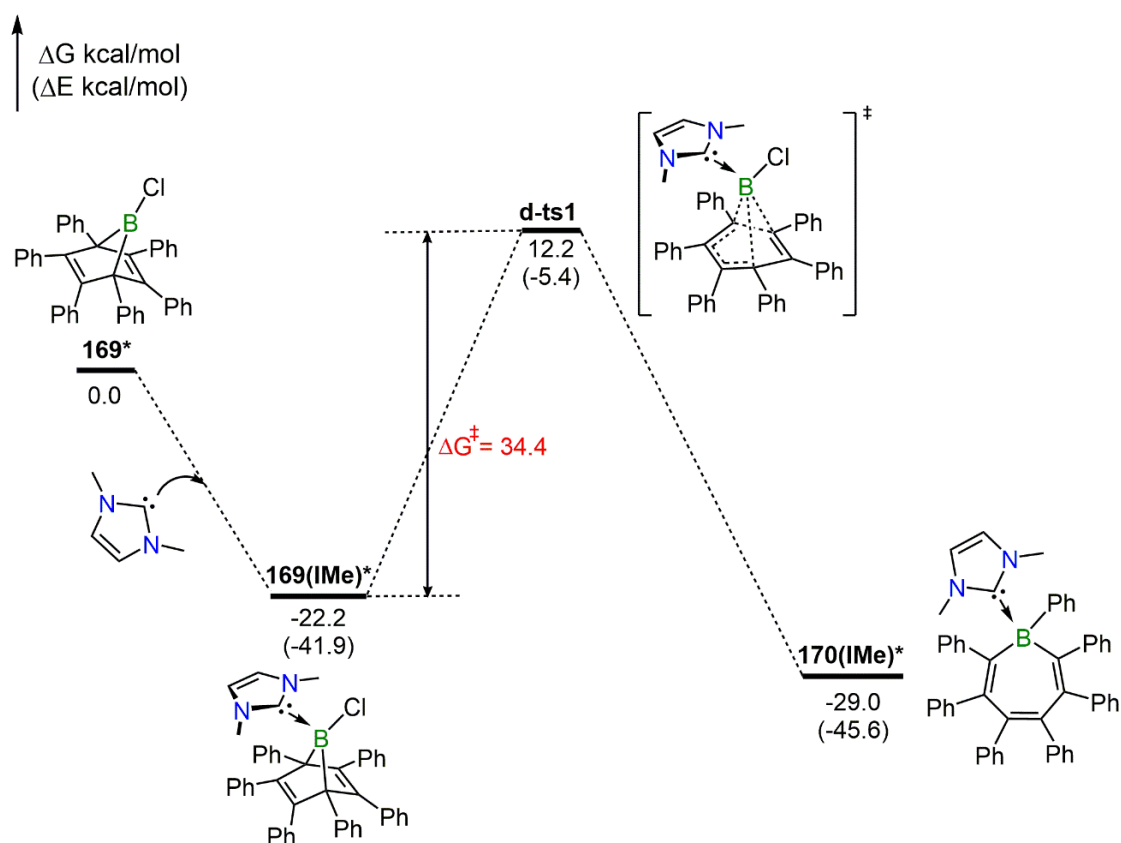


Abbildung 58. Berechnetes Energieprofil für die Transformation von **169(IMe)*** zu **170(IMe)***. Die relativen und elektronischen Energien (in Klammern) sind in kcal/mol angegeben.

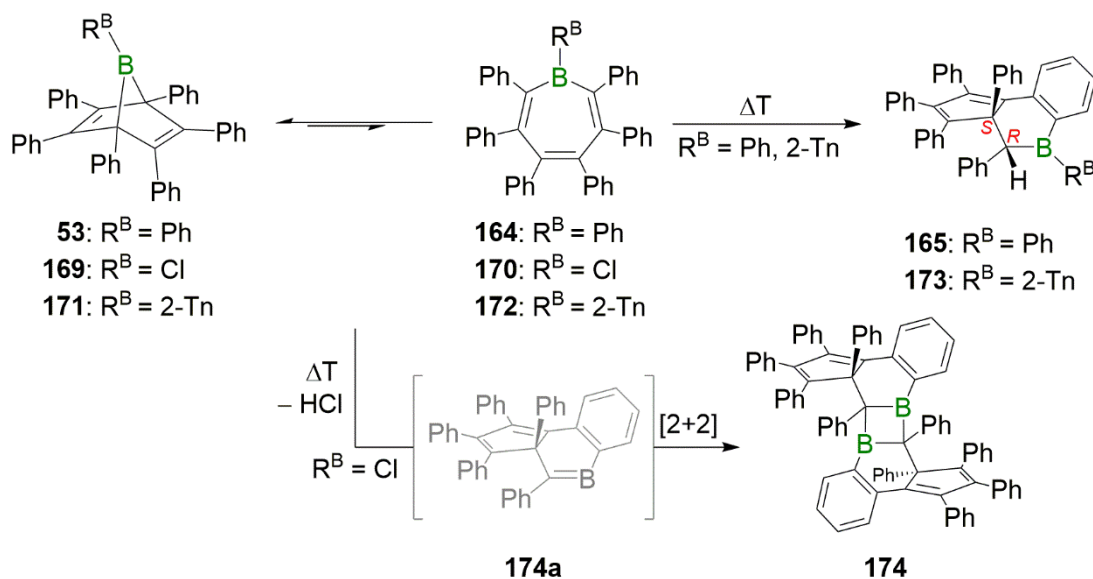
Insgesamt argumentieren die neuen Berechnungen, dass die zu überwindenden Energiebarrieren sowie die relativen Energien der Isomere zueinander für das Vorliegen eines chemischen Gleichgewichts zwischen den Boranorbornadienen und den Borepinen stehen,

wobei die Gleichgewichtslage stets auf Seiten der Boranorborennadiene liegt. Ebenso stimmen die theoretischen Resultate mit den experimentellen Befunden für die Basen-vermittelten Ringöffnungsreaktionen darin überein, dass eine Erwärmung der Boranorborennadien-IME-Addukte erforderlich ist, um diese in die Borepinisomere **164(IME)**, **170(IME)** sowie **172(IME)** zu überführen. Die Rechnungen sind auch dahingehend konsistent, dass die hier transient auftretenden Boranorcaradiene weder in ihren freien, noch in ihren Basen-stabilisierten Formen isolierbar sind bzw. spektroskopisch detektiert werden können.^[280-284]

3.4 Synthese von tricyclischen Boracyclohexenisolomeren unter thermischer Belastung von Boranorborennadienen

Zur Neubewertung des Gesamtbildes wurde in dieser Studie ebenso das Reaktionsverhalten der isolierbaren Boranorborennadiene unter thermischer Belastung mit einbezogen. Nach der bisher allgemein akzeptierten Auffassung reagiert das initial gebildete Diels-Alder-Addukt unter Erhitzen zu dem Borepin **164**, welches langsam in das thermodynamisch stabilste tricyclische Isomer **165** übergeht (Schema 64).^[31, 74, 270-272]

Um nähere Einsichten zu diesen thermischen Transformationen zu erhalten, wurden die Gleichgewichtssysteme **53/164**, **169/170** sowie **171/172** thermisch belastet und der Reaktionsfortschritt zeitaufgelöst in Abhängigkeit der Temperatur NMR-spektroskopisch verfolgt (Schema 64).



Schema 64. Transformation der Boranorborennadien/Borepin-Systeme unter thermischer Belastung zu den tricyclischen Verbindungen **165**, **173** (*oben*) und dem vorgeschlagenen Dimer **174** (*unten*).

Während das milde Erwärmen bei 80 °C über einen Zeitraum von 6 d des Phenyl- sowie des 2-Thienylsystems nur zu Spuren der tricyclischen Verbindungen **165** bzw. **173** führt, werden die von EISCH als „Pseudoborepine“ bezeichneten Reaktionsprodukte nach 60 h Erhitzen bei 140 °C in einem geschlossenen Gefäß quantitativ gebildet und in 88% (**165**) bzw. 85% (**173**) isoliert.^[274]

Auf Grundlage der ¹¹B- sowie ¹H-NMR-spektroskopischen Verfolgung dieser Reaktionen konnte in keinem der beiden Fälle eine Zwischenstufe, noch das Anreichern der entsprechenden Borepine detektiert werden. Unter kontinuierlicher Intensitätsabnahme der Boranorbitalnadienresonanzen kann ¹H-NMR-spektroskopisch eine glatte Transformation unter Bildung der tricyclischen Systeme beobachtet werden. Die Verbindungen **165** sowie **173** erzeugen neben charakteristischen ¹¹B-NMR-Resonanzen bei 69.1 bzw. 60.2 ppm jeweils ein diagnostisches, niederfrequentes Signal bei 4.55 bzw. 4.73 ppm für die Methinprotonen im ¹H-NMR-Spektrum. Dies lässt die Tricyclen **165** sowie **173** einfach und eindeutig detektieren. Ferner beweist das Ergebnis der ¹H-NMR-Spektroskopie beider Verbindungen das Vorliegen eines Diastereomers. Im Zuge dieser Studie konnten die ¹H-NMR- sowie UV-Vis-spektroskopischen Befunde für **165** bestätigt und der Datensatz um die bisher fehlenden ¹¹B- sowie ¹³C-NMR-Charakterisierungen vervollständigt werden.^[76, 274] Die Röntgenstrukturanalysen an geeigneten Einkristallen bestätigen eindeutig die Bildung der Verbindungen **165** sowie **173** als Boracyclohexene, die ausschließlich als (*R,S*)-Diastereomere auftreten (Abbildung 59, oben).^[274] Der zentrale sechsgliedrige Boracyclus nimmt in beiden Molekülstrukturen eine typische Briefumschlag-Konformation ein, wobei die Boratome von trigonal planarer Geometrie umgeben sind (**165**: $\sum \alpha(\text{B})$ 359.9(1)°; **173**: $\sum \alpha(\text{B})$ 359.8(4)°). Während die B1–C9-Bindungen in beiden Verbindungen im Bereich typischer B–C-Einfachbindungen liegen (**165**: 1.570(2) Å; **173**: 1.548(4) Å) so ist die 2-Thienyleinheit in **173** koplanar zum Boratom angeordnet, weshalb von einer Wechselwirkung des Thienyl- π -Systems mit dem vakanten 2p_z-Orbitals auszugehen ist.

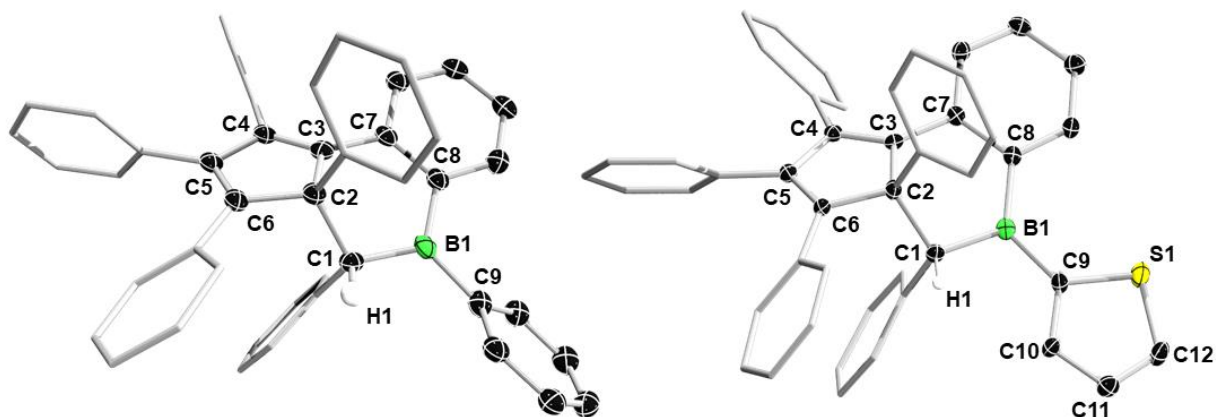


Abbildung 59. Molekülstrukturen der Verbindungen **165** (links) und **173** (rechts). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome mit Ausnahme der Methineinheiten, Solvensmoleküle sowie einige Ellipsoide nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **165**: B1–C1 1.590(2), B1–C8 1.564(3), B1–C9 1.570(2), C1–C2 1.564(2), C2–C3 1.518(3), C3–C4 1.357(2), C4–C5 1.476(2), C5–C6 1.359(3), C2–C6 1.527(2), C3–C7 1.463(2), C7–C8 1.424(2); C1–B1–C8 117.7(1), C1–B1–C9 119.8(1), C8–B1–C9 122.4(1). Von **173**: B1–C1 1.602(3), B1–C8 1.567(4), B1–C9 1.548(4), C1–C2 1.567(3), C2–C3 1.512(3), C3–C4 1.357(3), C4–C5 1.492(3), C5–C6 1.355(3), C2–C6 1.526(2), C3–C7 1.464(2), C7–C8 1.428(3), S1–C9 1.736(2), S1–C12 1.692(2), C9–C10 1.405(3), C10–C11 1.407(3), C11–C12 1.357(2); C1–B1–C8 117.3(2), C1–B1–C9 115.4(2), C8–B1–C9 127(2).

Im Gegensatz zu den perarylierten Systemen erweist das Isomerengemisch des Cl-Derivats höhere Reaktivität, was zu einer thermischen Transformation bereits bei 80 °C über einen Zeitraum von 15 h führt (Schema 64, unten). Auch diese Umsetzung findet ohne Nachweis an Zwischenprodukten statt, wobei auf Grundlage der NMR-spektroskopischen Charakterisierungen die Bildung der Verbindung **174** vorgeschlagen wird.^[274] Wenngleich eine Bestimmung der Molekülstruktur im Zuge dieser Arbeit nicht gelang, so argumentieren die Ergebnisse der ¹¹B-, ¹H- sowie ¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie für das vorgeschlagene Strukturmotiv. Das ¹¹B-NMR-Signal wird bei 68.5 ppm detektiert und deutet zusammen mit zwei niederfrequenten ¹³C-NMR-Resonanzen gesättigter Kohlenstoffatome bei 69.7 und 80.3 ppm auf eine tricyclische Boracyclohexen-Struktur ähnlich der von **165** sowie **173** hin. Aufgrund der Abwesenheit eines charakteristischen Protonensignals bei $\delta \approx 5$ ppm darf angenommen werden, dass eine Freisetzung von HCl unter der Bildung von **174a** stattfindet, welches als reaktives Intermediat in einer [2 + 2]-Cycloaddition zu **174** dimerisiert. Diese These wird durch die Aufnahme eines hochauflösenden Massenspektrums gestützt, da diesem ein monoisotopischer Peak bei $m/z = 1106.4825$ für das einfache Hydrolyseprodukt ($[M + H_2O]^+$) zu entnehmen ist.

Diese Studie lässt zusammenfassend festhalten, dass die thermische Transformation der Isomerengemische **53/164**, **169/170** sowie **171/172** ohne nachweisbare Zwischenprodukte zu den tricyclischen Verbindungen **165**, **173** sowie **174** stattfinden. Aus diesen Befunden lässt sich ableiten, dass Borepine keine isolierbaren Produkte aus der thermischen Reaktion der Borole **9**, **13**, **22** mit Diphenylacetylen sind. Außerdem konnten keine Anhaltspunkte ausgemacht werden, dass sie bei der Bildung der Tricyclen eine zentrale Rolle spielen, da die Abnahme der ¹H-NMR-spektroskopischen Intensitäten in direktem Zusammenhang mit der Zunahme der Signalintensität der tricyclischen Systeme stehen.

3.5 DFT-Untersuchungen zur mechanistischen Bildung der tricyclischen Isomere

Da die experimentellen Befunde aus dem vorangegangenen Kapitel angedeutet haben, dass der Isomerisierungsprozess des Boranorborens **53** unter thermischen Bedingungen nicht über das Borepin **164** verläuft, wurde in Zusammenarbeit mit *Xueying Guo* und *Zhenyang Lin* in einer weiteren DFT-Studie der Bildungsmechanismus der tricyclischen Verbindung **165*** eruiert.^[274] Als Ergebnis ist der in Abbildung 60 vorgeschlagene Mechanismus gezeigt, wobei die Bildung einer Alkyldenboranzwischenstufe als Schlüsselschritt identifiziert wurde.

Dazu wurden zunächst die freien Energiebarrieren untersucht, die für die Bildung nach dem von EISCH vorgeschlagenen Prozess erforderlich wären (vgl. Abbildung 57). Da die ermittelte Aktivierungsenergie für diese Transformation, die über ein Boratricyclo[3.2.0.0]hepten-Zwischenprodukt (**a-int1**, Abbildung 60) ablaufen sollte, aus dem Borepin **164*** als sehr hoch vorhergesagt wird ($\Delta G^\ddagger = 44.0$ kcal/mol), erscheint das Borepin unwahrscheinlich als Ausgangsverbindung. Stattdessen zeigen die Berechnungen, dass ebendieses Intermediat **a-int1** aus dem Boranorborens **53*** begünstigt ($\Delta G^\ddagger = 32.7$ kcal/mol) erreicht werden kann. Aus diesem Intermediat wird in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion ein Übergangszustand mit hoher potentieller Energie von 39.8 kcal/mol passiert, wobei ein Alkyldenboranintermediat **a-int2** entsteht. Daraufhin wird ein ähnlich hoher Übergangszustand ($\Delta G^\ddagger = 41.8$ kcal/mol) für den produktbildenden Schritt überwunden, welcher eine intramolekulare C–H-Aktivierung einer peripheren Phenyleinheit darstellt. Dieser Prozess ist einerseits stark exergonisch und erklärt andererseits die Stereochemie der Verbindung **165***, die das Ergebnis eines selektiven *Si*-Angriffs der C–H-Bindung auf die prochirale C=B-Doppelbindung des Alkyldenborans ist. Obwohl die berechneten Aktivierungsbarrieren für die Überführung von **53*** zu **164*** sehr hoch erscheinen, so stehen sie dennoch mit den experimentellen Befunden im Einklang und

erläutern, warum diese Reaktion selbst bei sehr hohen Temperaturen nur langsam abläuft. Eine gewisse Unterstützung für den vorgeschlagenen Reaktionsweg findet sich in dem dimeren Produkt **174**, welches ein zentrales, viergliedriges C₂B₂-Strukturmotiv aufweist, das plausibel durch eine formale Cyclodimerisierung von zwei Alkylidenboranen (**174a**, Abbildung 64, *unten*) gebildet würde.^[285]

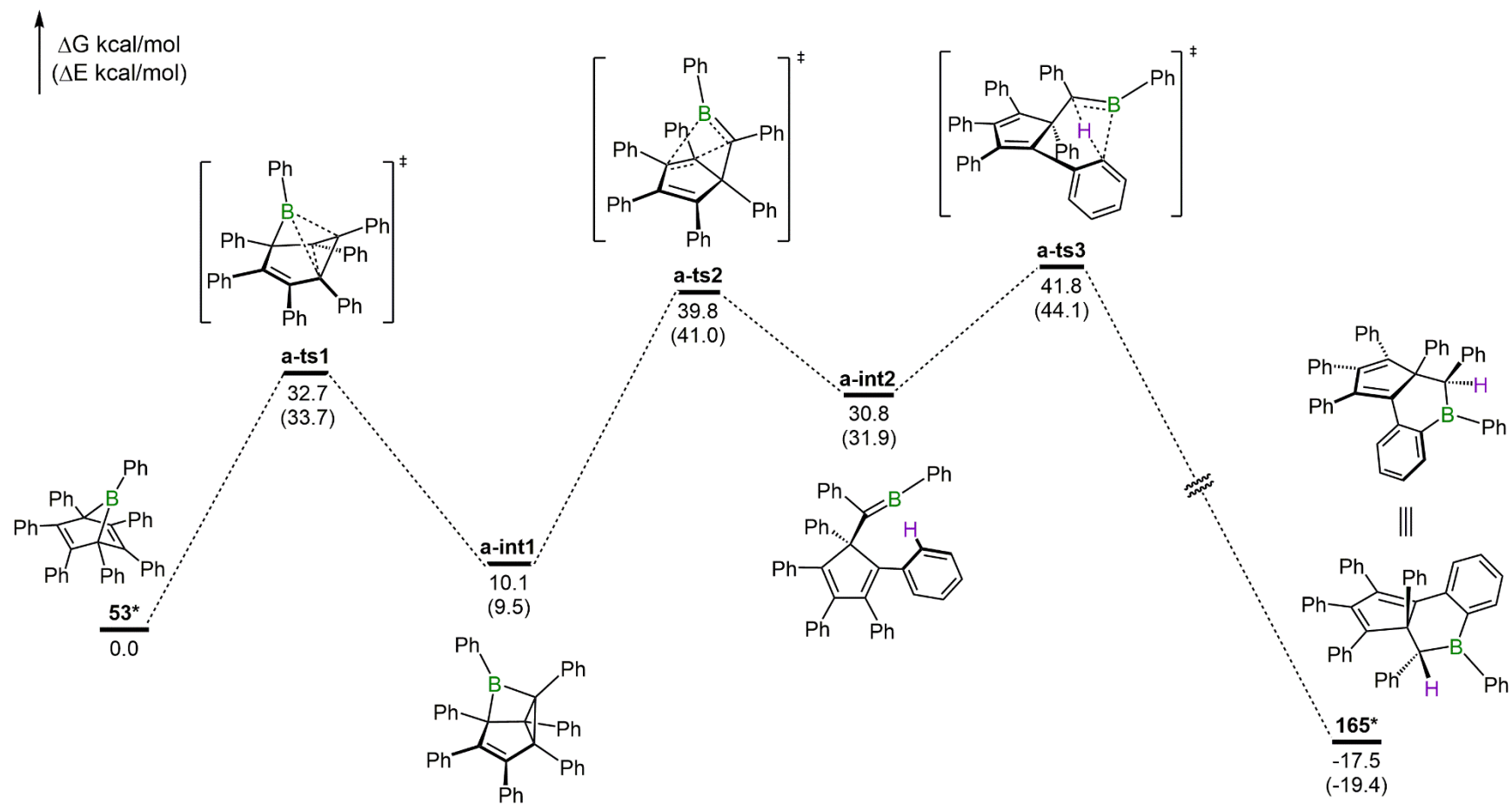
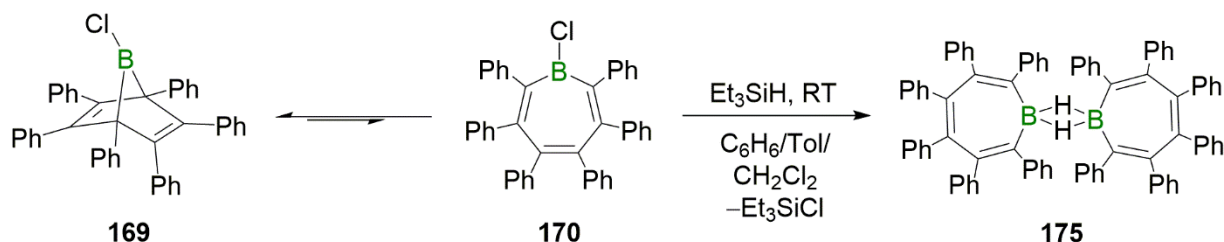


Abbildung 60. Berechnetes Energieprofil für die Transformation von **53*** zu **165***. Die relativen und elektronischen Energien (in Klammern) sind in kcal/mol angegeben.

3.6 Synthese und Reaktivität eines dimeren Borepins

Die Cl-Substitution in **169/170** bietet mit der Bor-Halogen-Bindung, wie unter KAPITEL 2.5.1.1 bereits erwähnt, Grundlage zur weiteren Funktionalisierung des Systems. Eine Wasserstoffsubstitution könnte außerdem dazu beitragen, tiefgründigeres Verständnis der Boranorborepin/Borepin-Systeme zu erlangen. Triethylsilan erschien dabei als adäquates Substrat zur Derivatisierung des Isomerensystems **169/170**.



Schema 65. Umsetzung des Isomerengemisches **169/170** mit Triethylsilan zu dem dimeren Borepin **175**.

Wird eine Lösung des Isomerengemisches **169/170** bei Raumtemperatur mit einem Überschuss an Triethylsilan versetzt, so findet eine quantitative Überführung des eingesetzten Materials zu dem dimeren Borepin **175** statt (Schema 65). Als Lösungsmittel dieser Reaktion kann Benzol, Toluol oder Dichlormethan verwendet werden, wobei davon auszugehen ist, dass in Analogie der Umsetzung von **169/170** mit THF (vgl. Schema 63) auch diese Umsetzung über das Borepinisomer **170** abläuft. Dem vorgelagerten Gleichgewicht wird so kontinuierlich das Borepin **170** entzogen, wobei das Reaktionsprodukt in seiner dimeren Form **175** aus der Reaktionslösung ausfällt. Aufgrund der Unlöslichkeit der Verbindung in gängigen Lösungsmitteln war eine NMR-spektroskopische Charakterisierung der Verbindung nicht möglich. Es wurde auch keine Löslichkeit unter zumindest anteiliger Monomerisierung von **175** in den schwach Lewis-basischen Lösungsmitteln Acetonitril und THF erzielt.^[286] Das Festkörper-IR-Spektrum von **175** weist im charakteristischen Bereich ($\tilde{\nu}(\text{BH}) = 1600\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$) für verbrückende B–H-Einheiten von Diboran(6)-Verbindungen eine Vielzahl an überlagernden Banden auf, weshalb die eindeutige Zuweisung der B–H-Streckschwingung dieser Verbindung nicht anzustellen ist.^[287–288] Führt man die Reaktion in hoher Verdünnung durch, so gelingt die Isolierung des Reaktionsproduktes in einkristalliner Form, sodass eine Analyse der Molekülstruktur mittels Röntgendiffraktometrie durchführbar ist (Abbildung 61).

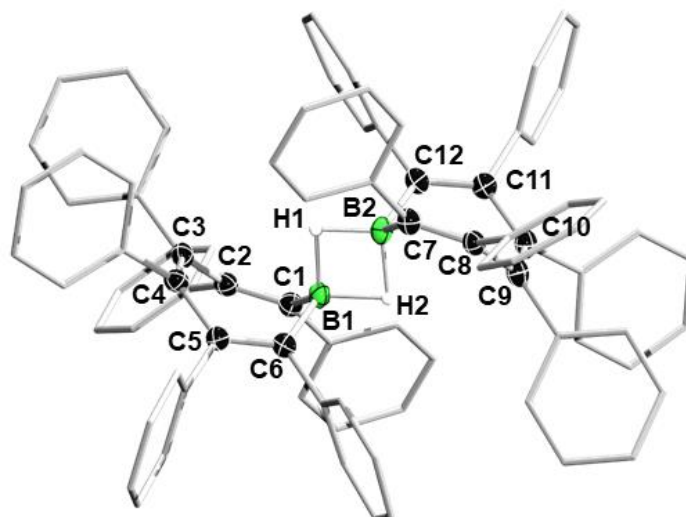
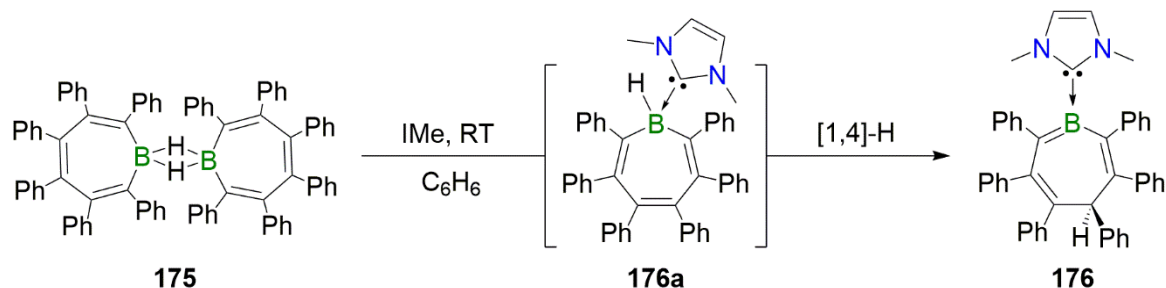


Abbildung 61. Molekülstruktur der Verbindung **175**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome mit Ausnahme der B_2H_2 -Einheit, Solvensmoleküle sowie einige Ellipsoide nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **175**: B1–B2 1.812(5), B1–C1 1.577(5), C1–C2 1.361(5), C2–C3 1.483(5), C3–C4 1.360(5), C4–C5 1.489(5), C5–C6 1.358(5), C6–B1 1.572(5), B2–C7 1.571(5), C7–C8 1.369(5), C8–C9 1.485(5), C9–C10 1.370(5), C10–C11 1.482(5), C11–C12 1.359(5), C12–B2 1.570(5); C1–B1–C6 112.6(3), C7–B2–C12 112.4(3).

Zwei Moleküleinheiten an 2,3,4,5,6,7-Hexaphenylborepin sind über ihre B–H-Funktionalität unter Ausbildung zweier nicht-klassischer 2-Elektronen-3-Zentren-Bindungen miteinander verknüpft. Der B1–B2-Bindungsabstand wird mit 1.812(5) Å ermittelt und fällt damit in den Bereich von sterisch überfrachteten, dimeren Diboran(6)-Verbindungen,^[289-290] wie beispielsweise das Bis-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (gemittelter Abstand 1.818(3) Å).^[291] Die Bor-Kohlenstoff-Bindungen (1.570(5)-1.577(5) Å) sind als Einfachbindungen zu kategorisieren und in der Reihe der in dieser Arbeit vorgestellten, quarternisierten Borepinverbindungen erwartungsgemäß die kürzesten. Das C_6 -Rückgrat beider Borepinfragmente liegt auch in diesem Fall in einer Boot-Konformation als alternierendes π -System mit Mehrfachbindungscharakter vor.

Um das dimere Borepin **175** in die Reihe der IMe-Addukte der diskutierten Isomerensysteme **53/164**, **169/170**, **171/172** einzuordnen, wurde eine Suspension aus **175** im stöchiometrischen Verhältnis von 1:2 mit IMe versetzt und 30 min mit Ultraschall behandelt (Schema 66). Unter Gelbfärbung der flüssigen Phase wird das eingesetzte Material an **175** vollständig gelöst und als Reaktionsprodukt die reorganisierte Verbindung **176** charakterisiert. Diese Reaktion kann als zweistufiger Prozess verstanden werden, indem das NHC zunächst das monomere

Basenaddukt **176a** bildet, welches einer [1,4]-sigmatropen Hydridwanderung unter Bildung des thermodynamisch stabileren Reaktionsproduktes **176** unterliegt.



Schema 66. Reaktion von Borepin-Dimer **175** mit IMe. Bildung des thermodynamisch stabilsten Isomers **176** unter [1,4]-Hydrid-Verschiebung des Monomers **176a**.

Der Heterocyclus **176** erzeugt im ^{11}B -NMR-Spektrum eine verbreiterte Resonanz bei 26.1 ppm, was darauf schließen lässt, dass das Boratom in dieser Verbindung, dreifach koordiniert, Teil eines π -Systems ist. Die ^1H -NMR-spektroskopische Analyse zeigt für das Wasserstoffatom, das an das BC_6 -Ringsystems bindet, eine stark entschirmte Resonanz bei 5.97 ppm. Die Protonen der Methylgruppen wie auch des Rückgrats des NHCs zeigen keine chemische Äquivalenz und erzeugen im ^1H -NMR-Spektrum zwei Signalsätze. Dies lässt interpretieren, dass in Lösung keine freie Rotation um die $\text{B}-\text{C}_{\text{Carben}}$ -Bindungsachse vorliegt. Das Signal des Carbenkohlenstoffatoms wird mit Hilfe eines zweidimensionalen $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR-Experiments bei 166.0 ppm ermittelt, was die dative Schreibweise der Carbenkohlenstoff-Bor-Bindung in Schema 66 erlaubt. Geeignete Einkristalle zur Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse wurden durch Gasphasendiffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **176** in Benzol erhalten (Abbildung 62). Die Analyse der Molekülstruktur bestätigt die angenommene Konstitution und belegt außerdem die Annahme, dass das Boratom in dieser Verbindung Teil eines π -Systems ist. Die Bindungsabstände der ungesättigten Kohlenstoffatome (1.359(2)-1.465(2) Å) belegen gemeinsam mit den Bor-Kohlenstoff-Bindungslängen ($\text{B1}-\text{C1}$ 1.468(2) Å, $\text{B1}-\text{C6}$ 1.571(2) Å) diesen Sachverhalt. Die IMe-Bindungsebene steht mit einem Winkel von 74.0° nahezu orthogonal bzw. derart verdreht zu der gemittelten $\text{C1}-\text{B1}-\text{C6}$ -Ebene, sodass eine elektronische Wechselwirkung des BC_6 - π -Systems mit dem vakanten $2p_z$ -Orbital des Carbenkohlenstoffatoms bei einem $\text{B1}-\text{C7}$ -Abstand von 1.598(2) Å auszuschließen ist.

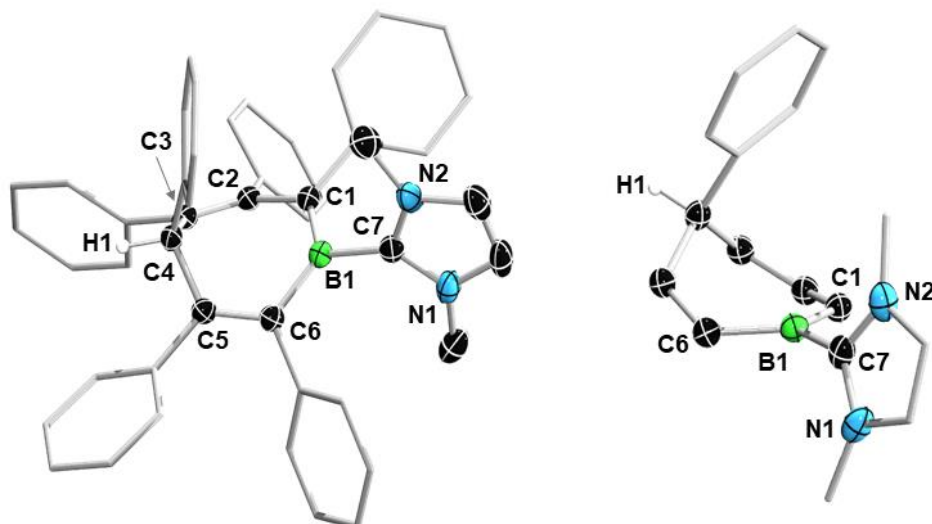


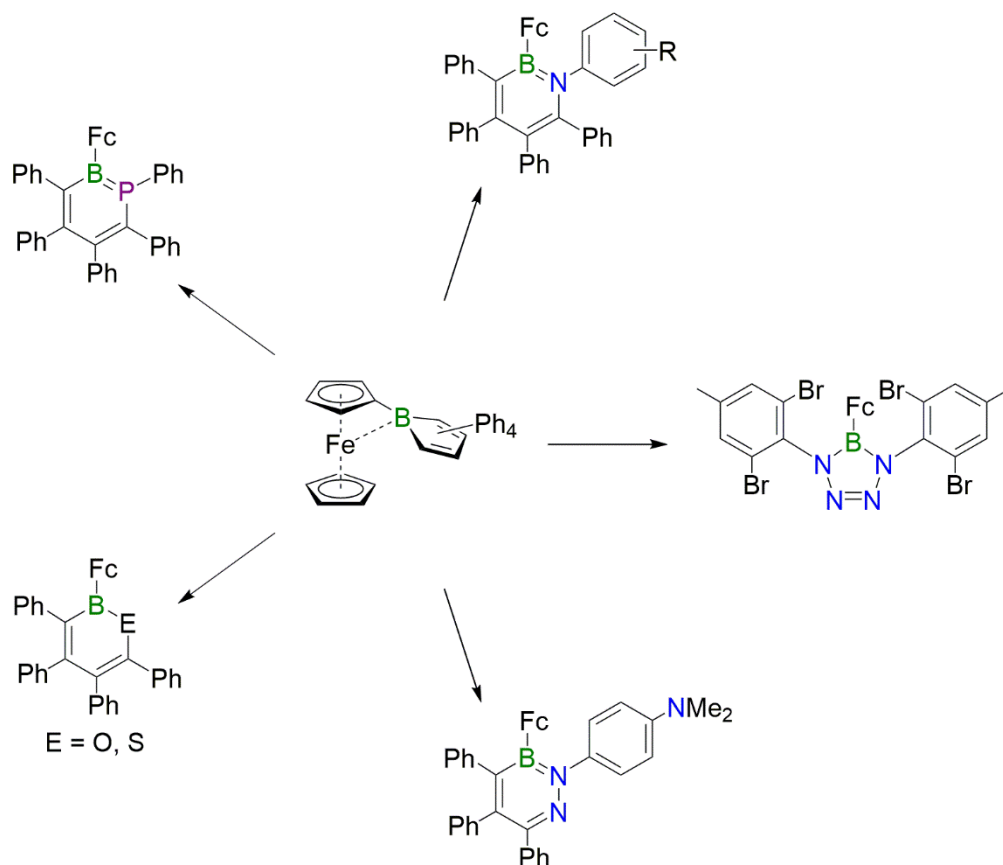
Abbildung 62. Molekülstruktur der Verbindung **176** (*links*). Seitenansicht auf die zentrale BC_6/IME -Einheit (*rechts*). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome mit Ausnahme der BC_6H -Einheit, Solvensmoleküle sowie einige Ellipsoide nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **176**: B1–C1 1.468(2), B1–C6 1.571(2), C1–C2 1.465(2), C2–C3 1.360(2), C3–C4 1.520(2), C4–C5 1.536(2), C5–C6 1.359(2), B1–C7 1.598(2); C1–B1–C6 125.1(1), C1–B1–C7 114.7(1), C6–B1–C7 120.0(1).

Die erfolgreiche Isolierung von **176** zeigt das Potential der Wasserstoffsubstitution des dimeren Borepins **175** und bietet Grundlage für weitere Untersuchungen. Womöglich eignet sich die Verbindung **176** als Ausgangssubstanz für ein neues, antiaromatisches $8-\pi$ -Elektronensystem, welches im Zuge einer einfachen Deprotonierungsreaktion von **176** gebildet werden könnte. Außerdem stellt dies den Endpunkt der angestellten Studie dar, welche eine Neubewertung der Reaktivitäten hocharylierter Borole mit Diphenylacetylen als Ziel fokussierte. In diesem Sinne konnten die Ergebnisse dazu beitragen, das Gesamtbild etwas zu schärfen, jedoch auch auf ein Neues belegen, dass diesen Reaktionen weitaus komplexere Zusammenhänge zugrunde liegen, als intuitiv angenommen.

III ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden drei Themengebiete behandelt. Der erste Teil fokussierte auf die Reaktivität des elektronisch stabilisierten 1-Ferrocenyl-2,3,4,5-Tetraphenylborols gegenüber klassischen Substraten für Ringerweiterungsreaktionen von Borolen. Im zweiten Teil wurden post-synthetische Funktionalisierungen von 1,2-Azaborinen beschrieben und im dritten Teil erfolgte eine kritische Auseinandersetzung mit anerkannten Zusammenhängen der Reaktionen von *B*-funktionalisierten 2,3,4,5-Tetraphenylborolen gegenüber Diphenylacetylen.

Im ersten Abschnitt konnte gezeigt werden, dass das Ferrocenylborol trotz seines elektronisch stabilisierenden Ferrocenylsubstituenten Ringerweiterungsreaktionen eingehen kann (Schema 1). Es gelangen formale Sauerstoff-, Schwefel-, Arylphosphiniden- sowie Arylnitreninsertionen unter Ausbildung von sechsgliedrigen Bor-Element-Heterocyclen.

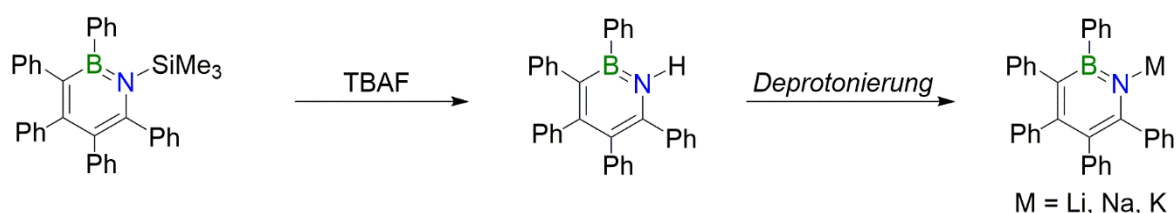


Schema 1. Ringerweiterungsreaktionen des elektronisch stabilisierten Ferrocenylborols.

Die Variation elektronischer Parameter der Arylazide konnte die spezifische Substratabhängigkeit von Borolen auf ein Neues demonstrieren. So wurde gezeigt, dass eine 1,2-Azaborininbildung durch den Einsatz an elektronenreichen Arylaziden unterdrückt wird,

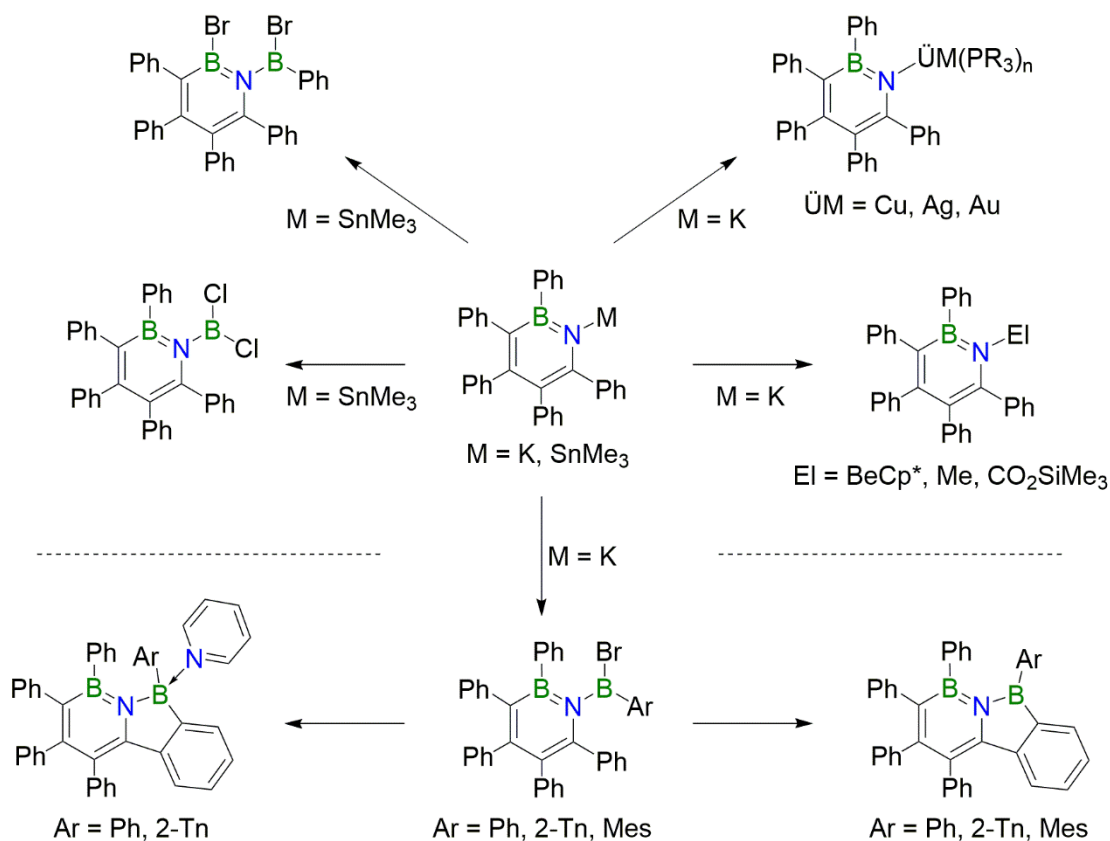
wobei ein Boratetrazol (Schema 1, *Mitte rechts*) sowie ein BN-dotiertes Pyridin (Schema 1, *unten rechts*) erhalten wurde. Letzteres stellte in der Reaktion mit Methyltriflat seinen nucleophilen Charakter an der endocyclischen Stickstoffposition unter Beweis.

Im zweiten Abschnitt konnte gezeigt werden, dass eine klassische Desilylierungsreaktion an der *N*-Position eines 1-Trimethylsilyl-1,2-azaborinins gelingt (Schema 2). Gängige Deprotonierungs-reagenzien erlaubten ferner eine Metallierung des Stickstoffatoms unter Bildung anionischer 1,2-Azaborininderivate.



Schema 2. Desilylierungsreaktion eines 1-Trimethylsilyl-1,2-azaborinins mit anschließender Deprotonierung unter Erhalt isolierbarer Alkalimetallsalze.

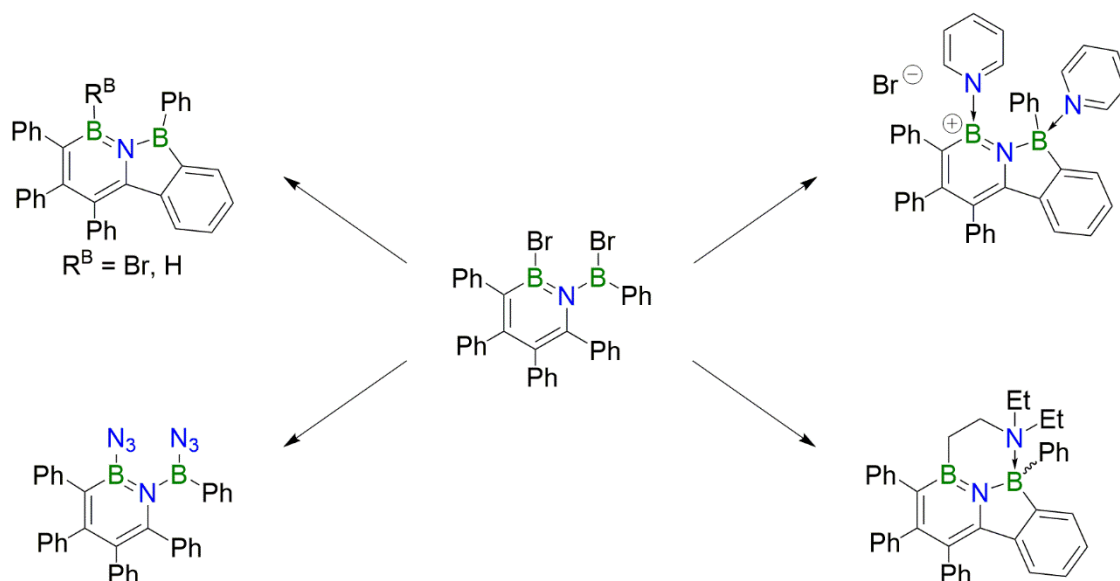
Im Rahmen der post-synthetischen Funktionalisierung von 1,2-Azaborininen wurde verdeutlicht, dass Salzeliminierungsreaktionen insbesondere mit dem *1/[K]*-Azaborinin selektiv und in hoher synthetischer Vielfalt durchführbar sind. So konnten alle Münzmetalle (Cu, Ag, Au) in der Oxidationsstufe +1 an das Stickstoffatom angebunden werden (Schema 3, *oben rechts*). Anhand dieser Komplexe wurde ersichtlich, dass solche hocharylierten 1,2-Azaborinine als BN-analoga Verbindungen von Liganden des *m*-Terphenyl-Typs zu klassifizieren sind. Salzeliminierungsreaktionen mit ausgewählten Verbindungen von Hauptgruppenelement-Halogeniden konnten unter homogenen sowie heterogenen Bedingungen durchgeführt werden. Das *1/[K]*-Azaborinin stellte darüber hinaus in der Reaktion mit CO₂ seinen hohen nucleophilen Charakter unter Beweis. Die *N*-Boryl-1,2-Azaborinine zeigten anschließend interessante intramolekulare Ringschlussreaktionen, wobei BN-analoga Verbindungen von Borfluorenen isoliert wurden (Schema 3, *unten*). Diese Verbindungen stellen ein bisher unbekanntes Strukturmotiv an Borheterocyclen dar und sind auf rationalem Syntheseweg nicht ohne Weiteres zugänglich. Die stark lumineszierenden Eigenschaften der Lewis-Basen-freien Derivate (Schema 3, *unten rechts*) sind dabei besonders auffällig.



Schema 3. Funktionalisierungen *N*-metallierter 1,2-Azaborinine. Im Zuge intramolekularer C–H-Borylierungen wurden die dargestellten *N*-Boryl-1,2-azaborinine in BN-dotierte Borfluorene überführt (*unten*).

Das 1-Trimethylzinn-1,2-azaborinin konnte in Zinn-Bor-Austauschreaktionen mit Trihalogenboranen eingesetzt werden, wobei *N*-Dihaloboryl-substituierte 1,2-Azaborinine gebildet wurden. Im Falle der *N*-Dibromborylsubstitution findet eine intramolekulare [1,3]²-Austauschreaktion statt, wobei ein reorganisiertes *N*-Boryl-1,2-azaborinin (Schema 3, *oben links*) isoliert wurde.

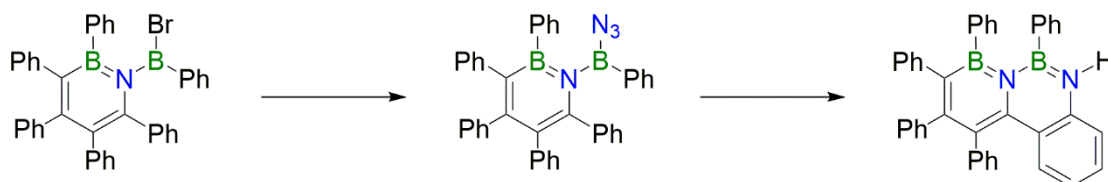
Dieses konnte in einer äquimolaren Umsetzung mit Triethylamin bzw. mit einem Überschuss an Triethylsilan ebenfalls in Lewis-Basen-freie Derivate von BN-Borfluorenen überführt werden (Schema 4, *oben links*). Die Umsetzungen desselben *N*-Boryl-1,2-azaborinins mit Stickstoff-Basen im Überschuss offenbarten, dass die B–Br-Einheit des BNC₄-Systems ein weiteres Reaktionszentrum darstellt. So konnte beispielsweise eine C–H-Bindungsaktivierungsreaktion an Triethylamin nachgewiesen werden (Schema 4, *unten rechts*).



Schema 4. Reaktionen der Bor-Halogenid-Zentren eines *N*-Boryl-substituierten 1,2-Azaborinins.

Außerdem konnten beide Bor-Halogen-Bindungen im Zuge von Halogensilaneliminierungsreaktionen mit Trimethylsilylazid adressiert werden, wobei ein 1-Azidoboryl-2-azido-azaborinin (Schema 4, *unten links*) erhalten wurde.

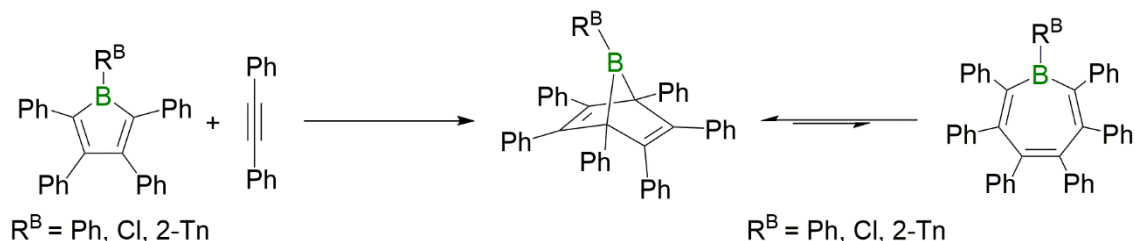
Eine analoge Halogensilaneliminierungsreaktion zeigte ein verwandtes *N*-Boryl-1,2-azaborinin unter Bildung eines 1-Azidoboryl-substituierten 1,2-Azaborinins (Schema 5, *Mitte*). Dieses konnte unter thermischer Belastung in ein zweifach BN-dotiertes Phenanthrenderivat überführt werden (Schema 5, *rechts*).



Schema 5. Synthese eines 1-Azidoboryl-substituierten 1,2-Azaborinins, welches unter thermischer Belastung zu einem zweifach BN-dotierten Phenanthrenderivat reagiert.

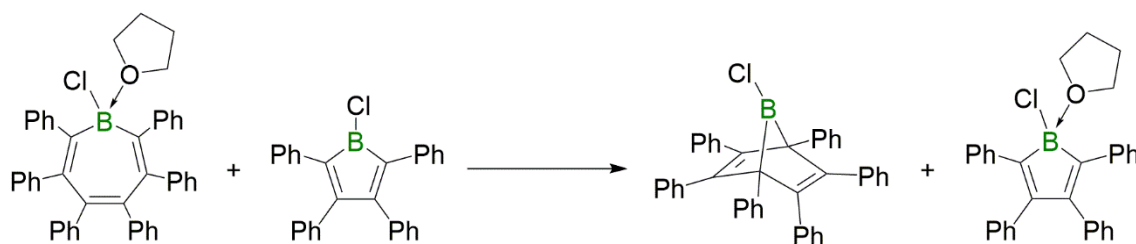
Der dritte Abschnitt befasste sich mit den Reaktionen *B*-funktionalisierter 2,3,4,5-Tetraphenylborole mit Diphenylacetylen. Der bis *dato* anerkannte Zusammenhang, dass das 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol mit Diphenylacetylen unter Wärmezufuhr zum isolierbaren Heptaphenylborepin reagiert, konnte mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit widerlegt werden. Dazu wurden drei verschiedene *B*-funktionalisierte 2,3,4,5-Tetraphenylborole mit Diphenylacetylen zur Reaktion gebracht und detaillierten NMR-spektroskopischen Analysen

unterzogen. Diese konnten vielmehr offenbaren, dass in allen Reaktionen Gleichgewichte zwischen entsprechenden Boranorborendienen und Borepinen vorliegen. Letztere waren stets nicht isolierbar.



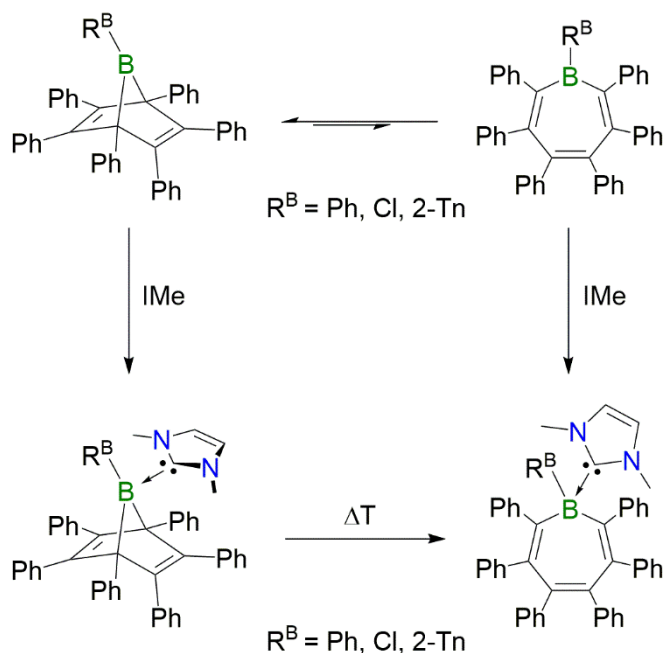
Schema 6. Reaktion *B*-funktionalisierter 2,3,4,5-Tetraphenylborole mit Diphenylacetylen unter Ausbildung von Boranorborendien/Borepin-Isomeregemische.

Quantenchemische Berechnungen konnten den Isomerisierungsprozess zwischen Boranorborendien und Borepin erläutern und eruieren, dass das Boranorborendien das thermodynamisch stabilere der beiden Isomere ist. Nasschemisch konnte dies durch die Reaktion des 1-Cl-Borepin-THF-Adduktes in der Reaktion mit dem 1-Chlor-2,3,4,5-tetraphenylborol unterstützt werden, wobei eine Basentransferreaktion auf das Borol unter Rückgewinnung des Boranorborendiens stattfand (Schema 7).



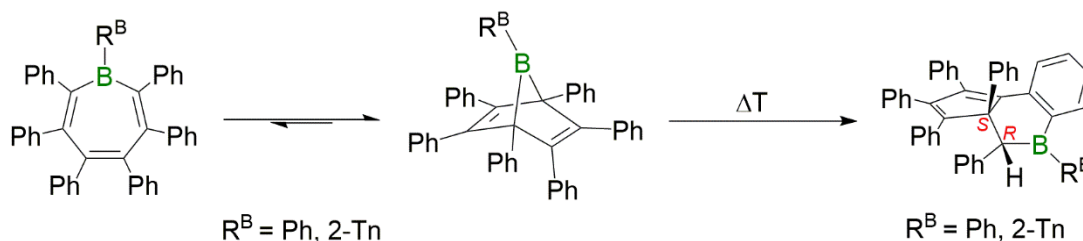
Schema 7. Basentransferreaktion von Borepin auf Borol unter Rückgewinnung des Boranorborendiens.

Das Vorliegen der jeweiligen Gleichgewichte konnte auch durch Zugabe der starken Lewis-Base IMe gesichert werden, wobei stets Reaktionsgemische der Boranorborendien-IMe- sowie der Borepin-IMe-Addukte identifiziert werden konnten (Schema 8). Unter Erwärmung wurden diese Gemische vollständig in die entsprechenden Borepin-IMe-Addukte überführt. Quantenchemische Berechnungen an diesen Systemen konnten den mechanistischen Verlauf dieser Ringöffnungsreaktionen erläutern und die experimentellen Befunde bestätigen.



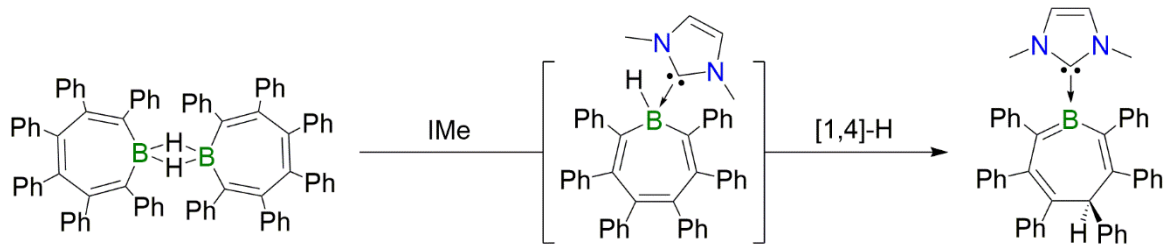
Schema 8. Die Zugabe an IMe zu den Gleichgewichtssystemen bestehend aus Boranorbornadienen und Borepinen zeigt die Bildung an Adduktgemischen, welche unter Wärmezufuhr vollständig in die Borepinaddukte überführt werden können.

Die Reaktivität der Isomerengemische bestehend aus Boranorbornadienen und Borepinen unter thermischer Belastung wurde ebenfalls in einer experimentellen Reihe und quantenchemischen Betrachtung nachvollzogen. Diese kombinierte Studie legt nahe, dass über das Boranorbornadienisomer Tricyclen gebildet werden, wobei die Borepinisomere bei dieser Transformation höchst wahrscheinlich keine Rolle spielen (Schema 9).



Schema 9. Überführung der Isomerengemische bestehend aus Boranorbornadien und Borepin zu Tricyclen unter thermischer Belastung.

Das bearbeitete Themengebiet beinhaltet ferner die Synthese eines dimeren Borepins, welches als eine Diboran(6)-Verbindung charakterisiert wurde (Schema 10, *links*). Dieses reagierte mit der Lewis-Base IMe unter Monomerisierung und anschließender [1,4]-Hydridverschiebung zu einem neuartigen Borheterocyclus mit einer B=C-Doppelbindung (Schema 10, *rechts*).

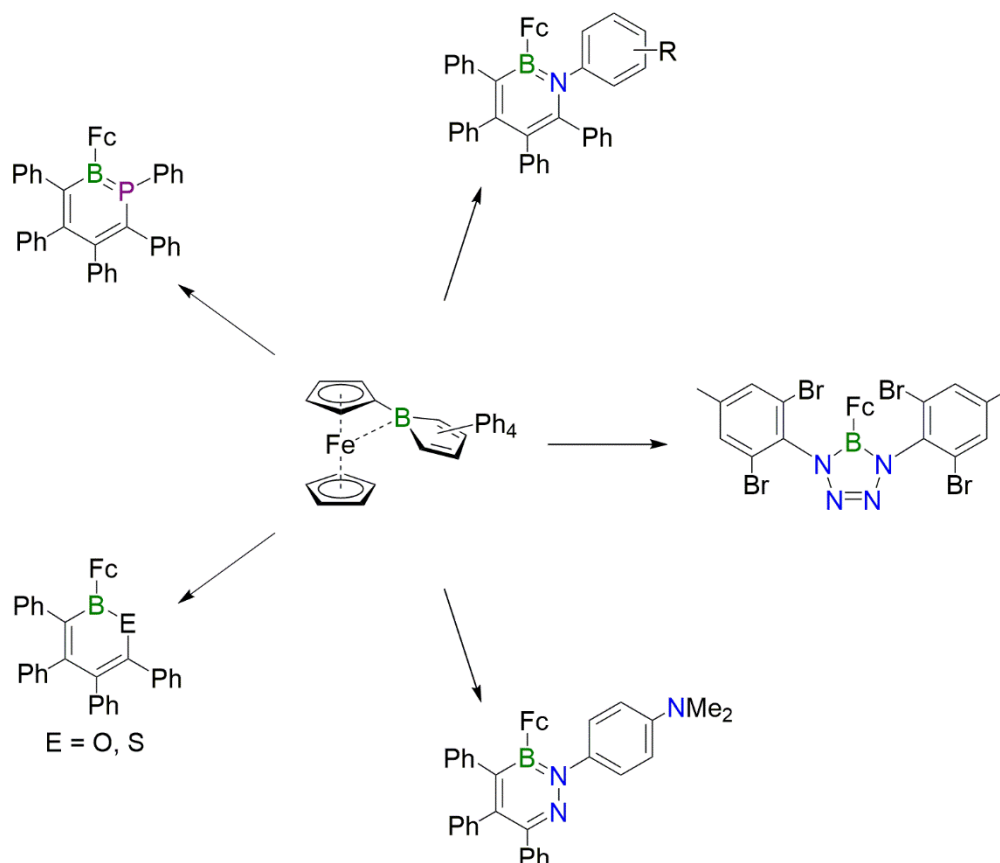


Schema 10. Reaktion eines dimeren Borepins mit IMe unter Monomerisierung und anschließender [1,4]-Hydridverschiebung.

IV SUMMARY

Three topics were addressed in the present work. The first part focused on the reactivity of the electronically stabilized 1-ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborole towards typical substrates for ring expansion reactions of boroles. In the second part, post-synthetic functionalizations of 1,2-azaborinines were described, and in the third part, a critical discussion of generally recognized interrelationships of the reactions of *B*-functionalized 2,3,4,5-tetraphenylboroles with diphenylacetylene was undertaken.

In the first section, it was shown that a ferrocenylborole can undergo ring expansion reactions despite its electronically stabilizing ferrocenyl substituent (Scheme 1). Formal oxygen, sulfur, aryl phosphinidene and aryl nitrene insertion reactions proceed with the formation of six-membered boron-containing heterocycles.

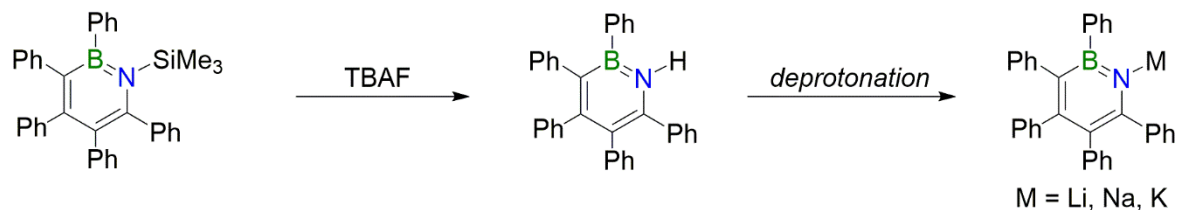


Scheme 1. Ring expansion reactions of an electronically stabilized ferrocenylborole.

The variation of electronic parameters of the employed aryl azides again demonstrated the specific substrate dependence of boroles. Thus, 1,2-azaborinine formation was suppressed by the use of electronic rich aryl azides, yielding a boratetrazole (Scheme 1, *right*) and a BN-

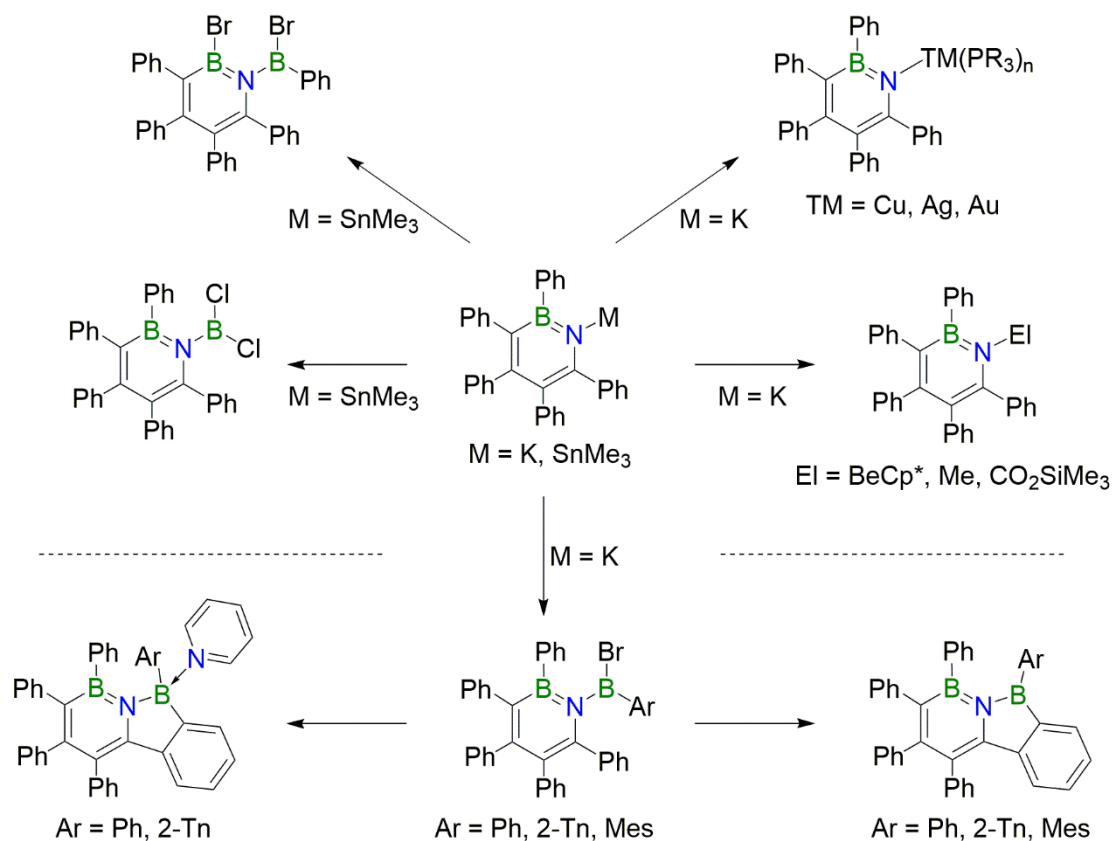
doped pyridine derivative (Scheme 1, *bottom*). The nucleophilic character of the endocyclic nitrogen was shown through its reaction with methyl triflate.

In the second section, a classical desilylation reaction was shown to occur at the *N*-position of a 1-trimethylsilyl-1,2-azaborinine (Scheme 2). Common deprotonation reagents allowed metallation of the nitrogen atom to form anionic 1,2-azaborinine derivatives.



Scheme 2. Desilylation reaction of a 1-trimethylsilyl-1,2-azaborinine followed by deprotonation to give isolable alkali metal salts.

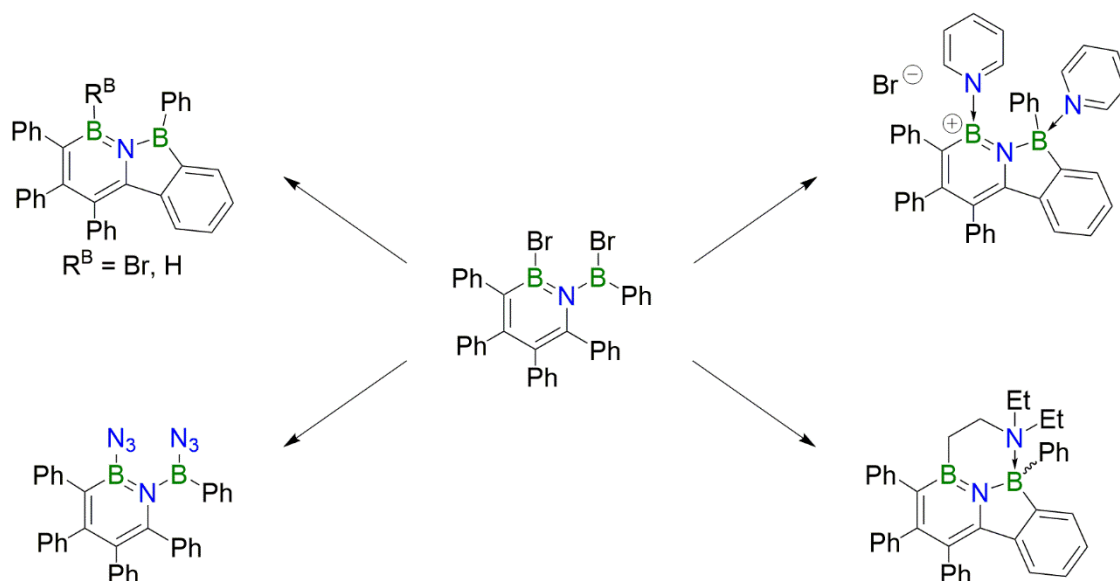
In the context of post-synthetic functionalizations of 1,2-azaborinines, it was clarified that salt elimination reactions can be performed selectively and with high synthetic diversity, especially with a *1*[*K*]-azaborinine. Thus, the coinage metals (Cu, Ag, Au) in their +1 oxidation state were attached to the nitrogen atom (Scheme 3, *top right*). Analysis of these complexes showed that such highly arylated 1,2-azaborinines can be classified as BN-analogues of *m*-terphenyl ligands. Salt elimination reactions with selected main group element halides were conducted under homogeneous as well as heterogeneous conditions. Moreover, the *1*[*K*]-azaborinine demonstrated its high nucleophilic character in a reaction with CO₂. The *N*-boryl-1,2-azaborinines subsequently showed interesting intramolecular ring-closing reactions with the isolation of BN-analogues of borafluorenes (Scheme 3, *bottom*), which represent a new class of boron heterocycles that are not readily accessible by conventional synthetic routes. The strong luminescent properties of the Lewis-base-free derivatives (Scheme 3, *bottom right*) are particularly striking.



Scheme 3. Functionalizations of *N*-metalated 1,2-azaborinines. The herein presented *N*-boryl-1,2-azaborinines were converted into BN-doped borafluorenes via intramolecular C–H borylations (*bottom*).

The 1-trimethyltin-1,2-azaborinine underwent tin-boron exchange reactions with trihaloboranes, affording *N*-dihaloboryl-substituted 1,2-azaborinines. In the case of the *N*-dibromoboryl substitution pattern, an intramolecular [1,3]²-exchange reaction occurs, and a reorganized *N*-boryl-1,2-azaborinine (Scheme 3, *top left*) was isolated.

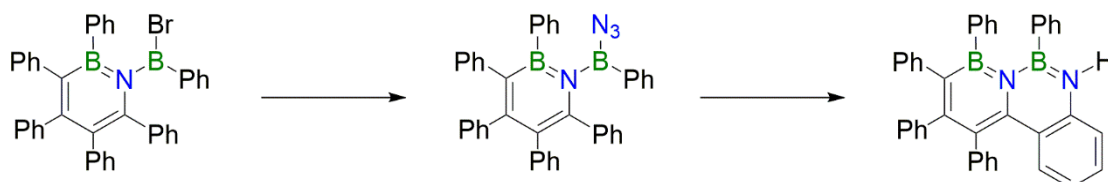
This *N*-boryl-1,2-azaborinine could also be converted into Lewis-base-free derivatives of BN-borafluorenes in an equimolar reaction with triethylamine or with an excess of triethylsilane (Scheme 4, *top left*). Further reactions in the presence of an excess of nitrogen bases revealed that the B–Br unit of the BNC₄ system provides another reaction center. For example, a C–H bond activation of triethylamine was observed (Scheme 4, *bottom right*).



Scheme 4. Reactions at the boron-halide bonds of an *N*-boryl-substituted 1,2-azaborinine.

In addition, both boron-halide bonds could be addressed in the course of halosilane elimination reactions with trimethylsilyl azide, yielding a 1-azidoboryl-2-azido-azaborinine (Scheme 4, *bottom left*).

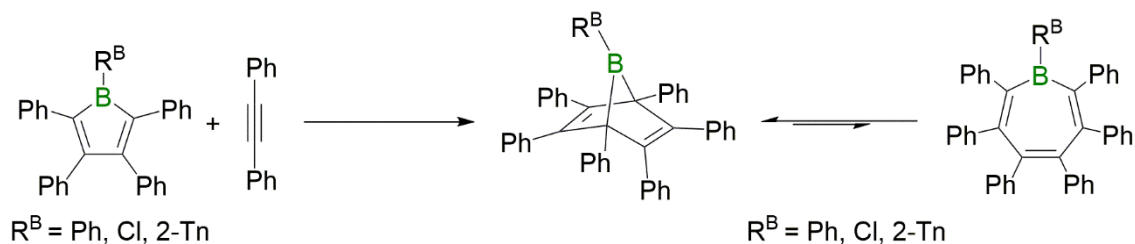
A related *N*-boryl-1,2-azaborinine showed an analogous halosilane elimination reaction forming a 1-azidoboryl-substituted 1,2-azaborinine (Scheme 5, *center*). This derivative could be converted to a doubly BN-doped phenanthrene derivative by heating (Scheme 5, *right*).



Scheme 5. Synthesis of a 1-azidoboryl-substituted 1,2-azaborinine, which undergoes thermolysis to give a doubly BN-doped phenanthrene derivative.

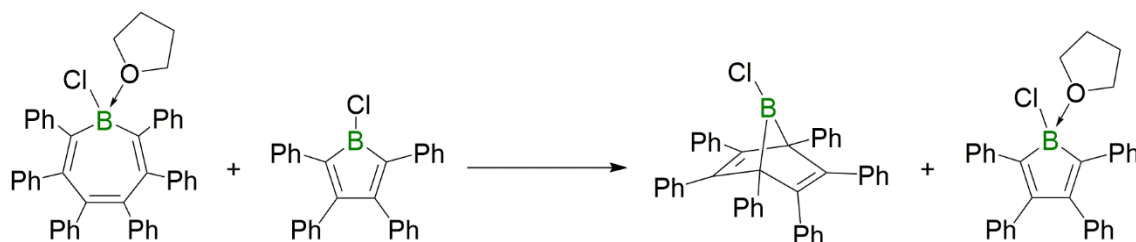
The third section focused on the reactions of *B*-functionalized 2,3,4,5-tetraphenylboroles with diphenylacetylene. The generally accepted view that 1,2,3,4,5-pentaphenylborole reacts with diphenylacetylene at elevated temperatures to give the isolable heptaphenylborepin was refuted by the results of the present work. Three different *B*-functionalized 2,3,4,5-tetraphenylboroles were treated with diphenylacetylene and subsequently subjected to detailed NMR spectroscopic analyses. On this basis, it was possible to reveal that equilibria between

corresponding boranorbornadienes and borepins were present in all reactions. However, we were unable to isolate the latter from the reaction mixtures.



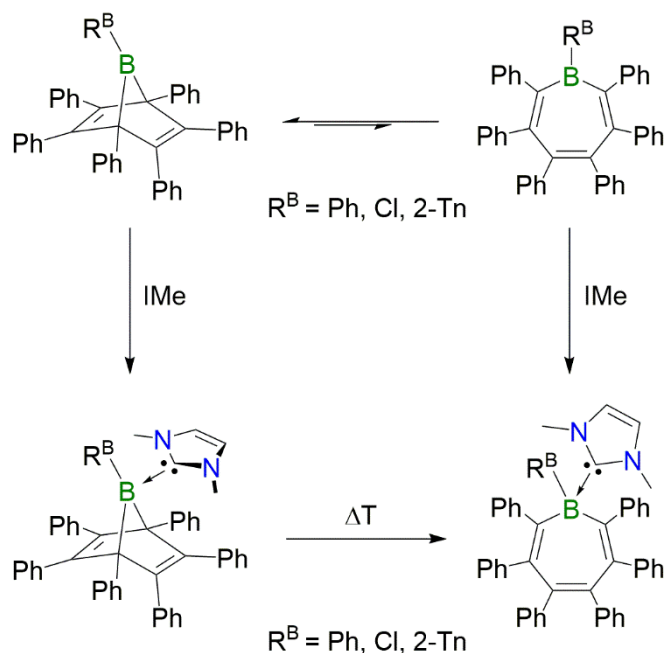
Scheme 6. Reaction of *B*-functionalized 2,3,4,5-tetraphenylboroles with diphenylacetylene to form boranorbornadiene/borepin isomer mixtures.

Quantum-chemical calculations elucidated the isomerization process between boranorbornadiene and borepin and revealed that the boranorbornadiene is the thermodynamically favored isomer. This could be supported experimentally by the reaction of the THF adduct of the 1-Cl-borepin with 1-chloro-2,3,4,5-tetraphenylborole, where a base transfer reaction to the borole occurred with formation of the more stable boranorbornadiene isomer (Scheme 7).



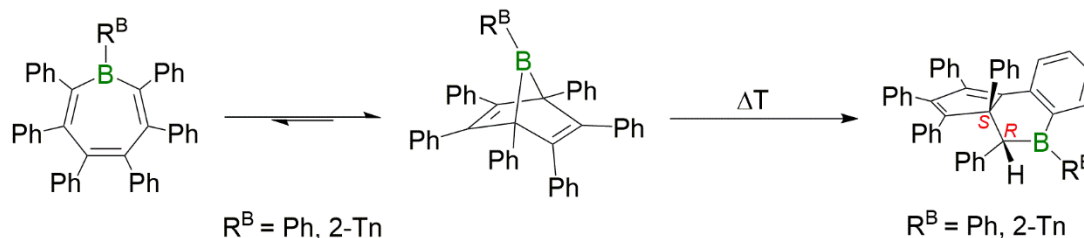
Scheme 7. Base transfer reaction from the borepin-THF adduct to 1-chloro-2,3,4,5-tetraphenylborole with formation of a boranorbornadiene.

The presence of equilibria between boranorbornadienes and borepins in solution was also established by addition of the strong Lewis base IMe. Mixtures of the corresponding boranorbornadiene and borepin IMe adducts were identified (Scheme 8). Upon heating, these mixtures were completely converted to the borepin IMe adducts. Quantum chemical calculations on these systems explained the mechanistic course of these ring-opening reactions and corroborated the experimental findings.



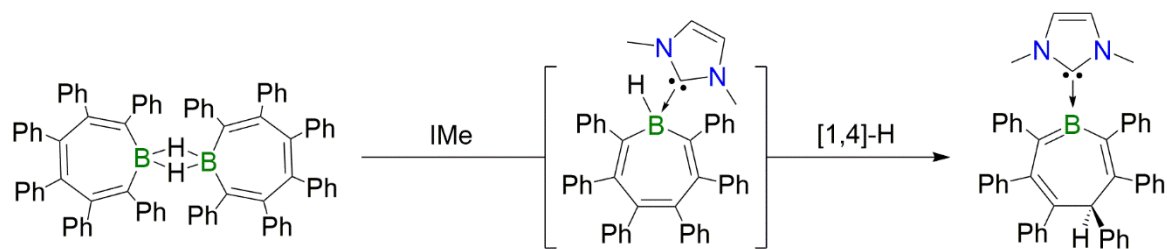
Scheme 8. The addition of IMe to the equilibrium mixture consisting of boranorbornadienes and borepins shows the initial formation of corresponding adducts, which gradually convert to the borepin adducts upon heating.

The reactivity of the isomeric mixtures consisting of boranorbornadienes and borepins upon heating was also investigated by experimental and computational studies. The combined study suggests that tricyclic compounds proceed via the boranorbornadiene isomers and that borepins most likely do not act as intermediates in this transformation (Scheme 9).



Scheme 9. Conversion of isomeric mixtures of boranorbornadienes and borepins to tricyclic compounds upon heating.

In addition, these studies led to the isolation of a dimeric borepin that was found to be a diborane(6) compound (Scheme 10, *left*). Subsequent addition of the Lewis base IMe resulted in dimer dissociation followed by a [1,4]-hydride shift to give a novel boron heterocycle with a boron-carbon double bond (Scheme 10, *right*).



Scheme 10. IMe-induced monomerization of a dimeric borepin followed by a [1,4]-hydride shift.

V EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Arbeitstechniken

Aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der verwendeten Substanzen wurden, soweit nicht anders beschrieben, alle Syntheseschritte unter einer Atmosphäre von getrocknetem Argon (Reinheitsstufe 5.0) unter Anwendung der gängigen Schlenktechniken oder in Gloveboxen der Firma *MBraun* bzw. *Inert* durchgeführt.

Alle verwendeten **Lösungsmittel** wurden über geeigneten Trocknungsmitteln unter einer Atmosphäre von Argon getrocknet (Benzol und Toluol über Natrium, Hexan und Pentan über NaK_{2.8}-Legierung, CH₂Cl₂ über P₂O₅, Et₂O und THF über Na/Benzophenon bzw. K/Benzophenon und auf Molekularsieb (4 Å) destilliert. **Deuterte Lösungsmittel** wurden durch drei „Freeze-Pump-Thaw“-Zyklen entgast, über Molekularsieb (4 Å) getrocknet und unter Argon gelagert.

Für **Photolyseexperimente** wurde eine Hg/Xe-Bogenlampe (500 W) der Firma *LOT-Oriel* mit einem Emissionsbereich von 210-600 nm verwendet.

Analytische Methoden

Die **NMR**-spektroskopischen Untersuchungen der dargestellten Verbindungen wurden an NMR-Spektrometern der Firma *Burker* durchgeführt (Avance 300, Avance 400, Avance 500). Die chemische Verschiebung (δ) ist im ppm, bezogen auf den externen Standard, angegeben (SiMe₄: ¹H, ¹³C{¹H}, ²⁹Si; [BF₃·OEt₂]: ¹¹B; MeNO₂: ¹⁵N; LiCl: ⁷Li; 85% H₃PO₄: ³¹P; SnMe₄: ¹¹⁹Sn, Cl₃CF: ¹⁹F). Die NMR-Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur (293 K) aufgenommen. Die Zuordnung der Protonen- und Kohlenstoffsignale wurden mit Hilfe zweidimensionaler ¹H, ¹³C-Korrelationsspektroskopie (HSQC, HMBC) durchgeführt. Quartäre (C), tertiäre (CH), sekundäre (CH₂) und primäre Kohlenstoffatome wurden mit Hilfe von ¹³C-DEPT-135- bzw. 2D-¹H, ¹³C-Korrelations-NMR-Spektren zugeordnet. Alle dokumentierten ¹⁵N-NMR-Verschiebungen wurden durch ¹H, ¹⁵N-HSQC- bzw. HMBC-Korrelationsexperimente bestimmt.

IR-Spektren wurden unter einer Atmosphäre von Argon in einer Glovebox mit einem *Bruker* Alpha Spektrometer mit Diamantkristall und Einzelreflektion ATR-System aufgenommen.

UV-Vis-Messungen wurden in Quarzglasküvetten (10 mm) an einem *JASCO-V660* oder *JASCO-V-630* oder *Mettler-Toledo UV5* Spektrometer durchgeführt.

Cyclovoltammetrische Messungen wurden an einem *Gamry Instruments Reference 600* Potentiostaten durchgeführt. Hierfür wurde ein Standard-Dreielektroden Aufbau verwendet, welcher eine Platin-Arbeits Elektrode, einen Platindraht als Gegenelektrode sowie einen Silberdraht, welcher durch eine Vycor-Membran getrennt wird und als Referenzelektrode dient, verwendet. Als interner Standard zur Referenzierung des gemessenen Potentials wurde das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar verwendet und Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat (0.1 M) als Leitsalz eingesetzt.

Die **Röntgenstrukturanalysen** wurden entweder mit einem *Bruker Apex II* Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und einem Mehrspiegelmonochromator, mithilfe eines *Bruker D8-Quest* Diffraktometers mit CCD-Flächendetektor und Mehrspiegelmonochromator unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$) oder auf einem *XtaLAB Synergy, Dualflex* Diffraktometer mit Hybrid Pixel Array Detektor und Mehrspiegelmonochromator unter Verwendung von $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 154.184 \text{ pm}$) durchgeführt. Die Molekülstrukturen im Festkörper wurden mittels intrinsischer Phasenmethoden (*ShelXT*) gelöst, mit dem *ShelXL-Software-Paket* verfeinert und durch Fouriertechniken erweitert.^[292] Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden idealisierten Positionen zugeordnet oder, wenn möglich, direkt gefunden. Die in den Manuskripten verwendeten kristallographischen Daten wurden bei dem *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx> abrufbar. Die Abbildungen der Festkörperstrukturen wurden mit der *Pov-Ray-Software* erstellt. Wichtige Daten und Parameter sowie CCDC-Nummern der veröffentlichten Verbindungen können den Tabellen in KAPITEL VI entnommen werden.

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

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

Ausgangsverbindungen

Pentaphenylborol **9**,^[32] Chlorborol **13**,^[46] 2-Thienylborol **22**,^[45] Mesitylborol **25**,^[51] Ferrocenylborol **89**,^[32] 1-Trimethylsilyl-2,3,4,5,6-pentaphenyl-1,2-azaborinin **60**,^[113] Boranorbornadien **53**^[78] und Verbindung **164(IME)**^[78] wurden nach den Literaturvorschriften dargestellt.

1-Azido-4-fluorobenzol, 1-Azido-4-(trifluoromethyl)benzol, 1-Azido-2,4,6-trimethylbenzol, 1,5-Diazidonaphthalin, 1-Azido-2,6-dibrom-4-methylbenzol, 4-Azido-*N,N*-dimethylanilin wurde nach bzw. in Anlehnung an die Literaturvorschrift synthetisiert.^[293]

Folgende Verbindungen wurden käuflich erworben und wie erhalten eingesetzt:

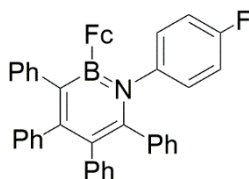
Azidotrimethylsilan, Azidotrimethylstannan, Schwefel (S₈), *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid, Methyltrifluormethylsulfonat, Diphenylacetylen, Lithium, 2-Butin, Acetylen, 1-Phenylacetylen, Tetra-*n*-butylammoniumfluorid-Trihydrat, Acetylendicarbonsäuredimethylester, MeLi (1.6 M in Et₂O), Na[HMDS], K[HMDS], [18]Krone-6, AgOTf, CO₂, 4-(Dimethylamino)pyridin, BCl₃.

BBr₃ wurde käuflich erworben und zur Reinigung über Quecksilber gerührt und anschließend im statischen Vakuum umkondensiert.

N,N,N',N'-Tetramethylethan-1,2-diamin, Triethylsilan, Trimethylsilylchlorid, Pyridin, Triethylamin wurden käuflich erworben, destilliert und unter einer Atmosphäre von Argon über Molekularsieb (4 Å) gelagert.

Folgende Verbindungen wurden von freundlicherweise von Mitgliedern der Forschungsgruppe bereitgestellt:

Di-*tert*-butyliminoboran **121**, (*tert*-Butylimino)mesitylboran **126**, *cyclo*-[PPh]₅, *t*BuLi (Feststoff), PPh₃, PCy₃, CuCl (wasserfrei), [(PCy₃)AuCl], (Pentamethylcyclopentadienyl)berylliumchlorid, Dibrom(phenyl)boran, Dibrom(2-thienyl)boran, Dibrom(mesityl)boran.

Synthesen und Charakterisierungen**Synthese von Verbindung 91**

300 mg (0.54 mmol) **89** wurde in Toluol (3 mL) mit 74.6 mg (0.54 mmol) 1-Azido-4-fluorobenzol in Toluol (3 mL) versetzt und für 15 h bei 60 °C gerührt, wobei unter Gasentwicklung die Bildung einer rot gefärbten, klaren Lösung beobachtet wurde. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 4 h bei 60 °C gerührt, dabei wurde die Bildung eines orange gefärbten Feststoffes beobachtet. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT gekühlt, das Lösungsmittelvolumen auf ca. 1/3 *in vacuo* reduziert und der Feststoff filtriert. Die rote Lösung wurde verworfen, der rückständige Feststoff mit kaltem Toluol (5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet. **91** wurde als orange gefärbter Feststoff in 78% (281 mg, 0.43 mmol) Ausbeute gewonnen. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden mittels Gasphasendiffusion von Pentan in eine bei RT gesättigte Lösung von **91** in Benzol erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.47–7.40 (m, 2H, CH, C₆H₅), 7.16–6.92 (m, 9H, CH, C₆H₅/C₆H₄F + 5H, CH, C₆H₅(CH₃)[#]), 6.92–6.74 (m, 6H, CH, C₆H₅/C₆H₄F), 6.74–6.45 (m, 7H, CH, C₆H₅/C₆H₄F), 4.00 (s, 5H, CH, C₅H₅), 3.96–3.89 (m, 2H, CH, C₅H₄B), 3.33–3.26 (m, 2H, CH, C₅H₄B), 2.11 (s, 3H, CH₃, C₆H₅(CH₃)[#]) ppm.

Kommentar: Die markierten Signale (#) werden durch rückständiges Toluol erzeugt.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 162.4 (C_q, 1C), 160.4 (C_q, 1C), 155.1 (C_q, 1C), 147.3 (C_q, 1C), 146.3 (C_q, 1C), 143.7 (C_q, 1C_B)^{*}, 142.8 (d, ⁴J_{C-F} = 4 Hz, C_q, 1C, C_N, C₆H₄F), 141.4 (d, ¹J_{C-F} = 160 Hz, C_q, 1C, C_F, C₆H₄F), 138.1 (C_q, 1C), 137.9 (C_q, 1C, C₆H₅(CH₃)[#]), 132.6 (CH, 2C), 132.5 (d, ³J_{C-F} = 8 Hz, CH, 2C, C₆H₄F), 131.9 (CH, 2C), 131.4 (CH, 2C), 130.7 (CH, 2C), 129.3 (CH, 2C, C₆H₅(CH₃)[#]), 128.6 (CH, 2C, C₆H₅(CH₃)[#]), 127.3 (d, ²J_{C-F} = 78 Hz, CH, 2C, C₆H₄F), 127.1 (CH, 2C), 127.1 (CH, 2C), 127.0 (CH, 2C), 126.8 (CH, 1C), 125.7 (CH, 1C), 125.7 (CH, 1C + CH, 1C, C₆H₅(CH₃)[#]), 125.6 (CH, 1C), 125.1 (C_q, 1C), 115.3 (CH, 1C), 115.1 (CH, 1C), 76.3 (CH, 2C_{CpB}), 71.7 (CH, 2C_{CpB}), 69.0 (CH, 5C_{Cp}), 21.4 (CH₃, C₆H₅(CH₃)[#]) ppm.

Kommentar: Das markierte Signal () ist die Resonanz des endocyclischen Bor-gebundenen, quartären Kohlenstoffatoms und wurde mittels 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert. Die*

Resonanz des Bor-gebundenen, quartären Kohlenstoffatoms am C₅H₄-Ligand wurde nicht gefunden. Die markierten Signale (#) werden durch rückständiges Toluol erzeugt.

¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆): $\delta = 34.8$ ppm.

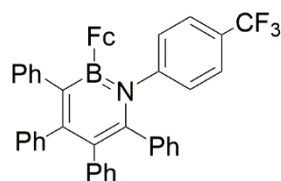
¹⁹F-NMR (471 MHz, C₆D₆): $\delta = -114.62$ (m, 1F, C₆H₄F) ppm.

UV-Vis (C₆H₆): $\lambda_{\max} = 353$ nm, 458 nm.

CV (CH₂Cl₂, 0.1 M [*n*Bu₄][PF₆]): $E_{1/2} = -0.03$ V, $E_{\text{pa}} = +1.13$ V

Elementaranalyse (%): berechnet für C₅₁H₄₁BNFeF (**91**·(C₆H₅CH₃)): C 81.29, H 5.48, N 1.89; gefunden: C 80.89, H 5.24, N 2.17.

Synthese von Verbindung 92



26.0 mg (0.05 mmol) **89** wurden mit 20.0 mg (0.11 mmol) 1-Azido-4-(trifluoromethyl)benzol bei RT in Benzol (0.7 mL) versetzt und für 15 h bei 60 °C gerührt, wobei unter Gasentwicklung die Bildung einer rot gefärbten, klaren Lösung beobachtet wurde, aus welcher ein orange gefärbter Feststoff ausfiel. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und der orange gefärbte Rückstand mit Pentan (8 x 2 mL) gewaschen. **92** wurde in 63% (21.3 mg, 0.03 mmol) Ausbeute erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden mittels Gasphasendiffusion von Pentan in eine bei RT gesättigte Lösung von **92** in Benzol erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.49$ – 7.32 (m, 2H, CH, C₆H₅), 7.15 – 6.87 (m, 11H, CH, C₆H₅/C₆H₄(CF₃)), 6.87 – 6.71 (m, 6H, CH, C₆H₅/C₆H₄(CF₃)), 6.71 – 6.57 (m, 4H, CH, C₆H₅/C₆H₄(CF₃)), 6.57 – 6.44 (m, 1H, CH, C₆H₅/C₆H₄(CF₃)), 4.00 (s, 5H, CH, C₅H₅), 3.93 – 3.87 (m, 2H, CH, C₅H₄B), 3.32 – 3.24 (m, 2H, CH, C₅H₄B) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): $\delta = 155.4$ (C_q, 1C), 150.1 (C_q, 1C), 146.6 (C_q, 1C), 146.0 (C_q, 1C), 143.9 (C_q, 1C_B)*, 141.9 (C_q, 1C), 140.6 (C_q, 1C), 137.6 (C_q, 1C), 132.5 (CH, 2C),

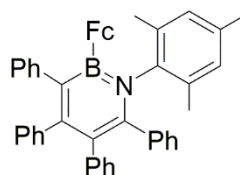
131.8 (CH, 2C), 131.6 (CH, 2C), 131.3 (CH, 2C), 130.6 (CH, 2C), 129.0 (d, $^2J_{C-F} = 33$ Hz, C_q , 1C, $NC_6H_4(CF_3)$), 127.6 (CH, 2C), 127.1 (CH, 4C), 127.0 (CH, 2C), 126.9 (CH, 1C), 125.8 (CH, 2C, $NC_6H_4(CF_3)$), 125.7 (CH, 1C), 125.4 (CH, 2C, $NC_6H_4(CF_3)$), 125.3 (C_q , 1C), 124.5 (d, $^1J_{C-F} = 272.6$ Hz, C_q , 1C), 76.2 (CH, $2C_{CpB}$), 71.7 (CH, $2C_{CpB}$), 69.1 (CH, $5C_{Cp}$) ppm.

Kommentar: Das markierte Signal () ist die Resonanz des endocyclischen Bor-gebundenen, quartären Kohlenstoffatoms und wurde mittels 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert. Die Resonanz des Bor-gebundenen, quartären Kohlenstoffatoms am C_5H_4 -Ligand wurde nicht gefunden.*

^{11}B -NMR (160 MHz, C_6D_6): $\delta = 34.8$ ppm.

^{19}F -NMR (471 MHz, C_6D_6): $\delta = -62.02$ ppm.

Synthese von Verbindung 93



30.0 mg (0.05 mmol) **89** wurden mit 20.0 mg (0.13 mmol) 2-Azido-1,3,5-trimethylbenzol bei RT in Benzol (0.7 mL) versetzt und für 15 h gerührt, wobei die Bildung einer orange gefärbten Suspension zu beobachten war. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und der orange gefärbte Rückstand mit Pentan (2 x 2 mL) gewaschen. **93** wurde in 81% (30.5 mg, 0.04 mmol) Ausbeute erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten durch Lagern einer gesättigten Lösung von **93** in Hexan erhalten werden.

1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.45$ – 7.39 (m, 2H, CH, C_6H_5), 7.15 – 7.12 (m, 2H, CH, C_6H_5)*, 7.12 – 6.93 (m, 7H, CH, C_6H_5), 6.86 – 6.57 (m, 9H, CH, C_6H_5 + 2H, CH, $C_6H_2(CH_3)_3$), 4.04 (s, 5H, CH, C_5H_5), 3.93–3.86 (m, 2H, CH, C_5H_4B), 3.48–3.38 (m, 2H, CH, C_5H_4B), 2.29 (s, 6H, CH_3 , $C_6H_2(CH_3)_3$), 1.94 (s, 3H, CH_3 , $C_6H_2(CH_3)_3$) ppm.

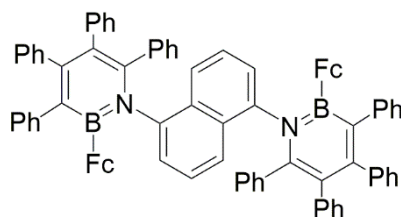
Kommentar: Das markierte Signal () wird teilweise von der Lösungsmittelresonanz überlagert und konnte mittels 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert werden.*

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 155.6$ (C_q , 1C), 146.6 (C_q , 1C), 146.3 (C_q , 1C), 144.3 (C_q , 1 C_B)^{*}, 143.3 (C_q , 1C), 142.3 (C_q , 1C), 141.2 (C_q , 1C), 137.8 (C_q , 1C), 136.8 (C_q , 1C), 135.0 (C_q , 2C), 132.8 (CH, 2C), 131.5 (CH, 2C), 130.8 (CH, 2C), 130.6 (CH, 2C), 129.3 (CH, 2C), 127.3 (CH, 2C), 127.1 (CH, 1C), 127.0 (CH, 2C), 126.9 (CH, 2C), 126.6 (CH, 2C), 126.3 (C_q , 1C), 125.5 (CH, 1C), 125.5 (CH, 1C), 125.4 (CH, 1C), 75.5 (CH, 2 C_{CPB}), 72.0 (C_q , 1 C_B)^{*}, 71.4 (CH, 2 C_{CPB}), 69.2 (CH, 5 C_{CP}), 21.0 (CH_3 , 1C), 19.5 (CH_3 , 2C) ppm.

Kommentar: Die markierten Signale () sind Resonanzen Bor-gebundener, quartärer Kohlenstoffatome und wurden mittels 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert.*

^{11}B -NMR (160 MHz, C_6D_6): $\delta = 34.7$ ppm.

Synthese von Verbindung 94



300 mg (0.54 mmol) **89** wurden mit 114 mg (0.54 mmol) 1,5-Diazidonaphtalin bei RT in einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus Toluol (5 mL) und Dichlormethan (4 mL) versetzt und 3 h bei 60 °C gerührt. Dabei war eine Rotfärbung der Reaktionsmischung unter Gasentwicklung zu beobachten. Nach etwa 30 min wurde die Bildung eines orange gefärbten Feststoffes festgestellt. Der Feststoff wurde von der hellrot gefärbten Reaktionslösung getrennt, die Reaktionslösung verworfen und der Feststoff mit Benzol (2 x 5 mL) gewaschen. **94** wurde in Form eines orange gefärbten Pulvers in 92% (315 mg, 0.25 mmol) Ausbeute isoliert. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lagern einer hochverdünnten Lösung von **94** in Dichlormethan erhalten.

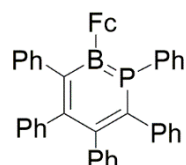
Aufgrund der schlechten Löslichkeitseigenschaften konnte eine NMR-spektroskopische Analyse nicht durchgeführt werden.

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_1 = 300$ nm, $\lambda_2 = 455$ nm.

CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M [$n\text{Bu}_4$][PF_6]): $E_{1/2} = -0.04$ V, $E_{\text{pa}} = +1.11$ V

Elementaranalyse (%): berechnet für $C_{86}H_{64}B_2N_2Fe_2$: C 82.06, H 5.12 N 2.23; gefunden: C 82.03, H 5.25 N 2.58.

Synthese von Verbindung 95



37.5 mg (0.07 mmol) **89** wurden in Benzol (0.7 mL) mit 43.5 mg (0.08 mmol) 1,2,3,4,5-Pentaphenylpentaphospholan versetzt und für 15 h bei RT mit UV-Licht bestrahlt, wobei aus der rot gefärbten Reaktionslösung ein dunkelroter Feststoff ausfiel. Zu der Reaktionslösung wurde Pentan (1 mL) gegeben, der Feststoff filtriert und die Reaktionslösung verworfen. Der Feststoff wurde mit einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus Pentan (1 mL) und Diethylether (0.5 mL) in drei Portionen gewaschen. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt, wobei **95** in 68% (30.7 mg, 0.05 mmol) Ausbeute gewonnen wurde.

1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 7.72–7.58 (m, 2H, CH, C_6H_5), 7.41–7.29 (m, 2H, CH, C_6H_5), 7.16–7.13 (m, 2H, CH, C_6H_5)*, 7.13–7.01 (m, 6H, CH, C_6H_5), 6.98–6.91 (m, 1H, CH, C_6H_5), 6.91–6.83 (m, 3H, CH, C_6H_5), 6.82–6.72 (m, 6H, CH, C_6H_5), 6.69–6.55 (m, 3H, CH, C_6H_5), 4.04–4.01 (m, 2H, CH, C_5H_4B), 4.00 (s, 5H, CH, C_5H_5), 3.82–3.79 (m, 2H, CH, C_5H_4B) ppm.

Kommentar: Das markierte Signal () wird teilweise von der Lösungsmittelresonanz überlagert und konnte mittels 2D-NMR-Spektroskopie bestimmt werden. Die Resonanz des Bor-gebundenen, quartären Kohlenstoffatoms am C_5H_4 -Ligand wurde nicht gefunden.*

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 151.6 (d, J_{C-P} = 19 Hz, C_q , 1C), 151.3 (C_q , $1C_B$)*, 147.9 (d, J_{C-P} = 15 Hz, C_q , 1C), 146.9 (C_q , 1C), 146.7 (C_q , 1C), 144.0 (d, J_{C-P} = 4 Hz, C_q , 1C), 142.8 (d, J_{C-P} = 3 Hz, C_q , 1C), 140.1 (d, J_{C-P} = 6 Hz, C_q , 1C), 151.6 (d, J_{C-P} = 19 Hz, C_q , 1C), 151.6 (d, J_{C-P} = 9 Hz, CH, 2C), 132.3 (CH, 2C), 131.2 (d, J_{C-P} = 2 Hz, CH, 2C), 131.2 (d, J_{C-P} = 13 Hz, CH, 2C), 130.9 (CH, 2C), 130.4 (d, J_{C-P} = 3 Hz, CH, 1C), 128.6 (d, J_{C-P} = 11 Hz, CH, 2C), 127.5 (CH, 2C), 127.4 (CH, 2C), 127.0 (CH, 2C), 126.7 (CH, 2C), 126.3 (CH, 1C), 125.5 (CH, 1C), 125.3 (CH, 1C), 125.3 (CH, 1C), 75.7 (d, J_{C-P} = 10 Hz, CH, $2C_{CPB}$), 72.2 (CH, $2C_{CPB}$), 69.9 (CH, $5C_{CP}$) ppm.

Kommentar: Das markierte Signal () ist die Resonanz des endocyclischen Bor-gebundenen, quartären Kohlenstoffatoms und wurden mittels 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert. Die Resonanz des Bor-gebundenen, quartären Kohlenstoffatoms am C₅H₄-Ligand wurde nicht gefunden.*

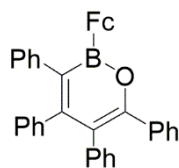
¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆): $\delta = 43.8$ ppm.

³¹P{¹H}-NMR (128 MHz, C₆D₆): $\delta = 60.9$ ppm.

UV-Vis (MeCN): $\lambda_{\max} = 254$ nm, 303 nm, 350 nm, 399 nm, 495 nm.

Elementaranalyse (%): berechnet für C₄₄H₃₄BPFe: C 80.03, H 5.19; gefunden: C 79.81, H 5.53.

Synthese von Verbindung 96



102 mg (0.19 mmol) **89** wurden in Dichlormethan (3 mL) mit 21.7 mg (0.19 mmol) *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid in Dichlormethan (2 mL) versetzt und für 15 h bei RT gerührt, wobei die Bildung einer intensiv orange gefärbten, klaren Lösung beobachtet wurde. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und der orange gefärbte Rückstand mit Pentan (4 x 4 mL) gewaschen. **96** wurde als orange gefärbter Feststoff in 74% (77.6 mg, 0.14 mmol) Ausbeute erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.69$ –7.60 (m, 2H, CH, C₆H₅), 7.23–7.18 (m, 2H, CH, C₆H₅), 7.13–7.04 (m, 4H, CH, C₆H₅), 7.04–6.91 (m, 4H, CH, C₆H₅), 6.91–6.74 (m, 7H, CH, C₆H₅), 6.74–6.64 (m, 1H, CH, C₆H₅), 4.46–4.36 (m, 2H, CH, C₅H₄B), 4.27–4.22 (m, 2H, CH, C₅H₄B), 4.06 (s, 5H, CH, C₅H₅) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): $\delta = 157.1$ (C_q, 1C), 153.7 (C_q, 1C), 143.1 (C_q, 1C), 139.9 (C_q, 1C), 139.2 (C_q, 1C_B), 138.8 (C_q, 1C), 137.6 (C_q, 1C), 132.4 (CH, 2C), 130.4 (CH, 2C), 130.3 (CH, 2C), 129.9 (CH, 2C), 128.5 (CH, 1C), 128.2 (CH, 2C)*, 128.1 (CH, 2C)*, 127.8 (CH, 2C), 127.2 (CH, 2C), 126.6 (CH, 1C), 126.2 (CH, 1C), 125.9 (CH, 1C), 123.0 (C_q, 1C), 75.0 (CH, 2C_{pB}), 73.0 (CH, 2C_{pB}), 69.0 (CH, 5C_p) ppm.

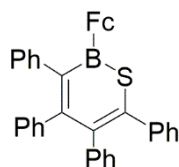
Kommentar: Die markierten Signale () werden von der Lösungsmittelresonanz überlagert und konnten mittels ^{13}C -DEPT-135-NMR-Spektroskopie identifiziert werden. Die Resonanz des Bor-gebundenen, quartären Kohlenstoffatoms am C_5H_4 -Liganden wurde nicht gefunden.*

^{11}B -NMR (160 MHz, C_6D_6): $\delta = 39.7$ ppm.

UV-Vis (MeCN): $\lambda_{\text{max}} = 282$ nm, 320 nm, 389 nm, 452 nm.

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{38}\text{H}_{29}\text{BO}$: C 80.31, H 5.14; gefunden: C 80.36, H 5.37.

Synthese von Verbindung 97



135 mg (0.25 mmol) **89** wurden in Benzol (5 mL) mit 30.0 mg (0.94 mmol) Schwefel versetzt und für 4 d bei RT unter Rühren mit UV-Licht bestrahlt, wobei die Bildung einer dunkel rot gefärbten Lösung beobachtet wurde. Dem Reaktionsgemisch wurde anschließend Kupfer (80 mg, 1.26 mmol) zugeführt. Die Bildung eines schwarzen Feststoffes wurde dabei beobachtet. Nachdem das Reaktionsgemisch 10 h bei RT gerührt wurde, wurde die klare, rot gefärbte Lösung filtriert und der Feststoff verworfen. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt, der orange gefärbte Rückstand mit Pentan (3 x 4 mL) gewaschen. **97** wurde als orange gefärbter Feststoff in 83% (119 mg, 0.20 mmol) Ausbeute erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden mittels Gasphasendiffusion von Hexan in eine bei RT gesättigte Lösung von **97** in Benzol erhalten.

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.29$ – 7.22 (m, 2H, CH, C_6H_5), 7.21 – 7.12 (m, 5H, CH, C_6H_5), 7.10 – 7.04 (m, 1H, CH, C_6H_5), 7.04 – 6.99 (m, 2H, CH, C_6H_5), 6.88 – 6.71 (m, 10H, CH, C_6H_5), 4.36 – 4.30 (m, 2H, CH, $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$), 4.07 (s, 5H, CH, C_5H_5), 3.86 – 3.72 (m, 2H, CH, $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 156.5$ (C_q , 1C), 145.2 (C_q , 1C), 144.3 (C_q , 1C), 143.7 (C_q , 1C_B)*, 142.8 (C_q , 1C), 142.3 (C_q , 1C), 141.2 (C_q , 1C), 137.9 (C_q , 1C), 132.2 (CH, 2C), 130.5 (CH, 2C), 130.3 (CH, 2C), 130.2 (CH, 2C), 127.9 (CH, 2C), 127.5 (CH, 2C), 127.4 (CH,

1C), 127.0 (CH, 2C), 126.7 (CH, 2C), 125.8 (CH, 1C), 125.4 (CH, 1C), 125.4 (CH, 1C) 74.6 (CH, 2C_{CpB}), 73.0 (CH, 2C_{CpB}), 71.0 (C_q, 1C_{BCp}), 69.7 (CH, 5C_{Cp}) ppm.

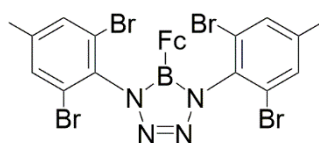
Kommentar: Das markierte Signal () ist die Resonanz eines Bor-gebundenen, quartären Kohlenstoffatoms und wurden mittels ¹H, ¹³C-HMBC-NMR-Spektroskopie gefunden.*

¹¹B-NMR (160 MHz, CD₂Cl₂): δ = 50.2 ppm.

UV-Vis (MeCN): λ_{max} = 286 nm, 334 nm, 393 nm, 477 nm.

Elementaranalyse: berechnet (%) für C₃₈H₂₉BS: C 78.10, H 5.00 S 5.49; gefunden: C 77.06, H 5.10, S 5.50.

Synthese von Verbindung 100



138 mg (0.25 mmol) **89** wurden mit 114 mg (0.50 mmol) 2-Azido-1,3-dibrom-5-methylbenzol bei RT in Benzol (3 mL) versetzt und für 70 h gerührt, wobei die Bildung einer intensiv rotorange gefärbten Lösung über einem farblosen Feststoff zu beobachten war. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und der Feststoff verworfen. Nach 60 min Lagern der Reaktionslösung kristallisierte **100** in 28% (52.0 mg, 0.07 mmol) Ausbeute. Die überstehende intensiv rotorange gefärbte Lösung wurde entfernt und der kristalline Feststoff *in vacuo* getrocknet. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten aus einer gesättigten Lösung von **100** in Benzol erhalten werden. Die NMR-spektroskopische Analyse der überstehenden Lösung zeigte einen sehr hohen Anteil an **100**, sowie einen geringen Anteil an 3,4,5,6-Tetraphenylpyridazin. Auf eine Trennung des Gemisches wurde verzichtet.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.11–7.08 (m, 4H, CH, C₆H₂Br₂(CH₃)), 4.14 (s, 5H, CH, C₅H₅), 4.09–4.00 (m, 2H, CH, C₅H₄BN₄), 3.95–3.87 (m, 2H, CH, C₅H₄BN₄), 1.69 (s, 6H, CH₃, C₆H₂Br₂(CH₃)) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 141.9 (C_q, 2C), 136.0 (C_q, 2C), 133.3 (CH, 4C), 124.5 (C_q, 4C), 73.0 (CH, 2C_{CpB}), 72.0 (CH, 2C_{CpB}), 69.5 (CH, 5C_{Cp}), 20.3 (CH₃, 2C) ppm.

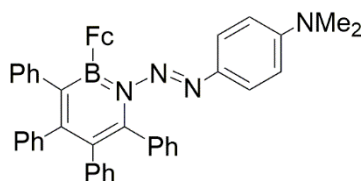
Kommentar: Die Resonanz des Bor-gebundenen, quartären Kohlenstoffatoms am C₅H₄-Liganden wurde nicht gefunden.

^{11}B -NMR (160 MHz, C_6D_6): $\delta = 26.8$ ppm.

UV-Vis (MeCN): $\lambda_{\text{max}} = 285$ nm, 334 nm, 396 nm, 473 nm.

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{BBr}_4\text{N}_4\text{Fe}$ ($\mathbf{100} \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)$): C 43.53, H 3.04 N 6.77; gefunden: C 43.69, H 2.99 N 6.83.

Synthese von Verbindung **104**



679 mg (1.23 mmol) **89** und 210 mg (1.30 mmol) 1-Azido-4-*N,N*-dimethylaminobenzol wurden bei -70 °C in Toluol (14 mL) gelöst, wobei die Bildung einer intensiv rot gefärbten Lösung beobachtet wurde. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt und auf -20 °C erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und der orange gefärbte Rückstand in Pentan (15 mL) suspendiert, filtriert und anschließend mit Pentan (3 x 8 mL) und Toluol (4 mL) gewaschen. Das Reaktionsprodukt **104** wurde in 73% (642 mg, 0.09 mmol) Ausbeute in Form eines orange leuchtenden Feststoffes erhalten.

^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.71$ (d, $^2J_{\text{H-H}} = 1.9$ Hz, 2H, CH, $\text{C}_5\text{H}_4(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$), 7.42–7.32 (m, 4H, CH, C_6H_5), 7.10–7.04 (m, 6H, CH, C_6H_5), 6.98–6.89 (m, 3H, CH, C_6H_5), 6.89–6.81 (m, 2H, CH, C_6H_5), 6.81–6.60 (m, 5H, CH, C_6H_5), 6.18 (d, $^2J_{\text{H-H}} = 1.9$ Hz, 2H, CH, $\text{C}_5\text{H}_4(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$), 4.27–4.21 (m, 2H, CH, $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$), 4.11 (s, 5H, CH, C_5H_5), 4.10–4.06 (m, 2H, CH, $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$), 2.21 (s, 6H, CH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, *d*₈-Toluol): $\delta = 153.3$ (C_q , 1C), 152.2 (C_q , 1C), 145.8 (C_q , 1C), 144.5 (C_q , 1C), 143.3 (C_q , 1C), 141.8 (C_q , 1C), 139.9 (C_q , 1C), 137.8 (C_q , 1C), 137.7 (C_q , 1C), 136.8 (C_q , 1C), 132.7 (CH, 2C), 131.5 (CH, 2C), 131.4 (CH, 2C), 130.8 (CH, 2C), 127.5 (CH, 2C), 127.5 (CH, 2C), 127.1 (CH, 2C), 127.0 (CH, 2C), 125.4 (CH, 4C), 123.9 (C_q , 1C), 111.4 (CH, 4C, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 77.5 (CH, 2C, $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$), 71.1 (CH, 2C, $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$), 68.9 (CH, 5C, C_5H_5), 39.2 (CH_3 , 2C, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

^{11}B -NMR (160 MHz, C_6D_6): $\delta = 35.3$ ppm.

FT-IR (Toluol): $\tilde{\nu} = 3057, 3021, 2120, 2089, 1946, 1878, 1802, 1751, 1600, 1559, 1516, 1488, 1440, 1360, 1338, 1286, 1256, 1158, 1122, 1072, 1028, 990, 819, 758, 695, 531, 509, 479, 465 \text{ cm}^{-1}$.

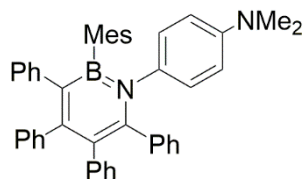
UV-Vis (MeCN): $\lambda_{\text{max}} = 400 \text{ nm}$.

CV (CH₂Cl₂, 0.1 M [nBu₄][PF₆]): $E_{1/2} = -0.07 \text{ V}, E_{\text{pc}} = -2.29 \text{ V}, E_{\text{pa}} = +0.65 \text{ V}, E_{\text{pa}} = +0.99 \text{ V}$.

HRMS (LIFDI): berechnet für C₄₆H₃₉FeBN₄ ([M]⁺): $m/z = 714.261$; gefunden: $m/z = 714.261$.

Elementaranalyse (%): berechnet für C₄₆H₃₉FeBN₄: C 77.33, H 5.50, N 7.84; gefunden: C 77.49, H 5.81, N 7.53.

Synthese von Verbindung 105



679 mg (1.23 mmol) **25** und 40.0 mg (0.25 mmol) 1-Azido-4-*N,N*-dimethylaminobenzol wurden bei Raumtemperatur in Benzol (3 mL) gelöst. Unter Gasentwicklung wurde ein Farbumschlag von intensiv grün über rot zu hellgelb beobachtet. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der gelb gefärbte Rückstand mit Pentan (5 x 5 mL) gewaschen. Verbindung **105** wurde als farbloser Feststoff in 89% (114 mg, 0.20 mmol) Ausbeute erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden mittels Gasphasendiffusion von Pentan in eine bei RT gesättigte Lösung von **105** in Benzol erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.25\text{--}7.23 \text{ (m, 2H, CH, C}_6\text{H}_5\text{)}^*$, $7.18\text{--}7.16 \text{ (m, 2H, CH, C}_6\text{H}_5\text{)}^{*\dagger}$, $7.14\text{--}7.12 \text{ (m, 2H, CH, C}_6\text{H}_4\text{N(CH}_3\text{)}_2\text{)}^*$, $7.05\text{--}7.03 \text{ (m, 2H, CH, C}_6\text{H}_5\text{)}^*$, $7.02\text{--}7.00 \text{ (m, 2H, CH, C}_6\text{H}_4\text{N(CH}_3\text{)}_2\text{)}^*$, $6.94\text{--}6.91 \text{ (m, 2H, CH, C}_6\text{H}_5\text{)}$, $6.86\text{--}6.83 \text{ (m, 2H, CH, C}_6\text{H}_5\text{)}$, $6.80\text{--}6.76 \text{ (m, 4H, CH, C}_6\text{H}_5\text{)}$, $6.76\text{--}6.63 \text{ (m, 4H, CH, C}_6\text{H}_5\text{)}$, $6.57 \text{ (s, 2H, CH, C}_6\text{H}_2\text{(CH}_3\text{)}_3\text{)}$, $6.05\text{--}6.03 \text{ (m, 2H, CH, C}_6\text{H}_5\text{)}^*$, $2.46 \text{ (s, 6H, CH}_3\text{, C}_6\text{H}_2\text{(CH}_3\text{)}_3\text{)}$, $2.08 \text{ (s, 6H, CH}_3\text{, N(CH}_3\text{)}_2\text{)}$, $1.91 \text{ (s, 3H, CH}_3\text{, C}_6\text{H}_2\text{(CH}_3\text{)}_3\text{)}$ ppm.

Kommentar: Die markierten Signale () sind Teil eines Spektrums höherer Ordnung vom Typ AA'XX'. Das markierte Signal (†) wird teilweise von der Lösungsmittelresonanz überlagert und konnte mittels 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert werden.*

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 154.4$ (C_q , 1C), 148.0 (C_q , 1C, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 147.9 (C_q , 1C, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 144.8 (C_q , 1C), 143.7 (C_q , 1C, C_4BN)[†], 142.3 (C_q , 1C), 141.3 (C_q , 1C), 139.8 (C_q , 1C, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$)[†], 139.0 (C_q , 1C), 138.6 (C_q , 2C, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 136.0 (C_q , 1C, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 135.2 (C_q , 1C), 133.0 (CH, 2C), 132.0 (CH, 2C), 131.5 (CH, 2C), 130.6 (CH, 2C), 129.0 (CH, 2C), 127.3 (CH, 2C, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 127.2 (CH, 2C), 127.2 (CH, 2C), 127.1 (CH, 2C), 127.1 (CH, 2C), 126.5 (CH, 1C), 126.5 (C_q , 1C), 125.8 (CH, 1C), 125.4 (CH, 1C), 124.9 (CH, 1C), 110.7 (CH, 2C), 39.5 (CH_3 , 2C, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 23.8 (CH_3 , 2C, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 21.2 (CH_3 , 1C, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$) ppm.

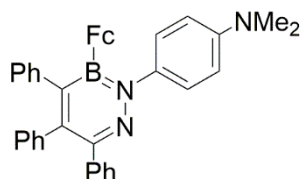
Kommentar: Die markierten Signale (†) sind Resonanzen Bor-gebundener, quartärer Kohlenstoffatome und wurden mittels 2D-NMR-Spektroskopie gefunden.

^{11}B -NMR (160 MHz, C_6D_6): $\delta = 38.5$ ppm.

HRMS (LIFDI): berechnet für $\text{C}_{45}\text{H}_{41}\text{BN}_2$ ($[\text{M}]^+$): $m/z = 620.337$; gefunden: $m/z = 620.337$.

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{45}\text{H}_{41}\text{BN}_2$: C 87.09, H 6.66, N 4.51; gefunden: C 86.66, H 6.68, N 4.52.

Synthese von Verbindung 106



500 mg (0.70 mmol) **104** wurden bei Raumtemperatur in Toluol (6 mL) gelöst und anschließend 4 h bei 60 °C gerührt. Dabei konnte die Bildung eines orange gefärbten Niederschlags beobachtet werden. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* eingeeengt, der Feststoff filtriert und mit Pentan (3 x 8 mL) gewaschen. Das Reaktionsprodukt **106** wurde als orange gefärbter Feststoff in 93% (405 mg, 0.65 mmol) Ausbeute erhalten. Geeignete Einkristalle zur

Röntgenstrukturanalyse wurden durch Gasphasendiffusion von Pentan in eine bei RT gesättigte Benzollösung von **104** erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.62\text{--}7.59$ (m, 2H, CH, C_6H_5), 7.48–7.46 (m, 2H, CH, C_6H_5), 7.27–7.25 (m, 2H, CH, C_6H_5), 7.11–7.08 (m, 2H, CH, C_6H_5), 7.01–6.93 (m, 6H, CH, C_6H_5), 6.83–6.74 (m, 3H, CH, C_6H_5), 6.63–6.62 (m, 2H, CH, C_6H_5), 3.97 (s, 5H, CH, C_5H_5), 3.94 (t, $^2J_{\text{H-H}} = 1.9$ Hz, 2H, CH, $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$), 3.68 (t, $^2J_{\text{H-H}} = 1.9$ Hz, 2H, CH, $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$), 2.50 (s, 6H, CH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 150.0$ (C_q , 1C), 149.4 (C_q , 1C), 144.2 (C_q , 1C), 144.0 (C_q , 1C), 140.4 (C_q , 1C), 140.1 (C_q , 1C), 139.5 (C_q , 1C), 131.1 (CH, 2C), 130.6 (CH, 2C), 130.1 (CH, 2C), 128.6 (CH, 2C), 128.2 (C_q , 1C), 128.0 (C_q , 1C), 127.7 (CH, 4C), 127.5 (CH, 2C), 127.2 (CH, 1C), 126.5 (CH, 1C), 126.2 (CH, 1C), 112.5 (CH, 2C), 76.6 (CH, 2C, C_5BH_4), 72.1 (CH, 2C, C_5BH_4), 69.1 (CH, 5C, C_5BH_4), 40.3 (CH_3 , 2C, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160 MHz, C_6D_6): $\delta = 33.5$ ppm.

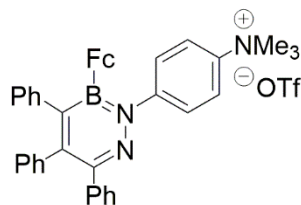
UV-Vis (MeCN): $\lambda_{\text{max}} = 255\text{nm}$.

CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M [$n\text{Bu}_4$][PF_6]): $E_{1/2} = +0.01$ V, $E_{\text{pa}} = +0.85$ V.

HRMS (LIFDI): berechnet für $\text{C}_{39}\text{H}_{34}\text{FeBN}_3$ ($[\text{M}]^+$): $m/z = 611.219$; gefunden: $m/z = 611.220$.

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{39}\text{H}_{34}\text{FeBN}_3$: C 76.62, H 5.61, N 6.87; gefunden: C 76.34, H 5.80, N 6.58.

Synthese von Verbindung **107**



201 mg (0.33 mmol) **106** wurden mit einer Maßlösung aus Methyltriflat in CH_2Cl_2 (3.5 mL, 0.33 mmol, 0.09 M) versetzt und für 3 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt und der orange gefärbte Rückstand in Benzol (4 mL) suspendiert. Der Feststoff wurde filtriert und mit Benzol (2 x 5 mL) und Pentan (3 x 5 mL) gewaschen. Nach Trocknen im

Hochvakuum wird das Reaktionsprodukt **107** in 86% (219 mg, 0.28 mmol) Ausbeute erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Verdampfen einer Acetonitrillösung von **107** erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3CN): $\delta = 7.92\text{--}7.89$ (m, 2H, CH, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3$)*, 7.81–7.78 (m, 2H, CH, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3$)*, 7.27–7.24 (m, 2H, CH, C_6H_5), 7.21–7.19 (m, 3H, CH, C_6H_5), 7.18–7.12 (m, 5H, CH, C_6H_5), 7.03–6.89 (m, 5H, CH, C_6H_5), 4.09 (t, $^2J_{\text{H-H}} = 1.9$ Hz, 2H, CH, $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$), 3.93 (s, 5H, CH, C_5H_5), 3.62 (s, 9H, CH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_3$), 3.11 (t, $^2J_{\text{H-H}} = 1.9$ Hz, 2H, CH, $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$) ppm.

Kommentar: Die markierten Signale () sind Teil eines Spektrums höherer Ordnung vom Typ AA'XX'.*

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, CD_3CN): $\delta = 152.2$ (C_q , 1C), 151.0 (C_q , 1C), 146.4 (C_q , 1C), 144.7 (C_q , 1C), 143.7 (C_q , 1C), 144.0 (C_q , 1C), 139.5 (C_q , 1C), 131.5 (CH, 2C), 130.6 (CH, 2C), 130.4 (CH, 2C), 130.0 (CH, 2C, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3$), 128.3 (CH, 2C), 128.3 (CH, 2C), 128.3 (CH, 1C), 128.0 (CH, 2C), 127.3 (CH, 1C), 127.0 (CH, 1C), 122.0 (CH, 2C, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3$), 76.4 (CH, 2C, $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$), 72.7 (CH, 2C, $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$), 69.7 (CH, 5C, C_5H_5), 58.2 (CH_3 , 3C, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

Kommentar: Die ^{13}C -NMR-Resonanzen der Bor-gebundenen Kohlenstoffatome sowie das Triflat-Kohlenstoffatom wurden nicht detektiert.

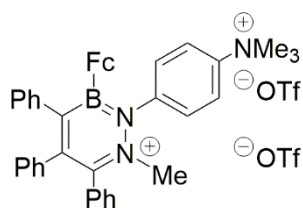
$^{11}\text{B-NMR}$ (160 MHz, CD_3CN): $\delta = 33.7$ ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (470 MHz, CD_3CN): $\delta = -79.3$ ppm.

$^{15}\text{N-NMR}$ (51 MHz, CD_3CN): $\delta = -323.3, -170.1$ ppm.

UV-Vis (MeCN): $\lambda_{\text{max}} = 282$ nm.

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{37}\text{FeBN}_3\text{F}_3\text{SO}_3$: C 64.06, H 4.74, N 5.34, S 4.07; gefunden: C 63.83, H 4.63, N 5.21, S 3.88.

Synthese der Verbindung **108**

127 mg (0.21 mmol) **106** wurden mit einer Maßlösung aus Methyltriflat in CH_2Cl_2 (4.7 mL, 0.45 mmol, 0.09 M) versetzt und für 4 d bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt und der orange gefärbte Rückstand in Benzol (4 mL) suspendiert. Anschließend wurde filtriert und die braun gefärbte Benzollösung verworfen. Nach Waschen mit Benzol (5 x 5 mL) und Pentan (3 x 5 mL) wird das Reaktionsprodukt **108** als violetter Feststoff in 91% (178 mg, 0.19 mmol) Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3CN): δ = 8.22–8.13 (m, 2H, CH, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3$)*, 8.13–7.78 (m, 2H, CH, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3$)*, 7.48–7.38 (m, 2H, CH, C_6H_5), 7.38–7.31 (m, 3H, CH, C_6H_5), 7.31–7.20 (m, 3H, CH, C_6H_5), 7.20–7.06 (m, 2H, CH, C_6H_5), 7.06–6.84 (m, 5H, CH, C_6H_5), 4.20 (t, $^2J_{\text{H-H}} = 2.0$ Hz, 2H, CH, $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$), 4.12 (s, 5H, CH, C_5H_5), 3.69 (s, 9H, CH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_3$), 3.56 (s, 3H, CH_3 , $\text{C}_3\text{BNN}(\text{CH}_3)$), 2.68 (t, $^2J_{\text{H-H}} = 2.0$ Hz, 2H, CH, $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$) ppm.

Kommentar: Die markierten Signale () sind Teil eines Spektrums höherer Ordnung vom Typ AA'XX'.*

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD_3CN): δ = 156.1 (C_q , 1C), 149.6 (C_q , 1C), 148.7 (C_q , 1C), 142.3 (C_q , 1C), 141.7 (C_q , 1C), 136.9 (C_q , 1C), 133.9 (C_q , 1C), 133.4 (CH, 2C, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3$), 131.2 (CH, 2C), 130.9 (CH, 2C), 129.8 (CH, 2C), 129.3 (CH, 2C), 128.9 (CH, 2C), 128.6 (CH, 1C), 128.2 (CH, 2C), 128.2 (CH, 1C), 128.1 (CH, 1C), 124.1 (CH, 2C, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3$), 76.8 (CH, 2C, $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$), 74.6 (CH, 2C, $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$), 70.1 (CH, 5C, C_5H_5), 58.3 (CH_3 , 3C, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$), 49.1 (CH_3 , 1C, $\text{C}_3\text{BNN}(\text{CH}_3)$) ppm.

Kommentar: Die ^{13}C -NMR-Resonanzen der Triflat- sowie die des Bor-gebundenen, quartären Kohlenstoffatoms des C_5H_4 -Liganden wurden nicht detektiert.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160 MHz, CD_3CN): δ = 35.8 ppm.

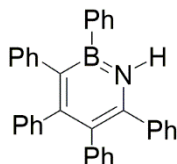
$^{19}\text{F-NMR}$ (470 MHz, CD_3CN): δ = -79.2 ppm.

$^{15}\text{N-NMR}$ (50 MHz, CD_3CN): δ = -322.3, -192.4, -167.0 ppm.

UV-Vis (MeCN): $\lambda_{\text{max}1}$ = 442 nm; $\lambda_{\text{max}2}$ = 332 nm.

Elementaranalyse (%): berechnet für $C_{44}H_{40}FeBN_3S_2O_6F_6$: C 55.54, H 4.23, N 4.42, S 6.74; gefunden: C 55.14, H 4.17, N 4.03, S 6.42.

Synthese der Verbindung 124



16.1 g (30.3 mmol) **60** wurden in Benzol (90 mL) gelöst und mit einer Lösung aus 18.8 g (59.6 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumfluorid Trihydrat in Wasser (30 mL) versetzt. Das Zweiphasengemisch wurde über einen Zeitraum von 4 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gekühlt und Dichlormethan (35 mL) zugegeben. Die organische Phase wurde von der wässrigen getrennt und die wässrige mit Dichlormethan (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde mit Pentan (5 x 30 mL) gewaschen, wobei **124** als farbloser Feststoff in 93% (13.0 g, 28.2 mmol) Ausbeute erhalten wurde. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten mittels Gasphasendiffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung von **124** in Benzol erhalten werden.

1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 8.15 (s, 1H, NH), 7.49–7.29 (m, 2H, CH, C_6H_5), 7.16–7.11 (m, 5H, CH, C_6H_5), 7.10–7.02 (m, 2H, CH, C_6H_5), 7.02–6.85 (m, 10H, CH, C_6H_5), 6.85–6.69 (m, 6H, CH, C_6H_5) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 156.1 (C_q , 1C), 144.3 (C_q , 1C), 143.6 (C_q , 1C), 143.1 (C_q , 1C_B), 141.7 (C_q , 1C), 140.4 (C_q , 1C_B), 140.2 (C_q , 1C), 140.2 (C_q , 1C), 133.8 (CH, 2C), 132.8 (CH, 2C), 131.0 (CH, 2C), 131.0 (CH, 2C), 129.5 (CH, 2C), 128.6 (CH, 2C), 128.5 (CH, 1C), 128.2 (CH, 2C), 128.0 (CH, 1C), 127.7 (CH, 2C), 127.5 (CH, 2C), 127.2 (CH, 2C), 125.9 (CH, 1C), 125.9 (CH, 2C), 125.2 (C_q , 1C) ppm.

^{11}B -NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 34.6 ppm.

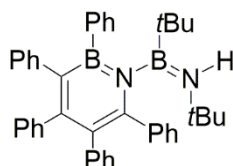
^{15}N -NMR (51 MHz, C_6D_6): δ = -220.3 ppm.

FT-IR (Festkörper): $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3382 \text{ cm}^{-1}$.

HRMS (LIFDI): berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{B}_1\text{N}_1$ ($[\text{M}]^+$): $m/z = 458.2189, 459.2153, 460.2186, 461.2220$; gefunden: 458.2181, 459.2145, 460.2174, 461.2208.

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{BN}$: C 88.89, H 5.70, N 3.05; gefunden: C 88.57, H 5.87, N 3.14.

Synthese der Verbindung 127



29.0 mg (0.06 mmol) **124** wurden mit 20.0 mg (0.15 mmol) Di-*tert*-butyliminoboran in C_6D_6 gelöst und zehn Tage bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt und der Rückstand mit Pentan (8 x 4 mL) gewaschen. Die Verbindung **22** konnte in 45% (17.1 mg, 0.03 mmol) Ausbeute erhalten werden. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten mittels Gasphasendiffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **127** in Benzol erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.72\text{--}7.53$ (m, 3H, CH, C_6H_5), 7.41–7.29 (m, 1H, CH, C_6H_5), 7.15–7.02 (m, 6H, CH, C_6H_5), 7.02–6.53 (m, 15H, CH, C_6H_5), 3.46 (s, 1H, NH, $\text{BN}(\text{C}(\text{CH}_3))\text{H}$), 1.16 (s, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)$), 0.63 (s, 9H, $\text{BC}(\text{CH}_3)$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 154.8$ (C_q , 1C), 145.2 (C_q , 1C), 144.9 (C_q , 1C), 142.8 (BC_q , 1C)[#], 142.3 (C_q , 1C), 141.5 (C_q , 1C), 140.1 (C_q , 1C), 140.2 (C_q , 1C), 134.6 (CH, 2C), 133.3 (CH, 1C), 133.1 (CH, 1C), 133.1 (CH, 1C), 132.0 (CH, 1C), 131.3 (CH, 2C), 131.2 (CH, 2C), 128.4 (CH, 1C)[†], 128.2 (BC_q , 1C)[†] #, 128.0 (CH, 1C), 127.6 (CH, 1C), 127.4 (C_q , 1C), 127.2 (CH, 1C), 127.1 (CH, 1C), 127.1 (CH, 3C), 127.0 (CH, 1C), 127.0 (CH, 1C), 126.8 (CH, 3C), 125.6 (CH, 1C), 125.3 (CH, 1C), 124.4 (CH, 1C), 52.0 (C_q , 2C, $\text{C}(\text{CH}_3)$), 30.9 (CH_3 , 3C, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 30.0 (CH_3 , 3C, $\text{BC}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

Kommentar: Die markierten Signale (†) werden von den Lösungsmittelresonanzen überlagert und wurden mittels 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert. Die markierten Signale (#) sind Bor-gebundene Resonanzen und wurden mittels 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert.

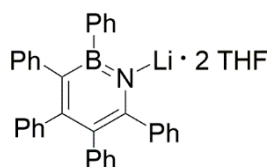
^{11}B -NMR (128 MHz, C_6D_6): $\delta = 40.8, 36.7$ ppm.

^{15}N -NMR (41 MHz, C_6D_6): $\delta = -248.0$ ppm.

FT-IR (Festkörper): $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3368$ cm^{-1} .

HRMS (LIFDI): berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{B}_2\text{N}_2$ ($[\text{M}]^+$): $m/z = 596.3758, 597.3721, 598.3685, 599.3719, 600.3752, 601.3786$; gefunden: $m/z = 596.3754, 597.3715, 598.3681, 599.3710, 600.3742, 601.3777$.

Synthese der Verbindung **129a**



1.00 g (2.18 mmol) **124** wurden in THF (10 mL) gelöst und auf -40 °C gekühlt. Unter Rühren wurden 0.10 mL (0.80 mmol, 1 M in Et_2O) Methyllithiumlösung tropfenweise zugegeben. Eine Gasentwicklung wurde dabei beobachtet. Nach 15 min wurde die Reaktionslösung auf RT erwärmt und für weitere 2 h gerührt. Anschließend wurde Pentan (25 mL) zugegeben, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Dieser wurde filtriert, mit Pentan (3 x 8 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. **129a** wurde in 89% (1.18 g, 1.94 mmol) Ausbeute erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten mittels Gasphasendiffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **129a** in Benzol erhalten werden.

^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.73\text{--}7.59$ (m, 2H, CH, C_6H_5), $7.52\text{--}7.38$ (m, 4H, CH, C_6H_5), $7.38\text{--}7.21$ (m, 4H, CH, C_6H_5), $7.21\text{--}7.17$ (m, 2H, CH, C_6H_5)*, $7.12\text{--}6.58$ (m, 13H, CH, C_6H_5), 2.96 (s, 8H, CH_2 , $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), 1.02 (s, 8H, CH_2 , $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) ppm.

Kommentar: Das markierte () Signal wird zu einer Hälfte von der Lösungsmittelresonanz verdeckt.*

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6): $\delta = 156.4$ (C_q , 1C), 152.4 (C_q , 1C), 151.5 (C_q , 1 C_B)^{*}, 150.3 (C_q , 1C), 148.2 (C_q , 1C), 144.6 (C_q , 1C), 144.6 (C_q , 1C), 137.7 (C_q , 1 C_B)^{*}, 133.9 (CH, 2C), 133.6 (CH, 2C), 132.1 (CH, 2C), 132.1 (CH, 2C), 129.6 (CH, 2C), 128.0 (CH, 2C), 127.9 (CH, 2C), 127.2 (CH, 2C), 127.1 (CH, 2C), 127.0 (CH, 2C), 125.6 (CH, 1C), 125.2 (CH, 1C), 124.8 (CH, 1C), 124.3 (CH, 1C), 123.7 (C_q , 1C), 123.5 (CH, 1C), 68.0 (CH_2 , 4C), 25.1 (CH_2 , 4C) ppm.

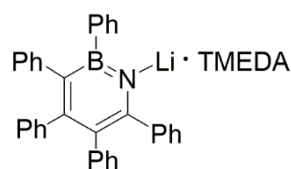
Kommentar: Die markierten Signale () sind Resonanzen Bor-gebundener, quartärer Kohlenstoffatome und wurden mittels 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert.*

^{11}B -NMR (160 MHz, C_6D_6): $\delta = 35.7$ ppm.

^7Li -NMR (156 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.1$ ppm.

HRMS (LIFDI): berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{B}_1\text{N}_1$ ($[\text{M}-\text{Li}-\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2+\text{H}]^+$): $m/z = 458.2189, 459.2153, 460.2186, 461.2220$; gefunden: $m/z = 458.2184, 459.2147, 460.2178, 461.2212$.

Synthese der Verbindung **129b**



300 mg (0.65 mmol) **124** wurden in Benzol (4 mL) gelöst, mit 0.1 mL (93.2 mg, 0.80 mmol) TMEDA versetzt und 0.10 mL (0.80 mmol, 1 M in Et_2O) der Methyllithiumlösung bei RT tropfenweise zugegeben. Eine Gasentwicklung wurde dabei beobachtet. Die Reaktionslösung nahm unter Trübung eine orangene Färbung an und wurde für 2 h bei RT gerührt. Anschließend wurde zu diesem Reaktionsgemisch Pentan (8 mL) zugegeben, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Dieser wurde filtriert und mit Pentan (3 x 3 mL) gewaschen. **129b** wurde in 86% (328 mg, 0.56 mmol) Ausbeute erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten mittels Gasphasendiffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **129b** in Benzol erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (401 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.70\text{--}7.58$ (m, 2H, CH, C_6H_5), $7.45\text{--}7.32$ (m, 4H, CH, C_6H_5), $7.32\text{--}7.22$ (m, 4H, CH, C_6H_5), $7.14\text{--}6.99$ (m, 4H, CH, C_6H_5), $6.99\text{--}6.84$ (m, 9H, CH, C_6H_5), $6.84\text{--}6.70$ (m, 2H, CH, C_6H_5), 1.30 (s, 16H, CH_3/CH_2 , TMEDA) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, C_6D_6): $\delta = 156.4$ (C_q , 1C), 152.3 (C_q , 1C), 151.2 (C_q , 1C_B)^{*}, 150.6 (C_q , 1C), 148.0 (C_q , 1C), 144.5 (C_q , 1C), 144.5 (C_q , 1C), 137.9 (C_q , 1C_B)^{*}, 133.8 (CH, 2C), 133.8 (CH, 2C), 132.0 (CH, 2C), 130.0 (CH, 2C), 128.0 (CH, 2C), 127.7 (CH, 2C), 127.1 (CH, 1C), 127.0 (CH, 2C), 126.9 (CH, 2C), 125.8 (CH, 1C), 125.3 (CH, 1C), 124.8 (CH, 1C), 124.3 (CH, 1C), 123.9 (C_q , 1C), 123.4 (CH, 1C), 56.2 (CH_2 , 2C), 44.7 (CH_3 , 4C) ppm.

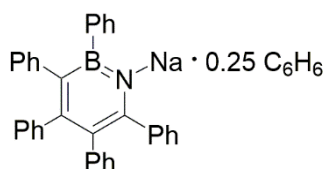
Kommentar: Die markierten Signale () sind Resonanzen Bor-gebundener, quartärer Kohlenstoffatome und wurden mittels 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert.*

$^{11}\text{B-NMR}$ (160 MHz, C_6D_6): $\delta = 36.0$ ppm.

$^7\text{Li-NMR}$ (156 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.6$ ppm.

HRMS (LIFDI): berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{B}_1\text{N}_1$ ($[\text{M-Li-C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2+\text{H}]^+$): $m/z = 458.2189, 459.2153, 460.2186, 461.2220$; gefunden: $m/z = 458.2181, 459.2145, 460.2174, 461.2208$.

Synthese der Verbindung 130



1.00 g (2.18 mmol) **124** wurde mit 0.48 g (2.61 mmol) Na[HMDS] bei 0 °C in einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus Benzol (8 mL) und THF (6 mL) gelöst und über einen Zeitraum von 45 min auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei verfärbte sich die Reaktionslösung von farblos nach gelb. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt wurden, wurde der gelbe Rückstand in Benzol (9 mL) aufgenommen und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt, wobei **130** in Form eines farblosen Feststoffes aus der Benzollösung ausfiel. Das Reaktionsprodukt wurde filtriert und im Hochvakuum getrocknet. **130** wurde in 76% (830 mg, 1.67 mmol) Ausbeute als farbloses Pulver erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, d_8 -THF): $\delta = 7.45\text{--}7.33$ (m, 2H, CH, C_6H_5), 7.29 (s, 1.5H, CH, $1/4 \text{C}_6\text{H}_6$), 7.28–7.21 (m, 2H, CH, C_6H_5), 7.09–6.96 (m, 4H, CH, C_6H_5), 6.96–6.86 (m, 2H, CH, C_6H_5), 6.83–6.71 (m, 8H, CH, C_6H_5), 6.71–6.66 (m, 4H, CH, C_6H_5), 6.66–6.56 (m, 3H, CH, C_6H_5) ppm.

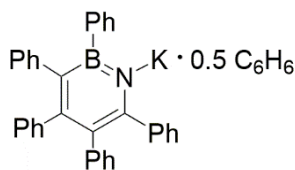
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, d_8 -THF): $\delta = 157.8$ (C_q , 1C), 152.2 (BC_q , 1C) † , 151.6 (C_q , 1C), 151.1 (C_q , 1C), 149.8 (C_q , 1C), 145.9 (C_q , 1C), 145.5 (C_q , 1C), 136.6 (BC_q , 1C) † , 134.6 (CH, 2C), 134.2 (CH, 2C), 132.3 (CH, 2C), 132.2 (CH, 2C), 130.5 (CH, 2C), 129.0 (CH, 1.5C, $1/4 \text{C}_6\text{H}_6$), 127.6 (CH, 2C), 127.4 (CH, 2C), 126.7 (CH, 2C), 126.6 (CH, 2C), 126.5 (CH, 2C), 125.3 (CH, 1C), 125.1 (CH, 1C), 124.2 (CH, 1C), 123.7 (CH, 1C), 123.2 (C_q , 1C) 122.8 (CH, 1C) ppm.

Kommentar: Die markierten Signale (†) sind Bor-gebundene, quartäre Kohlenstoffresonanzen und wurden mittels 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160 MHz, d_8 -THF): $\delta = 34.5$ ppm.

HRMS (LIFDI): berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{B}_1\text{N}_1$ ($[\text{M}-\text{Na}+\text{H}]^+$): $m/z = 458.2189$, 459.2153, 460.2186, 461.2220; gefunden: $m/z = 458.2181$, 459.2145, 460.2174, 461.2208.

Synthese der Verbindung **131**



1.00 g (2.18 mmol) **124** wurde mit 0.52 g (2.61 mmol) K[HMDs] bei Raumtemperatur in Benzol (10 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch färbte sich spontan dunkelbraun. Nach zehn Minuten konnte die Bildung eines farblosen Feststoffes beobachtet werden. Die Suspension wurde für 90 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der gelblich gefärbte Rückstand mit Pentan (3 x 7 mL) und Benzol (4 x 7 mL) gewaschen. Das Reaktionsprodukt **131** konnte in 91% (1.07 g, 1.99 mmol) Ausbeute erhalten werden. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden mittels Gasphasendiffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **131** in THF erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $d_8\text{-THF}$): $\delta = 7.57\text{--}7.37$ (m, 2H, CH, C_6H_5), $7.37\text{--}7.19$ (m, 5H, CH, C_6H_5 + $\frac{1}{2}$ C_6H_6), $7.19\text{--}6.86$ (m, 6H, CH, C_6H_5), $6.86\text{--}6.73$ (m, 8H, CH, C_6H_5), $6.73\text{--}6.44$ (m, 7H, CH, C_6H_5) ppm.

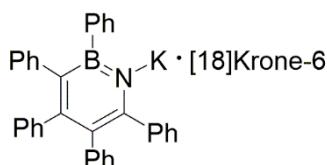
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, $d_8\text{-THF}$): $\delta = 157.4$ (C_q , 1C), 152.0 (BC_q , 1C) † , 151.2 (C_q , 2C), 150.8 (C_q , 1C), 150.1 (C_q , 1C), 145.9 (C_q , 1C), 145.5 (C_q , 1C), 135.8 (BC_q , 1C) † , 134.9 (CH, 2C), 134.1 (CH, 2C), 132.2 (CH, 2C), 132.1 (CH, 2C), 130.5 (CH, 2C), 128.8 (CH, 3C, $\frac{1}{2}$ C_6H_6), 127.3 (CH, 2C), 127.0 (CH, 2C), 126.5 (CH, 2C), 126.5 (CH, 2C), 126.2 (CH, 2C), 125.0 (CH, 1C), 124.7 (CH, 1C), 124.0 (CH, 1C), 123.4 (CH, 1C), 122.5 (CH, 1C) ppm.

Kommentar: Die markierten Signale (†) sind Bor-gebundene, quartäre Kohlenstoffresonanzen und wurden mittels 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160 MHz, $d_8\text{-THF}$): $\delta = 33.8$ ppm.

HRMS (LIFDI): berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{B}_1\text{N}_1$ ($[\text{M-K+H}]^+$): $m/z = 458.2189$, 459.2153 , 460.2186 , 461.2220 ; gefunden: $m/z = 458.2181$, 459.2145 , 460.2174 , 461.2208 .

Synthese der Verbindung **131a**



25.5 mg (0.05 mmol) **131** wurden in Benzol (1 mL) suspendiert und mit 12.0 mg (0.05 mmol) [18]Krone-6 bei Raumtemperatur versetzt, wobei die Bildung einer klaren, gelb gefärbten Lösung beobachtet wurde. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und der gelblich gefärbte Rückstand mit Pentan (3 x 3 mL) gewaschen. Das Reaktionsprodukt konnte in 93% (33.7 mg, 0.04 mmol) Ausbeute erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (401 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.32\text{--}8.02$ (m, 2H, CH, C_6H_5), $7.93\text{--}7.66$ (m, 2H, CH, C_6H_5), $7.49\text{--}7.19$ (m, 6H, CH, C_6H_5), $7.14\text{--}6.54$ (m, 15H, CH, C_6H_5), 2.89 (s, 24H, CH_2 , $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6$) ppm.

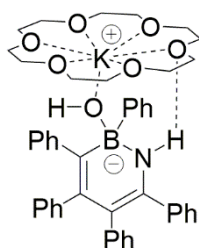
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, C_6D_6): $\delta = 156.4$ (C_q , 1C), 152.2 (C_q , 1C), 150.8 (C_q , 1C), 149.5 (C_q , 1C), 146.2 (C_q , 1C), 145.4 (C_q , 1C), 135.6 (CH, 2C), 134.0 (CH, 2C), 132.0 (CH, 2C),

131.8 (CH, 2C), 131.7 (CH, 2C), 127.3 (CH, 2C), 127.2 (CH, 2C), 127.0 (CH, 2C), 126.8 (CH, 2C), 126.5 (CH, 2C), 125.5 (CH, 1C), 124.7 (CH, 1C), 124.5 (CH, 1C), 124.0 (CH, 1C), 123.3 (CH, 1C), 123.2 (C_q, 1C), 69.6 (CH₂, 12C) ppm.

Kommentar: Die Bor-gebundenen, quartären Kohlenstoffresonanzen wurden nicht detektiert.

¹¹B-NMR (128 MHz, C₆D₆): $\delta = 33.7$ ppm.

Synthese der Verbindung 132



20.0 mg (0.04 mmol) **131** wurden in C₆D₆ (0.5 mL) suspendiert und tropfenweise mit einer Lösung aus 9.8 mg (0.04 mmol) [18]K-6 in C₆D₆ (0.5 mL) versetzt. Nach erfolgter Zusammengabe konnte die Bildung einer transparenten, gelb gefärbten Lösung festgestellt werden. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der gelb gefärbte Rückstand wurde in Diethylether (1 mL) gelöst. Über einen Zeitraum von 30 min konnte ein Kristallisationsvorgang beobachtet werden, wobei Verbindung **132** in Form von gelb gefärbten Kristallen anfielen. Verbindung **132** konnte in 89% (25.9 mg, 0.04 mmol) Ausbeute erhalten werden. Das angefallene kristalline Material hatte geeignete Qualität zur Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): $\delta = 8.16\text{--}7.99$ (m, 2H, CH, C₆H₅), 7.77–7.63 (m, 2H, CH, C₆H₅), 7.54–7.39 (m, 2H, CH, C₆H₅), 7.39–7.26 (m, 4H, CH, C₆H₅), 7.13–7.00 (m, 5H, CH, C₆H₅), 7.00–6.48 (m, 10H, CH, C₆H₅), 4.88 (s, 1H, NH, BC₄NH), 2.86 (s, 24H, CH₂, [18]K-6), 0.91 (s, 1H, OH, NC₄BOH) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): $\delta = 150.8$ (C_q, 1C), 147.4 (C_q, 1C), 146.1 (C_q, 1C), 145.3 (C_q, 1C), 144.6 (C_q, 1C), 139.7 (C_q, 1C), 134.3 (CH, 2C), 133.8 (CH, 2C), 132.7 (BC_q, 1C), 131.3 (CH, 2C), 130.2 (CH, 2C), 127.7 (CH, 2C), 126.7 (CH, 2C), 126.6 (CH, 3C), 126.5 (BC_q,

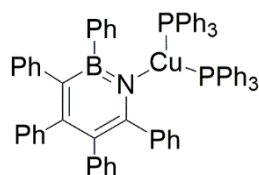
1C), 126.3 (CH, 2C), 125.4 (CH, 1C), 123.7 (CH, 1C), 123.6 (CH, 2C), 122.9 (CH, 2C), 122.3 (CH, 2C), 108.0 (C_q, 1C), 69.9 (CH₂, 12C) ppm.

¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆): $\delta = -0.3$ ppm.

¹⁵N-NMR (51 MHz, C₆D₆): $\delta = -259.8$ ppm.

HRMS (LIFDI): berechnet für C₃₄H₂₆B₁N₁ ([M-OH-K-18[K]-6]⁺): $m/z = 458.2189, 459.2153, 460.2186, 461.2220$; gefunden: $m/z = 458.2181, 459.2145, 460.2174, 461.2208$.

Synthese der Verbindung 133



50.0 mg (0.09 mmol) **131** wurden mit 9.2 mg (0.09 mmol) [CuCl] und 73.3 mg (0.28 mmol) PPh₃ in THF (1 mL) suspendiert und für 40 min mit Ultraschall behandelt. Dabei konnte zunächst die Bildung einer gelb gefärbten Lösung wahrgenommen werden, ehe ein farbloser Niederschlag aus dieser begann auszufallen. Die Reaktionslösung wurde anschließend filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde mit einem Lösungsmittelgemisch aus Pentan/Diethylether (V/V = 3:1; 2 x 3 mL) gewaschen, wobei das Reaktionsprodukt als farbloser Feststoff in 57% (56.0 mg, 0.05 mmol) Ausbeute erhalten werden konnte. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten mittels Gasphasendiffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **133** in Benzol erhalten werden.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.70-7.57$ (m, 2H, CH, C₆H₅), 7.42-7.34 (m, 2H, CH, C₆H₅), 7.34-7.26 (m, 4H, CH, C₆H₅), 7.26-7.19 (m, 2H, CH, C₆H₅), 7.08-7.03 (m, 10H, CH, C₆H₅), 7.03-7.01 (m, 6H, CH, C₆H₅), 7.01-6.96 (m, 4H, CH, C₆H₅), 6.96-6.90 (m, 14H, CH, C₆H₅), 6.90-6.71 (m, 6H, CH, C₆H₅), 6.71-6.60 (m, 3H, CH, C₆H₅), 6.55-6.42 (m, 2H, CH, C₆H₅) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): $\delta = 155.3$ (C_q, 1C), 152.7 (C_q, 2C), 149.4 (BC_q, 1C), 148.6 (C_q, 1C), 147.5 (C_q, 1C), 144.2 (C_q, 1C), 144.0 (C_q, 1C), 139.8 (BC_q, 1C), 134.3 (d, ³J_{P-C} = 15 Hz, CH, 12C_{PPh3}), 134.2 (CH, 2C), 133.7 (C_q, 1C), 133.6 (CH, 2C), 133.5 (C_q, 1C), 131.9 (CH, 2C), 131.9 (CH, 2C), 130.1 (CH, 2C), 129.7 (d, ⁴J_{P-C} = 1 Hz, CH, 6C_{PPh3}), 128.8 (d, ²J_{P-C} = 9 Hz, CH, 12C_{PPh3}), 128.6 (C_q, 3C), 127.7 (CH, 2C), 127.5 (CH, 3C), 127.0 (CH,

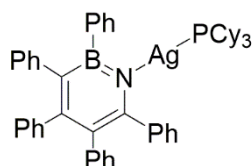
2C), 127.0 (CH, 2C), 126.9 (CH, 2C), 125.7 (CH, 1C), 125.7 (CH, 1C), 125.5 (C_q, 1C), 125.0 (CH, 1C), 124.4 (CH, 1C), 124.4 (CH, 1C), 123.5 (CH, 1C) ppm.

¹¹B-NMR (128 MHz, C₆D₆): $\delta = 36.1$ ppm.

³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, C₆D₆): $\delta = -2.7$ ppm.

HRMS (LIFDI): berechnet für C₅₂H₄₀B₁N₁P₁Cu₁ ([M-PPh₃]⁺): $m/z = 782.2318, 783.2282, 784.2315, 785.2264, 786.2297, 787.2331$; gefunden: $m/z = 782.2307, 783.2264, 784.2300, 785.2258, 786.2280, 787.2322$.

Synthese der Verbindung 134



Zu einer Suspension aus 50 mg (0.09 mmol) **131** in C₆H₆ (2 mL) wurden 78.4 mg (0.28 mmol) PCy₃ und 23.9 mg (0.09 mmol) AgOTf gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 min bei RT gerührt, wobei die Bildung eines farblosen Feststoffes beobachtet wurde. Die Reaktionslösung wurde anschließend filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde mit einem Lösungsmittelgemisch aus Pentan/Diethylether (V/V = 3:1; 2 x 3 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum wurde das Reaktionsprodukt als farbloser Feststoff in 91% (72.1 mg, 0.09 mmol) Ausbeute erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten mittels Gasphasendiffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **134** in Benzol erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = 8.00-7.83$ (m, 2H, CH, C₆H₅), $7.69-7.55$ (m, 2H, CH, C₆H₅), $7.44-7.34$ (m, 2H, CH, C₆H₅), $7.34-7.21$ (m, 4H, CH, C₆H₅), $7.21-7.10$ (m, 2H, CH, C₆H₅)*, $7.10-6.94$ (m, 5H, CH, C₆H₅), $6.94-6.78$ (m, 6H, CH, C₆H₅), $6.78-6.65$ (m, 2H, CH, C₆H₅), $1.67-1.12$ (m, 22H, CH, C₆H₁₁), $1.12-0.54$ (m, 11H, CH, C₆H₁₁) ppm.

Kommentar: Das mit einem Stern () markierte Signal wird teilweise von der Lösungsmittelresonanz überlagert und konnte mittels 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert werden.*

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6): $\delta = 155.5$ (C_q , 1C), 153.1 (C_q , 1C), 151.0 (BC_q , 1C), 150.9 (C_q , 1C), 147.6 (C_q , 1C), 144.0 (C_q , 1C), 144.0 (C_q , 1C), 140.0 (BC_q , 1C), 134.3 (CH, 2C), 133.5 (CH, 2C), 131.8 (CH, 2C), 131.8 (CH, 2C), 130.4 (CH, 2C), 127.7 (CH, 2C), 127.3 (CH, 2C), 127.1 (CH, 2C), 127.0 (CH, 2C), 126.9 (CH, 2C), 125.8 (CH, 1C), 125.8 (CH, 1C), 125.1 (CH, 1C), 124.6 (CH, 1C), 124.5 (C_q , 1C), 123.7 (CH, 1C), 31.6 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 18$ Hz, CH, 3C, PCy_3)*, 31.0 (CH_2 , 6C, PCy_3)*, 27.3 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 10$ Hz, CH_2 , 6C, PCy_3)*, 26.0 (CH_2 , 3C, PCy_3)* ppm.

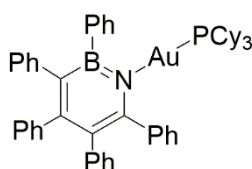
Kommentar: Die markierten Signale () treten durch die Wechselwirkung mit $^{107/109}\text{Ag}$ verbreitert in Erscheinung.*

^{11}B -NMR (128 MHz, C_6D_6): $\delta = 36.4$ ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 37.9$ (breit, Linienbreite 823.6 Hz) ppm.

HRMS (LIFDI): berechnet für $\text{C}_{52}\text{H}_{85}\text{Ag}_1\text{B}_1\text{N}_1\text{P}_1$ ($[\text{M}]^+$): $m/z = 845.3560, 846.3524, 847.3557, 848.3520, 849.3554, 850.3587$; gefunden: $m/z = 845.3447, 846.3527, 847.3568, 848.3515, 849.3548, 850.3591$.

Synthese der Verbindung 135



105 mg (0.20 mmol) **131** wurden in THF (3 mL) gelöst und tropfenweise mit einer Lösung aus 99 mg (0.19 mmol) $[(\text{PCy}_3)\text{AuCl}]$ in THF (3 mL) bei RT versetzt. Ein Farbumschlag von tiefgelb nach hellgelb konnte über eine Dauer von 45 min beobachtet werden. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt, der gelbe Rückstand in einem Lösungsmittelgemisch aus Hexan (3 mL) und Et_2O (2 mL) suspendiert. Anschließend wurde der Feststoff filtriert, der Rückstand im Vakuum getrocknet. Das Reaktionsprodukt konnte in 74% (131 mg, 0.14 mmol) Ausbeute als fahlgelber Feststoff isoliert werden. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten mittels Gasphasendiffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **135** in Benzol erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.00\text{--}7.83$ (m, 2H, CH, C_6H_5), 7.65–7.54 (m, 2H, CH, C_6H_5), 7.40–7.18 (m, 6H, CH, C_6H_5), 7.15–7.09 (m, 2H, CH, C_6H_5), 7.09–7.00 (m, 1H, CH, C_6H_5), 7.00–6.92 (m, 4H, CH, C_6H_5), 6.92–6.76 (m, 6H, CH, C_6H_5), 6.76–6.65 (m, 2H, CH, C_6H_5), 1.61–1.44 (m, 9H, CH, C_6H_{11}), 1.44–1.28 (m, 9H, CH, C_6H_{11}), 1.03–0.74 (m, 15H, CH, C_6H_{11}) ppm.

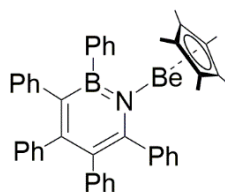
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 154.5$ (C_q , 1C), 153.1 (C_q , 1C), 148.4 (BC_q , 1C), 148.1 (C_q , 1C), 147.0 (C_q , 1C), 143.7 (C_q , 1C), 143.7 (C_q , 1C), 141.7 (BC_q , 1C), 134.8 (CH, 2C), 133.4 (CH, 2C), 131.6 (CH, 2C), 131.6 (CH, 2C), 131.1 (CH, 2C), 127.2 (CH, 2C), 127.1 (CH, 2C), 127.0 (CH, 2C), 127.0 (CH, 2C), 126.8 (CH, 2C), 126.0 (CH, 1C), 125.7 (CH, 1C), 125.5 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 4.1$ Hz, NC_q , 1C), 125.2 (CH, 1C), 124.8 (CH, 1C), 123.9 (CH, 1C), 33.0 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 29.5$ Hz, CH, 3C, PCy_3), 30.4 (CH_2 , 6C, PCy_3), 27.2 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 11.4$ Hz, CH_2 , 6C, PCy_3), 26.1 (CH_2 , 3C, PCy_3) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, C_6D_6): $\delta = 37.7$ ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (203 MHz, C_6D_6): $\delta = 48.2$ ppm.

HRMS (LIFDI): berechnet für $\text{C}_{52}\text{H}_{85}\text{Au}_1\text{B}_1\text{N}_1\text{P}_1$ ($[\text{M}]^+$): $m/z = 934.4096, 935.4060, 936.4094, 937.4127, 938.4161$; gefunden: $m/z = 934.4077, 935.4042, 936.4072, 937.4104, 938.4142$.

Synthese der Verbindung **136**



60.0 mg (0.11 mmol) **131** wurde mit 20.1 mg (0.11 mmol) $[\text{Cp}^*\text{BeCl}]$ bei Raumtemperatur in THF (1 mL) gelöst. Nach 10 min konnte die Bildung eines farblosen Feststoffes beobachtet werden. Die Suspension wurde für 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Suspension filtriert und alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Der gelblich gefärbte Rückstand wurde mit einem Lösungsmittelgemisch aus Pentan/Diethylether (V/V = 1:3; 2 x 3 mL) gewaschen. Das Reaktionsprodukt **136** wurde als farbloser Feststoff in 81% (53.9 mg, 0.09 mmol) Ausbeute erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse

konnten mittels Gasphasendiffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **136** in Benzol erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.61\text{--}7.48$ (m, 2H, CH, C_6H_5), $7.37\text{--}7.30$ (m, 2H, CH, C_6H_5), $7.24\text{--}7.17$ (m, 2H, CH, C_6H_5), $7.14\text{--}7.09$ (m, 3H, CH, C_6H_5), $7.03\text{--}6.67$ (m, 15H, CH, C_6H_5), $7.67\text{--}6.53$ (m, 1H, CH, C_6H_5), 1.27 (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 154.9$ (C_q , 1C), 151.6 (C_q , 1C), 145.6 (C_q , 1C), 143.7 (C_q , 1C), 142.6 (C_q , 1C), 142.3 (C_q , 1C), 135.6 (CH, 2C), 133.1 (CH, 2C), 131.5 (CH, 2C), 130.1 (CH, 2C), 130.6 (CH, 2C), 128.0 (CH, 1C)[†], 127.7 (CH, 2C), 127.5 (CH, 1C), 127.3 (CH, 2C), 127.2 (CH, 2C), 127.0 (CH, 2C), 126.7 (CH, 2C), 126.6 (C_q , 1C), 125.3 (CH, 1C), 125.1 (CH, 1C), 124.5 (CH, 1C), 110.3 (C_q , 5C), 8.7 (CH_3 , 5C) ppm.

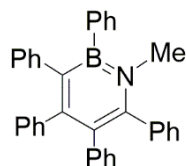
Kommentar: Das markierte Signal (†) wird von der Lösungsmittelresonanz überlagert und wurde mittels 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert. Die Resonanzen der Bor-gebundenen, quartären Kohlenstoffatome konnten nicht detektiert werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, C_6D_6): $\delta = 39.1$ ppm.

$^9\text{Be-NMR}$ (56 MHz, C_6D_6): $\delta = -14.9$ ppm (Linienbreite 164 Hz).

HRMS (LIFDI): berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{B}_1\text{N}_1\text{Be}_1$ ($[\text{M}]^+$): $m/z = 601.3406$, 602.3370 , 603.3404 , 604.3437 , 605.3471 ; gefunden: $m/z = 601.3404$, 602.3362 , 603.3398 , 604.3433 , 605.3467 .

Synthese der Verbindung **137**



20.0 mg (0.04 mmol) **131** wurden in Benzol (1 mL) suspendiert und bei RT mit 7.4 mg (0.05 mmol) MeOTf versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde einige Minuten bei RT gerührt, wobei eine farblose Lösung entstand, aus der ein farbloser Niederschlag begann auszufallen. Nach 60 min wurde die Suspension filtriert und der Feststoff verworfen. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und der farblose Rückstand mit Pentan (3 x 3mL) gewaschen. Das Reaktionsprodukt wurde als farbloser Feststoff in 93% (16.4 mg,

0.04 mmol) Ausbeute erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten mittels Gasphasendiffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **136** in Benzol erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.52\text{--}7.41$ (m, 2H, CH, C_6H_5), $7.21\text{--}7.17$ (m, 1H, CH, C_6H_5)*, $7.15\text{--}7.03$ (m, 6H, CH, C_6H_5), $7.03\text{--}6.94$ (m, 4H, CH, C_6H_5), $6.94\text{--}6.86$ (m, 4H, CH, C_6H_5), $6.86\text{--}6.53$ (m, 8H, CH, C_6H_5), 3.21 (s, 3H, CH_3 , $\text{C}_4\text{BN}(\text{CH}_3)$) ppm.

Kommentar: Das markierte Signal () wird zur Hälfte von der Lösungsmittelresonanz überlagert und wurde mittels 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert.*

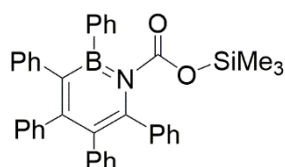
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 154.5$ (C_q , 1C), 147.8 (C_q , 1C), 144.6 (C_q , 1C), 143.8 (C_q , 1C_B)#, 142.5 (C_q , 1C_B)#, 142.0 (C_q , 1C), 140.9 (C_q , 1C), 138.3 (C_q , 1C), 133.3 (CH, 2C), 132.7 (CH, 2C), 131.1 (CH, 2C), 131.0 (CH, 2C), 130.4 (CH, 2C), 128.1 (CH, 2C)*, 127.8 (CH, 2C)*, 127.6 (CH, 1C), 127.3 (CH, 2C), 127.2 (CH, 2C), 127.1 (CH, 3C), 126.8 (C_q , 1C), 125.8 (CH, 1C), 125.6 (CH, 1C), 124.7 (CH, 1C), 41.0 (CH_3 , 1C, $\text{C}_4\text{BN}(\text{CH}_3)$) ppm.

Kommentar: Die markierten Signale (#) sind Bor-gebundene, quartäre Kohlenstoffresonanzen und wurden mittels 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert. Die markierten Signale () werden von den Resonanzen des Lösungsmittels überlagert und konnten mittels $^{13}\text{C-DEPT-135-NMR}$ -Spektroskopie identifiziert werden.*

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, C_6D_6): $\delta = 35.6$ ppm.

HRMS (LIFDI): berechnet für $\text{C}_{35}\text{H}_{28}\text{B}_1\text{N}_1$ ($[\text{M}]^+$): $m/z = 472.2346$, 473.2309 , 474.2343 , 475.2376 ; gefunden: $m/z = 472.2339$, 473.2303 , 474.2332 , 475.2367 .

Synthese der Verbindung **138**



114 mg (0.21 mmol) **131** wurde in THF (6 mL) gelöst. Die gelb gefärbte Lösung wurde in flüssigem Stickstoff ausgefroren, die Argon Atmosphäre im Vakuum entfernt und das Volumen des Reaktors mit CO_2 geflutet. Unter Rühren wurde das Reaktionsgemisch auf

Raumtemperatur erwärmt, wobei die Bildung eines farblosen Niederschlags beobachtet wurde. Nach Absetzen des Feststoffes wurde das überstehende Lösungsmittel entfernt, der farblose Rückstand mit Benzol (3 x 8 mL) gewaschen und anschließend in Benzol (10 mL) suspendiert. Die Suspension wurde bei Raumtemperatur mit (0.10 mL, 85.6 mg, 0.79 mmol) Trimethylsilylchlorid versetzt und 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Bildung einer farblosen Lösung, sowie eines farblosen Niederschlags wurde dabei beobachtet. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und der rückständige Feststoff verworfen. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt, wobei **138** in 73% (89.4 mg, 0.16 mmol) in Form eines farblosen Feststoffes anfiel.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.67\text{--}7.53$ (m, 2H, CH, C_6H_5), $7.41\text{--}7.27$ (m, 2H, CH, C_6H_5), $7.14\text{--}7.01$ (m, 6H, CH, C_6H_5), $7.01\text{--}6.79$ (m, 10H, CH, C_6H_5), $6.79\text{--}6.59$ (m, 5H, CH, C_6H_5), -0.13 (s, 9H, CH_3 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

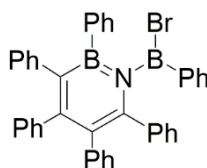
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, C_6D_6): $\delta = 155.7$ (C_q , 1C), 155.4 (C_q , $1\text{C}_{\text{Carbonyl}}$), 144.1 (C_q , 1C_B), 143.6 (C_q , 1C), 141.7 (C_q , 1C), 141.5 (C_q , 1C), 140.4 (C_q , 1C_B), 139.7 (C_q , 1C), 137.3 (C_q , 1C), 133.2 (CH, 2C), 132.5 (CH, 2C), 131.1 (CH, 2C), 130.9 (CH, 2C), 130.8 (CH, 2C), 128.0 (CH, 1C), * 127.7 (CH, 2C), 127.6 (CH, 2C), 127.4 (CH, 2C), 127.3 (CH, 2C), 127.3 (CH, 2C), 126.4 (C_q , 1C), 126.1 (CH, 1C), 125.9 (CH, 1C), 120.0 (CH, 1C), -1.2 (CH_3 , 3C) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, C_6D_6): $\delta = 35.7$ ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (80 MHz, C_6D_6): $\delta = 28.2$ ppm.

FT-IR (Festkörper): $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O}) = 1740 \text{ cm}^{-1}$.

HRMS (LIFDI): berechnet für $\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{B}_1\text{N}_1\text{O}_2\text{Si}_1$ ($[\text{M}]^+$): $m/z = 574.2483, 575.2446, 576.2480, 577.2513, 578.2448$; gefunden: $m/z = 574.2477, 575.2440, 576.2471, 577.2500, 578.2440$.

Synthese der Verbindung **140**

50 mg (0.09 mmol) **131** wurden in Benzol (2 mL) suspendiert und mit einer Lösung aus 28 mg (0.11 mmol) Dibrom(phenyl)boran in Benzol (1 mL) unter starkem Rühren versetzt. Die Bildung einer gelb gefärbten Lösung sowie eines farblosen Feststoffes wurde dabei beobachtet. Die Reaktionsmischung wurde 5 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Der Feststoff wurde verworfen und die flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Der schwach gelb gefärbte Rückstand wurde mit Hexan (7 x 3 mL) gewaschen. **140** wurde als farbloser Feststoff in 64% (37.3 mg, 0.06 mmol) erhalten.

*Alternative Darstellung von **140***

80.0 mg (0.13 mmol) **143** wurden in Dichlormethan (2 mL) gelöst und bei RT mit einer Lösung aus 159.3 mg (0.64 mmol) Dibrom(phenyl)boran in Dichlormethan (2 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde bei RT über Nacht gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden anschließend *in vacuo* entfernt, wobei ein schwach gelb gefärbter Feststoff anfiel. Der Rückstand wurde mit Hexan (7 x 3 mL) gewaschen. **140** wurde als farbloser Feststoff in 70% (56.3 mg, 0.06 mmol) Ausbeute erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten mittels Gasphasendiffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **140** in Benzol erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.91\text{--}7.65$ (m, 2H, CH, C_6H_5), $7.56\text{--}7.29$ (m, 2H, CH, C_6H_5), $7.21\text{--}7.14$ (m, 2H, CH, C_6H_5)*, $7.14\text{--}6.97$ (m, 5H, CH, C_6H_5), $6.97\text{--}6.55$ (m, 19H, CH, C_6H_5) ppm.

Kommentar: Der markierte Signalsatz () wird teilweise von der Lösungsmittelresonanz überlagert und konnte mittels $^1\text{H},^{13}\text{C-HSQC}$ - bzw. $^1\text{H},^{13}\text{C-HMBC-NMR}$ -Spektroskopie detektiert werden.*

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6): $\delta = 156.0$ (C_q , 1C), 144.4 (C_q , 1C), 143.5 (C_q , 1C), 143.2 (C_q , 1C_B)*, 141.7 (C_q , 1C), 141.5 (C_q , 1C_B)*, 140.2 (C_q , 1C), 139.8 (C_q , 1C), 137.8 (CH, 2C), 135.9 (C_q , 1C_B)*, 134.1 (CH, 2C), 133.7 (CH, 1C), 132.8 (CH, 4C), 131.4 (CH, 2C), 131.1 (CH, 2C), 128.4 (CH, 2C)†, 128.1 (CH, 1C)†, 127.7 (CH, 2C), 127.7 (CH, 1C), 127.5 (CH, 2C),

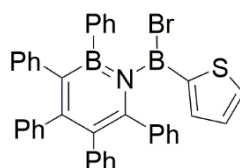
127.4 (CH, 2C), 127.4 (CH, 2C), 127.4 (CH, 2C), 127.4 (C_q, 1C), 126.1 (CH, 1C), 125.9 (CH, 1C), 125.0 (CH, 1C), ppm.

Kommentar: Die markierten Signale () sind Resonanzen von Bor-gebundenen, quartären Kohlenstoffatomen und konnten mittels 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert werden. Die markierten Signale (†) werden von der Lösungsmittelresonanz überlagert und konnten mittels 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert werden.*

¹¹B-NMR (128 MHz, C₆D₆): δ = 54.9, 35.2 ppm.

HRMS (LIFDI): berechnet für C₄₀H₃₁B₂N₁O₁ ([M-Br+OH]⁺): m/z = 561.2659, 562.2623, 563.2586, 564.2620, 565.2653, 566.2687; gefunden: m/z = 561.2650, 562.2611, 563.2572, 564.2607, 565.2642, 566.2675.

Synthese der Verbindung **141**



42.0 mg (0.08 mmol) **131** wurden in Benzol (1 mL) suspendiert und bei RT mit 25.0 mg (0.10 mmol) Dibrom(thiophen-2-yl)boran in Benzol (1 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min bei RT gerührt. Die Bildung einer gelb gefärbten Lösung und eines farblosen Niederschlags wurde dabei beobachtet. Die Suspension wurde filtriert, der Feststoff verworfen und die Lösung auf etwa 1/3 des Volumens *in vacuo* eingeeengt, wobei die Bildung einer Suspension beobachtet wurde. Diese wurde mit Hexan (3 mL) versetzt und filtriert. Die Lösung wurde verworfen und der fahlgelbe Feststoff mit Benzol (2 x 1 mL) und Hexan (3 x 3 mL) gewaschen. Das Reaktionsprodukt **141** wurde als farbloser Feststoff in 84% (41.5 mg, 0.07 mmol) erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten mittels Gasphasendiffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **141** in Benzol erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 7.59–7.48 (m, 2H, CH, C₆H₅), 7.48–7.39 (m, 1H, CH, SC₄H₃), 7.15–7.03 (m, 5H, CH, C₆H₅), 7.03–6.54 (m, 18H, CH, C₆H₅ + 1H, CH, SC₄H₃), 6.51–6.41 (m, 1H, CH, SC₄H₃) ppm.

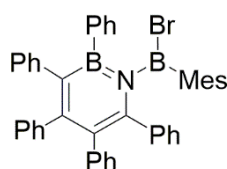
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6): $\delta = 159.9$ (C_q , 1C), 144.9 (C_q , 1C_B)[#], 144.3 (C_q , 1C), 143.6 (C_q , 1C), 143.6 (CH, 1C), 143.2 (C_q , 1C_B)[#], 141.7 (C_q , 1C), 140.0 (C_q , 1C), 139.9 (C_q , 1C), 139.7 (CH, 1C), 135.9 (C_q , 1C_B)[#], 134.3 (CH, 3C), 133.0 (CH, 1C), 132.6 (CH, 1C), 131.4 (CH, 2C), 131.0 (CH, 3C), 129.1 (CH, 1C), 128.4 (CH, 2C)^{*}, 128.2 (CH, 1C)^{*}, 127.6 (CH, 1C), 127.5 (C_q , 1C), 127.4 (CH, 4C), 127.4 (CH, 4C), 126.0 (CH, 1C), 125.8 (CH, 1C), 125.0 (CH, 1C) ppm.

Kommentar: Die markierten Signale (#) sind Resonanzen Bor-gebundener, quartärer Kohlenstoffatome und wurden mittels 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert. Die markierten Signale () werden von der Lösungsmittelresonanz überlagert und konnten ^{13}C -DEPT-135-NMR-Spektroskopie identifiziert werden.*

^{11}B -NMR (128 MHz, C_6D_6): $\delta = 49.3$, 36.4 ppm.

HRMS (LIFDI): berechnet für $\text{C}_{38}\text{H}_{29}\text{B}_2\text{N}_1\text{O}_1\text{S}_1$ ($[\text{M}-\text{Br}+\text{OH}]^+$): $m/z = 567.2223$, 568.2187, 569.2150, 570.2184, 571.2218; gefunden: $m/z = 567.2217$, 568.2179, 569.2139, 570.2174, 571.2207.

Synthese der Verbindung **142**



32 mg (0.06 mmol) **131** wurden in Benzol (1 mL) suspendiert und bei RT mit 22.5 mg (0.08 mmol) MesBBr_2 versetzt und 1 h bei RT gerührt. Die Bildung einer gelb gefärbten Lösung und eines farblosen Niederschlags wurde dabei beobachtet. Die Suspension wurde filtriert, der Feststoff verworfen und alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Der gelb gefärbte Rückstand wurde in Pentan aufgenommen, wobei die Bildung einer gelb gefärbten Lösung beobachtet wurde. Über einen Zeitraum von 15 min wurde die Bildung eines Niederschlags beobachtet. Der Feststoff wurde filtriert und im Hochvakuum getrocknet. **142** wurde als gelb gefärbter, kristalliner Feststoff in 80% (32 mg, 0.05 mmol) erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten mittels Gasphasendiffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **142** in Benzol erhalten werden.

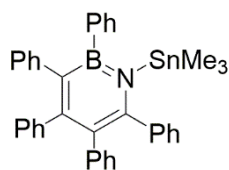
^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.59\text{--}7.50$ (m, 2H, CH, C_6H_5), 7.10–6.94 (m, 9H, CH, C_6H_5), 6.94–6.84 (m, 4H, CH, C_6H_5), 6.84–6.56 (m, 10H, CH, C_6H_5), 6.54 (s, 2H, CH, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 2.39 (s, 6H, CH, $o\text{-C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 1.94 (s, 3H, CH, $p\text{-C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6): $\delta = 156.3$ (C_q , 1C), 144.9 (C_q , 1 C_B)[#], 144.3 (C_q , 1C), 144.1 (C_q , 2C, $o\text{-C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 144.0 (C_q , 2C), 142.7 (C_q , 1 C_B)[#], 141.9 (C_q , 1C, $p\text{-C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 141.5 (C_q , 1C), 140.8 (C_q , 1C), 139.6 (C_q , 1C), 137.1 (C_q , 1 C_B), 134.4 (CH, 2C), 132.5 (CH, 2C), 131.2 (CH, 2C), 130.9 (CH, 2C), 130.7 (CH, 2C), 130.7 (CH, 2C, $m\text{-C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 127.9 (CH, 2C), 127.6 (CH, 1C), 127.6 (CH, 1C), 127.3 (CH, 4C), 127.3 (CH, 2C), 127.2 (CH, 2C), 126.0 (CH, 1C), 125.8 (CH, 1C), 125.0 (CH, 1C), 24.2 (CH_3 , 2C, $o\text{-C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 21.1 (CH_3 , 1C, $p\text{-C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$) ppm.

Kommentar: Die markierten Signale (#) sind Bor-gebundene, quartäre Kohlenstoffresonanzen und wurden mittels 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert.

^{11}B -NMR-(128 MHz, C_6D_6): $\delta = 54.7, 38.8$ ppm.

HRMS (LIFDI): berechnet für $\text{C}_{43}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{Br}_1\text{N}_1$ ($[\text{M}]^+$): $m/z = 665.2284, 666.2252, 667.2227, 668.2242, 669.2212, 670.2235, 671.2264, 672.2296$; gefunden: $m/z = 665.2278, 666.2237, 667.2197, 668.2221, 669.2171, 670.2210, 671.2247, 672.2282$; berechnet für $\text{C}_{43}\text{H}_{37}\text{B}_2\text{N}_1\text{O}_1$ ($[\text{M}-\text{Br}+\text{OH}]^+$): $m/z = 603.3128, 604.3092, 605.3056, 606.3089, 607.3123$; gefunden: $m/z = 603.3122, 604.3084, 605.3042, 606.3075, 607.3105$; berechnet für $\text{C}_{43}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{N}_1$ ($[\text{M}-\text{Br}]^+$): $m/z = 586.3101, 587.3065, 588.3028, 589.3062, 590.3095, 591.3129$; gefunden: $m/z = 586.3093, 587.2944, 588.3015, 589.3053, 590.3089, 591.3126$.

Synthese der Verbindung **143**

2.57 g (5.78 mmol) Pentaphenylborol **9** wurden mit 1.23 g (5.90 mmol) Azidotrimethylzinn bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Toluol (17 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt, wobei ein Farbumschlag von blau zu orange unter Gasentwicklung beobachtet wurde. Nach 1 h wurde die Bildung eines farblosen Niederschlags festgestellt. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend Pentan (17 mL) zugegeben. Der angefallene, farblose Feststoff wurde filtriert, die Lösung verworfen und der Rückstand mit Pentan (5 x 5 mL) gewaschen. **143** wurde als farbloser Feststoff in 83% Ausbeute (3.00 g, 4.82 mmol) erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten mittels Gasphasendiffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **143** in Benzol erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.72\text{--}7.50$ (m, 2H, CH, C_6H_5), $7.45\text{--}7.29$ (m, 2H, CH, C_6H_5), $7.29\text{--}7.19$ (m, 2H, CH, C_6H_5), $7.15\text{--}7.03$ (m, 6H, CH, C_6H_5), $7.03\text{--}6.88$ (m, 5H, CH, C_6H_5), $6.88\text{--}6.74$ (m, 6H, CH, C_6H_5), $6.74\text{--}6.59$ (m, 2H, CH, C_6H_5), -0.22 (s, 9H, $^1J_{\text{C-H}} = 130.6$ Hz, $^2J_{\text{Sn-H}} = 53.9$ Hz und 56.4 Hz, CH_3 , $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 155.3$ (C_q , 1C), 152.0 (C_q , 1C), 145.3 (C_q , 1C_B), 145.0 (C_q , 1C), 143.2 (C_q , 1C_B), 143.1 (C_q , 1C), 142.3 (C_q , 1C), 141.8 (C_q , 1C), 135.0 (CH, 2C), 133.1 (CH, 2C), 131.8 (CH, 2C), 131.1 (CH, 2C), 130.7 (CH, 2C), 127.9 (CH, 2C)[†], 127.8 (CH, 1C)[†], 127.7 (CH, 1C), 127.6 (C_q , 1C), 127.5 (CH, 2C), 127.2 (CH, 2C), 127.1 (CH, 2C), 126.9 (CH, 2C), 125.7 (CH, 1C), 125.5 (CH, 1C), 124.7 (CH, 1C), 0.6 (CH_3 , 3C, $^1J_{\text{Sn-C}} = 371.7$ Hz und 389.0 Hz, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

Kommentar: Die markierten Signale (†) werden von der Lösungsmittelresonanz überlagert und konnten mittels $^{13}\text{C-DEPT-135-}/2\text{D-NMR-Spektroskopie}$ identifiziert werden.

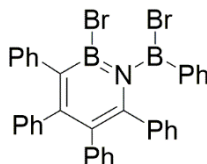
$^{11}\text{B-NMR}$ (160 MHz, C_6D_6): $\delta = 38.8$ ppm.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (186 MHz, C_6D_6): $\delta = 74.0$ ($^1J_{\text{C-Sn}} = 389.1$ Hz) ppm.

HRMS (LIFDI): berechnet für $\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{B}_1\text{N}_1\text{Sn}_1$ ($[\text{M}]^+$): $m/z = 618.1833$, 619.1796 , 620.1808 , 621.1795 , 622.1828 , 623.1801 , 624.1834 , 625.1813 , 626.1847 , 627.1832 , 628.1865 , 629.1899 ;

gefunden: m/z = 618.1823, 619.1782, 620.1811, 621.1777, 622.1814, 623.1784, 624.1824, 625.1806, 626.1845, 627.1816, 628.1854, 629.1889.

Synthese der Verbindung 144



183 mg (0.29 mmol) **143** wurden in Dichlormethan (4 mL) gelöst und bei RT mit 0.13 mL (332 mg, 1.32 mmol) BBr_3 tropfenweise versetzt. Das Reaktionsgemisch färbte sich bei der Zugabe gelb und wurde für 70 min bei RT gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der gelb gefärbte Rückstand mit Pentan (4 x 5 mL) gewaschen. **144** konnte als schwach gelb gefärbter Feststoff in 82% (151 mg, 0.24 mmol) Ausbeute erhalten werden. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten mittels Gasphasendiffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **144** in Benzol erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ = 8.13–7.95 (m, 2H, CH, C_6H_5), 7.48–7.23 (m, 3H, CH, C_6H_5), 7.13–7.04 (m, 3H, CH, C_6H_5), 7.04–6.87 (m, 8H, CH, C_6H_5), 6.87–6.57 (m, 8H, CH, C_6H_5), 6.57–6.36 (s, 1H, CH, C_6H_5) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 157.2 (C_q , 1C), 145.3 (C_q , 1C), 141.7 (C_q , 1C), 140.8 (C_q , 1C), 138.8 (C_q , 1C), 138.2 (C_q , C_B), 138.1 (CH, 2C), 137.5 (C_q , 1C), 134.5 (CH, 1C), 132.8 (CH, 2C), 132.6 (CH, 1C), 132.3 (CH, 1C), 131.4 (CH, 2C), 131.1 (CH, 2C), 130.7 (CH, 1C), 130.5 (CH, 1C), 128.6 (CH, 1C), 128.3 (CH, 2C), 127.8 (CH, 2C), 127.7 (C_q , 1C), 127.5 (CH, 1C), 127.4 (CH, 2C), 127.2 (CH, 1C), 126.3 (CH, 1C), 126.1 (CH, 1C), 125.9 (CH, 1C) ppm.

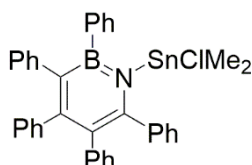
Kommentar: Es wurde nur eine Resonanz für ein quartäres, Bor-gebundenes Kohlenstoffatom gefunden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160 MHz, C_6D_6): δ = 55.7, 30.4 ppm.

HRMS (LIFDI): berechnet für $\text{C}_{56}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}$ ($[\text{M}]^+$): m/z = 780.3483; gefunden: m/z = 780.3463.

Kommentar: Diesem monoisotopischen Peak ist das Kondensationsprodukt von zwei vollständig hydrolisierten Verbindungen 144 zuzuordnen.

Synthese der Verbindung 145



222 mg (0.36 mmol) **143** wurden in Dichlormethan suspendiert und in flüssigem Stickstoff ausgefroren. Die Argonatmosphäre wurde entfernt, das Reaktionsgemisch auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und mit gasförmigem Bortrichlorid versetzt, wobei eine spontane rotorange Färbung der Lösung zu beobachten war. Anschließend wurde die Suspension auf RT erwärmt und für 1 h gerührt. Daraufhin wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand mit Pentan (1 x 2 mL) gewaschen. **145** wurde als farbloser Feststoff in 90% Ausbeute (208 mg, 0.32 mmol) erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten mittels Gasphasendiffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **145** in Benzol erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.68\text{--}7.60$ (m, 2H, CH, C_6H_5), $7.53\text{--}7.46$ (m, 2H, CH, C_6H_5), $7.21\text{--}7.17$ (m, 2H, CH, C_6H_5), $7.13\text{--}7.08$ (m, 3H, CH, C_6H_5), $7.08\text{--}7.02$ (m, 3H, CH, C_6H_5), $7.02\text{--}6.85$ (m, 6H, CH, C_6H_5), $6.84\text{--}6.75$ (m, 5H, CH, C_6H_5), $6.74\text{--}6.60$ (m, 2H, CH, C_6H_5), -0.10 (s, 6H, $^1J_{\text{C-H}} = 134.9$ Hz, $^2J_{\text{Sn-H}} = 64.0$ Hz und 66.8 Hz, CH_3 , $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 156.1$ (C_q , 1C), 150.8 (C_q , 1C), 144.3 (C_q , 1C), 144.1 (C_q , 1C_B)^{*}, 143.6 (C_q , 1C_B)^{*}, 141.9 (C_q , 1C), 141.8 (C_q , 1C), 141.1 (C_q , 1C), 135.1 (CH, 2C), 132.9 (CH, 2C), 132.2 (CH, 2C), 130.9 (CH, 2C), 130.6 (CH, 2C), 128.6 (CH, 1C)[#], 128.5 (CH, 1C), 128.2 (CH, 2C)[†], 128.2 (CH, 2C)[†], 128.1 (C_q , 1C)^{†*}, 127.3 (CH, 2C), 127.2 (CH, 2C), 127.0 (CH, 2C), 125.9 (CH, 1C), 125.8 (CH, 1C), 125.0 (CH, 1C), 6.5 (CH_3 , 2C, $^1J_{\text{Sn-C}} = 464.8$ Hz und 486.6 Hz, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

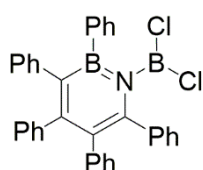
Kommentar: Die markierten Signale (†) werden von der Resonanz des Lösungsmittels überlagert und konnten mittels $^{13}\text{C-DEPT-135-}/2\text{D-NMR-Spektroskopie}$ identifiziert werden. Die markierten Signale () sind Resonanzen quartärer Kohlenstoffatome und konnten mittels $2\text{D-NMR-Spektroskopie}$ identifiziert werden. Das markierte Signal (#) wird von rückständigen*

(freien) Benzol überlagert und konnte mittels $^{13}\text{C-DEPT-135-/2D-NMR-Spektroskopie}$ identifiziert werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160 MHz, C_6D_6): $\delta = 38.8$ ppm.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (186 MHz, C_6D_6): $\delta = 50.5$ ppm.

Synthese der Verbindung **146**



220 mg (0.35 mmol) **143** wurden in Dichlormethan suspendiert und in flüssigem Stickstoff ausgefroren. Die Argonatmosphäre wurde entfernt, das Reaktionsgemisch auf -80 °C erwärmt und mit gasförmigem Bortrichlorid versetzt, wobei eine spontane rotorange Färbung der Lösung zu beobachten war. Anschließend wurde die Suspension auf RT erwärmt und für 15 h gerührt. Daraufhin wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand mit Hexan (3 x 4 mL) gewaschen. **146** wird als farbloser Feststoff in 81% Ausbeute (155 mg, 0.29 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.60\text{--}7.46$ (m, 2H, CH, C_6H_5), $7.31\text{--}7.21$ (m, 2H, CH, C_6H_5), $7.13\text{--}7.05$ (m, 3H, CH, C_6H_5), $7.05\text{--}6.97$ (m, 4H, CH, C_6H_5), $6.97\text{--}6.91$ (m, 2H, CH, C_6H_5), $6.91\text{--}6.62$ (m, 12H, CH, C_6H_5) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 156.2$ (C_q , 1C), 143.4 (C_q , 1C_B)^{*}, 143.0 (C_q , 1C), 142.6 (C_q , 1C), 141.2 (C_q , 1C), 141.0 (C_q , 1C_B)^{*}, 139.8 (C_q , 1C), 139.3 (C_q , 1C), 133.5 (CH, 2C), 132.5 (CH, 2C), 131.1 (CH, 2C), 131.1 (CH, 2C), 130.8 (CH, 2C), 128.7 (CH, 1C), 128.6 (CH, 2C), 128.6 (CH, 1C)[#], 128.0 (CH, 2C)[†], 127.5 (CH, 2C), 127.5 (CH, 2C), 127.4 (C_q , 1C), 127.4 (CH, 2C), 126.2 (CH, 1C), 126.0 (CH, 1C), 125.2 (CH, 1C) ppm.

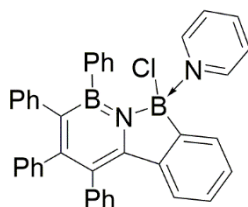
Kommentar: Das markierte Signal (†) liegt unter dem Lösungsmittelsignal und konnte mittels $^{13}\text{C-DEPT-135-/2D-NMR-Spektroskopie}$ identifiziert werden. Die markierten Signale () sind Resonanzen Bor gebundener, quartärer Kohlenstoffatome und konnten mittels 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert werden. Das markierte Signal (#) wird von rückständigem (freien)*

Benzol überlagert und konnte mittels ^{13}C -DEPT-135-/2D-NMR-Spektroskopie identifiziert werden.

^{11}B -NMR-(160 MHz, C_6D_6): $\delta = 46.8, 36.2$ ppm.

HRMS (LIFDI): berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{B}_1\text{N}_1$ ($[\text{M}-\text{BCl}_2+\text{H}]^+$): $m/z = 458.2189, 459.2153, 460.2186, 461.2220$; gefunden: $m/z = 458.2185, 459.2148, 460.2179, 461.2212, 462.2247$.
 berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{B}_2\text{N}_1\text{O}_1$ ($[\text{M}-\text{HCl}-\text{Cl}+\text{OH}]^+$): $m/z = 483.2189, 484.2153, 485.2117, 486.2150, 487.2184$ gefunden: $m/z = 483.2185, 484.2151, 485.2113, 486.2145, 487.2178$.

Synthese der Verbindung 147



60.0 mg (0.11 mmol) **146** wurden mit 0.10 mL (98.2 mg, 1.24 mmol) Pyridin bei RT in Benzol (1 mL) versetzt und für 10 min gerührt. Die Bildung eines farblosen Niederschlags wurde dabei beobachtet. Anschließend wurde die Suspension filtriert, die Lösung verworfen und der farblose Rückstand mit einem Lösungsmittelgemisch (1 mL) aus Benzol (0.5 mL) und Hexan (0.5 mL) gewaschen. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und der Rückstand mit Benzol (3 mL) extrahiert. Das Reaktionsprodukt wurde als farbloses Pulver in 59% (38.4 mg, 0.07 mmol) Ausbeute erhalten.

Kommentar: Das Reaktionsprodukt zersetzt sich nach einigen Stunden in einer Benzollösung. Als Feststoff ist die erhaltene Verbindung über mehrere Tage bei RT lagerbar. In Dichlormethan ist spontane Zersetzung zu beobachten.

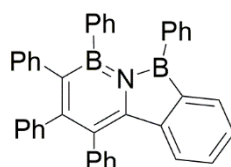
^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.47\text{--}8.18$ (m, 2H, CH, $\text{NC}_5\text{H}_5/\text{C}_6\text{H}_5$), $7.96\text{--}7.78$ (m, 2H, CH, $\text{NC}_5\text{H}_5/\text{C}_6\text{H}_5$), $7.22\text{--}7.17$ (m, 1H, CH, $\text{NC}_5\text{H}_5/\text{C}_6\text{H}_5$), $7.14\text{--}7.04$ (m, 6H, CH, $\text{NC}_5\text{H}_5/\text{C}_6\text{H}_5$), $7.04\text{--}6.91$ (m, 3H, CH, $\text{NC}_5\text{H}_5/\text{C}_6\text{H}_5$), $6.91\text{--}6.83$ (m, 2H, CH, $\text{NC}_5\text{H}_5/\text{C}_6\text{H}_5$), $6.83\text{--}6.76$ (m, 4H, CH, $\text{NC}_5\text{H}_5/\text{C}_6\text{H}_5$), $6.76\text{--}6.53$ (m, 6H, $\text{NC}_5\text{H}_5/\text{C}_6\text{H}_5$), $6.36\text{--}6.16$ (m, 1H, $\text{NC}_5\text{H}_5/\text{C}_6\text{H}_5$), $5.92\text{--}5.77$ (m, 2H, $\text{NC}_5\text{H}_5/\text{C}_6\text{H}_5$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 155.7$ (C_q , 1C), 151.8 (C_q , 1C), 144.9 (CH, 2C), 144.3 (C_q , 1C), 144.2 (C_q , 1C), 141.4 (C_q , 1C), 141.1 (C_q , 1C), 140.9 (CH, 1C), 133.7 (CH, 2C), 133.3 (CH, 2C), 133.2 (CH, 2C), 131.1 (CH, 2C), 130.6 (CH, 2C), 129.2 (C_q , 1C), 127.0 (CH, 3C), 126.9 (CH, 2C), 126.8 (CH, 1C), 126.4 (CH, 2C), 126.1 (CH, 2C), 125.7 (CH, 1C), 125.6 (CH, 1C), 125.4 (CH, 1C), 124.5 (CH, 1C), 124.2 (CH, 2C) ppm.

Kommentar: Die Bor-gebundenen, quartären Kohlenstoffatome konnten nicht detektiert werden.

^{11}B -NMR-(128 MHz, C_6D_6): $\delta = 39.9, 9.9$ ppm.

Synthese der Verbindung 149



54.0 mg (0.09 mmol) **140** wurden in Toluol (1 mL) mit 0.10 mL (72.8 mg, 0.63 mmol) Et_3SiH versetzt und für 15 h bei einer Temperatur von 100 °C erhitzt. Die Bildung einer intensiv gelbgrün fluoreszierenden Lösung wurde beobachtet. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und ein leuchtend gelber Feststoff erhalten. Dieser wurde mit Pentan (2 x 0.2 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum wurde **149** in Form eines leuchtend gelben Feststoffes in 79% (37 mg, 0.07 mmol) Ausbeute erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten durch Lagern einer gesättigten Hexanlösung von **149** erhalten werden.

^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.77$ –7.64 (m, 1H, CH, C_6H_5), 7.35–7.26 (m, 2H, CH, C_6H_5), 7.22–7.17 (m, 2H, CH, C_6H_5), 7.11–6.63 (m, 23H, CH, C_6H_5), 6.39–6.29 (m, 1H, CH, C_6H_5) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 157.6$ (C_q , 1C), 148.2 (C_q , 1C), 147.2 (C_q , 1C), 146.9 (C_q , 1C_B) 143.4 (C_q , 1C), 140.9 (C_q , 1C_B), 140.8 (C_q , 1C), 140.7 (C_q , 1C_B), 139.5 (C_q , 1C), 136.7 (C_q , 1C_B), 135.2 (CH, 2C), 134.3 (CH, 1C), 133.6 (CH, 2C), 133.0 (CH, 1C), 131.3 (CH, 2C), 130.7 (CH, 2C), 130.4 (CH, 2C), 129.0 (CH, 1C), 128.8 (CH, 2C), 128.3 (CH, 1C)[†], 127.7

(C_q, 1C), 127.5 (CH, 1C), 127.4 (CH, 1C), 127.4 (CH, 2C), 127.3 (CH, 2C), 127.2 (CH, 2C), 126.5 (CH, 2C), 126.1 (CH, 1C), 125.2 (CH, 1C), 125.0 (CH, 1C) ppm.

Kommentar: Das markierte Signal (†) wird vom Lösungsmittel verdeckt und konnte mittels 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert werden

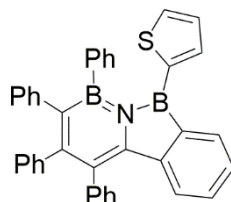
¹¹B-NMR-(128 MHz, C₆D₆): $\delta = 55.4, 43.7$ ppm.

UV-Vis (Hexan): $\lambda_1 = 236$ nm, ($\lambda_2 = 274$ nm), $\lambda_3 = 417$ nm.

Kommentar: Das Absorptionsmaximum λ_2 ist wahrscheinlich einem Zersetzungsprodukt in hoher Verdünnung zuzuordnen.

HRMS (LIFDI): berechnet für C₄₀H₂₉B₂N₁ ([M]⁺): $m/z = 453.2553, 544.2517, 545.2481, 546.2514, 547.2548, 548.2581$; gefunden: $m/z = 543.2529, 544.2507, 545.2470, 546.2506, 547.2541, 548.2574$.

Synthese der Verbindung **150**



37.0 mg (0.06 mmol) **141** wurden in Toluol (1 mL) suspendiert und mit 0.10 mL (72.8 mg, 0.63 mmol) Et₃SiH versetzt und für 15 h bei einer Temperatur von 100 °C erhitzt. Die Bildung einer klaren, intensiv gelbgrün fluoreszierenden Lösung wurde beobachtet. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und ein leuchtend gelber Feststoff erhalten. Dieser wurde mit Pentan (2 x 0.2 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum wurde **150** in Form eines leuchtend gelben Feststoffes in 81% (26.0 mg, 0.05 mmol) Ausbeute erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten durch Lagern einer gesättigten Hexanlösung von **150** erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = 8.16\text{--}8.08$ (m, 1H, CH, C₆H₅), $7.27\text{--}7.20$ (m, 2H, CH, C₆H₅), $7.15\text{--}7.10$ (m, 2H, CH, C₆H₅), $7.10\text{--}6.72$ (m, 17H, CH, C₆H₅ + 2H, CH, C₄H₃S), $6.72\text{--}6.63$ (m, 1H, CH, C₆H₅), $6.62\text{--}6.54$ (m, 1H, CH, C₄H₃S), $6.40\text{--}6.27$ (m, 1H, CH, C₆H₅) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6): $\delta = 157.4$ (C_q , 1C), 148.1 (C_q , 1C), 147.4 (C_q , 1C), 146.2 (C_q , 1 C_B)^{*}, 143.5 (C_q , 1C), 141.6 (C_q , 1 C_B)^{*}, 140.8 (C_q , 1C), 139.6 (C_q , 1C), 138.9 (CH, 1C), 138.6 (C_q , 1 C_B , $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$)^{*}, 136.6 (C_q , 1 C_B)^{*}, 135.8 (CH, 2C), 134.1 (CH, 1C), 133.9 (CH, 1C), 132.7 (CH, 1C), 131.4 (CH, 2C), 130.8 (CH, 2C), 130.4 (CH, 2C), 128.7 (CH, 2C), 128.2 (CH, 1C)[†], 128.2 (CH, 1C)[†], 128.1 (C_q , 1C)[†], 128.0 (CH, 1C)[†], 127.4 (CH, 2C), 127.4 (CH, 1C), 127.2 (CH, 2C), 126.9 (CH, 2C), 126.0 (CH, 1C), 125.2 (CH, 1C), 125.1 (CH, 1C) ppm.

Kommentar: Die markierten Signale (†) werden von der Resonanz des Lösungsmittels verdeckt und konnten mittels 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert werden. Die markierten Signale () sind Resonanzen quartärer, Bor-gebundener Kohlenstoffatome und konnten mittels 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert werden.*

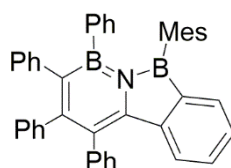
^{11}B -NMR (128 MHz, C_6D_6): $\delta = 51.7, 44.2$ ppm.

UV-Vis (Hexan): $\lambda_1 = 237$ nm, ($\lambda_2 = 278$ nm), $\lambda_3 = 428$ nm.

Kommentar: Das Absorptionsmaximum λ_2 ist wahrscheinlich einem Zersetzungsprodukt in hoher Verdünnung zuzuordnen.

HRMS (LIFDI): berechnet für $\text{C}_{38}\text{H}_{27}\text{B}_2\text{N}_1\text{S}_1$ ($[\text{M}]^+$): $m/z = 549.2117, 550.2081, 551.2045, 552.2078, 553.2112, 554.2036$; gefunden: $m/z = 549.2115, 550.2077, 551.2040, 552.2070, 553.2101, 554.2028$.

Synthese der Verbindung **151**



56.0 mg (0.08 mmol) **142** wurden in Toluol (1 mL) suspendiert, mit 0.10 mL (72.8 mg, 0.63 mmol) Et_3SiH versetzt und für 15 h bei einer Temperatur von 100 °C erhitzt. Die Bildung einer klaren, intensiv gelbgrün fluoreszierenden Lösung wurde beobachtet. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und ein leuchtend gelber Feststoff erhalten. Dieser wurde mit Pentan (2 x 0.2 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum wurde **151** in Form eines leuchtend gelben Feststoffes in 89% (44.0 mg, 0.07 mmol) Ausbeute erhalten.

Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten durch Lagern einer gesättigten Hexanlösung von **151** erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.47\text{--}7.38$ (m, 1H, CH, C_6H_5), 7.24–7.17 (m, 4H, CH, C_6H_5), 7.09–7.00 (m, 4H, CH, C_6H_5), 7.00–6.90 (m, 3H, CH, C_6H_5), 6.90–6.57 (m, 11H, CH, C_6H_5), 6.49 (s, 2H, CH, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 6.40–6.32 (m, 1H, CH, C_6H_5), 2.18 (s, 6H, CH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 2.07 (s, 3H, CH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$) ppm.

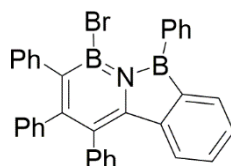
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, C_6D_6): $\delta = 158.0$ (C_q , 1C), 147.8 (C_q , 1C), 147.1 (C_q , 1C_B), 146.5 (C_q , 1C) 143.5 (C_q , 1C), 140.7 (C_q , 1C), 140.7 (C_q , 2C_B), 139.4 (C_q , 1C), 138.2 (C_q , 2C), 137.5 (C_q , 1C), 135.3 (C_q , 1C_B), 134.1 (CH, 1C), 133.4 (CH, 1C), 132.3 (CH, 2C), 131.3 (CH, 2C), 130.6 (CH, 2C), 130.4 (CH, 2C), 128.8 (CH, 2C), 128.6 (CH, 1C), 127.7 (C_q , 1C), 127.4 (CH, 1C), 127.3 (CH, 2C), 127.2 (CH, 2C), 127.2 (CH, 2C), 126.7 (CH, 1C), 126.1 (CH, 1C), 126.0 (CH, 2C), 125.1 (CH, 1C), 124.9 (CH, 1C), 23.3 (CH_3 , 2C), 21.2 (CH_3 , 1C) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, C_6D_6): $\delta = 57.7, 43.4$ ppm.

UV-Vis (Hexan): $\lambda_1 = 273$ nm, $\lambda_2 = 413$ nm.

HRMS (LIFDI): berechnet für $\text{C}_{43}\text{H}_{35}\text{B}_2\text{N}_1$ ($[\text{M}]^+$): $m/z = 585.3023, 586.2986, 587.2950, 588.2984, 589.3017, 590.3051$; gefunden: $m/z = 585.3017, 586.2980, 587.2946, 588.2975, 589.3005, 590.3040$.

Synthese der Verbindung **152**



50.0 mg (0.08 mmol) **144** wurden in Benzol (0.5 mL) gelöst und mit 11 μL (8.0 mg, 0.08 mmol) Triethylamin in Benzol (0.5 mL) tropfenweise versetzt und zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Eine sukzessive Färbung der Reaktionslösung zu fluoreszierend gelb unter Bildung eines farblosen Feststoffes wurde dabei beobachtet. Anschließend wurde die Lösung filtriert und der Feststoff verworfen. Alle flüchtigen Bestandteile der Reaktionslösung wurden *in vacuo* entfernt, der gelb fluoreszierende Feststoff mit Pentan (3 x 2 mL) gewaschen

und im Hochvakuum getrocknet. **152** wurde in 78% (33.8 mg, 0.06 mmol) Ausbeute erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden mittels Gasphasendiffusion von Pentan in eine bei RT gesättigte Lösung von **152** in Benzol erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.83\text{--}7.71$ (m, 2H, CH, C_6H_5), $7.53\text{--}7.45$ (m, 1H, CH, C_6H_5), $7.34\text{--}7.21$ (m, 3H, CH, C_6H_5), $7.20\text{--}7.16$ (m, 2H, CH, C_6H_5)[†], $7.13\text{--}6.92$ (m, 7H, CH, C_6H_5), $6.92\text{--}6.69$ (m, 7H, CH, C_6H_5), $6.68\text{--}6.57$ (m, 1H, CH, C_6H_5), $6.21\text{--}6.13$ (m, 1H, C_6H_5) ppm.

Kommentar: Das markierte Signal (†) wird zur Hälfte vom Lösungsmittelsignal verdeckt und konnte mittels 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert werden

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 158.2$ (C_q , 1C), 147.7 (C_q , 1C), 147.2 (C_q , 1C), 146.3 (C_q , 1C_B)[#], 142.7 (C_q , 1C), 140.0 (C_q , 1C), 138.8 (C_q , 1C), 137.3 (C_q , 1C_B)[#], 134.6 (CH, 1C), 134.2 (C_q , 1C_B)[#], 133.4 (CH, 1C), 133.0 (CH, 2C), 131.1 (CH, 2C), 130.5 (CH, 2C), 130.0 (CH, 1C), 129.9 (CH, 2C), 128.8 (CH, 2C), 128.3 (CH, 1C)[†], 127.9 (CH, 2C)[†], 127.8 (C_q , 1C)[†], 127.6 (CH, 2C), 127.6 (CH, 1C), 127.2 (CH, 2C), 126.3 (CH, 1C), 125.9 (CH, 1C), 124.8 (CH, 1C) ppm.

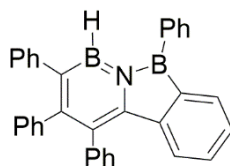
Kommentar: Die markierten Signale (#) sind Resonanzen Bor-gebundener, quartärer Kohlenstoffatome und konnten mittels 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert werden. Die markierten Signale (†) werden vom Lösungsmittelsignal verdeckt und konnte 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert werden

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, C_6D_6): $\delta = 55.3, 38.5$ ppm.

UV-Vis (Hexan): $\lambda_1 = 273$ nm, ($\lambda_2 = 306$ nm), $\lambda_3 = 402$ nm.

Kommentar: Das Absorptionsmaximum λ_2 ist einem Zersetzungsprodukt in hoher Verdünnung zuzuordnen.

HRMS (ASAP (positiv)): berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{N}_1\text{O}_1$ ($[\text{M}-\text{Br}+\text{OH}+\text{H}]^+$): $m/z = 484.2268, 485.2231, 486.2195, 487.2229, 488.2262, 489.2296$; gefunden: $m/z = 484.2149, 485.2224, 486.2190, 487.2222, 488.2255, 489.2285$.

Synthese der Verbindung 153

41.0 mg (0.07 mmol) **144** wurden mit 0.10 mL (72.8 mg, 0.63 mmol) Triethylsilan bei RT in Toluol (1 mL) versetzt und für 3 d bei 100 °C erhitzt. Dabei nahm die Lösung eine intensiv gelb fluoreszierende Färbung an. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand in Benzol aufgenommen und filtriert. Die gelb fluoreszierende, klare Lösung wird mittels Gasphasendiffusion von Pentan überschichtet, wobei das Reaktionsprodukt kristallin in 71% (21.8 mg, 0.05 mmol) Ausbeute erhalten wurde. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden mittels Gasphasendiffusion von Pentan in eine bei RT gesättigte Lösung von **153** in Benzol erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.03\text{--}7.86$ (m, 2H, CH, C_6H_5), $7.82\text{--}7.69$ (m, 1H, CH, C_6H_5), $7.39\text{--}7.29$ (m, 3H, CH, C_6H_5), $7.29\text{--}7.21$ (m, 2H, CH, C_6H_5), $7.13\text{--}7.02$ (m, 6H, CH, C_6H_5), $7.02\text{--}6.96$ (m, 1H, CH, C_6H_5), $6.96\text{--}6.87$ (m, 4H, CH, C_6H_5), $6.87\text{--}6.78$ (m, 3H, C_6H_5), $6.78\text{--}6.70$ (m, 1H, C_6H_5), $6.37\text{--}6.22$ (m, 1H, C_6H_5), 6.06 (s, 1H, BH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 156.4$ (C_q , 1C), 148.6 (C_q , 1C), 146.5 (C_q , 1C), 146.0 (C_q , 1 C_B), 144.4 (C_q , 1C), 140.4 (C_q , 1C), 140.1 (C_q , 1 C_B), 139.3 (C_q , 1C), 136.1 (CH, 2C), 135.3 (C_q , 1 C_B), 134.4 (CH, 1C), 133.1 (CH, 1C), 131.3 (CH, 2C), 131.0 (CH, 1C), 130.7 (CH, 2C), 130.2 (CH, 2C), 128.7 (CH, 2C), 128.2 (CH, 1C) † , 128.1 (C_q , 1C) † , 128.1 (CH, 2C) † , 127.9 (CH, 2C), 127.4 (CH, 2C), 127.4 (CH, 1C), 126.3 (CH, 1C), 125.6 (CH, 1C), 124.8 (CH, 1C) ppm.

Kommentar: Die markierten Signale (†) werden von der Resonanz des Lösungsmittels verdeckt und konnten mittels 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160 MHz, C_6D_6): $\delta = 53.3, 38.9$ ppm.

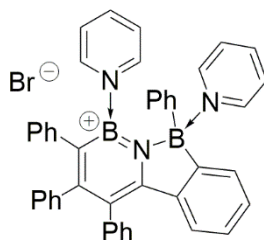
FT-IR (Festkörper): $\tilde{\nu}(\text{BH}) = 2554 \text{ cm}^{-1}$.

UV-Vis (Hexan): $\lambda_1 = 273 \text{ nm}$, ($\lambda_2 = 311 \text{ nm}$), $\lambda_3 = 419 \text{ nm}$.

Kommentar: Das Absorptionsmaximum λ_2 ist einem Zersetzungsprodukt in hoher Verdünnung zuzuordnen.

HRMS (LIFDI): berechnet für $C_{34}H_{25}B_2N_1$ ($[M]^+$): $m/z = 467.2240, 468.2204, 469.2168, 470.2201, 471.2235$; gefunden: $m/z = 467.2237, 468.2199, 469.2165, 470.2193, 471.2226$.

Synthese der Verbindung 154



40.0 mg (0.06 mmol) **144** wurden mit 0.10 mL (98.2 mg, 1.24 mmol) Pyridin bei RT in Benzol (1 mL) versetzt, wobei die Bildung eines farblosen Niederschlags beobachtet wurde. Die überstehende Lösung wurde entfernt, der Feststoff mit einem Lösungsmittelgemisch (1 mL) aus Benzol (0.8 mL) und Hexan (0.2 mL) gewaschen und mit Dichlormethan extrahiert. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und der Rückstand mit Pentan (3 x 1 mL) gewaschen. Das Reaktionsprodukt **154** wurde als farbloses Pulver in 92% (36.6 mg, 0.05 mmol) Ausbeute erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten mittels Gasphasendiffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **144** in Dichlormethan erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 9.09\text{--}8.89$ (m, 1H, CH, $\text{NC}_5\text{H}_5/\text{C}_6\text{H}_5$), $8.89\text{--}8.74$ (m, 2H, CH, $\text{NC}_5\text{H}_5/\text{C}_6\text{H}_5$), $8.74\text{--}8.63$ (m, 2H, CH, $\text{NC}_5\text{H}_5/\text{C}_6\text{H}_5$), $8.53\text{--}8.37$ (m, 1H, CH, $\text{NC}_5\text{H}_5/\text{C}_6\text{H}_5$), $8.37\text{--}8.20$ (m, 1H, CH, $\text{NC}_5\text{H}_5/\text{C}_6\text{H}_5$), $8.18\text{--}8.05$ (m, 1H, CH, $\text{NC}_5\text{H}_5/\text{C}_6\text{H}_5$), $8.05\text{--}7.99$ (m, 2H, CH, $\text{NC}_5\text{H}_5/\text{C}_6\text{H}_5$), $7.99\text{--}7.87$ (m, 2H, $\text{NC}_5\text{H}_5/\text{C}_6\text{H}_5$), $7.87\text{--}7.72$ (m, 1H, $\text{NC}_5\text{H}_5/\text{C}_6\text{H}_5$), $7.72\text{--}7.43$ (m, 1H, $\text{NC}_5\text{H}_5/\text{C}_6\text{H}_5$), $7.43\text{--}6.90$ (m, 11H, $\text{NC}_5\text{H}_5/\text{C}_6\text{H}_5$), $6.98\text{--}6.46$ (m, 8H, $\text{NC}_5\text{H}_5/\text{C}_6\text{H}_5$), $6.25\text{--}5.93$ (m, 1H, $\text{NC}_5\text{H}_5/\text{C}_6\text{H}_5$) ppm.

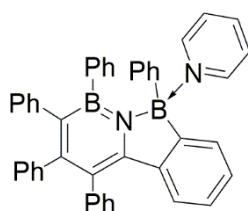
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 161.2$ (C_q , 1C), 155.7 (C_q , 1C)[#], 151.0 (C_q , 1C), 146.4 (CH, 1C), 145.7 (CH, 1C), 145.3 (CH, 2C), 144.5 (CH, 1C), 144.3 (CH, 1C), 143.6 (CH, 1C), 142.0 (C_q , 1C), 141.8 (CH, 1C), 140.5 (C_q , 1C), 140.2 (C_q , 1C), 139.6 (C_q , 1C), 132.8 (CH, 2C), 132.0 (CH, 1C), 131.7 (CH, 1C), 130.4 (CH, 1C), 130.1 (CH, 1C), 129.1 (CH, 1C), 128.8 (CH, 1C), 128.7 (CH, 3C), 128.7 (CH, 1C), 128.5 (CH, 1C), 128.3 (C_q , 1C), 128.3 (CH, 2C), 128.1 (CH, 1C), 127.9 (C_q , 1C), 127.7 (CH, 1C), 127.4 (CH, 1C), 127.4 (CH, 1C), 127.3 (CH,

1C), 127.3 (CH, 1C), 126.8 (CH, 1C), 126.7 (C_q, 1C), 126.1 (CH, 1C), 125.9 (CH, 1C), 125.5 (CH, 1C), 125.5 (CH, 1C) ppm.

Kommentar: Das markierte Signal (#) wurde mittels 2D-NMR-Spektroskopie bestimmt.

¹¹B-NMR (160 MHz, CD₂Cl₂): δ = 32.4, 6.7 ppm.

Synthese der Verbindung 155



40.0 mg (0.06 mmol) **140** wurden in Benzol (2 mL) gelöst, mit 0.10 mL (98.2 mg, 1.24 mmol) Pyridin bei RT in Benzol (1 mL) versetzt und für 30 min gerührt. Die Bildung eines farblosen Niederschlags wurde beobachtet. Die Suspension wurde filtriert und der Rückstand mit Benzol (5 x 1 mL) extrahiert. Der rückständige Feststoff wurde verworfen, alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt, wobei ein farbloser Feststoff anfiel. Dieser wurde mit Hexan (5 x 3 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. **155** wurde in 91% (36.4 mg, 0.06 mmol) Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten mittels Gasphasendiffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **155** in Benzol erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 7.93–7.79 (m, 2H, CH, NC₅H₅/ C₆H₅/ C₆H₄), 7.79–7.63 (m, 2H, CH, NC₅H₅/ C₆H₅/ C₆H₄), 7.58–7.33 (m, 2H, CH, NC₅H₅/ C₆H₅/ C₆H₄), 7.33–7.18 (m, 7H, CH, NC₅H₅/ C₆H₅/ C₆H₄), 7.14–6.74 (m, 13H, CH, NC₅H₅/ C₆H₅/ C₆H₄), 6.74–6.57 (m, 5H, CH, NC₅H₅/ C₆H₅/ C₆H₄), 6.57–6.38 (m, 1H, CH, NC₅H₅/ C₆H₅/ C₆H₄), 6.05–5.86 (m, 2H, CH, NC₅H₅/ C₆H₅/ C₆H₄) ppm.

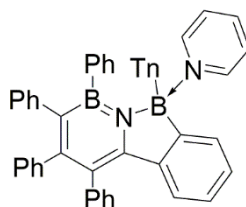
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, C₆D₆): δ = 157.7 (C_q, 1C_B)^{*}, 155.6 (C_q, 1C), 150.1 (C_q, 1C), 147.5 (C_q, 1C_B)^{*}, 146.9 (CH, 2C), 145.6 (C_q, 1C), 145.1 (C_q, 1C_B)^{*}, 144.0 (C_q, 1C), 143.2 (C_q, 1C_B)^{*}, 142.5 (C_q, 1C), 142.0 (C_q, 1C), 140.0 (CH, 1C), 133.5 (CH, 2C), 133.2 (CH, 1C), 132.3 (CH, 1C), 131.3 (CH, 1C), 131.3 (CH, 2C), 131.1 (CH, 1C), 128.9 (CH, 1C), 128.4 (CH, 1C)[‡], 128.3 (CH, 2C)[‡], 128.0 (CH, 1C)[‡], 128.0 (CH, 3C)[‡], 127.2 (CH, 1C), 127.1 (CH, 1C), 126.9 (CH,

2C), 126.7 (CH, 1C), 126.7 (CH, 1C), 126.6 (CH, 3C), 125.6 (CH, 1C), 125.4 (CH, 1C), 125.0 (CH, 1C), 124.4 (CH, 2C), 124.1 (CH, 1C), 123.6 (C_q, 1C) ppm.

Kommentar: Die markierten Signale () sind Resonanzen Bor-gebundener, quartärer Kohlenstoffatome und wurden mittels 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert. Die markierten Signale (†) werden von der Lösungsmittelresonanz überlagert und konnten mittels ¹³C-DEPT-135-NMR-Spektroskopie identifiziert werden.*

¹¹B-NMR (128 MHz, C₆D₆): $\delta = 37.7, 7.9$ ppm.

Synthese der Verbindung 156



30.0 mg (0.05 mmol) **141** wurden in 1 mL Benzol suspendiert und mit 0.10 mL (98.2 mg, 1.24 mmol) Pyridin bei RT in Benzol (1 mL) versetzt, wobei die Bildung einer rot gefärbten Lösung beobachtet wurde. Aus dieser fiel unter Rühren über einen Zeitraum von 30 min ein farbloser Feststoff aus. Die Lösung wurde anschließend vom Feststoff getrennt und das Volumen der Lösung auf etwa 1/3 eingengt. Bei der Zugabe von Hexan (3 mL) wurde die Bildung eines farblosen Feststoffes beobachtet. Dieser wurde filtriert, mit Hexan (3 x 3 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. **156** wurde in 89% (26.6 mg, 0.04 mmol) Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten mittels Gasphasendiffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **156** in Benzol erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = 8.10\text{--}7.95$ (m, 2H, CH, NC₅H₅/ C₆H₅/ C₆H₄/ SC₄H₃), 7.50–7.30 (m, 3H, CH, NC₅H₅/ C₆H₅/ C₆H₄/ SC₄H₃), 7.30–7.17 (m, 5H, CH, NC₅H₅/ C₆H₅/ C₆H₄/ SC₄H₃), 7.13–6.94 (m, 7H, CH, NC₅H₅/ C₆H₅/ C₆H₄/ SC₄H₃), 6.94–6.42 (m, 13H, CH, NC₅H₅/ C₆H₅/ C₆H₄/ SC₄H₃), 6.10–5.85 (m, 2H, CH, NC₅H₅/ C₆H₅/ C₆H₄/ SC₄H₃) ppm.

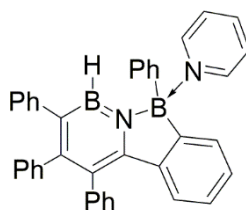
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, C₆D₆): $\delta = 157.1$ (C_q, 1C_B)*, 155.6 (C_q, 1C), 149.8 (C_q, 1C), 149.3 (C_q, 1C_B)*, 146.5 (CH, 2C), 145.6 (C_q, 1C), 144.9 (C_q, 1C_B)*, 144.1 (C_q, 1C), 143.4 (C_q, 1C_B)*,

142.5 (C_q, 1C), 141.9 (C_q, 1C), 140.4 (CH, 1C), 133.3 (CH, 1C), 132.4 (CH, 1C), 132.1 (CH, 1C), 131.2 (CH, 4C), 131.2 (CH, 2C), 128.8 (CH, 1C), 128.5 (CH, 1C), 128.4 (CH, 2C)[†], 128.0 (CH, 1C)[†], 127.9 (CH, 1C)[†], 127.7 (CH, 1C)[†], 127.4 (CH, 1C), 127.0 (CH, 1C), 126.9 (CH, 4C), 126.7 (CH, 1C), 125.6 (CH, 1C), 125.5 (CH, 1C), 125.0 (CH, 1C), 124.7 (CH, 2C), 124.1 (CH, 1C), 123.6 (C_q, 1C) ppm.

Kommentar: Die markierten Signale () sind Resonanzen Bor-gebundener, quartärer Kohlenstoffatome und wurden mittels 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert. Die markierten Signale (†) werden von der Lösungsmittelresonanz überlagert und konnten mittels ¹³C-DEPT-135-NMR-Spektroskopie identifiziert werden.*

¹¹B-NMR (128 MHz, C₆D₆): δ = 37.1, 6.1 ppm.

Synthese der Verbindung 157



20.0 mg (0.04 mmol) **153** wurden mit 0.10 mL (98.2 mg, 1.24 mmol) Pyridin bei RT in Benzol (1 mL) versetzt. Dabei wurde eine spontane Entfärbung der gelb fluoreszierenden Lösung beobachtet. Das Reaktionsgemisch wurde 5 min bei RT gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Das farblose Reaktionsprodukt **157** wurde in 93% (21.7 mg, 0.04 mmol) Ausbeute erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden mittels Gasphasendiffusion von Pentan in eine Lösung aus **157** in CH₂Cl₂ erhalten.

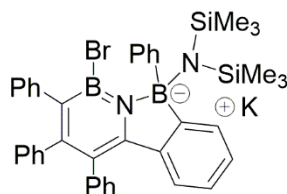
¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 8.44–8.23 (m, 2H, CH, NC₅H₅/C₆H₅), 7.87–7.70 (m, 2H, CH, NC₅H₅/C₆H₅), 7.65–7.53 (m, 1H, CH, NC₅H₅/C₆H₅), 7.53–7.39 (m, 3H, CH, NC₅H₅/C₆H₅), 7.39–7.29 (m, 2H, CH, NC₅H₅/C₆H₅), 7.29–7.19 (m, 2H, CH, NC₅H₅/C₆H₅), 7.14–6.99 (m, 8H, CH, NC₅H₅/C₆H₅), 6.99–6.87 (m, 2H, C₆H₅), 6.87–6.78 (m, 2H, NC₅H₅/C₆H₅), 6.78–6.66 (m, 2H, NC₅H₅/C₆H₅), 6.54–6.40 (m, 1H, NC₅H₅/C₆H₅), 6.18–5.95 (m, 2H, NC₅H₅/C₆H₅), 5.90 (s, 1H, BH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6): $\delta = 154.6$ (C_q , 1C), 150.4 (C_q , 1C), 148.5 (C_q , 1 C_B)[†], 146.6 (C_q , 1C), 146.4 (C_q , 1 C_B)[†], 146.3 (CH, 2C), 145.1 (C_q , 1C), 142.9 (C_q , 1 C_B)[†], 142.2 (C_q , 1C), 141.7 (C_q , 1C), 140.5 (CH, 1C), 133.9 (CH, 2C), 132.9 (CH, 1C), 132.3 (CH, 1C), 131.4 (CH, 1C), 131.3 (CH, 1C), 130.9 (CH, 2C), 129.9 (CH, 1C), 128.8 (CH, 1C), 128.3 (CH, 1C)*, 128.2 (CH, 2C)*, 127.9 (CH, 1C), 127.7 (CH, 1C), 127.6 (CH, 2C), 127.4 (CH, 1C), 127.0 (CH, 1C), 126.9 (CH, 1C), 126.7 (CH, 1C), 125.7 (CH, 1C), 125.6 (CH, 1C), 124.9 (CH, 2C), 124.6 (CH, 1C), 124.0 (C_q , 1C) ppm.

Kommentar: Die markierten Signale (†) sind Resonanzen Bor-gebundener, quartärer Kohlenstoffatome und konnten mittels 2D-NMR-Spektroskopie bestimmt werden. Die markierten Signale () werden von der Lösungsmittelresonanz überlagert und konnten mittels ^{13}C -DEPT-135-NMR-Spektroskopie identifiziert werden.*

^{11}B -NMR (128 MHz, C_6D_6): $\delta = 34.0$ (Linienbreite 690.4 Hz), 7.5 ppm.

Synthese der Verbindung **158**



40.0 mg (0.06 mmol) **144** wurden mit 25.4 mg (0.13 mmol) K[HMDS] bei RT in Benzol (2 mL) versetzt und für 13 h gerührt, wobei die Bildung eines farblosen Niederschlags beobachtet wurde. Dieser wurde vom Lösungsmittel getrennt und der Rückstand mit Pentan (8 x 2 mL) und Benzol (2 x 1 mL) gewaschen. Der angefallene Feststoff wurde mit Dichlormethan (3 mL) extrahiert. Nach Trocknen im Hochvakuum wurde das Reaktionsprodukt **158** als farbloses Pulver in 79% (37.6 mg, 0.05 mmol) Ausbeute erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten mittels Gasphasendiffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **158** in Dichlormethan erhalten werden.

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.78$ –7.68 (m, 1H, CH, C_6H_5), 7.33–7.24 (m, 1H, CH, C_6H_5), 7.24–7.12 (m, 2H, CH, C_6H_5), 7.12–7.00 (m, 2H, CH, C_6H_5), 7.00–6.62 (m, 13H, CH, C_6H_5), 6.62–6.38 (m, 3H, CH, C_6H_5), 6.38–6.14 (m, 1H, CH, C_6H_5), 5.57–5.40 (m, 1H, C_6H_5), 0.41–0.16 (s, 9H, $\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$), –0.06–(–0.29) (s, 9H, $\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$) ppm.

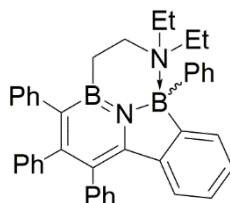
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 171.5$ (C_q , 1C)[#], 155.9 (C_q , 1C), 150.0 (C_q , 1C), 146.8 (C_q , 1C), 141.5 (C_q , 1C), 141.4 (C_q , 1C), 140.0 (C_q , 1C), 138.5 (C_q , 1C)[#], 135.7 (C_q , 1C)[#], 133.3 (CH , 1C), 132.4 (CH , 1C), 132.1 (CH , 1C), 132.0 (CH , 1C), 131.7 (C_q , 1C)[#], 131.4 (CH , 1C), 130.2 (CH , 1C), 129.0 (CH , 1C), 128.8 (CH , 1C), 128.5 (CH , 1C), 127.9 (CH , 1C), 127.2 (CH , 2C), 127.0 (CH , 2C), 126.9 (CH , 2C), 126.4 (CH , 1C), 125.4 (CH , 1C), 124.8 (CH , 1C), 124.7 (CH , 1C), 124.5 (CH , 2C), 124.4 (CH , 2C), 7.9 ($\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$, 3C), 6.1 ($\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$, 3C) ppm.

Kommentar: Die markierten (#) Signale wurden mittels 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert.

^{11}B -NMR (128 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 4.7$ ppm.

Kommentar: Die Resonanz des BNC_4 -Boratoms wurde nicht detektiert.

Synthese der Verbindung **159**



25 mg (0.04 mmol) **144** wurden in Benzol (1 mL) gelöst und bei RT mit 0.1 mL (72.6 mg, 0.72 mmol) NEt_3 versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 h bei RT gerührt, wobei die Lösung einen leuchtend gelben Farbeindruck annahm. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der hellgelb leuchtende Rückstand mit Benzol (2 x 3 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand mit Pentan (4 x 3 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. **159** konnte als leuchtend gelber Feststoff in 75% (17 mg, 0.03 mmol) erhalten werden. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten mittels Gasphasendiffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **159** in Benzol erhalten werden.

^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.95$ –7.68 (m, 4H, CH, C_6H_5), 7.55–7.36 (m, 2H, CH, C_6H_5), 7.29–7.18 (m, 6H, CH, C_6H_5), 7.14–7.06 (m, 3H, CH, C_6H_5), 7.06–6.80 (m, 6H, CH, C_6H_5), 6.80–6.48 (m, 3H, CH, C_6H_5), 3.43–3.27 (m, 1H, CH_2), 3.00–2.86 (m, 2H, CH_2), 2.79–2.66 (m, 1H, $\text{BCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2.34–2.19 (m, 1H, $\text{BCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2.00–1.85 (m, 1H, CH_2), 1.79–1.64 (m,

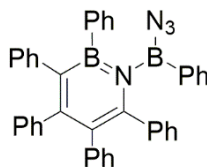
^1H , $\text{BCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.64–1.47 (m, 1H, $\text{BCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 0.40–0.32 (m, 3H, CH_3), 0.32–0.22 (m, 3H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 154.9 (C_q), 148.8 (C_q), 145.9 (C_q), 141.2 (C_q), 141.4 (C_q), 138.9 (C_q , C_B), 135.3 (CH), 133.3 (C_q), 132.0 (CH), 131.4 (CH), 130.7 (CH), 130.1 (CH), 128.4 (CH), 128.1 (CH), 127.9 (CH), 127.6 (CH), 127.0 (CH), 126.7 (CH), 126.5 (CH), 125.7 (CH, 1C), 125.5 (CH, 1C), 124.7 (CH), 122.6 (C_q), 53.6 (CH_2), 48.6 (CH_2), 46.5 (CH_2), 12.8 (BCH_2), 10.5 (CH_3), 6.8 (CH_3) ppm.

Kommentar: Es wurde nur ein Signal gefunden, welches einem quartären, Bor-gebundenem Kohlenstoff zuzuordnen ist. Zwei weitere konnten nicht detektiert werden. Das Signal der Bor-gebundenen Methyleneinheit konnte mittels $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR-Spektroskopie identifiziert werden.

^{11}B -NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 35.4, 4.3 ppm.

Synthese der Verbindung **160**



40.0 mg (0.06 mmol) **160** wurden bei RT in Benzol (1 mL) suspendiert, mit 0.02 mL (17.5 mg, 0.15 mmol) Trimethylsilylazid versetzt und für 2 h gerührt. Die Bildung einer klaren, gelb gefärbten Lösung wurde dabei beobachtet. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand mit Pentan (3 x 1 mL) gewaschen. Das Reaktionsprodukt wurde als farbloses Pulver in 91% (34.3 mg, 0.06 mmol) Ausbeute erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten mittels Gasphasendiffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **160** in Benzol erhalten werden.

^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 7.66–7.54 (m, 2H, CH, C_6H_5), 7.54–7.41 (m, 2H, CH, C_6H_5), 7.20–7.14 (m, 2H, CH, C_6H_5)*, 7.12–6.85 (m, 14H, CH, C_6H_5), 6.85–6.49 (m, 10H, CH, C_6H_5) ppm.

Kommentar: Das markierte Signal () wird teilweise von der Lösungsmittelresonanz überlagert und konnte mittels 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert werden.*

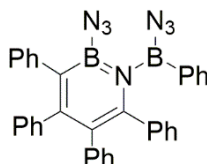
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6): $\delta = 156.0$ (C_q , 1C), 144.9 (C_q , 1C), 143.7 (C_q , 1C), 143.4 (C_q , 1 C_B), 141.7 (C_q , 1C), 140.9 (C_q , 1 C_B), 139.9 (C_q , 1C), 139.8 (C_q , 1C), 136.1 (C_q , 1 C_B), 135.6 (CH, 2C), 133.5 (CH, 2C), 132.8 (CH, 2C), 132.7 (CH, 1C), 131.4 (CH, 3C), 131.1 (CH, 3C), 128.2 (CH, 1C), 128.0 (CH, 1C), 127.8 (CH, 2C)*, 127.5 (CH, 3C), 127.4 (CH, 4C), 127.3 (CH, 3C), 127.1 (C_q , 1C), 126.0 (CH, 1C), 125.8 (CH, 1C), 125.0 (CH, 1C) ppm.

Kommentar: Das markierte Signal () wird von der Lösungsmittelresonanz überlagert und konnte mittels 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert werden.*

^{11}B -NMR (128 MHz, C_6D_6): $\delta = 43.9, 38.0$ ppm.

FT-IR (Festkörper): $\tilde{\nu}(\text{N}_3) = 2136 \text{ cm}^{-1}$.

Synthese der Verbindung **161**



41.0 mg (0.07 mmol) **144** wurden bei RT in Benzol (1 mL) suspendiert, mit 0.04 mL (35.0 mg, 0.30 mmol) Trimethylsilylazid versetzt und für 10 h bei 80 °C gerührt. Die Bildung einer klaren, gelb gefärbten Lösung wurde dabei beobachtet. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand mit Pentan (5 x 1 mL) gewaschen. Das Reaktionsprodukt **161** wurde als gelb gefärbtes Pulver in 87% (31.5 mg, 0.06 mmol) Ausbeute erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten mittels Gasphasendiffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **161** in Benzol erhalten werden.

^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.83$ –7.70 (m, 2H, CH, C_6H_5), 7.29–7.20 (m, 2H, CH, C_6H_5), 7.15–7.09 (m, 3H, CH, C_6H_5)*, 7.09–7.00 (m, 4H, CH, C_6H_5), 7.00–6.89 (m, 5H, CH, C_6H_5), 6.83–6.54 (m, 9H, CH, C_6H_5) ppm.

Kommentar: Das markierte Signal () wird teilweise von der Lösungsmittelresonanz überlagert und konnte mittels 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert werden.*

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6): $\delta = 158.1$ (C_q , 1C), 144.6 (C_q , 1C), 140.7 (C_q , 1C), 140.4 (C_q , 1C), 139.3 (C_q , 1C), 138.9 (C_q , 1C), 137.4 (C_q , 1 C_B) † , 135.8 (CH, 2C), 135.1 (C_q , 1 C_B) † , 133.3 (CH, 1C), 132.7 (CH, 2C), 130.6 (CH, 2C), 130.5 (CH, 2C), 130.3 (CH, 2C), 128.5 (CH, 1C), 128.2 (CH, 2C), 128.2 (CH, 2C), 128.0 (CH, 2C)*, 127.4 (CH, 2C), 127.2 (CH, 2C), 126.4 (CH, 1C), 126.3 (CH, 1C), 126.0 (CH, 1C), 125.3 (C_q , 1C) ppm.

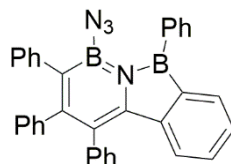
Kommentar: Das markierte Signal () wird von der Lösungsmittelresonanz überlagert und konnte mittels 2D- bzw. ^{13}C -DEPT-135-NMR-Spektroskopie identifiziert werden. Die markierten Signale (†) sind Bor gebundene, quartäre Kohlenstoffatome und konnten mittels 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert werden.*

^{11}B -NMR (128 MHz, C_6D_6): $\delta = 43.8$, 28.8 ppm.

FT-IR (Festkörper): $\tilde{\nu}(\text{N}_3) = 2134 \text{ cm}^{-1}$.

Kommentar: Die Streckschwingungen beider Azideinheiten überlagern und werden als eine intensive Bande detektiert.

Synthese der Verbindung **162**



15.0 mg (0.03 mmol) **152** wurden bei RT in Benzol (1 mL) gelöst, mit 0.02 mL (17.5 mg, 0.15 mmol) Trimethylsilylazid versetzt und für 10 h bei 80 °C gerührt. Die Bildung einer gelb gefärbten Lösung wurde dabei beobachtet. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand mit Pentan (5 x 1 mL) gewaschen. Das Reaktionsprodukt **162** wurde als gelb gefärbtes Pulver in 87% (13.1 mg, 0.02 mmol) Ausbeute erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten mittels Gasphasendiffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **162** in Benzol erhalten werden.

^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.00$ –7.86 (m, 2H, CH, C_6H_5), 7.70–7.58 (m, 1H, CH, C_6H_5), 7.42–7.19 (m, 4H, CH, C_6H_5), 7.14–7.08 (m, 3H, CH, C_6H_5), 7.08–7.00 (m, 4H, CH, C_6H_5),

7.00–6.73 (m, 8H, CH, C₆H₅), 6.73–6.60 (m, 1H, CH, C₆H₅), 6.28–6.18 (m, 1H, CH, C₆H₅) ppm.

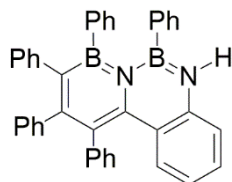
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, C₆D₆): δ = 158.6 (C_q, 1C), 147.5 (C_q, 1C)[#], 142.1 (C_q, 1C)[#], 140.8 (C_q, 1C)[#], 139.9 (C_q, 1C)[#], 139.0 (C_q, 1C)[#], 136.8 (C_q, 1C)[#], 134.1 (CH, 3C), 131.4 (C_q, 2C), 130.1 (CH, 3C), 130.0 (CH, 2C), 128.7 (CH, 2C), 128.2 (CH, 2C), 127.9 (CH, 2C), 127.7 (CH, 3C), 127.4 (CH, 1C), 127.2 (CH, 3C), 126.4 (CH, 1C), 126.3 (CH, 1C), 125.7 (C_q, 1C)[#], 124.9 (CH, 1C) ppm.

Kommentar: Die markierten Signale (#) sind Resonanzen quartärer Kohlenstoffatome und konnten mittels 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert werden.

¹¹B-NMR (128 MHz, C₆D₆): δ = 51.1 (Linienbreite 1043.4 Hz), 31.4 ppm.

FT-IR (Festkörper): $\tilde{\nu}(\text{N}_3) = 2139 \text{ cm}^{-1}$.

Synthese der Verbindung 163



10.0 mg (0.02 mmol) **160** wurden in Toluol (1 mL) gelöst und in einem geschlossenen Gefäß bei einer Ölbadtemperatur von 140 °C über einen Zeitraum von 24 h erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan (3 x 1 mL) gewaschen und anschließend in Benzol (0.5 mL) aufgenommen und filtriert. Die farblose, klare Lösung wurde mittels Gasphasendiffusion von Pentan (ca. 2 mL) überschichtet, wobei das Reaktionsprodukt **163** kristallin in 65% (6.0 mg, 0.01 mmol) Ausbeute anfiel. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden mittels Gasphasendiffusion von Pentan in eine bei RT gesättigte Lösung von **163** in Benzol erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 7.33–7.23 (m, 1H, CH, C₆H₅), 7.15–7.10 (m, 2H, CH, C₆H₅)[†], 7.10–7.01 (m, 4H, CH, C₆H₅), 7.01–6.88 (m, 10H, CH, C₆H₅), 6.8–6.68 (m, 10H, CH, C₆H₅), 6.58–6.49 (m, 1H, CH, C₆H₅), 6.48–6.35 (m, 1H, CH, C₆H₅), 6.14 (s, 1H, NH, HNBC₃) ppm.

Kommentar: Das markierte Signal (†) wird teilweise von der Lösungsmittelresonanz überlagert und konnte mittels $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC- bzw. $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR-Spektroskopie identifiziert werden.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6): $\delta = 156.62$ (C_q , 1C), 148.0 (C_q , 1C)[#], 145.2 (C_q , 1C)[#], 143.3 (C_q , 1C), 142.4 (C_q , 1C), 142.3 (C_q , 1C), 141.8 (C_q , 1C), 139.8 (C_q , 1C), 138.2 (C_q , 1C)[#], 137.1 (C_q , 1C)[#], 135.2 (CH, 2C), 133.3 (CH, 2C), 132.5 (CH, 2C), 132.1 (CH, 1C), 131.3 (CH, 2C), 131.2 (CH, 2C), 128.8 (CH, 1C)^{*}, 128.4 (CH, 2C)^{*}, 128.4 (CH, 1C)^{*}, 128.0 (CH, 1C)^{*}, 127.4 (CH, 2C), 127.3 (CH, 1C), 127.2 (CH, 3C), 126.7 (CH, 2C), 126.4 (CH, 1C), 125.8 (CH, 1C), 125.0 (CH, 1C), 123.7 (C_q , 1C), 121.3 (CH, 1C), 117.2 (CH, 1C) ppm.

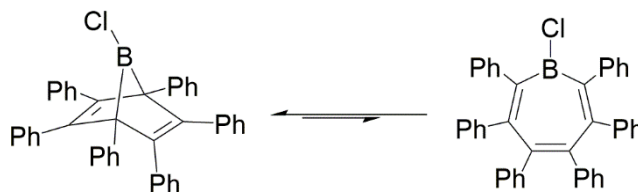
Kommentar: Die markierten Signale (#) sind Bor- bzw. Stickstoff-gebundene, quartäre Kohlenstoffresonanzen und konnten mittels 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert werden. Die markierten Signale () werden von der Lösungsmittelresonanz überlagert und konnten mittels 2D-NMR-Spektroskopie detektiert werden.*

^{11}B -NMR (128 MHz, C_6D_6): $\delta = 33.6, 30.4$ ppm.

^{15}N -NMR (41 MHz, C_6D_6): $\delta = -262.3$ (NH) ppm.

FT-IR (Festkörper): $\tilde{\nu}(\text{N}_3) = 3381 \text{ cm}^{-1}$.

Synthese von 169/170



2.14 g (5.32 mmol) 1-Chlor-2,3,4,5-tetraphenylborol wurden in Toluol (10 mL) gelöst und bei $-55 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Lösung aus 0.55 g (3.09 mmol) Diphenylacetylen in Toluol (10 mL) tropfenweise versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und 16 h gerührt. Dabei fiel ein farbloser Feststoff aus der Lösung aus, außerdem verfärbte sich die ursprünglich intensiv violette Reaktionslösung und nahm eine rötliche Färbung an. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* auf ca. 1/3 reduziert und das Reaktionsgemisch mit Pentan (20 mL) versetzt. Die Suspension wurde filtriert und der farblose Feststoff mit

Pentan (5 x 10 mL) gewaschen. Das Gemisch aus **169/170** konnte als farbloser Feststoff in 83% (2.56 g, 4.41 mmol) Ausbeute erhalten werden. Geeignete Einkristalle von **169** zur Röntgenstrukturanalyse konnten mittels Gasphasendiffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **169/170** in Benzol erhalten werden.

Alternative Darstellungsmethode

500 mg (1.24 mmol) 1-Chlor-2,3,4,5-tetraphenylborol wurden mit 266 mg (1.49 mmol) Diphenylacetylen bei Raumtemperatur in Benzol (4 mL) gelöst und für 7 h gerührt. Dabei verfärbte sich die Lösung von intensiv violett nach rot. Außerdem fiel ein farbloser Feststoff nach etwa 2 h aus dem Reaktionsgemisch aus. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt und der Rückstand mit Pentan (8 x 10 mL) gewaschen. Der Rückstand wurde in Benzol (5 mL) aufgenommen und filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. **169/170** konnte als farbloser Feststoff in 86% (630 mg, 1.07 mmol) Ausbeute erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.35\text{--}7.20$ (m, 7H, CH, C_6H_5), $7.20\text{--}7.09$ (m, 13H, CH, C_6H_5)[†], $7.01\text{--}6.48$ (m, 40H, CH, C_6H_5) ppm.

Kommentar: Der markierte (†) Signalsatz beinhaltet die Lösungsmittelresonanz von C_6D_6 . Die Resonanzen können nicht zweifelsfrei den der in Gleichgewicht stehenden Verbindungen zugeordnet werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.13\text{--}6.94$ (m, 88H, CH, C_6H_5), $6.94\text{--}6.83$ (m, 18H, CH, C_6H_5), $6.83\text{--}6.68$ (m, 44H, CH, C_6H_5) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 150.5$ (C_q , 2C)^{*}, 143.8 (C_q , 2C)^{*}, 141.2 (C_q , 2C)^{*}, 141.1 (C_q , 2C)^{*}, 139.7 (C_q , 2C)^{*}, 137.6 (C_q , 4C)[#], 136.4 (C_q , 2C)[#], 136.4 (C_q , 4C)[#], 135.2 (C_q , 2C_B)^{*†}, 132.9 (CH), 131.2 (CH), 130.4 (CH), 130.4 (CH), 129.8 (CH), 128.0 (CH), 127.9 (CH), 127.8 (CH), 127.3 (CH), 127.2 (CH), 127.0 (CH), 126.5 (CH), 126.5 (CH), 126.5 (CH), 126.0 (CH) 72.5 (C_q , 2C_B)^{#†}.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 152.3$ (C_q , 2C)^{*}, 144.1 (C_q , 2C)^{*}, 141.7 (C_q , 2C)^{*}, 141.5 (C_q , 2C)^{*}, 140.9 (C_q , 2C)^{*}, 137.3 (C_q , 4C)[#], 136.4 (C_q , 2C)[#], 136.3 (C_q , 4C)[#], 134.6 (C_q , 2C_B)^{*†}, 132.9 (CH), 131.3 (CH), 130.4 (CH), 130.3 (CH), 129.7 (CH), 127.9 (CH), 127.6 (CH), 127.2 (CH), 127.1 (CH), 126.8 (CH), 126.4 (CH), 126.1 (CH), 126.1 (CH), 126.1 (CH), 125.6 (CH), 72.2 (C_q , 2C_B)^{#†}.

Kommentar: Die markierten Signale (†) sind Resonanzen Bor-gebundener, quartärer Kohlenstoffatome und konnten mittels ^{13}C -DEPT-135-/2D-NMR-Spektroskopie detektiert werden. Die markierten () Signale können eindeutig dem Borepin **170** und die mit einer Raute markierten Signale eindeutig dem Boranorbornadien **169** zugeordnet werden. Für das vorliegende Gleichgewicht wird die erwartete Anzahl von zehn Resonanzen an quartären Kohlenstoffatomen gefunden. Für das vorliegende Gleichgewicht wird die erwartete Anzahl von 15 Resonanzen an CH-gebundenen Kohlenstoffatomen gefunden.*

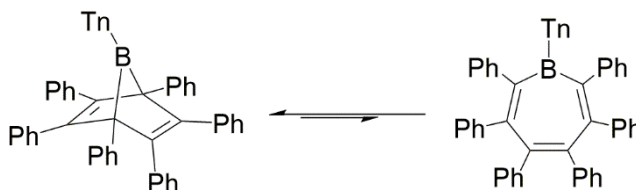
^{11}B -NMR (128 MHz, C_6D_6): $\delta = 60.3$ (**169**), -2.1 (**170**) ppm.

^{11}B -NMR (128 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 56.9$ (**169**), -2.8 (**170**) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{BCl}$: C 86.83, H 5.20; gefunden (%): C 86.92, H 5.40.

HRMS (LIFDI): berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{B}_1\text{Cl}_1$ ($[\text{M}]^+$): $m/z = 579.2160, 580.2124, 581.2157, 582.2094, 583.2128$; gefunden: $m/z = 579.2159, 580.2120, 581.2154, 582.2089, 583.2125$.

Synthese von **171/172**



500 mg (1.11 mmol) 1-(2-Thienyl)-2,3,4,5-tetraphenylborol wurden in Benzol (5 mL) gelöst und bei $-55\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Lösung aus 297 mg (1.67 mmol) Diphenylacetylen in Benzol (5 mL) tropfenweise versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und 16 h gerührt. Ein Farbumschlag von intensiv violett zu gelb konnte dabei beobachtet werden. Das Lösungsmittel wurde anschließend *in vacuo* entfernt und der schwach gelb gefärbte Rückstand mit Pentan (8 x 10 mL) gewaschen. Das Gemisch aus **171/172** konnte als fahlgelb gefärbter Feststoff in 88% (616 mg, 0.98 mmol) Ausbeute erhalten werden. Geeignete Einkristalle der Verbindung **171** zur Röntgenstrukturanalyse konnten mittels Gasphasendiffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **171/172** in Benzol erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.46\text{--}8.34$ (m, 1H, CH, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$, [171]), $8.34\text{--}8.17$ (m, 1H, CH, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$, [171]), $7.64\text{--}7.51$ (m, 1H, CH, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$, [171]), $7.46\text{--}7.35$ (m, 2H, CH, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$, [172]), $7.29\text{--}6.86$ (m, 80H, CH, C_6H_5 [171+172] + 2H, CH, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$, [172]), $6.86\text{--}6.72$ (m, 6H, CH, C_6H_5 [171+172] + 2H, CH, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$, [172]), $6.72\text{--}6.58$ (m, 4H, CH, C_6H_5 [171+172]) ppm.

Kommentar: Die zwei Resonanzen der Thienyleinheit der Verbindung 172, welche von Phenylresonanzen überlagert werden, konnten mittels $^1\text{H},^1\text{H-COSY-NMR}$ -Spektroskopie identifiziert werden.

$^1\text{H},^1\text{H-COSY-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.97$ (CH, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$, [172]) ppm.

$^1\text{H},^1\text{H-COSY-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.77$ (CH, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$, [172]) ppm.

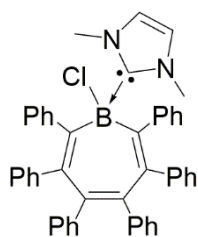
Kommentar: Die Summe der Integrale entsprechen drei Moleküläquivalenten der Verbindungen 171/172 im Gleichgewicht (RT, CD_2Cl_2), wobei zwei dem Borepin 172 und eines dem Boranorborepin 171 zugeordnet werden. Die Gleichgewichtslage wurde mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie anhand der charakteristischen 2-Thienylresonanzen bestimmt.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 149.2$ (C_q , C_B , $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$, [172])[#], 145.1 (CH, 1C, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$, [171]), 144.3 (C_q , [171]), 142.6 (C_q , C_B , $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$, [171])[#], 141.2 (C_q , [172]), 140.7 (CH, 1C, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$, [171]), 140.1 (C_q , [171]), 138.4 (C_q , C_B , [171]), 138.3 (C_q , [172]), 138.1 (C_q , [171]), 137.5 (CH, 1C, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$, [172]), 137.3 (C_q , [171]), 137.1 (C_q , [171] + C_q , [172]), 132.7 (CH), 131.2 (CH), 130.9 (CH), 130.8 (CH), 130.5 (CH, 1C, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$, [172]), 130.3 (CH, 1C, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$, [171]), 130.1 (CH), 128.2 (CH), 128.0 (CH), 128.0 (CH), 127.6 (CH, 1C, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$, [172]), 127.6 (CH), 127.1 (CH), 126.9 (CH), 126.8 (CH), 126.6 (CH), 126.1 (CH), 125.9 (CH), 72.6 (C_q , C_B , [172]) ppm.

Kommentar: Die mit einer Raute (#) markierten Signale sind die Bor-gebundenen, quartären Kohlenstoffresonanzen der Thienyleinheiten der Verbindungen 171 und 172.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 59.8$ [171], -5.5 [172] ppm.

HRMS (LIFDI): berechnet für $\text{C}_{46}\text{H}_{33}\text{B}_1\text{S}_1$ ($[\text{M}]^+$): $m/z = 627.2427, 628.2391, 629.2424, 630.2458, 631.2382$; gefunden: $m/z = 627.2426, 628.2389, 629.2419, 630.2450, 631.2376$.

Synthese der Verbindung **170[IMe]**

43.0 mg (0.07 mmol) **169/170** wurden in Benzol (0.5 mL) suspendiert und bei Raumtemperatur mit einer Lösung aus 7.1 mg (0.07 mmol) IMe in Benzol (0.5 mL) tropfenweise versetzt und 14 h gerührt, wobei die Bildung eines farblosen Feststoffes beobachtet wurde. Die Suspension wurde filtriert und der Rückstand mit Pentan (5 x 3 mL) gewaschen. **170[IMe]** wurde als farbloser Feststoff in 68% (34.0 mg, 0.05 mmol) Ausbeute erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten mittels Gasphasendiffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **170[IMe]** in Benzol erhalten werden.

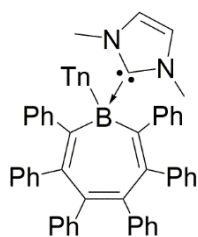
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.29\text{--}7.19$ (m, 5H, CH, C_6H_5), $7.07\text{--}6.97$ (m, 6H, CH, C_6H_5), $6.94\text{--}6.76$ (m, 6H, CH, C_6H_5), $6.74\text{--}6.67$ (m, 5H, CH, C_6H_5), $6.67\text{--}6.60$ (m, 3H, CH, C_6H_5), $6.50\text{--}6.36$ (m, 5H, CH, C_6H_5), 5.64 (s, 2H, CH, $\text{NCN}(\text{CH})_2$), 3.70 (s, 6H, CH_3 , $(\text{NCH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 165.4$ (C_q , 1C, $\text{NCN}(\text{CH})_2$)[†], 144.4 (C_q , 2C), 144.2 (C_q , 2C), 143.9 (C_q , 2C), 142.7 (C_q , 2C), 141.3 (C_q , 2C_B)[†], 137.6 (C_q , 2C), 131.9 (CH, 6C), 131.8 (CH, 6C), 127.4 (CH, 6C), 126.9 (CH, 6C), 125.7 (CH, 2C), 125.5 (CH, 2C), 125.2 (CH, 2C), 121.6 (CH, 2C, $\text{NCN}(\text{CH})_2$), 38.1 (CH_3 , 2C, $(\text{NCH}_3)_2$) ppm.

Kommentar: Die markierten Signale (†) sind Stickstoff- bzw. Bor-gebundene, quartäre Kohlenstoffsignale und konnten mittels $^{13}\text{C-DEPT-135-}/2\text{D-NMR-Spektroskopie}$ identifiziert werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, C_6D_6): $\delta = -5.3$ ppm.

HRMS (LIFDI): berechnet für $\text{C}_{47}\text{H}_{37}\text{BN}_2\text{Cl}$ ($[\text{M-H}]^+$): $m/z = 674.2769$, 675.2733, 676.2766, 677.2703, 678.2737, 679.2770; gefunden: $m/z = 674.2768$, 675.2726, 676.2765, 677.2765, 678.2733, 679.2782; m/z berechnet für $\text{C}_{47}\text{H}_{38}\text{BN}_2$ ($[\text{M-Cl}]^+$): $m/z = 640.3159$, 641.3123, 642.3156, 643.3190, 644.3223; gefunden: $m/z = 640.3156$, 641.3120, 642.3153, 643.3186, 644.3220.

Synthese der Verbindung **172[IMe]**

43.0 mg (0.07 mmol) **171/172** wurden in Benzol (0.5 mL) suspendiert und bei Raumtemperatur mit einer Lösung aus 6.6 mg (0.07 mmol) IMe in Benzol (0.5 mL) tropfenweise versetzt und 7 d bei einer Temperatur von 80 °C gerührt, wobei die Bildung eines farblosen Feststoffes beobachtet wurde. Die Suspension wurde filtriert und der Rückstand mit Pentan (5 x 3 mL) gewaschen. **171[IMe]** konnte als farbloser Feststoff in 64% (31.8 mg, 0.04 mmol) Ausbeute erhalten werden. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten mittels Gasphasendiffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **171[IMe]** in Benzol erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.14\text{--}6.76$ (m, 20H, CH, $\text{C}_6\text{H}_5 + 1\text{H}$, CH, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$), $6.76\text{--}6.68$ (m, 4H, CH, C_6H_5), $6.68\text{--}6.61$ (m, 2H, CH, $\text{C}_6\text{H}_5 + 1\text{H}$, CH, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$), $6.58\text{--}6.49$ (m, 4H, CH, C_6H_5), 5.83 (s, 2H, CH, $\text{NCN}(\text{CH})_2$), $5.15\text{--}5.05$ (m, 1H, CH, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$), 3.70 (s, 6H, CH_3 , $(\text{NCH}_3)_2$) ppm.

$^1\text{H}, ^1\text{H-COSY-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.99$ (CH, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$) ppm.

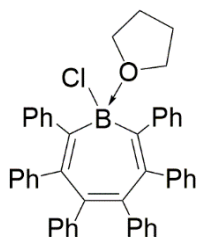
$^1\text{H}, ^1\text{H-COSY-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.64$ (CH, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6): $\delta = 170.3$ (C_q , 1C, $\text{NCN}(\text{CH})_2$)[†], 146.3 (C_q , 2C), 144.7 (C_q , 2C), 144.4 (C_q , 2C), 143.3 (C_q , 2C), 141.7 (C_q , 2C_B)[†], 137.7 (C_q , 2C), 134.1 (CH, 1C, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$), 132.6 (CH, 4C), 132.2 (C_q , 1C, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$), 132.1 (CH, 4C), 130.9 (CH, 4C), 128.4 (CH, 1C, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$), 127.2 (CH, 4C), 126.8 (CH, 4C), 125.6 (CH, 4C), 125.5 (CH, 2C), 125.3 (CH, 2C), 124.7 (CH, 2C), 122.9 (CH, 1C, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$), 122.0 (CH, 2C, $\text{NCN}(\text{CH})_2$), 38.4 (CH_3 , 2C, $(\text{NCH}_3)_2$)

Kommentar: Die markierten Signale (†) sind Stickstoff- bzw. Bor-gebundene, quartäre Kohlenstoffsignale und konnten mittels $^{13}\text{C-DEPT-135-}/2\text{D-NMR-Spektroskopie}$ identifiziert werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, C_6D_6): $\delta = -13.7$ ppm.

HRMS (LIFDI): berechnet für $\text{C}_{51}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{BS}$ ($[\text{M}]^+$): $m/z = 723.3114, 724.3078, 725.3112, 726.3145, 727.3179$; gefunden: $m/z = 723.3102, 724.3061, 725.3096, 726.3142, 727.3170$.

Synthese der Verbindung **170**[THF]

Eine Lösung aus 30 mg (0.05 mmol) **169/170** in C_6D_6 (0.6 mL) wurde mit 8 mg (0.12 mmol, 34 μ L) Tetrahydrofuran bei RT versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei RT gerührt.

Kommentar: Aufgrund einer Zersetzung der Verbindung **170**[THF] im Vakuum wurde auf eine Entfernung des überschüssigen THFs verzichtet.

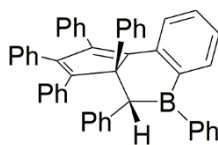
1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.22$ – 7.10 (m, 8H, CH, C_6H_5 + solvent residue), 7.07 – 6.92 (m, 8H, CH, C_6H_5), 6.88 – 6.72 (m, 12H, CH, C_6H_5), 6.72 – 6.62 (m, 2H, CH, C_6H_5), 4.12 – 3.64 (m, 10H, CH, C_4H_8O)^{*#}, 1.61 – 1.15 (m, 10H, CH, C_4H_8O)^{*}.

Kommentar: Die markierten Signale (*) sind dem zugegebenen THF (ca. 2.5 eq.) zuzuordnen. Es ist von einer Fluktuation des zugegebenen THFs auszugehen. Das markierte Signal (#) ist den 2,5-Positionen des vorhandenen THFs zuzuordnen und ist zu tieferem Feld im Vergleich zu freiem THF zu detektieren.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 152.0$ (C_q , $2C_B$), 145.0 (C_q , $2C$), 143.3 (C_q , $2C$), 142.8 (C_q , $2C$), 142.7 (C_q , $2C$), 142.0 (C_q , $2C$), 131.9 (CH, $4C$), 131.6 (CH, $4C$), 130.9 (CH, $4C$), 127.3 (CH, $4C$), 127.0 (CH, $4C$), 126.9 (CH, $4C$), 125.8 (CH, $2C$), 125.7 (CH, $2C$), 125.0 (CH, $2C$), 70.5 (CH_2 , C_4H_8O), 25.5 (CH_2 , C_4H_8O) ppm.

^{11}B -NMR (128 MHz, C_6D_6): $\delta = 11.6$ ppm.

HRMS (LIFDI): berechnet für $C_{46}H_{39}BO$ ($[M-Cl+H]^+$): $m/z = 617.3125$, 618.3088 , 619.3122 , 620.3156 , 621.3189 ; gefunden: $m/z = 617.3118$, 618.3077 , 619.3112 , 620.3144 , 621.3178 ; berechnet für $C_{42}H_{30}BCl$ ($[M-C_4H_8O]^+$): $m/z = 579.2160$, 580.2124 , 581.2157 , 582.2094 , 583.2128 , 584.2161 ; gefunden: $m/z = 579.2148$, 580.2107 , 581.2139 , 582.2080 , 583.2113 , 584.2146 .

Synthese der Verbindung **165**

60.0 mg (0.10 mmol) **53/164** wurden in Toluol (1.5 mL) suspendiert und in einem geschlossenen Gefäß bei einer Ölbadtemperatur von 140 °C erhitzt, wobei ein Farbumschlag der Lösung über einen Zeitraum von 60 h von farblos zu fluoreszierend gelbgrün festgestellt wurde. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Der hellgelb gefärbte Rückstand wurde mit Pentan (5 x 3 mL) gewaschen. Das Reaktionsprodukt wurde in 88% (53.0 mg, 0.09 mmol) Ausbeute erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten mittels Gasphasendiffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **165** in Benzol erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ = 8.04–7.97 (m, 1H, CH, $\text{C}_6\text{H}_4/\text{C}_6\text{H}_5$), 7.77–7.66 (m, 4H, CH, $\text{C}_6\text{H}_4/\text{C}_6\text{H}_5$), 7.38–7.23 (m, 3H, CH, $\text{C}_6\text{H}_4/\text{C}_6\text{H}_5$), 7.23–7.18 (m, 3H, CH, $\text{C}_6\text{H}_4/\text{C}_6\text{H}_5$), 7.13–7.04 (m, 6H, CH, $\text{C}_6\text{H}_4/\text{C}_6\text{H}_5$), 7.04–6.96 (m, 4H, CH, $\text{C}_6\text{H}_4/\text{C}_6\text{H}_5$), 6.96–6.90 (m, 1H, CH, $\text{C}_6\text{H}_4/\text{C}_6\text{H}_5$), 6.90–6.66 (m, 12H, CH, $\text{C}_6\text{H}_4/\text{C}_6\text{H}_5$), 4.55 (s, 1H, CHPh) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 154.4 (C_q , 1C), 150.3 (C_q , 1C), 146.5 (C_q , 1C), 143.9 (C_q , 1 C_B)[†], 143.9 (C_q , 1C), 143.3 (C_q , 1C), 142.2 (C_q , 1C), 139.9 (CH, 1C), 137.7 (CH, 1 C_B), 137.0 (C_q , 1C), 136.7 (C_q , 1C), 136.4 (C_q , 1C), 136.2 (C_q , 1C), 134.2 (CH, 2C), 133.6 (CH, 1C), 131.6 (CH, 2C), 130.3 (CH, 2C), 130.1 (CH, 1C), 129.9 (CH, 2C), 129.9 (CH, 2C), 129.2 (CH, 2C), 128.8 (CH, 2C), 128.4 (CH, 1C), 128.2 (CH, 2C)[#], 128.2 (CH, 2C)[#], 128.1 (CH, 2C)[#], 127.8 (CH, 2C)[#], 127.5 (CH, 2C), 127.4 (CH, 1C), 127.3 (CH, 1C), 126.9 (CH, 1C), 126.8 (CH, 2C), 126.8 (CH, 1C), 69.6 (C_q , 1C), 47.6 (CH, 1C, CHPh) ppm.

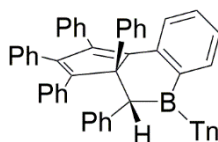
Kommentar: Das mit einem Kreuz (†) markierte Signal ist die Resonanz eines Bor-gebundenen, quartären Kohlenstoffatoms und wird von einem weiteren Signal überlagert. Dieses Signal konnte mittels 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert werden. Die mit einer Raute (#) markierten Signale werden von der Lösungsmittelresonanz überlagert und konnten mittels $^{13}\text{C-DEPT-135}$ -NMR-Spektroskopie identifiziert werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, C_6D_6): δ = 69.1 ppm.

UV-Vis (Et_2O): λ_{max} = 249 nm, 279 nm, 341 nm, 410 nm.

HRMS (LIFDI): berechnet für $C_{48}H_{35}B$ ($[M]^+$): $m/z = 624.2863, 622.2826, 623.2860, 624.2893, 625.2927$; gefunden: $m/z = 621.2856, 622.2820, 623.2846, 624.2880, 625.2913$.

Synthese der Verbindung 173



40.0 mg (0.06 mmol) **171/172** wurden in Toluol (1.5 mL) gelöst und in einem geschlossenen Gefäß bei einer Ölbadtemperatur von 140 °C über einen Zeitraum von 60 h erhitzt. Dabei wurde ein Farbumschlag von farblos zu fluoreszierend gelbgrün festgestellt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Der hellgelb gefärbte Rückstand wurde mit einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus Diethylether und Hexan (5 x 3 mL, V/V = 1/1) gewaschen, wobei das Reaktionsprodukt in 85% (34.0 mg, 0.05 mmol) erhalten wurde. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten mittels Gasphasendiffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **171/172** in Benzol erhalten werden.

1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.66$ – 8.50 (m, 1H, CH, Aryl), 7.97 – 7.83 (m, 1H, CH, Aryl), 7.83 – 7.64 (m, 2H, CH, Aryl), 7.38 – 7.19 (m, 4H, CH, Aryl), 7.13 – 7.04 (m, 6H, CH, Aryl), 7.04 – 6.92 (m, 4H, CH, C_6H_4/C_6H_5), 6.92 – 6.72 (m, 14H, CH, Aryl), 4.73 (s, 1H, CHPh) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 154.0$ (C_q , 1C), 150.5 (C_q , 1C), 146.6 (C_q , 1C), 143.6 (C_q , 1C), 143.6 (C_q , $1C_B$)[†], 143.4 (C_q , 1C), 142.2 (C_q , 1C), 140.3 (CH, 1C), 138.5 (CH, 1C), 137.7 (C_q , 1C), 137.2 (C_q , $1C_B$), 136.8 (C_q , 1C), 136.8 (C_q , 1C), 136.3 (C_q , 1C), 135.8 (CH, 1C), 133.4 (CH, 1C), 131.3 (CH, 2C), 130.3 (CH, 2C), 130.0 (CH, 2C), 129.9 (CH, 2C), 129.3 (CH, 1C), 129.2 (CH, 2C), 128.8 (CH, 1C), 128.7 (CH, 2C), 128.3 (CH, 2C)[#], 127.9 (CH, 2C)[#], 127.8 (CH, 2C)[#], 127.5 (CH, 2C), 127.4 (CH, 1C), 127.2 (CH, 1C), 126.9 (CH, 1C), 126.8 (CH, 1C), 126.8 (CH, 1C), 126.6 (CH, 1C), 68.9 (C_q , 1C), 46.6 (CH, 1C, CHPh) ppm.

Kommentar: Das mit einem Kreuz (†) markierte Signal ist die Resonanz eines Bor-gebundenen, quartären Kohlenstoffatoms und wird von einem weiteren Signal überlagert. Dieses Signal konnte mittels 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert werden. Die mit einer Raute (#) markierten

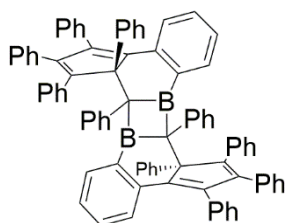
Signale werden von der Lösungsmittelresonanz überlagert und konnten mittels ^{13}C -DEPT-135-NMR-Spektroskopie identifiziert werden.

^{11}B -NMR (128 MHz, C_6D_6): $\delta = 60.2$ ppm.

UV-Vis (Et_2O): $\lambda_{\text{max}} = 251, 273, 321, 422$ nm.

HRMS (LIFDI): berechnet für $\text{C}_{46}\text{H}_{33}\text{B}_1\text{S}_1$ ($[\text{M}]^+$): $m/z = 627.2427, 628.2391, 629.2424, 630.2458, 631.2382$; gefunden: $m/z = 627.2424, 628.2387, 629.2415, 630.2448, 631.2374$.

Synthese der Verbindung **174**



40.0 mg (0.07 mmol) **169/170** wurden in Benzol (0.6 mL) suspendiert und in einem geschlossenen Gefäß über einen Zeitraum von 3 h auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, wobei die Bildung einer schwach gelb gefärbten Lösung beobachtet wurde. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt, der hellgelb gefärbte Rückstand wird mit Hexan (3 x 1 mL) extrahiert, wobei das Reaktionsprodukt **174** nicht analysenrein erhalten werden konnte. Die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Analyse sowie die der hochauflösende Massenspektrometrie deuten stark auf die Bildung des gezeigten Dimers hin.

^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.08\text{--}7.96$ (m, 4H, CH, $\text{C}_6\text{H}_4/\text{C}_6\text{H}_5$), $7.49\text{--}7.35$ (m, 12H, CH, $\text{C}_6\text{H}_4/\text{C}_6\text{H}_5$), $7.15\text{--}6.41$ (m, 42H, CH, $\text{C}_6\text{H}_4/\text{C}_6\text{H}_5$) ppm.

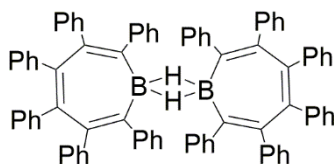
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 181.4$ (C_q , 2C), 150.2 (C_q , 2C_B) † , 147.5 (C_q , 2C), 143.0 (C_q , 2C_B), 140.0 (C_q , 2C), 139.4 (C_q , 2C), 138.4 (C_q , 2C), 138.2 (CH, 2C), 135.9 (CH, 2C), 134.3 (C_q , 2C), 131.3 (CH, 4C), 131.0 (CH, 4C), 130.0 (CH, 4C), 129.7 (CH, 4C), 129.0 (CH, 4C), 128.7 (CH, 2C), 128.7 (CH, 2C), 128.7 (CH, 4C), 128.6 (CH, 6C), 128.5 (CH, 4C), 128.2 (CH, 2C) $^\#$, 128.0 (CH, 4C) $^\#$, 128.0 (CH, 4C) $^\#$, 127.8 (CH, 4C), 126.9 (CH, 2C), 126.7 (CH, 2C), 126.1 (CH, 2C), 80.3 (C_q , 2C), 69.8 (C_q , 2C_B) † , 127.3 (CH, 1C), 126.9 (CH, 1C), 126.8 (CH, 2C), 126.8 (CH, 1C), 69.6 (C_q , 1C), 47.6 (CH, 1C, CHPh) ppm.

Kommentar: Die markierten Signale (†) sind Bor-gebundene, quartäre Kohlenstoffsignale und konnte mittels 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert werden. Die markierten Signale (#) werden von der Lösungsmittelresonanz überlagert und konnten mittels $^{13}\text{C-DEPT-135-NMR}$ -Spektroskopie identifiziert werden. Eine quartäre Kohlenstoffresonanz konnte nicht zweifelsfrei identifiziert werden, da diese möglicherweise von der Lösungsmittelresonanz überlagert wird.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, C_6D_6): $\delta = 69.1$ ppm.

HRMS (LIFDI): berechnet für $\text{C}_{84}\text{H}_{60}\text{B}_2\text{O}_1$ ($[\text{M}+\text{H}_2\text{O}]^+$): $m/z = 1104.4897, 1105.4861, 1106.4825, 1107.4858, 1108.4892, 1109.4925, 1110.4959$; gefunden: $m/z = 1104.4900, 1105.4854, 1106.4820, 1107.4850, 1108.4881, 1109.4920, 1110.4953$. berechnet für $\text{C}_{84}\text{H}_{62}\text{B}_2\text{O}_2$ ($[\text{M}+2\text{H}_2\text{O}]^+$): $m/z = 1122.5003, 1123.4967, 1124.4930, 1125.4964, 1126.4998, 1127.5031, 1128.5065$; gefunden: $m/z = 1122.5012, 1123.4964, 1124.4935, 1125.4960, 1126.4993, 1127.5034, 1128.4754$.

Synthese der Verbindung 175



50 mg (0.09 mmol) **169/170** wurden in Benzol (3 mL) suspendiert und mit 200 mg (1.72 mmol, 0.28 mL) Triethylsilan versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 48 h bei Raumtemperatur gelagert, wobei **175** als farbloses, kristallines Material anfiel. Die überstehende Lösung wird abgenommen. Der farblose, kristalline Feststoff wurde mit Benzol (2 x 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. **175** wurde in 75% (35 mg, 0.02 mmol Dimer) Ausbeute erhalten werden. Das angefallene, kristalline Material hatten geeignete Qualität zur Röntgenstrukturanalyse.

Alternative Darstellungsweise

50 mg (0.09 mmol) **169/170** wurden in Benzol (3 mL) suspendiert und mit 200 mg (1.72 mmol, 0.28 mL) Triethylsilan und THF (fünf Tropfen) versetzt, wobei die Bildung einer klaren Lösung beobachtet wurde. Das Reaktionsgemisch wurde 96 h bei

Raumtemperatur gelagert, wobei **175** als farbloses, kristallines Material anfällt. Die überstehende Lösung wird abgenommen. Der farblose, kristalline Feststoff wurde mit Benzol (2 x 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. **175** wurde in 53% (25 mg, 0.02 mmol Dimer) Ausbeute erhalten.

Alternative Darstellungsweise

50 mg (0.09 mmol) **169/170** wurden in Dichlormethan (3 mL) gelöst und mit 200 mg (1.72 mmol, 0.28 mL) Triethylsilan versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 96 h bei Raumtemperatur gelagert, wobei **175** als farbloses, kristallines Material anfällt. Die überstehende Lösung wird abgenommen. Der farblose, kristalline Feststoff wurde mit Benzol (2 x 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. **175** wurde in 79% (37 mg, 0.03 mmol Dimer) Ausbeute erhalten werden.

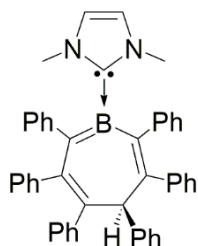
Aufgrund der Unlöslichkeit von **175** in Benzol, Dichlormethan, THF und Acetonitril ist eine NMR-spektroskopische Untersuchung nicht möglich.

FT-IR (Festkörper): $\tilde{\nu}$ (BH) = 1600-1400 cm^{-1}

Kommentar: Im erwarteten Bereich der B-H-Streckschwingung wurden eine Vielzahl an überlagernden Banden detektiert, weshalb eine eindeutige Zuordnung nicht erfolgen kann.

HRMS (LIFDI): berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{31}\text{B}_1$ ($[\text{M}]^+$): $m/z = 545.2550, 546.2513, 547.2547, 548.2580, 549.2614$; gefunden: $m/z = 545.2543, 546.2513, 547.2546, 548.2579, 549.2613$; berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{29}\text{B}_1$ ($[\text{M}-2\text{H}]^+$): $m/z = 543.2393, 544.2357, 545.2390, 546.2424, 547.2457$; gefunden: $m/z = 543.2395, 544.2353, 545.2388, 546.2513, 547.2546$.

Synthese der Verbindung **176**



Eine Suspension aus 29.5 mg (0.03 mmol) **175** in Benzol (0.6 mL) wurde mit 6.1 mg (0.06 mmol) IMe in Benzol (0.4 mL) versetzt. Die Suspension wurde 30 min mit Ultraschall behandelt und 2 h bei RT gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und

der gelb gefärbte Rückstand mit Hexan (3 x 3 mL) gewaschen. **176** wurde als gelb gefärbter Feststoff in 67% (23.1 mg, 0.04 mmol) Ausbeute erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten mittels Gasphasendiffusion von Hexan in eine gesättigte Lösung von **176** in Benzol erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ = 8.33–8.15 (m, 2H, CH, C_6H_5), 7.64–7.45 (m, 4H, CH, C_6H_5), 7.33–7.25 (m, 2H, CH, C_6H_5), 7.21–7.17 (m, 2H, CH, C_6H_5)*, 7.13–7.03 (m, 3H, CH, C_6H_5), 7.03–6.82 (m, 8H, CH, C_6H_5), 6.82–6.65 (m, 5H, CH, C_6H_5), 6.65–6.50 (m, 4H, CH, C_6H_5), 5.97 (s, 1H, CH, $\text{BC}_6(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{H}$), 5.45–5.40 (m, 1H, CH, $\text{NCN}(\text{CH})_2$), 5.37–5.32 (m, 1H, CH, $\text{NCN}(\text{CH})_2$), 2.39 (s, 3H, CH_3 , $(\text{NCH}_3)_2$), 1.93 (s, 3H, CH_3 , $(\text{NCH}_3)_2$) ppm.

Kommentar: Das mit einem Stern () markierte Signal wird teilweise von der Lösungsmittelresonanz überlagert und konnte mittels 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert werden.*

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6): δ = 166.0 (C_q , 1C, $\text{NCN}(\text{CH})_2$)[†], 151.2 (C_q , 1C), 149.2 (C_q , 1C), 148.8 (C_q , 1C), 148.2 (C_q , 1C), 147.9 (C_q , 1C), 146.3 (C_q , 1C), 146.2 (C_q , 1C), 144.3 (C_q , 1C), 133.7 (CH, 4C), 132.0 (CH, 2C), 129.9 (CH, 2C), 129.7 (CH, 2C), 128.4 (CH, 2C)*, 128.0 (CH, 2C)*, 127.8 (CH, 2C)*, 127.5 (CH, 2C), 127.4 (CH, 2C), 126.9 (CH, 2C), 126.6 (CH, 2C), 125.2 (CH, 1C), 125.0 (CH, 1C), 124.9 (CH, 1C), 124.8 (CH, 1C), 123.8 (CH, 1C), 122.2 (CH, 1C), 122.0 (C_q , 1C), 120.4 (CH, 1C, $\text{NCN}(\text{CH})_2$), 119.3 (CH, 1C, $\text{NCN}(\text{CH})_2$), 60.3 (CH, $\text{BC}_6(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{H}$), 35.0 (CH_3 , 1C, $(\text{NCH}_3)_2$), 36.6 (CH_3 , 1C, $(\text{NCH}_3)_2$) ppm.

Kommentar: Das mit einem Kreuz (†) markierte Signal ist die Resonanz des Carbenkohlenstoffs und konnte mittels 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert werden. Die Borgebundenen, quartären Kohlenstoffsignale konnten nicht zweifelsfrei detektiert werden, sodass keine Resonanzen angegeben sind. Die mit einem Stern () markierten Signale werden von der Lösungsmittelresonanz überlagert und konnten mittels $^{13}\text{C-DEPT-135-}/^1\text{H}$, $^{13}\text{C-HSQC-NMR}$ -Spektroskopie identifiziert werden.*

$^{11}\text{B-NMR}$ (129 MHz, C_6D_6): δ = 26.1 ppm.

HRMS (LIFDI): berechnet für $\text{C}_{47}\text{H}_{39}\text{B}_1\text{N}_2$ ($[\text{M}]^+$): m/z = 641.3237, 642.3201, 643.3234, 644.3268, 645.3301; gefunden: m/z = 641.3225, 642.3188, 643.3220, 644.3253, 645.3286.

VI ANHANG ZUR RÖNTGENSTRUKTURANALYSE

 Tabelle 1. Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **91**, **92**, **93**.

| Verbindung | 91 | 92 | 93 |
|---|--|---|--|
| CCDC-Nummer | | | |
| Empirische Formel | C ₄₄ H ₃₃ BFFeN | C ₁₀₂ H ₉₇ B ₂ F ₆ Fe ₂ N ₂ | C ₄₇ H ₄₀ BFeN |
| Molekulargewicht [g/mol] | 700.17 | 68.20 | 685.46 |
| Temperatur [K] | 296(2) | 296(2) | 100(2) |
| Strahlung λ [Å] | MoK α 0.71073 | MoK α 0.71073 | MoK α 0.71073 |
| Kristallsystem | Monoklin | Triklin | Monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> | <i>P</i> $\bar{1}$ | <i>C</i> 2/ <i>c</i> |
| Amessung in der Einheitszelle | | | |
| a [Å] | 18.3665(18) | 12.6227(19) | 22.321(5) |
| b [Å] | 12.7324(14) | 16.821(3) | 12.014(2) |
| c [Å] | 16.3137(17) | 18.728(3) | 27.202(5) |
| α [°] | 90 | 99.187(6) | 90 |
| β [°] | 96.623(8) | 90.061(5) | 103.613(17) |
| γ [°] | 90 | 90.030(7) | 90 |
| Volumen [Å³] | 3789.5(7) | 3925.4(10) | 7090(3) |
| Z | 4 | 44 | 8 |
| Berechnete Dichte [g/cm³] | 1.227 | 1.269 | 1.284 |
| Absorptionskoeffizient [mm⁻¹] | 0.437 | 0.434 | 0.461 |
| F(000) | 1388 | 1484 | 2880 |
| Beugungsbereich | 1.116 bis 29.376° | 1.512 bis 23.505° | 1.938 bis 26.372° |
| Gesammelte Reflexe | 38620 | 28656 | 55248 |
| Unabhängige Reflexe | 10372 | 11598 | 7250 |
| Minimale/maximale Transmission | 0.4357/0.7459 | 0.6422/0.7454 | 0.6462/0.7454 |
| 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 | 10372 / 241 / 0 | 11598 / 457 / 0 | 7250 / 454 / 0 |
| GOF von F^2 | 0.999 | 2.118 | 1.205 |
| Finale R-Werte [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.1109, wR ² = 0.2897 | R ₁ = 0.1681, wR ² = 0.4016 | R ₁ = 0.0687, wR ² = 0.1499 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.1690, wR ² = 0.3463 | R ₁ = 0.2240, wR ² = 0.4143 | R ₁ = 0.0784, wR ² = 0.1537 |
| Max./Min. Restelektronendichte [e/Å³] | 2.447 / -1.990 | 2.074 / -1.180 | 0.489 / -0.481 |

Tabelle 2. Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **94**, **97**, **100**.

| Verbindung | 94 | 97 | 100 |
|---|---|--|---|
| CCDC-Nummer | | | |
| Empirische Formel | C ₈₆ H ₆₄ B ₂ Fe ₂ N ₂ | C ₃₈ H ₂₉ BFeS | C ₃₀ H ₂₅ BBr ₄ FeN ₄ |
| Molekulargewicht [g/mol] | 93.07 | 584.33 | 827.84 |
| Temperatur [K] | 102(2) | 100(2) | 100(2) |
| Strahlung λ [Å] | MoKα 0.71073 | MoKα 0.71073 | MoKα 0.71073 |
| Kristallsystem | Monoklin | Monoklin | Monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> |
| <i>Amessung in der Einheitszelle</i> | | | |
| a [Å] | 15.6004(15) | 12.329(3) | 14.476(5) |
| b [Å] | 22.612(2) | 19.328(6) | 14.0878(18) |
| c [Å] | 11.5162(14) | 13.331(3) | 14.577(3) |
| α [°] | 90 | 90 | 90 |
| β [°] | 97.501(4) | 116.657(17) | 97.591(16) |
| γ [°] | 90 | 90 | 90 |
| Volumen [Å³] | 4027.6(8) | 2838.8(13) | 2946.9(13) |
| Z | 38 | 4 | 4 |
| Berechnete Dichte [g/cm³] | 1.458 | 1.367 | 1.866 |
| Absorptionskoeffizient [mm⁻¹] | 0.808 | 0.632 | 5.964 |
| F(000) | 1816 | 1216 | 1616 |
| Beugungsbereich | 1.595 bis 26.022° | 2.008 bis 26.020° | 1.863 bis 26.019° |
| Gesammelte Reflexe | 41694 | 27367 | 28062 |
| Unabhängige Reflexe | 7912 | 5576 | 5788 |
| Minimale/maximale Transmission | 0.6257/0.7455 | 0.6858/0.7454 | 0.0300/0.1166 |
| 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 | 7912 / 496 / 0 | 5576 / 370 / 0 | 5788 / 363 / 0 |
| GOF von <i>F</i>² | 1.024 | 1.155 | 1.047 |
| Finale R-Werte [I>2σ(I)] | R ₁ = 0.0490, wR ² = 0.1278 | R ₁ = 0.0580, wR ² = 0.1323 | R ₁ = 0.0313, wR ² = 0.0833 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.0881, wR ² = 0.1532 | R ₁ = 0.0663, wR ² = 0.1360 | R ₁ = 0.0372, wR ² = 0.0858 |
| Max./Min. Restelektronendichte [e/Å³] | 0.433 / -0.614 | 0.801 / -0.689 | 1.063 / -0.391 |

Tabelle 3. Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **105**, **106**, **107**.

| Verbindung | 105 | 106 | 107 |
|---|--|--|---|
| CCDC-Nummer | 1871429 | 1871427 | 1871428 |
| Empirische Formel | C ₄₅ H ₄₁ BN ₂ | C ₃₉ H ₃₄ BFeN ₃ | C ₄₃ H ₄₀ BF ₃ FeN ₄ O ₃ S |
| Molekulargewicht [g/mol] | 620.61 | 611.35 | 816.51 |
| Temperatur [K] | 100(2) | 100(2) | 100(2) |
| Strahlung λ [Å] | MoK α 0.71073 | MoK α 0.71073 | MoK α 0.71073 |
| Kristallsystem | Monoklin | Triklin | Monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> | <i>P</i> $\bar{1}$ | <i>C</i> 2/ <i>c</i> |
| <i>Amessung in der Einheitszelle</i> | | | |
| a [Å] | 15.564(9) | 7.6690(3) | 55.850(10) |
| b [Å] | 12.440(6) | 12.5847(5) | 9.966(3) |
| c [Å] | 17.855(9) | 16.5792(7) | 14.096(6) |
| α [°] | 90 | 110.6040(10) | 90 |
| β [°] | 96.22(3) | 90.493(2) | 94.29(2) |
| γ [°] | 90 | 91.830(2) | 90 |
| Volumen [Å ³] | 3437(3) | 1496.64(11) | 7824(4) |
| Z | 4 | 2 | 8 |
| Berechnete Dichte [g/cm ³] | 1.199 | 1.357 | 1.386 |
| Absorptions- koeffizient [mm ⁻¹] | 0.069 | 0.538 | 0.499 |
| F(000) | 1320 | 640 | 3392 |
| Beugungsbereich | 1.650 bis 26.021° | 2.514 bis 26.022° | 1.463 bis 26.020° |
| Gesammelte Reflexe | 31862 | 30411 | 40009 |
| Unabhängige Reflexe | 6779 | 5900 | 7714 |
| Minimale/maximale Transmission | 0.2858/0.7454 | 0.6905/0.7454 | 0.6231/0.7455 |
| Verfeinerungs- methode | Full-matrix least- squares on F^2 | Full-matrix least- squares on F^2 | Full-matrix least- squares on F^2 |
| Daten/Parameter/ Einschränkungen | 6779 / 438 / 0 | 5900 / 399 / 0 | 7714 / 509 / 0 |
| GOF von F^2 | 0.928 | 1.071 | 1.047 |
| Finale R-Werte [I > 2 σ (I)] | R ₁ = 0.0545, wR ² = 0.1125 | R ₁ = 0.0347, wR ² = 0.0858 | R ₁ = 0.0352, wR ² = 0.0870 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.1532, wR ² = 0.1473 | R ₁ = 0.0446, wR ² = 0.0898 | R ₁ = 0.0438, wR ² = 0.0915 |
| Max./Min. Restelektronendichte [e/Å] | 0.197 / -0.264 | 0.384 / -0.564 | 0.492 / -0.442 |

Tabelle 4. Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **124**, **127**, **129a**.

| Verbindung | 124 | 127 | 129a |
|---|--|---|--|
| CCDC-Nummer | | | |
| Empirische Formel | C ₃₈ H ₃₆ BNO | C ₄₂ H ₄₄ B ₂ N ₂ | C ₄₅ H ₄₄ BLiNO ₂ |
| Molekulargewicht [g/mol] | 533.49 | 598.41 | 648.56 |
| Temperatur [K] | 100(2) | 100(3) | 100(2) |
| Strahlung λ [Å] | MoK α 0.71073 | MoK α 0.71073 | MoK α 0.71073 |
| Kristallsystem | Monoklin | Monoklin | Monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> | <i>P</i> 21/ <i>c</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> |
| Amessung in der Einheitszelle | | | |
| a [Å] | 11.356(3) | 12.9086(8) | 11.751(5) |
| b [Å] | 11.565(3) | 10.8105(7) | 11.645(6) |
| c [Å] | 23.929(11) | 25.2290(16) | 26.57(2) |
| α [°] | 90 | 90 | 90 |
| β [°] | 100.87(3) | 98.074(2) | 91.64(4) |
| γ [°] | 90 | 90 | 90 |
| Volumen [Å³] | 3086.4(18) | 3485.8(4) | 3634(4) |
| Z | 4 | 4 | 4 |
| Berechnete Dichte [g/cm³] | 1.148 | 1.140 | 1.185 |
| Absorptionskoeffizient [mm⁻¹] | 0.067 | 0.065 | 0.070 |
| F(000) | 1136 | 1280 | 1380 |
| Beugungsbereich | 2.164 bis 25.059° | 1.593 bis 26.022° | 1.534 bis 26.022° |
| Gesammelte Reflexe | 18912 | 38320 | 36429 |
| Unabhängige Reflexe | 5429 | 6869 | 7173 |
| Minimale/maximale Transmission | 0.6733/0.7452 | 0.6337/0.7454 | 0.4207/0.7454 |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² | Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² | Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² |
| Daten/Parameter/Einschränkungen | 5429 / 372 / 0 | 6869 / 426 / 1 | 7173 / 447 / 0 |
| GOF von <i>F</i>² | 1.023 | 1.017 | 1.147 |
| Finale R-Werte [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0790, wR ² = 0.1999 | R ₁ = 0.0580, wR ² = 0.1529 | R ₁ = 0.0688, wR ² = 0.1466 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.1272, wR ² = 0.2306 | R ₁ = 0.0782, wR ² = 0.1687 | R ₁ = 0.0869, wR ² = 0.1550 |
| Max./Min. Restelektronendichte [e/Å³] | 0.825 / -0.375 | 1.210 / -0.390 | 0.415 / -0.325 |

Tabelle 5. Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **129b**, **131**, **132**.

| Verbindung | 129b | 131 | 132 |
|---|--|--|--|
| CCDC-Nummer | | | |
| Empirische Formel | C ₄₆ H ₄₇ BLiN ₃ | C ₈₀ H ₆₂ B ₂ K ₂ N ₂ | C ₄₆ H ₅₁ BKNO ₇ |
| Molekulargewicht [g/mol] | 659.61 | 1151.13 | 779.78 |
| Temperatur [K] | 100(2) | 100(2) | 99(2) |
| Strahlung λ [Å] | MoKα 0.71073 | MoKα 0.71073 | MoKα 0.71073 |
| Kristallsystem | Monoklin | Monoklin | Monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> | <i>P</i> 21/ <i>c</i> |
| <i>Amessung in der Einheitszelle</i> | | | |
| a [Å] | 12.102(5) | 20.092(2) | 11.9415(5) |
| b [Å] | 23.273(10) | 10.2011(11) | 24.5236(10) |
| c [Å] | 13.332(7) | 15.6708(17) | 14.7086(6) |
| α [°] | 90 | 90 | 90 |
| β [°] | 97.374(17) | 107.346(3) | 109.992(2) |
| γ [°] | 90 | 90 | 90 |
| Volumen [Å³] | 3724(3) | 3065.8(6) | 4047.8(3) |
| Z | 4 | 2 | 4 |
| Berechnete Dichte [g/cm³] | 1.177 | 1.247 | 1.280 |
| Absorptionskoeffizient [mm⁻¹] | 0.067 | 0.203 | 0.184 |
| F(000) | 1408 | 1208 | 1656 |
| Beugungsbereich | 1.750 bis 26.021° | 1.062 bis 26.811° | 2.220 bis 26.020° |
| Gesammelte Reflexe | 86284 | 57202 | 45334 |
| Unabhängige Reflexe | 7339 | 6562 | 7945 |
| Minimale/maximale Transmission | 0.6837/0.7455 | 0.2025/0.2607 | 0.957/0.987 |
| 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 | 7339 / 541 / 314 | 6562 / 388 / 0 | 7945 / 513 / 0 |
| GOF von <i>F</i>² | 1.066 | 1.035 | 2.174 |
| Finale R-Werte [I>2σ(I)] | R ₁ = 0.0414, wR ² = 0.0994 | R ₁ = 0.0446, wR ² = 0.0924 | R ₁ = 0.0805, wR ² = 0.1956 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.0522, wR ² = 0.1067 | R ₁ = 0.0733, wR ² = 0.1023 | R ₁ = 0.1172, wR ² = 0.2033 |
| Max./Min. Restelektronendichte [e/Å] | 0.429 / -0.358 | 0.339 / -0.438 | 0.798 / -0.468 |

Tabelle 6. Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **133**, **134**, **135**.

| Verbindung | 133 | 134 | 135 |
|---|--|--|--|
| CCDC-Nummer | | | |
| Empirische Formel | C ₇₀ H ₅₅ BCuNP2 | C ₅₂ H ₅₈ AgBNP | C ₆₄ H ₇₀ AuBNP |
| Molekulargewicht [g/mol] | 935.79 | 846.57 | 1091.95 |
| Temperatur [K] | 101(2) | 100(2) | 100(2) |
| Strahlung λ [Å] | MoKα 0.71073 | MoKα 0.71073 | MoKα 0.71073 |
| Kristallsystem | Monoklin | Monoklin | Monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> |
| <i>Amessung in der Einheitszelle</i> | | | |
| a [Å] | 20.6026(8) | 17.221(5) | 17.076(7) |
| b [Å] | 13.9072(5) | 10.819(3) | 10.901(2) |
| c [Å] | 22.1046(8) | 28.277(8) | 28.443(9) |
| α [°] | 90 | 90 | 90 |
| β [°] | 111.6970(10) | 92.229(10) | 92.41(3) |
| γ [°] | 90 | 90 | 90 |
| Volumen [Å³] | 5884.8(4) | 5264(3) | 5290(3) |
| Z | 55 | 48 | 4 |
| Berechnete Dichte [g/cm³] | 1.181 | 1.265 | 1.371 |
| Absorptionskoeffizient [mm⁻¹] | 0.467 | 0.454 | 2.852 |
| F(000) | 2184 | 2112 | 2240 |
| Beugungsbereich | 2.245 bis 26.022° | 2.224 bis 26.783° | 1.366 bis 27.653° |
| Gesammelte Reflexe | 105593 | 60636 | 75052 |
| Unabhängige Reflexe | 11596 | 11216 | 12204 |
| Minimale/maximale Transmission | 0.6979/0.7454 | 0.4491/0.5399 | 0.5788/0.7456 |
| 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 | 11596 / 676 / 0 | 11216 / 613 / 0 | 12204 / 613 / 0 |
| GOF von <i>F</i>² | 1.011 | 1.024 | 1.004 |
| Finale R-Werte [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0390, wR ² = 0.0851 | R ₁ = 0.0297, wR ² = 0.0638 | R ₁ = 0.0348, wR ² = 0.0614 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.0516, wR ² = 0.0904 | R ₁ = 0.0403, wR ² = 0.0685 | R ₁ = 0.0600, wR ² = 0.0674 |
| Max./Min. Restelektronendichte [e/Å³] | 0.400 / -0.443 | 0.456 / -0.502 | 1.289 / -0.889 |

Tabelle 7. Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **136**, **137**, **140**.

| Verbindung | 136 | 137 | 140 |
|---|--|---|--|
| CCDC-Nummer | | | |
| Empirische Formel | C ₄₄ H ₄₀ BBeN | C ₇₃ H ₅₉ B ₂ N ₂ | C ₄₀ H ₃₀ B ₂ BrN |
| Molekulargewicht [g/mol] | 602.59 | 985.84 | 626.18 |
| Temperatur [K] | 107(2) | 100.01(13) | 100.00(10) |
| Strahlung λ [Å] | MoKα 0.71073 | CuKα 1.54184 | CuKα 1.54184 |
| Kristallsystem | Monoklin | Orthorombisch | Monoklin |
| Raumgruppe | C2/c | Pbcn | C1c1 |
| Amessung in der Einheitszelle | | | |
| a [Å] | 31.066(13) | 38.2983(4) | 22.4947(4) |
| b [Å] | 13.366(8) | 11.63817(10) | 11.47500(16) |
| c [Å] | 22.511(8) | 24.31723(19) | 12.14544(18) |
| α [°] | 90 | 90 | 90 |
| β [°] | 131.966(16) | 90 | 97.2956(15) |
| γ [°] | 90 | 90 | 90 |
| Volumen [Å³] | 6950(6) | 10838.71(17) | 3109.69(8) |
| Z | 8 | 8 | 4 |
| Berechnete Dichte [g/cm³] | 1.152 | 1.222 | 1.337 |
| Absorptionskoeffizient [mm⁻¹] | 0.065 | 0.519 | 2.016 |
| F(000) | 2560 | 4208.000 | 1288 |
| Beugungsbereich | 2.434 bis 26.022° | 2.1521 bis 67.736° | 3.6690 bis 77.398° |
| Gesammelte Reflexe | 31523 | 83634 | 17040 |
| Unabhängige Reflexe | 6838 | 9806 | 4910 |
| Minimale/maximale Transmission | 0.5134/0.8621 | 0.537/1.000 | 0.703/1.000 |
| 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 | 6838 / 429 / 0 | 9806 / 723 / 72 | 4910 / 520 / 1098 |
| GOF von F² | 1.023 | 1.144 | 1.070 |
| Finale R-Werte [I>2σ(I)] | R ₁ = 0.0811, wR ² = 0.1979 | R ₁ = 0.0820, wR ² = 0.1960 | R ₁ = 0.0499, wR ² = 0.1411 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.1366, wR ² = 0.2415 | R ₁ = 0.0879, wR ² = 0.1993 | R ₁ = 0.0504, wR ² = 0.1420 |
| Max./Min. Restelektronendichte [e/Å] | 0.406 / -0.320 | 0.541 / -0.502 | 1.272 / -0.381 |

Tabelle 8. Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **141**, **142**, **143**.

| Verbindung | 141 | 142 | 143 |
|--|--|--|--|
| CCDC-Nummer | | | |
| Empirische Formel | C ₃₈ H ₂₈ B ₂ BrNS | C ₄₃ H ₃₆ B ₂ BrN | C ₃₇ H ₃₄ BNSn |
| Molekulargewicht [g/mol] | 632.20 | 668.26 | 622.15 |
| Temperatur [K] | 100.01(10) | 100.0(9) | 100(2) |
| Strahlung λ [Å] | CuK α 1.54184 | CuK α 1.54184 | MoK α 0.71073 |
| Kristallsystem | Monoklin | Monoklin | Orthorhombisch |
| Raumgruppe | <i>C 1 c 1</i> | <i>P 1 21/c 1</i> | <i>Iba2</i> |
| <i>Amessung in der Einheitszelle</i> | | | |
| a [Å] | 21.9984(4) | 18.91727(16) | 43.210(7) |
| b [Å] | 11.5575(2) | 17.05281(16) | 11.474(2) |
| c [Å] | 12.16876(19) | 10.71989(11) | 12.197(2) |
| α [°] | 90 | 90 | 90 |
| β [°] | 99.2675(17) | 102.3709(10) | 90 |
| γ [°] | 90 | 90 | 90 |
| Volumen [Å³] | 3053.49(9) | 3377.86(6) | 6047.1(18) |
| Z | 4 | 4 | 8 |
| Berechnete Dichte [g/cm ³] | 1.375 | 1.314 | 1.367 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 2.680 | 1.888 | 0.871 |
| F(000) | 1296.000 | 1384.000 | 2544 |
| Beugungsbereich | 3.6804 bis 72.113° | 2.3911 bis 72.109° | 2.269 bis 26.021° |
| Gesammelte Reflexe | 23794 | 58774 | 81484 |
| Unabhängige Reflexe | 4640 | 6653 | 5940 |
| Minimale/maximale Transmission | 0.647/1.000 | 0.368/1.000 | 0.6975/0.7454 |
| 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 | 4640 / 362 / 207 | 6653 / 427 / 0 | 5940 / 364 / 1 |
| GOF von F^2 | 1.119 | 1.038 | 1.089 |
| Finale R-Werte [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0664, wR ² = 0.1878 | R ₁ = 0.0475, wR ² = 0.1393 | R ₁ = 0.0216, wR ² = 0.0505 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.0672, wR ² = 0.1889 | R ₁ = 0.0502, wR ² = 0.1419 | R ₁ = 0.0226, wR ² = 0.0509 |
| Max./Min. Restelektronendichte [e/Å ³] | 1.637 / -0.510 | 0.625 / -0.828 | 0.665 / -0.640 |

Tabelle 9. Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **144**, **149**, **150**.

| Verbindung | 144 | 149 | 150 |
|---|--|--|--|
| CCDC-Nummer | | | |
| Empirische Formel | C ₃₇ H ₂₈ B ₂ Br ₂ N | C ₁₂₃ H ₉₄ B ₆ N ₃ | C ₄₄ H ₃₃ B ₂ NS |
| Molekulargewicht [g/mol] | 668.04 | 1678.87 | 629.39 |
| Temperatur [K] | 100(2) | 100.01(11) | 100.00(10) |
| Strahlung λ [Å] | MoKα 0.71073 | CuKα 1.54184 | CuKα 1.54184 |
| Kristallsystem | Triklin | Triklin | Tetragonal |
| Raumgruppe | <i>P</i> $\bar{1}$ | <i>P</i> $\bar{1}$ | <i>P</i> 43 |
| <i>Amessung in der Einheitszelle</i> | | | |
| a [Å] | 11.9617(5) | 12.82707(11) | 13.13405(7) |
| b [Å] | 12.0213(6) | 18.86506(17) | 13.13405(7) |
| c [Å] | 12.2391(6) | 19.67421(17) | 39.0209(3) |
| α [°] | 109.364(2) | 76.5022(7) | 90 |
| β [°] | 94.781(2) | 88.0281(7) | 90 |
| γ [°] | 108.899(2) | 82.0741(7) | 90 |
| Volumen [Å³] | 1534.57(13) | 4585.10(7) | 6731.24(8) |
| Z | 2 | 2 | 8 |
| Berechnete Dichte [g/cm³] | 1.446 | 1.216 | 1.242 |
| Absorptionskoeffizient [mm⁻¹] | 2.669 | 0.519 | 1.094 |
| F(000) | 674 | 1766.000 | 2640.000 |
| Beugungsbereich | 1.936 bis 26.021° | 2.3095 bis 77.646° | 2.2645 bis 77.714° |
| Gesammelte Reflexe | 39061 | 97088 | 62985 |
| Unabhängige Reflexe | 5869 | 19176 | 14113 |
| Minimale/maximale Transmission | 0.6413/0.7454 | 0.587/1.000 | 0.247/1.000 |
| 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 | 5869 / 379 / 2 | 19176 / 1218 / 57 | 14113 / 896 / 430 |
| GOF von <i>F</i>² | 1.018 | 1.064 | 1.049 |
| Finale R-Werte [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0301, wR ² = 0.0733 | R ₁ = 0.0504, wR ² = 0.1406 | R ₁ = 0.0645, wR ² = 0.1764 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.0358, wR ² = 0.0767 | R ₁ = 0.0570, wR ² = 0.1462 | R ₁ = 0.0681, wR ² = 0.1806 |
| Max./Min. Restelektronendichte [e/Å³] | 0.537 / -0.462 | 0.368 / -0.380 | 0.392 / -0.334 |

Tabelle 10. Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **151**, **152**, **153**.

| Verbindung | 151 | 152 | 153 |
|--|--|--|--|
| CCDC-Nummer | | | |
| Empirische Formel | C ₄₃ H ₃₅ B ₂ N | C ₃₄ H ₂₄ B ₂ BrN | C ₃₄ H ₂₅ B ₂ N |
| Molekulargewicht [g/mol] | 587.34 | 548.07 | 469.17 |
| Temperatur [K] | 100.00(10) | 103(2) | 100.00(10) |
| Strahlung λ [Å] | Cu _{Kα} 1.54184 | Mo _{Kα} 0.71073 | Cu _{Kα} 1.54184 |
| Kristallsystem | Monoklin | Triklin | Triklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 1 21/ <i>n</i> 1 | <i>P</i> $\bar{1}$ | <i>P</i> $\bar{1}$ |
| Amessung in der Einheitszelle | | | |
| a [Å] | 12.63648(11) | 10.7442(9) | 9.32853(17) |
| b [Å] | 9.71831(7) | 11.6566(11) | 12.32744(19) |
| c [Å] | 27.3973(3) | 12.8463(12) | 13.1324(2) |
| α [°] | 90 | 108.100(2) | 66.8436(15) |
| β [°] | 102.6208(9) | 113.576(2) | 73.1570(15) |
| γ [°] | 90 | 99.257(2) | 68.0176(16) |
| Volumen [Å³] | 3283.24(5) | 1324.4(2) | 1269.45(4) |
| Z | 4 | 2 | 2 |
| Berechnete Dichte [g/cm ³] | 1.188 | 1.374 | 1.227 |
| Absorptions- koeffizient [mm⁻¹] | 0.505 | 1.576 | 0.524 |
| F(000) | 1240.000 | 560 | 492 |
| Beugungsbereich | 3.3061 bis 76.9085° | 1.901 bis 26.017° | 3.7130 bis 72.124° |
| Gesammelte Reflexe | 35955 | 11407 | 36622 |
| Unabhängige Reflexe | 6838 | 5204 | 4954 |
| Minimale/maximale Transmission | 0.520/1.000 | 0.6742/0.7454 | 0.53618/1.00000 |
| Verfeinerungs- methode | Full-matrix least- squares on F^2 | Full-matrix least- squares on F^2 | Full-matrix least- squares on F^2 |
| Daten/Parameter/ Einschränkungen | 6838 / 418 / 0 | 5204 / 343 / 0 | 4954 / 338 / 0 |
| GOF von F^2 | 1.019 | 1.086 | 1.028 |
| Finale R-Werte [I>2σ(I)] | R ₁ = 0.0418, wR ² = 0.1111 | R ₁ = 0.0390, wR ² = 0.1034 | R ₁ = 0.0353, wR ² = 0.0906 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.0443, wR ² = 0.1132 | R ₁ = 0.0473, wR ² = 0.1078 | R ₁ = 0.0369, wR ² = 0.0920 |
| Max./Min. Restelektronendichte [e/Å] | 0.335 / -0.237 | 0.495 / -0.483 | 0.261 / - 0.229 |

Tabelle 11. Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **154**, **155**, **156**.

| Verbindung | 154 | 155 | 156 |
|---|---|---|---|
| CCDC-Nummer | | | |
| Empirische Formel | C ₄₇ H ₃₇ B ₂ BrN ₃ | C ₄₈ H ₃₇ B ₂ N ₂ | C ₄₃ H ₃₂ B ₂ N ₂ S |
| Molekulargewicht [g/mol] | 745.32 | 663.41 | 630.38 |
| Temperatur [K] | 100.00(10) | 100.01(10) | 100(2) |
| Strahlung λ [Å] | CuK _α 1.54184 | CuK _α 1.54184 | MoK _α 0.71073 |
| Kristallsystem | Triklin | Monoklin | Orthorombisch |
| Raumgruppe | <i>P</i> $\bar{1}$ | <i>C</i> 1 2/c 1 | <i>P</i> <i>b</i> <i>c</i> <i>a</i> |
| Amessung in der Einheitszelle | | | |
| a [Å] | 9.5443(2) | 18.33859(14) | 18.219(15) |
| b [Å] | 11.7292(3) | 15.92757(14) | 16.536(10) |
| c [Å] | 17.6824(5) | 25.6093(2) | 22.157(15) |
| α [°] | 85.588(2) | 90 | 90 |
| β [°] | 82.002(2) | 105.5872(8) | 90 |
| γ [°] | 77.1268(19) | 90 | 90 |
| Volumen [Å³] | 1908.80(8) | 7205.09(10) | 6675(8) |
| Z | 2 | 8 | 8 |
| Berechnete Dichte [g/cm³] | 1.297 | 1.223 | 1.254 |
| Absorptionskoeffizient [mm⁻¹] | 1.716 | 0.529 | 0.132 |
| F(000) | 770 | 2792.000 | 2640 |
| Beugungsbereich | 3.8760 bis 76.2290° | 3.584 bis 77.528° | 2.236 bis 26.019° |
| Gesammelte Reflexe | 72253 | 39684 | 147711 |
| Unabhängige Reflexe | 7508 | 7530 | 6573 |
| Minimale/maximale Transmission | 0.66184/ 1.00000 | 0.395/1.000 | 0.6024/0.7454 |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² | Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² | Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² |
| Daten/Parameter/Einschränkungen | 7508 / 463 / 36 | 7530 / 484 / 0 | 6573 / 433 / 0 |
| GOF von <i>F</i>² | 0.876 | 1.094 | 1.282 |
| Finale R-Werte [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0474, wR ² = 0.1259 | R ₁ = 0.0505, wR ² = 0.1267 | R ₁ = 0.1326, wR ² = 0.2515 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.0504, wR ² = 0.1290 | R ₁ = 0.0521, wR ² = 0.1277 | R ₁ = 0.1665, wR ² = 0.2669 |
| Max./Min. Restelektronendichte [e/Å³] | 1.316 / -0.632 | 0.290 / -0.279 | 0.770 / -0.688 |

Tabelle 12. Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **157**, **158**, **159**.

| Verbindung | 157 | 158 | 159 |
|---|---|--|---|
| CCDC-Nummer | | | |
| Empirische Formel | C ₄₅ H ₃₆ B ₂ N ₂ | C ₂₁₄ H ₁₆₈ B ₈ Br ₄ K ₄ N ₈ Si ₈ | C ₄₀ H ₃₈ B ₂ N ₂ |
| Molekulargewicht [g/mol] | 626.38 | 3638.79 | 568.34 |
| Temperatur [K] | 100(2) | 100.00(10) | 99.99(10) |
| Strahlung λ [Å] | MoKα 0.71073 | CuKα 1.54184 | CuKα 1.54184 |
| Kristallsystem | Monoklin | Tetragonal | Monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> | <i>P</i> 4 | <i>P</i> 1 21/ <i>n</i> 1 |
| <i>Amessung in der Einheitszelle</i> | | | |
| a [Å] | 12.798(3) | 27.57318(12) | 10.25562(11) |
| b [Å] | 13.800(4) | 27.57318(12) | 12.79485(11) |
| c [Å] | 19.092(5) | 12.99252(6) | 23.4395(2) |
| α [°] | 90 | 90.0 | 90.0 |
| β [°] | 91.036(13) | 90.0 | 90.6327(8) |
| γ [°] | 90 | 90.0 | 90.0 |
| Volumen [Å³] | 3371.2(16) | 9877.96(8) | 3075.52(5) |
| Z | 4 | 2 | 4 |
| Berechnete Dichte [g/cm³] | 1.234 | 1.223 | 1.227 |
| Absorptionskoeffizient [mm⁻¹] | 0.070 | 2.625 | 0.527 |
| F(000) | 1320 | 3752 | 1208 |
| Beugungsbereich | 2.406 bis 26.020° | 2.2661 bis 74.3338° | 3.4543 bis 72.118° |
| Gesammelte Reflexe | 69869 | 109283 | 24722 |
| Unabhängige Reflexe | 6632 | 20220 | 5971 |
| Minimale/maximale Transmission | 0.7129/0.7414 | 0.62022/1.00000 | 0.82158/1.00000 |
| 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 | 6632 / 442 / 0 | 20220 / 938 / 6 | 5971 / 399 / 0 |
| GOF von <i>F</i>² | 1.034 | 1.029 | 1.008 |
| Finale R-Werte [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0428, wR ² = 0.0983 | R ₁ = 0.0615, wR ² = 0.1799 | R ₁ = 0.0414, wR ² = 0.1082 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.0654, wR ² = 0.1092 | R ₁ = 0.0636, wR ² = 0.1825 | R ₁ = 0.0466, wR ² = 0.1122 |
| Max./Min. Restelektronendichte [e/Å] | 0.461 / -0.207 | 1.285 / -0.616 | 0.247 / -0.245 |

Tabelle 13. Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **160**, **161**, **162**.

| Verbindung | 160 | 161 | 162 |
|--|---|--|---|
| CCDC-Nummer | | | |
| Empirische Formel | C ₄₀ H ₃₀ B ₂ N ₄ | C ₆₈ H ₅₀ B ₄ N ₁₄ | C ₃₄ H ₂₄ B ₂ N ₄ |
| Molekulargewicht [g/mol] | 588.30 | 1106.46 | 510.19 |
| Temperatur [K] | 99.9(7) | 179.99(10) | 100.0(3) |
| Strahlung λ [Å] | Cu $\kappa\alpha$ 1.54184 | Cu $\kappa\alpha$ 1.54184 | Cu $\kappa\alpha$ 1.54184 |
| Kristallsystem | Orthorombisch | Triklin | Triklin |
| Raumgruppe | <i>P n a 21</i> | <i>P $\bar{1}$</i> | <i>P $\bar{1}$</i> |
| Amessung in der Einheitszelle | | | |
| a [Å] | 12.2539(5) | 11.7919(12) | 10.5829(11) |
| b [Å] | 20.8688(5) | 12.0079(8) | 10.7267(19) |
| c [Å] | 12.5290(4) | 12.7313(5) | 12.560(3) |
| α [°] | 90.0 | 100.930(4) | 80.018(16) |
| β [°] | 90.0 | 95.949(6) | 74.629(13) |
| γ [°] | 90.0 | 110.158(9) | 89.474(11) |
| Volumen [Å³] | 3203.97(18) | 1633.4(2) | 1353.0(4) |
| Z | 4 | 1 | 2 |
| Berechnete Dichte [g/cm³] | 1.224 | 1.125 | 1.252 |
| Absorptionskoeffizient [mm⁻¹] | 0.548 | 0.535 | 0.569 |
| F(000) | 1240.000 | 576 | 532 |
| Beugungsbereich | 2.1171 bis 77.368° | 3.597 bis 72.119° | 4.336 bis 52.040° |
| Gesammelte Reflexe | 19378 | 21554 | 2597 |
| Unabhängige Reflexe | 5342 | 6369 | 1735 |
| Minimale/maximale Transmission | 0.673/1.000 | 0.76609/1.00000 | 0.39155/1.00000 |
| 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 | 5342 / 482 / 492 | 6369 / 388 / 288 | 1735 / 361 / 276 |
| GOF von F^2 | 1.277 | 1.872 | 1.136 |
| Finale R-Werte [I>2σ(I)] | R ₁ = 0.0735, wR ² = 0.2136 | R ₁ = 0.2824, wR ² = 0.5605 | R ₁ = 0.1290, wR ² = 0.3812 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.0834, wR ² = 0.2256 | R ₁ = 0.3448, wR ² = 0.6176 | R ₁ = 0.1383, wR ² = 0.3851 |
| Max./Min. Restelektronendichte [e/Å] | 0.487 / -0.423 | 1.429 / -0.732 | 0.444 / -0.366 |

Tabelle 14. Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **163**, **169**, **171**.

| Verbindung | 163 | 169 | 171 |
|---|---|--|--|
| CCDC-Nummer | | 2050169 | 2050168 |
| Empirische Formel | C ₄₃ H ₃₃ B ₂ N ₂ | C ₄₂ H ₃₀ BCl | C ₄₆ H ₃₃ BS |
| Molekulargewicht [g/mol] | 599.33 | 580.92 | 628.59 |
| Temperatur [K] | 119(1) | 296(2) | 100(2) |
| Strahlung λ [Å] | CuK α 1.54184 | MoK α 0.71073 | MoK α 0.71073 |
| Kristallsystem | Triklin | Triklin | Monoklin |
| Raumgruppe | $P\bar{1}$ | $P\bar{1}$ | $P2_1/n$ |
| <i>Amessung in der Einheitszelle</i> | | | |
| a [Å] | 8.27537(10) | 11.485(3) | 16.068(3) |
| b [Å] | 13.5729(3) | 12.252(4) | 11.246(3) |
| c [Å] | 14.9930(2) | 13.346(3) | 19.010(4) |
| α [°] | 96.9246(14) | 63.496(8) | 90 |
| β [°] | 93.3426(11) | 66.018(19) | 104.907(11) |
| γ [°] | 104.8599(13) | 81.739(10) | 90 |
| Volumen [Å ³] | 1608.83(4) | 1533.8(7) | 3319.5(12) |
| Z | 2 | 2 | 4 |
| Berechnete Dichte [g/cm ³] | 1.237 | 1.258 | 1.258 |
| Absorptions- koeffizient [mm ⁻¹] | 0.537 | 0.155 | 0.131 |
| F(000) | 630.000 | 608 | 1320 |
| Beugungsbereich | 2.9820 bis 72.127° | 1.849 bis 26.368° | 2.236 bis 26.021° |
| Gesammelte Reflexe | 55974 | 45240 | 40168 |
| Unabhängige Reflexe | 6332 | 6275 | 6530 |
| Minimale/maximale Transmission | 0.632/1.000 | 0.6557/0.7457 | 0.6855/0.7455 |
| Verfeinerungs- methode | Full-matrix least- squares on F^2 | Full-matrix least- squares on F^2 | Full-matrix least- squares on F^2 |
| Daten/Parameter/ Einschränkungen | 6332 / 413 / 0 | 6275 / 397 / 0 | 6530 / 450 / 11 |
| GOF von F^2 | 1.045 | 1.031 | 1.035 |
| Finale R-Werte [I>2 σ (I)] | R ₁ = 0.0422, wR ² = 0.1090 | R ₁ = 0.0396, wR ² = 0.0877 | R ₁ = 0.0350, wR ² = 0.0835 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.0464, wR ² = 0.1120 | R ₁ = 0.0542, wR ² = 0.0949 | R ₁ = 0.0404, wR ² = 0.0872 |
| Max./Min. Restelektronendichte [e/Å] | 0.395 / -0.402 | 0.262 / -0.282 | 0.245 / -0.289 |

Tabelle 15. Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **170(Ime)**, **172(Ime)**, **170(THF)**.

| Verbindung | 170(Ime) | 172(Ime) | 170(THF) |
|---|--|--|--|
| CCDC-Nummer | 2050171 | 2050170 | 2050172 |
| Empirische Formel | C ₄₇ H ₃₈ BClN ₂ | C ₅₇ H ₄₇ BN ₂ S | C ₄₉ H ₄₁ BClO |
| Molekulargewicht [g/mol] | 677.05 | 802.83 | 692.08 |
| Temperatur [K] | 296(2) | 100.00(10) | 100(2) |
| Strahlung λ [Å] | MoK α 0.71073 | CuK α 1.54184 | MoK α 0.71073 |
| Kristallsystem | Monoklin | Orthorombisch | Tetragonal |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> | <i>P n a 2</i> 1 | <i>I</i> $\bar{1}$ 2 <i>d</i> |
| <i>Amessung in der Einheitszelle</i> | | | |
| a [Å] | 11.5719(5) | 25.8935(3) | 31.872(8) |
| b [Å] | 18.7805(8) | 17.63203(18) | 31.872(8) |
| c [Å] | 16.7707(11) | 9.63919(13) | 14.766(6) |
| α [°] | 90 | 90.0 | 90 |
| β [°] | 100.988(4) | 90.0 | 90 |
| γ [°] | 90 | 90.0 | 90 |
| Volumen [Å ³] | 3577.9(3) | 4400.81(10) | 15000(10) |
| Z | 4 | 4 | 16 |
| Berechnete Dichte [g/cm ³] | 1.257 | 1.212 | 1.226 |
| Absorptions- koeffizient [mm ⁻¹] | 0.144 | 0.956 | 0.139 |
| F(000) | 1424 | 1696 | 5840 |
| Beugungsbereich | 1.645 bis 26.019° | 2.5059 bis 77.4830° | 2.021 bis 26.786° |
| Gesammelte Reflexe | 14551 | 30290 | 94388 |
| Unabhängige Reflexe | 6987 | 8220 | 7942 |
| Minimale/maximale Transmission | 0.5740/0.7454 | 0.387/1.000 | 0.6213/0.7454 |
| 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 |
| Daten/Parameter/ Einschränkungen | 6987 / 462 / 0 | 8220 / 523 / 33 | 7942 / 542 / 343 |
| GOF von <i>F</i> ² | 1.009 | 1.108 | 1.057 |
| Finale R-Werte [I > 2 σ (I)] | R ₁ = 0.0569, wR ² = 0.1198 | R ₁ = 0.0504, wR ² = 0.1404 | R ₁ = 0.0462, wR ² = 0.1068 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.1147, wR ² = 0.1393 | R ₁ = 0.0529, wR ² = 0.1432 | R ₁ = 0.0537, wR ² = 0.1109 |
| Max./Min. Restelektronendichte [e/Å] | 0.342 / -0.499 | 0.364 / -0.436 | 0.383 / -0.172 |

Tabelle 16. Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **165**, **173**, **175**.

| Verbindung | 165 | 173 | 175 |
|---|--|--|--|
| CCDC-Nummer | 2050173 | 2050174 | |
| Empirische Formel | C ₄₈ H ₃₅ BN ₀ | C ₅₂ H ₃₉ BN ₀ S | C ₈₄ H ₆₂ B ₂ Cl ₀ |
| Molekulargewicht [g/mol] | 622.57 | 706.70 | 1092.95 |
| Temperatur [K] | 100(2) | 100(2) | 100(2) |
| Strahlung λ [Å] | MoK α 0.71073 | MoK α 0.71073 | MoK α 0.71073 |
| Kristallsystem | Triklin | Triklin | Orthorombisch |
| Raumgruppe | $P \bar{1}$ | $P \bar{1}$ | $Pca2_1$ |
| <i>Amessung in der Einheitszelle</i> | | | |
| a [Å] | 9.842(4) | 9.7661(10) | 23.969(6) |
| b [Å] | 10.506(4) | 10.5267(11) | 11.629(3) |
| c [Å] | 16.706(5) | 19.744(2) | 21.640(6) |
| α [°] | 78.254(18) | 92.467(3) | 90 |
| β [°] | 85.405(15) | 100.508(3) | 90 |
| γ [°] | 88.994(14) | 106.354(3) | 90 |
| Volumen [Å ³] | 1685.9(11) | 1905.4(3) | 6032(3) |
| Z | 2 | 2 | 4 |
| Berechnete Dichte [g/cm ³] | 1.226 | 1.232 | 1.204 |
| Absorptions- koeffizient [mm ⁻¹] | 0.069 | 0.122 | 0.068 |
| F(000) | 656 | 744 | 2304 |
| Beugungsbereich | 2.546 bis 26.021° | 2.026 bis 26.022° | 2.162 bis 26.022° |
| Gesammelte Reflexe | 50853 | 28615 | 147088 |
| Unabhängige Reflexe | 6609 | 7473 | 11871 |
| Minimale/maximale Transmission | 0.4840/0.6558 | 0.6292/0.7454 | 0.6342/0.7454 |
| Verfeinerungs- methode | Full-matrix least- squares on F^2 | Full-matrix least- squares on F^2 | Full-matrix least- squares on F^2 |
| Daten/Parameter/ Einschränkungen | 6609 / 442 / 0 | 7473 / 487 / 0 | 11871 / 781 / 1 |
| GOF von F^2 | 1.000 | 1.008 | 1.118 |
| Finale R-Werte [I>2 σ (I)] | R ₁ = 0.0546, wR ² = 0.1464 | R ₁ = 0.0523, wR ² = 0.1178 | R ₁ = 0.0594, wR ² = 0.1449 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.0678, wR ² = 0.1618 | R ₁ = 0.0910, wR ² = 0.1362 | R ₁ = 0.0646, wR ² = 0.1484 |
| Max./Min. Restelektronendichte [e/Å] | 0.337 / -0.255 | 0.287 / -0.389 | 0.419 / -0.227 |

Tabelle 17. Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **176**.

| Verbindung | 176 |
|--|--|
| CCDC-Nummer | |
| Empirische Formel | C ₄₇ H ₃₉ BN ₂ |
| Molekulargewicht [g/mol] | 642.61 |
| Temperatur [K] | 100.00(10) |
| Strahlung λ [Å] | CuK _α 1.54184 |
| Kristallsystem | Triklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> $\bar{1}$ |
| <i>Amessung in der</i> <i>Einheitszelle</i> | |
| a [Å] | 9.71006(19) |
| b [Å] | 9.9620(2) |
| c [Å] | 19.1013(4) |
| α [°] | 91.2812(16) |
| β [°] | 90.7801(16) |
| γ [°] | 107.0748(17) |
| Volumen [Å³] | 1765.43(6) |
| Z | 2 |
| Berechnete Dichte [g/cm ³] | 1.209 |
| Absorptions- koeffizient [mm⁻¹] | 0.525 |
| F(000) | 680.000 |
| Beugungsbereich | 2.3141 bis 77.6908° |
| Gesammelte Reflexe | 37039 |
| Unabhängige Reflexe | 7376 |
| Minimale/maximale Transmission | 0.404/1.000 |
| Verfeinerungs- methode | Full-matrix least- squares on <i>F</i> ² |
| Daten/Parameter/ Einschränkungen | 7376 / 453 / 0 |
| GOF von <i>F</i>² | 1.062 |
| Finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] | R ₁ = 0.0472, wR ² = 0.1286 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.0534, wR ² = 0.1343 |
| Max./Min. Restelektronendichte [e/Å ³] | 0.246 / -0.265 |

VII LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. B. Mansfield, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1848**, 69, 162-180.
- [2] A. Kekulé, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1872**, 162, 77-124.
- [3] K. Lonsdale, *Nature* **1928**, 122, 810-810.
- [4] E. G. Cox, D. W. J. Cruickshank, J. A. S. Smith, *Proc. R. Soc. Lond.* **1958**, 247, 1-21.
- [5] A. Langseth, B. P. Stoicheff, *Can. J. Phys.* **1956**, 34, 350-353.
- [6] J. W. Armit, R. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1925**, 127, 1605-1618.
- [7] M. J. Cook, A. R. Katritzky, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1974**, 17, 255-356.
- [8] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter & Co., Berlin, **2007**, 102. Auflage, 887.
- [9] E. Hückel, *Zeitschrift für Physik* **1931**, 70, 204-286.
- [10] R. Breslow, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, 7, 565-570.
- [11] R. Breslow, *Accounts Chem. Res.* **1973**, 6, 393.
- [12] M. N. Glukhovtsev, S. Laiter, A. Pross, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 17801-17806.
- [13] R. Breslow, J. T. Groves, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 984-987.
- [14] H. G. Köser, G. E. Renzoni, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6359-6360.
- [15] R. K. Sachs, S. R. Kass, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 783-787.
- [16] S. R. Kass, G. N. Merrill, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12322-12337.
- [17] R. Breslow, *Chem. Rec.* **2014**, 14, 1174-1182.
- [18] H. A. Jahn, E. Teller, F. G. Donnan, *Proc. R. Soc. Lond.* **1937**, 161, 220-235.
- [19] G. Winkelhofer, R. Janoschek, F. Fratev, G. W. Spitznagel, J. Chandrasekhar, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 332.
- [20] W. T. Borden, E. R. Davidson, *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 69-76.
- [21] R. Breslow, E. Mohacsi, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 431-434.
- [22] A. M. Orendt, B. R. Arnold, J. G. Radziszewski, J. C. Facelli, K. D. Malsch, H. Strub, D. M. Grant, Michl, Josef, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 100, 2648-2650.
- [23] T. Bally, S. Masamune, *Tetrahedron* **1979**, 36, 343-370.
- [24] J. A. Tallarico, M. L. Randall, M. L. Snapper, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9196-9197.
- [25] J. Limanto, J. A. Tallarico, J. R. Porter, K. S. Khuong, K. N. Houk, M. L. Snapper, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14748-14758.
- [26] J. Limanto, M. L. Snapper, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 6440-6441.

- [27] M. Saunders, R. Berger, A. Jaffe, J. M. McBride, J. O'Neill, R. Breslow, J. M. Hoffmann, Jr., C. Perchonock, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3017-3018.
- [28] R. Breslow, H. W. Chang, W. Yager, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*.
- [29] W. J. Hehre, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5837-5839.
- [30] R. Breslow, H. W. Chang, R. Hill, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*.
- [31] J. J. Eisch, N. K. Hota, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4575-4577.
- [32] H. Braunschweig, I. Fernandez, G. Frenking, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1951-1954.
- [33] J. J. Eisch, J. E. Galle, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 379-385.
- [34] E. Wasserman, R. S. Hutton, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 27-32.
- [35] H. J. Worner, F. Merkt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6404-6424.
- [36] H. Braunschweig, T. Kupfer, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10903-10914.
- [37] H. Braunschweig, I. Krummenacher, J. Wahler, *Adv. Organomet. Chem.* **2013**, *61*, 1-53.
- [38] G. E. Herberich, B. Buller, B. Hessner, W. Oschmann, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *195*, 253-259.
- [39] P. J. Fagan, E. G. Burns, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2979-2981.
- [40] P. J. Fagan, W. A. Nugent, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1880-1889.
- [41] L. I. Smith, H. H. Hoehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 1184-1187.
- [42] E. H. Bray, W. Huebel, I. Caplier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4406-4413.
- [43] F. C. Leavitt, T. A. Manuel, F. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3163-3164.
- [44] F. C. Leavitt, T. A. Manuel, F. Johnson, L. U. Matternas, D. S. Lehman, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5099-5102.
- [45] H. Braunschweig, A. Damme, J. O. C. Jimenez-Halla, C. Hörl, I. Krummenacher, T. Kupfer, L. Mailänder, K. Radacki, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20169-20177.
- [46] H. Braunschweig, T. Kupfer, *Chem. Commun.* **2008**, 4487-4489.
- [47] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, A. Damme, K. Ferkinghoff, K. Kraft, K. Radacki, J. Wahler, *Organometallics* **2011**, *30*, 3210-3216.
- [48] C. Elschenbroich, F. Hensel, H. Hopf, *Organometallchemie*, Teubner Verlag/GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, **2008**, *4. Auflage*, 24.
- [49] H. Braunschweig, A. Damme, D. Gamon, T. Kupfer, K. Radacki, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4250-4252.

- [50] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, A. Damme, B. Engels, D. Gamon, C. Hörl, T. Kupfer, I. Krummenacher, K. Radacki, C. Walter, **2012**, *18*, 14292-14304.
- [51] H. Braunschweig, V. Dyakonov, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Kraft, I. Krummenacher, K. Radacki, A. Sperlich, J. Wahler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2977-2980.
- [52] Z. Zhang, R. M. Edkins, M. Haehnel, M. Wehner, A. Eichhorn, L. Mailänder, M. Meier, J. Brand, F. Brede, K. Müller-Buschbaum, H. Braunschweig, T. B. Marder, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5922-5927.
- [53] S. Thanedar, M. F. Farona, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *235*, 65-68.
- [54] T. Takahashi, D. R. Swanson, E. Negishi, *Chem. Lett.* **1987**, *16*, 623-626.
- [55] E.-I. Negishi, F. E. Cederbaum, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2829-2823.
- [56] K. Takagi, C. J. Rousset, E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1440-1442.
- [57] H. Alt, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5936-5937.
- [58] B. Demerseman, G. Bouquet, M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *132*, 223-229.
- [59] W. E. Hunter, J. L. Atwood, G. Fachinetti, C. Floriani, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *204*, 67-74.
- [60] C. Fan, W. E. Piers, M. Parvez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2955-2958.
- [61] J. R. Nitschke, S. Zürcher, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10345-10352.
- [62] S. A. Johnson, F.-Q. Liu, M. C. Suh, S. Zürcher, M. Haufe, S. S. H. Mao, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4199-4211.
- [63] U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, A. Tillack, H. Görls, V. V. Burlakov, V. B. Shur, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 77-83.
- [64] T. Heitkemper, L. Naß, C. P. Sindlinger, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 2706-2714.
- [65] J. H. Barnard, S. Yruegas, K. Huang, C. D. Martin, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 9985-9991.
- [66] H. Braunschweig, A. Damme, D. Gamon, H. Kelch, I. Krummenacher, T. Kupfer, K. Radacki, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8430-8436.
- [67] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, D. Gamon, M. Kaupp, I. Krummenacher, T. Kupfer, R. Müller, K. Radacki, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 11732-11746.
- [68] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, K. Radacki, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2041-2044.
- [69] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, T. Kupfer, K. Radacki, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4247-4249.
- [70] T. Heitkemper, C. P. Sindlinger, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 11684-11689.

- [71] G. E. Herberich, J. Hengesbach, U. Kölle, W. Oschmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1977**, *16*, 42-43.
- [72] J. Wahler, *Dissertation Universität Würzburg* **2013**.
- [73] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, J. Wahler, K. Radacki, T. Kupfer, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12229-12233.
- [74] J. J. Eisch, J. E. Galle, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4436-4437.
- [75] J. J. Eisch, J. E. Galle, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *127*, C9-C13.
- [76] J. J. Eisch, J. E. Galle, B. Shafii, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1990**, *9*, 2342-2349.
- [77] C. Fan, W. E. Piers, M. Parvez, R. McDonald, *Organometallics* **2010**, *29*, 5132-5139.
- [78] H. Braunschweig, J. Maier, K. Radacki, J. Wahler, *Organometallics* **2013**, *32*, 6353-6359.
- [79] F. Scholz, D. Himmel, F. W. Heinemann, P. v. R. Schleyer, K. Meyer, I. Krossing, *Science* **2013**, *341*, 62-64.
- [80] J. J. Baker, K. H. M. Al Furaiji, O. T. Liyanage, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, C. D. Martin, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 1581-1587.
- [81] J. H. Barnard, S. Yruegas, S. A. Couchman, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, C. D. Martin, *Organometallics* **2016**, *35*, 929-931.
- [82] M. E. D. Hillman, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4715-4720.
- [83] H. C. Brown, M. W. Rathke, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2737-2738.
- [84] A. Fukazawa, J. L. Dutton, C. Fan, L. G. Mercier, A. Y. Houghton, Q. Wu, W. E. Piers, M. Parvez, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1814-1818.
- [85] S. A. Couchman, T. K. Thompson, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, C. D. Martin, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11724-11726.
- [86] L. Mailänder, *Dissertation Universität Würzburg* **2016**.
- [87] H. Braunschweig, M. A. Celik, T. Dellermann, G. Frenking, K. Hammond, F. Hupp, H. Kelch, I. Krummenacher, F. Lindl, L. Mailänder, J. H. Müssig, A. Ruppert, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 8006-8013.
- [88] H. Braunschweig, M. A. Celik, F. Hupp, I. Krummenacher, L. Mailänder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6347-6351.
- [89] H. Braunschweig, F. Hupp, I. Krummenacher, L. Mailänder, F. Rauch, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 17844-17849.
- [90] B. Braida, C. Walter, B. Engels, P. C. Hiberty, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7631-7637.

- [91] H. Braunschweig, I. Krummenacher, L. Mailänder, F. Rauch, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 14513-14515.
- [92] K. Huang, C. D. Martin, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 1869-1875.
- [93] K. Huang, S. A. Couchman, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, C. D. Martin, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 8957-8968.
- [94] J. H. Barnard, P. A. Brown, K. L. Shuford, C. D. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 12083-12086.
- [95] S. Yruegas, D. C. Patterson, C. D. Martin, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 6658-6661.
- [96] S. Yruegas, C. D. Martin, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 18358-18361.
- [97] A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2879-2932.
- [98] R. H. Crabtree, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 789-805.
- [99] G. J. Kubas, R. R. Ryan, B. I. Swanson, P. J. Vergamini, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 452-454.
- [100] J. Y. Saillard, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 2006-2026.
- [101] N. Schneider, M. Finger, C. Haferkemper, Bellemin-Laponnaz, P. Hofmann, L. H. Gade, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 121, 1637-1641.
- [102] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, 316, 439-441.
- [103] A. L. Kenward, W. E. Piers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 38-41.
- [104] P. P. Power, *Nature* **2010**, 463, 171-177.
- [105] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 46-76.
- [106] C. Fan, L. G. Mercier, W. E. Piers, H. M. Tuononen, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 9604-9606.
- [107] A. Y. Houghton, V. A. Karttunen, C. Fan, W. E. Piers, H. M. Tuononen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 941-947.
- [108] Z.-W. Qu, H. Zhu, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 11989-11993.
- [109] H. Braunschweig, A. Damme, C. Hoerl, T. Kupfer, J. Wahler, *Organometallics* **2013**, 32, 6800-6803.
- [110] M. Scheibitz, M. Bolte, J. W. Bats, H.-W. Lerner, I. Nowik, R. H. Herber, A. Krapp, M. Lein, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 584-603.
- [111] A. Appel, F. Jäkle, T. Priermeier, R. Schmid, M. Wagner, *Organometallics* **1996**, 15, 1188-1194.
- [112] H. Braunschweig, F. Breher, C.-W. Chiu, D. Gamon, D. Nied, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8975-8978.

- [113] H. Braunschweig, C. Hoerl, L. Mailaender, K. Radacki, J. Wahler, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9858-9861.
- [114] A. Chrostowska, S. Xu, A. N. Lamm, A. Mazière, C. D. Weber, A. Dargelos, P. Baylère, A. Graciaa, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10279-10285.
- [115] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *Perkin Trans. 2* **1987**, S1-S19.
- [116] M. T. Ashby, N. A. Sheshtawy, *Organometallics* **1994**, *13*, 236-243.
- [117] H. Wang, J. Zhang, H. Hu, C. Cui, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10998-10999.
- [118] D. Franz, E. Irran, S. Inoue, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 14264-14268.
- [119] V. A. K. Adiraju, C. D. Martin, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 11437-11444.
- [120] S. Yruegas, C. Wilson, J. L. Dutton, C. D. Martin, *Organometallics* **2017**, *36*, 2581-2587.
- [121] B. Kröckert, K.-H. van Bonn, P. Paetzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 866-868.
- [122] P. Paetzold, C. von Plotho, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2819-2825.
- [123] H.-U. Meier, P. Paetzold, E. Schröder, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1954-1964.
- [124] M. Nutz, B. Borthakur, R. D. Dewhurst, A. Deißberger, T. Dellermann, M. Schäfer, I. Krummenacher, A. K. Phukan, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7975-7979.
- [125] W. A. Brett, P. Rademacher, R. Boese, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1990**, *46*, 689-691.
- [126] J. Kiesgen, J. Münster, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1559-1563.
- [127] P. Paetzold, C. V. Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schüfer, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1089-1102.
- [128] F. Lindl, S. Lin, I. Krummenacher, C. Lenczyk, A. Stoy, M. Müller, Z. Lin, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 338-342.
- [129] J. D. Crowley, I. M. Steele, B. Bosnich, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8935-8951.
- [130] J. R. Wright, K. J. Shaffer, C. J. McAdam, J. D. Crowley, *Polyhedron* **2012**, *36*, 73-78.
- [131] S. Ø. Scottwell, K. J. Shaffer, C. J. McAdam, J. D. Crowley, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 35726-35734.
- [132] F. Zettler, H. D. Hausen, H. Hess, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *72*, 157-162.
- [133] J. D. Wallis, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 39-46.
- [134] M. P. Groziak, L. Chen, L. Yi, P. D. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7817-7826.
- [135] P. D. Robinson, M. P. Groziak, L. Chen, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1998**, *54*, 71-73.

- [136] P. D. Robinson, M. P. Groziak, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1999**, *55*, 1701-1704.
- [137] J. W. Hicks, C. B. Kyle, C. M. Vogels, S. L. Wheaton, F. J. Baerlocher, A. Decken, S. A. Westcott, *Chem. Biodiversity* **2008**, *5*, 2415-2422.
- [138] H. C. Nourie, E. Buglo, M. P. Groziak, E. A. Sarina, M. M. Olmstead, *J. Heterocycl. Chem.* **2017**, *54*, 749-752.
- [139] A. Bandyopadhyay, S. Cambray, J. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 871-878.
- [140] E. M. Barranco, O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, M. D. Villacampa, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *592*, 258-264.
- [141] O. Carugo, G. De Santis, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, A. Monichino, P. Pallavicini, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 765-769.
- [142] J. Rajput, J. R. Moss, A. T. Hutton, D. T. Hendricks, C. E. Arendse, C. Imrie, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1553-1568.
- [143] J. Rajput, A. T. Hutton, J. R. Moss, H. Su, C. Imrie, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4573-4588.
- [144] N. Avarvari, P. Le Floch, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11978-11979.
- [145] N. Avarvari, P. Le Floch, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1997**, *16*, 4089-4098.
- [146] G. Frison, A. Sevin, N. Avarvari, F. Mathey, P. Le Floch, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5524-5529.
- [147] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1919**, *41*, 1543-1559.
- [148] A. J. V. Marwitz, M. H. Matus, L. N. Zakharov, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**.
- [149] M. Baranac-Stojanović, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16558-16565.
- [150] M. Stojanović, M. Baranac-Stojanović, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 197-205.
- [151] Z. Liu, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 242-244.
- [152] L. Liu, A. J. V. Marwitz, B. W. Matthews, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6817-6819.
- [153] P. G. Campbell, A. J. V. Marwitz, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6074-6092.
- [154] A. N. Lamm, S.-Y. Liu, *Mol. BioSyst.* **2009**, *5*, 1303-1305.
- [155] S. Wang, D.-T. Yang, J. Lu, H. Shimogawa, S. Gong, X. Wang, S. K. Møllerup, A. Wakamiya, Y.-L. Chang, C. Yang, Z.-H. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15074-15078.

- [156] C. Tönshoff, M. Müller, T. Kar, F. Latteyer, T. Chassé, K. Eichele, H. F. Bettinger, *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 1173-1181.
- [157] X.-Y. Wang, H.-R. Lin, T. Lei, D.-C. Yang, F.-D. Zhuang, J.-Y. Wang, S.-C. Yuan, J. Pei, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3117-3120.
- [158] M. Lepeltier, O. Lukoyanova, A. Jacobson, S. Jeeva, D. F. Perepichka, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7007-7009.
- [159] A. J. V. Marwitz, A. N. Lamm, L. N. Zakharov, M. Vasiliu, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 825-829.
- [160] O. Susumu, T. Hatakeyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *94*, 950-960.
- [161] M. J. S. Dewar, V. P. Kubba, R. Pettit, *J. Chem. Soc.* **1958**, 3073-3076.
- [162] M. J. S. Dewar, P. A. Marr, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 3782.
- [163] A. J. Ashe, III, X. Fang, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2089-2091.
- [164] D. G. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3634-3636.
- [165] A. J. Ashe, III, X. Fang, X. Fang, J. W. Kampf, *Organometallics* **2001**, *20*, 5413-5418.
- [166] P. Paetzold, C. Stanescu, J. R. Stubenrauch, M. Bienmüller, U. Englert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2632-2640.
- [167] H. Wille, J. Goubeau, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 2156-2168.
- [168] H. Wille, J. Goubeau, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 110-116.
- [169] S. Xu, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20152-20155.
- [170] S. Xu, T. C. Mikulas, L. N. Zakharov, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7527-7531.
- [171] M. Kranz, F. Hampel, T. Clark, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1247-1248.
- [172] H. Braunschweig, A. Damme, J. O. C. Jimenez-Halla, B. Pfaffinger, K. Radacki, J. Wolf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10034-10037.
- [173] G. Bélanger-Chabot, H. Braunschweig, D. K. Roy, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 4353-4368.
- [174] M. Sugie, H. Takeo, C. Matsumura, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *64*, 573-575.
- [175] R. H. Pritchard, C. W. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1631-1635.
- [176] D. J. Grant, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 12955-12962.
- [177] M. Meier, L. Ji, J. Nitsch, I. Krummenacher, A. Deißberger, D. Auerhammer, M. Schäfer, T. B. Marder, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 4707-4712.
- [178] X. Su, J. J. Baker, C. D. Martin, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 126-131.
- [179] S. V. Ankala, G. Fenteany, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 4729-4732.

- [180] A. Graziani, P. Passacantilli, G. Piancatelli, S. Tani, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 3857-3860.
- [181] E. W. Collington, H. Finch, I. J. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 681-684.
- [182] J. Pan, J. W. Kampf, A. J. Ashe, *Organometallics* **2004**, *23*, 5626-5629.
- [183] W.-M. Wan, A. W. Baggett, F. Cheng, H. Lin, S.-Y. Liu, F. Jäkle, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 13616-13619.
- [184] G. E. Rudebusch, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9316-9319.
- [185] E. R. Abbey, A. N. Lamm, A. W. Baggett, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12908-12913.
- [186] E. Sacher, *Spectrochim. Acta* **1986**, *43*, 747-751.
- [187] D. T. Hurd, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 2053-2055.
- [188] A. T. Whatley, R. N. Pease, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 835-838.
- [189] F. G. A. Stone, H. J. Emeleus, *J. Chem. Soc.* **1950**, 2755-2759.
- [190] H. C. Brown, B. C. S. Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5694-5695.
- [191] H. C. Brown, *Science* **1980**, *210*, 485-492.
- [192] S. Masamune, B. M. Kim, J. S. Petersen, T. Sato, S. J. Veenstra, T. Imai, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4549-4551.
- [193] H. C. Brown, *Tetrahedron* **1961**, *12*, 117-138.
- [194] D. Männig, H. Nöth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 878-879.
- [195] D. A. Evans, G. C. Fu, B. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6679-6685.
- [196] D. A. Evans, G. C. Fu, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6671-6679.
- [197] D. A. Evans, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4042-4043.
- [198] D. A. Evans, G. C. Fu, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2280-2282.
- [199] D. A. Evans, G. C. Fu, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6917-6918.
- [200] C. K. Blasius, V. Vasilenko, R. Matveeva, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 23010-23014.
- [201] S. Díez-González, S. P. Nolan, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 349-358.
- [202] L. N. Lewis, N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7228-7231.
- [203] I. E. Markó, S. Stérin, O. Buisine, G. Mignani, P. Branlard, B. Tinant, J.-P. Declercq, *Science* **2002**, *298*, 204-206.
- [204] R. H. Morris, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2282-2291.
- [205] E. Haak, I. Bytschkov, S. Doye, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3389-3391.
- [206] F. Pohlki, S. Doye, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2305-2308.

- [207] Y. Li, T. J. Marks, *Organometallics* **1996**, *15*, 3770-3772.
- [208] Y. Li, P. Fu, T. J. Marks, *Organometallics* **1994**, *13*, 439-440.
- [209] M. Kawatsura, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9546-9547.
- [210] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, *31*, 123-170.
- [211] P. Paetzold, C. Von Plotho, H. Schwan, H. U. Meier, *Z. Naturforsch.* **1984**, *39b*, 610-614.
- [212] H. J. Becher, H. T. Baechle, *Adv. Chem.* **1964**, *42*, 71-77.
- [213] L. Winner, W. C. Ewing, K. Geetharani, T. Dellermann, B. Jouppi, T. Kupfer, M. Schäfer, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12275-12279.
- [214] K. Niedenzu, J. W. Dawson, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5553-5555.
- [215] M. Schäfer, J. Schäfer, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, M. Krahfuß, M. W. Kuntze-Fechner, M. Wehner, C. Lambert, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *22*, 8603-8609.
- [216] A. W. Baggett, M. Vasiliu, B. Li, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5536-5541.
- [217] A. W. Baggett, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15259-15264.
- [218] J. Pan, J. W. Kampf, A. J. Ashe Iii, *Organometallics* **2008**, *27*, 1345-1347.
- [219] C. R. McConnell, S.-Y. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 3436-3453.
- [220] H. Chen, R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4338-4345.
- [221] J.-D. Leng, C. A. P. Goodwin, I. J. Vitorica-Yrezabal, D. P. Mills, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 12526-12533.
- [222] P. Miele, J. D. Foulon, N. Hovnanian, J. Durand, L. Cot, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, *29*, 573-583.
- [223] A. M. James, R. K. Laxman, F. R. Fronczek, A. W. Maverick, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3785-3791.
- [224] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. J. M. Pierssens, *Chem. Commun.* **1996**, 1189-1190.
- [225] H. Schmidbaur, A. Shiotani, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7003-7004.
- [226] G. L. Wegner, A. Jockisch, A. Schier, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **2000**, *55b*, 347-351.
- [227] S. D. Bunge, O. Just, J. Rees, W. S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3082-3084.
- [228] P. P. Power, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3482-3507.
- [229] D. L. Kays, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 769-778.
- [230] S. A. Orr, J. A. Kelly, A. J. Boutland, V. L. Blair, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 4947-4951.

- [231] A. J. M. Miller, J. L. Dempsey, J. C. Peters, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7244-7246.
- [232] E. D. Blue, A. Davis, D. Conner, T. B. Gunnoe, P. D. Boyle, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9435-9441.
- [233] A. Habiyakare, E. A. C. Lucken, G. Bernardinelli, *Dalton Trans.* **1992**, 2591-2599.
- [234] P. Schwerdtfeger, P. D. W. Boyd, A. K. Burrell, W. T. Robinson, M. J. Taylor, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3593-3607.
- [235] K. J. Lotito, J. C. Peters, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3690-3692.
- [236] C.-S. Hwang, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *589*, 234-238.
- [237] P. Pyykkö, M. Atsumi, **2009**, *15*, 186-197.
- [238] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1976**, *32*, 751-767.
- [239] J. E. Huuhey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, R. Steudel, *Anorganische Chemie* **2014**, *5*, 630-636.
- [240] M. Niemeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1535-1540.
- [241] D. J. Evans, D. L. Hughes, J. Silver, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 747-748.
- [242] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451.
- [243] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter & Co., Berlin, **2007**, *102. Auflage*, 254-256.
- [244] M. Niemeyer, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4688-4696.
- [245] I. Rangel, M. Ricard, A. Ricard, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 3095-3101.
- [246] E. Gagnon, T. Maris, P.-M. Arseneault, K. E. Maly, J. D. Wuest, *Crystal Growth & Design* **2010**, *10*, 648-657.
- [247] H. Gilman, P. R. Van Ess, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 1258-1261.
- [248] G. Zadel, E. Breitmaier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1035-1036.
- [249] J. Wu, X. Yang, Z. He, X. Mao, A. Hatton, T. Jamison, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *126*, 8556-8560.
- [250] A. Lycka, J. Holecek, K. Handlir, J. Pola, V. Chvalovsky, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1986**, *51*, 2582-2589.
- [251] R. Tacke, H. Lange, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3685-3691.
- [252] Y. Sarazin, S. J. Coles, D. L. Hughes, M. B. Hursthouse, M. Bochmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3211-3220.
- [253] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter & Co., Berlin, **2007**, *7. Auflage*, 130.
- [254] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter & Co., Berlin, **2007**, *102. Auflage*, 143.

- [255] A. Iida, A. Sekioka, S. Yamaguchi, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1461-1466.
- [256] L. Kaufmann, H. Vitze, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2008**, *27*, 6215-6221.
- [257] H. Hirai, K. Nakajima, S. Nakatsuka, K. Shiren, J. Ni, S. Nomura, T. Ikuta, T. Hatakeyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13581-13585.
- [258] T. Hatakeyama, S. Hashimoto, T. Oba, M. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19600-19603.
- [259] A. Lorbach, A. Hübner, M. Wagner, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 6048-6063.
- [260] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, D. Gamon, K. Größ, C. Hörl, T. Kupfer, K. Radacki, J. Wahler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 1525-1530.
- [261] H. U. Meier, P. Paetzold, E. Schroeder, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1954-1964.
- [262] T. Thiess, G. Bélanger-Chabot, F. Fantuzzi, M. Michel, M. Ernst, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 15480-15486.
- [263] C. Elschenbroich, F. Hensel, H. Hopf, *Organometallchemie*, Teubner Verlag/GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, **2008**, *4. Auflage*, 338.
- [264] P. I. Paetzold, *Z. anorg. allg. Chem.* **1963**, *326*, 53-57.
- [265] K. K. Neena, P. Thilagar, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 11465-11473.
- [266] R. Boese, N. Niederprüm, D. Bläser, *Struct. Chem.* **1992**, *3*, 399-406.
- [267] T. Zimmermann, H. Krautscheid, *J. Heterocycl. Chem.* **2007**, *44*, 1029-1034.
- [268] Z. Wang, Y. Zhou, K.-H. Lee, W. H. Lam, R. D. Dewhurst, H. Braunschweig, T. B. Marder, Z. Lin, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 11587-11597.
- [269] Z. Zhang, Z. Wang, M. Haehnel, A. Eichhorn, R. M. Edkins, A. Steffen, A. Krueger, Z. Lin, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 9707-9710.
- [270] J. J. Eisch, *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, *16*, 67-109.
- [271] Y. Bubnov, D. E. Kaufmann, D. S. Matteson, *Science of Synthesis*, Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, **2005**, *Volume 6*, 945-1056.
- [272] J. J. Eisch, R. B. King, *Organometallic Syntheses*, ACADEMIC PRESS, INC, New York, **1981**, *Volume 2*, 133.
- [273] Z. Wang, Y. Zhou, J.-X. Zhang, I. Krummenacher, H. Braunschweig, Z. Lin, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 9612-9621.
- [274] F. Lindl, X. Guo, I. Krummenacher, F. Rauch, A. Rempel, V. Paprocki, T. Dellermann, T. E. Stennett, A. Lamprecht, T. Brückner, K. Radacki, G. Bélanger-Chabot, T. B. Marder, Z. Lin, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, DOI: 10.1002./chem.202101290.

- [275] J. C. Walton, M. M. Brahmi, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, Q. Chu, S.-H. Ueng, A. Solovyeu, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2350-2358.
- [276] S.-H. Ueng, M. Makhoulf Brahmi, É. Derat, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10082-10083.
- [277] D. P. Curran, A. Solovyeu, M. Makhoulf Brahmi, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10294-10317.
- [278] W. I. Cross, M. P. Lightfoot, F. S. Mair, R. G. Pritchard, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2690-2692.
- [279] H. C. Brown, P. V. Ramachandran, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4504-4511.
- [280] M. Shimoi, I. Kevlishvili, T. Watanabe, K. Maeda, S. J. Geib, D. P. Curran, P. Liu, T. Taniguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *132*, 913-919.
- [281] P. Bissinger, H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4704-4707.
- [282] 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.
- [283] Z.-C. He, S. K. Mellerup, L. Liu, X. Wang, C. Dao, S. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 6683-6687.
- [284] J. Radtke, S. K. Mellerup, M. Bolte, H.-W. Lerner, S. Wang, M. Wagner, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 3966-3970.
- [285] R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, R. Ziembinski, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1057-1060.
- [286] J. A. Soderquist, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4599-4600.
- [287] R. Köster, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1960**, *72*, 626-627.
- [288] J. Hooz, S. Akiyama, F. J. Cedar, M. J. Bennett, R. M. Tuggle, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 274-276.
- [289] A. Lorbach, M. Bolte, H. Li, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, F. Jäkle, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4584-4588.
- [290] R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, M. M. Olmstead, P. P. Power, K. J. Weese, *Organometallics* **1990**, *9*, 146-150.
- [291] D. J. Brauer, C. Kruger, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1973**, *29*, 1684-1690.
- [292] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112-122.
- [293] S. W. Kwok, J. R. Fotsing, R. J. Fraser, V. O. Rodionov, V. V. Fokin, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4217-4219.